



V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman  
V EnBraER  
03 a 06/12/17, Campos do Jordão – SP



# EnBraER

Livro de resumos do V EnBraER



**V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman**  
**V EnBraER**  
**03 a 06/12/17, Campos do Jordão – SP**

**Comissão Organizadora Local**

Airton Abrahão Martin (Presidente)

Eduardo Granado Monteiro da Silva

Herculano da Silva Martinho

Laurita dos Santos

Priscila Pereira Fávero

Thiago de Oliveira Mendes

**Comitê Científico**

Alejandro Pedro Ayala DF – UFC

Anderson Dias DQ – UFOP

Antônio Gomes Souza Filho DF – UFC

Bartolomeu Cruz Viana Neto DF – UFPI

Carlos J. L. Constantino DFQ – UNESP

Cristiano Fantini DF – UFMG

Dalva Lúcia Araújo de Faria IQ – USP

Erlon Henrique Martins Ferreira INMETRO

Gustavo Fernandes Souza Andrade DQ – UFJF

Ítalo Odone Mazali IQM – UNICAMP

Luiz Fernando Cappa de Oliveira DQ – UFJF

Luiz Gustavo Cançado DF – UFMG

Marcia Laudelina Arruda Temperini IQ – USP

Newton M. Barbosa IF – UFPA

Paulo Sérgio Pizani DF – UFSCar

Sebastião Silva DF – UnB

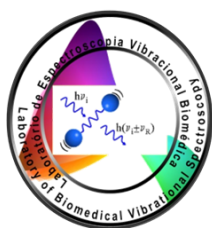
Wagner Assis Alves IQ – UFRJ

Waldeci Paraguassu DF – UFPA



V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman  
V EnBraER  
03 a 06/12/17, Campos do Jordão – SP

Realização:



Apoio:



Patrocinadores:

**HORIBA**



## Characterization of biochar produced from different feedstock in comparison to Terra Preta de Índio

Sugandha D. Pandey<sup>1\*</sup>, Fernanda G. Mendonça<sup>2</sup>, Beatriz P.Z. Faria<sup>1</sup>, Luiz A. Fernandes<sup>3</sup>, Reginaldo A. Sampaio<sup>3</sup>, Ado Jorio<sup>1\*\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil

<sup>3</sup>Agricultural Science Institute, Universidade Federal de Minas Gerais, 39404-547, Montes Claros, MG, Brazil

\* [sugandha.dogra@gmail.com](mailto:sugandha.dogra@gmail.com), \*\* [adojorio@fisica.ufmg.br](mailto:adojorio@fisica.ufmg.br)

Pôster 001

**Key Words:** Biochar, Spectroscopy and Microscopy, Terra Preta de Índio

### Introduction

Biochar (BC), a charcoal-like material, is the ancient key to the dark, fertile soils of Terra Preta de Índio<sup>1</sup> (TPI) in Amazon. BC is being explored both as soil amendment<sup>2</sup> and for carbon sequestration<sup>3</sup>. It is a renewable material and each local produces its own BC according to availability of organic waste. Here, we have characterized BC produced from sugarcane bagasse (SB), Mamona cake (MC) and sewage sludge (SS), using Raman spectroscopy, Scanning electron microscopy (SEM) and Thermogravimetric (TG) analysis. The microscopic and spectroscopic characterizations were carried out to provide the basic information of the carbonized biomass materials in comparison to TPI. This characterization will help us to produce BC similar to TPI.

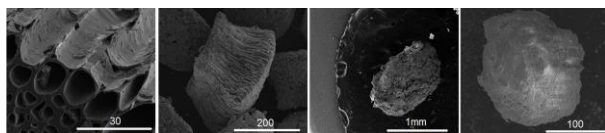
### Results and Discussions

Table 1 lists the pyrolysis temperatures and organic wastes (feedstock) used to produce BC.

**Table 1:**

| Feedstock         | Pyrolysis Temperature |
|-------------------|-----------------------|
| Sugarcane Bagasse | 300- 350 °C           |
| Mamona            | 400 °C                |
| Sewage sludge     | 450 °C                |

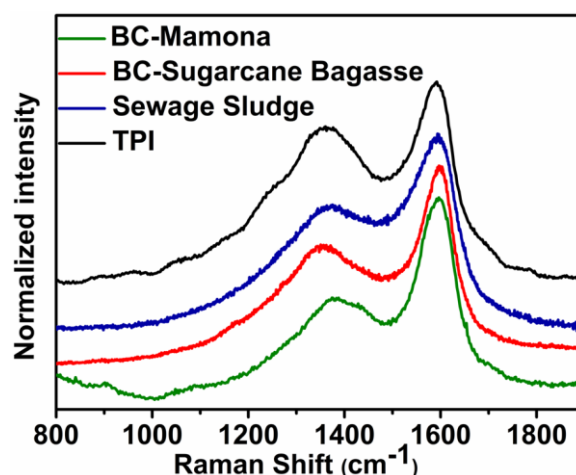
Figure 1 shows scanning electron microscopy images of BCs and TPI-carbon (see caption). There are significant differences in shape.



**Figure 1.** Scanning electron microscopy (SEM) images of BC produced from (a) Sugarcane bagasse, (b) Mamona, (c) Sewage sludge, (d) terra preta de Índio (TPI). The scale bars are in microns, unless stated otherwise.

We also performed thermogravimetry analysis to characterize the weight loss, which are generally related to carbon oxidation by O<sub>2</sub>, forming CO<sub>2</sub>.

Fig. 2 shows the Raman spectra of TPI-carbon and BCs. We observed that the relative intensities of D band G peaks vary, and from the characteristics of the spectra, we perform structural analysis.



**Figure 2.** Raman spectra of BC-Mamona, Sugarcane bagasse, sewage sludge and TPI.

### Conclusions

TG, DTA, Raman spectroscopy and SEM analysis showed that BC produced from MC and SB have similar amorphous carbon characteristics and BC-SS and TPI-carbon showed similarity in amorphous carbon structure.

### Acknowledgements

CNPq BJT-B fellowship (314731/2014-8)

1. Lehmann, J. *Second Edition* 1–4 (CRC Press, 2005).
2. Lehmann, J. *et al. Soil Biol. Biochem.* **43**, 1812–1836 (2011).
3. Matovic, D. *Energy* **36**, 2011–2016 (2011).



## A influência da constante dielétrica para nanocubos de prata como substrato SERS de alta performance

Adriana Santinom<sup>1\*</sup>, Italo Odone Mazali<sup>1</sup>, Diego Pereira dos Santos<sup>1</sup>.

Laboratório de Materiais Funcionais, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.

\*adriana.santinom@iqm.unicamp.br.

**Palavras Chave:** espectroscopia Raman, SERS, nanocubos.

Pôster 002

### Introdução

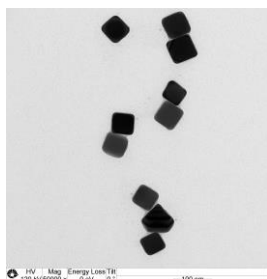
Estudos envolvendo o espalhamento Raman intensificado por superfície, SERS, cresceram nos últimos anos devido às inúmeras aplicações em diversos campos. Sabe-se que a intensidade do sinal SERS está diretamente relacionada ao tipo, morfologia das nanopartículas metálicas e à constante dielétrica do meio no qual a nanopartícula está envolvida. Para obter um substrato SERS excelente, eficiente e reproduzível, é importante estudar quais fatores contribuem mais para o sinal SERS, como a compreensão das interações eletromagnéticas entre nanopartículas metálicas e o ambiente dielétrico circundante (por exemplo, o substrato de suporte e se as nanopartículas são cercadas por ar ou água).

Neste contexto, os nanocubos de prata são um dos sistemas mais interessantes para o SERS, uma vez que os nanocubos de prata apresentam fortes efeitos de interferência com uma superfície dielétrica subjacente, causando fortes mudanças nas distribuições de campo elétrico de superfície.<sup>1</sup> Este trabalho apresenta síntese, caracterização e estudos variando a constante dielétrica do meio para nanocubos de prata.

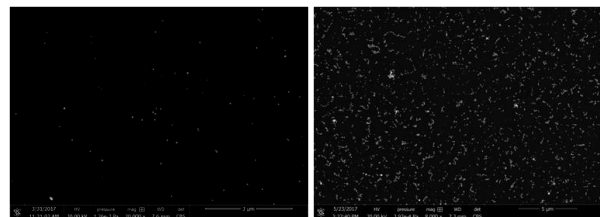
### Resultados e Discussão

A síntese de nanocubos de prata (NCAg) foi feita seguindo a rota descrita na literatura.<sup>2</sup> Os NCAg obtidos foram depositados em Si e vidro ITO previamente silanizados.

Foram feitas medidas SERS com substrato de Si seco e molhado e com substrato de ITO seco. As **Figura 1 e 2** mostram as características dos materiais obtidos.

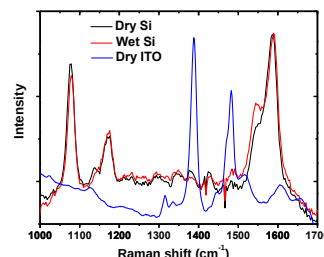


**Figura 1.** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão dos NCAg.



**Figura 2.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos substratos de ITO e Si.

Mapeamentos SERS foram obtidos, e as principais características espectrais de cada substrato estão na **Figura 3**.



**Figura 3.** Espectro SERS do 4-ABT em substrato ITO e Si.

Os espectros SERS obtidos a partir de nanopartículas sobre ITO e sobre Si apresentam grandes diferenças entre si, sugerindo fortes contribuições de interações eletromagnéticas entre os nanocubos e o substrato, afetando a resposta óptica das nanopartículas. Estes resultados foram investigados a partir de simulações baseadas em eletrodinâmica clássica via aproximação por dipolos discretos (DDA).

### Conclusões

O aumento da constante dielétrica resulta numa pequena intensificação das bandas na região do vermelho, e as simulações indicam importantes efeitos de interações eletromagnéticas, principalmente no caso de pequenos agregados de nanocubos.

### Agradecimentos

Agradecimentos à CAPES, Fapesp, CNPq, LNLS, LNNano e Inomat.

<sup>1</sup> Lee, S. Y., et. al., ACS Nano, **2010**, *4*(10), pp. 5763-5772.

<sup>2</sup> Siekkinen, A. R., et. al., Chem. Phys. Lett., **2006**, *432*, pp. 491-496.

<sup>3</sup> Grillet, N. et al., ACS Nano, **2011**, *5*, pp. 9450-9462.

## Estudo de transição de fase no aminoácido L-Leucina por espectroscopia Raman

Adriane do Nascimento<sup>1\*</sup>, Antonio Medina Neto<sup>1</sup>, Guilherme Miranda Pereira<sup>2</sup>, Francielle Sato<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, <sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

\*adriane.fisica@gmail.com

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, Leucina, transição de fase.

Pôster 003

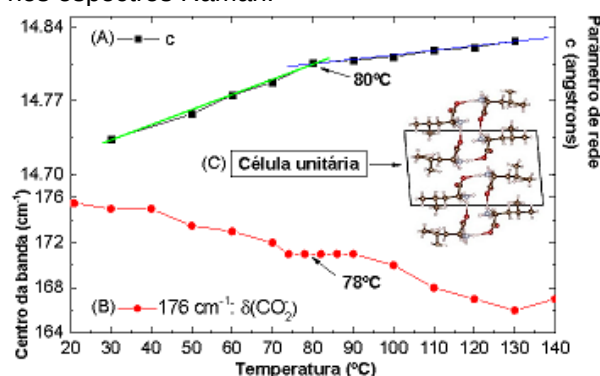
### Introdução

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para estudar a transição de fase do aminoácido policristalino L-Leucina em função da temperatura. Foram utilizadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a difratometria de Raios-X (DRX), para comparação com os espectros Raman. No entanto, apenas a espectroscopia Raman é capaz de identificar os estados vibracionais moleculares do L-Leucina podendo ser utilizada como uma ferramenta analítica para monitorar mudanças em ligações moleculares [1-2]. Além disso, a espectroscopia Raman mostrou-se eficiente na identificação de transição de fase no aminoácido, mostrando mudanças espectrais, em intervalos de temperatura próximos aos em que foram detectadas transições de fase, por DSC e DRX, o que sugere que essas mudanças espectrais estão associadas às transições de fase no L-Leucina.

### Resultados e Discussão

Uma análise utilizando o DSC foi realizada no intervalo de temperatura de -60 a 180 °C para avaliar os processos endotérmicos e exotérmicos do aminoácido. Em seguida, medidas de espectroscopia Raman do L-Leucina foram coletadas à temperatura ambiente (21°C), no intervalo espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com o intuito de caracterizar as bandas Raman das cadeias lateral e principal. Para estudar a transição de fase usando a espectroscopia Raman, o L-Leucina foi aquecido e resfriado na mesmo intervalo de temperatura que as medidas de DSC. Devido as variações observadas tanto nas medidas de DSC quanto de Raman, uma análise estrutural foi realizada utilizando a técnica de DRX, entre 30 a 130 °C devido as limitações do equipamento. Foram observadas algumas mudanças nos espectros Raman a 78 °C, na posição do centro das bandas atribuídas à cadeia lateral e dos grupos funcionais da estrutura principal do L-Leucina corroborando com a transição de fase observada no DSC. Os resultados mais significativos do DRX mostraram mudanças no parâmetro de rede c, devido aos grupos funcionais da cadeia lateral estarem distribuídos nessa direção. Analisando o parâmetro de rede c como função da temperatura, observou-se uma

transição de fase em cerca de 80 °C, na qual ocorre a expansão da célula unitária durante o aumento de temperatura, confirmando as alterações observadas nos espectros Raman.



**Figura 1.** L-Leucina em função da temperatura: (A) parâmetro de rede c e (B) centro da banda Raman. (C) Célula unitária do L-Leucina em temperatura ambiente.

### Conclusões

Com a espectroscopia Raman obteve-se uma análise em nível molecular dos modos vibracionais do L-Leucina em função da temperatura. Observou-se mudanças nos modos vibracionais dos grupos funcionais CH, CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. As temperaturas das mudanças espectrais foram próximas as temperaturas de transição de fase observada no DSC, bem como na temperatura de início da expansão da célula unitária analisada por DRX. Os resultados da espectroscopia Raman corroboram com os resultados de DSC e DRX, provando esta ser uma técnica poderosa para estudar transição de fase em aminoácidos alifáticos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem as agências brasileiras CAPES, CNPQ, Finep e Fundação Araucária pelo apoio financeiro deste trabalho.

<sup>1</sup>O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, 2. Ed, [S.l.]: Unesp, 2008.

<sup>2</sup>P. F. Façanha Filho, et, al. Structure-property relations in crystalline L-leucine obtained from calorimetry, X-rays, neutron and Raman scattering, Phys. Chem. Chem. Phys, n. 13, 2011, pp. 6576-6583.

## Estudo espectroscópico de espécies minerais

Adrielle Ribeiro dos Santos<sup>1\*</sup>, Marcelo Barbosa de Andrade<sup>1</sup>

Pôster 004

<sup>1</sup>Departamento de Física e Ciência Interdisciplinar (FCI) - Av. Trabalhador são-carlense, 400 - Pq. Arnold Schmidt/Inserir  
Schmidt/Inserir \*adrb.santos@outlook.com, mabadean@usp.br

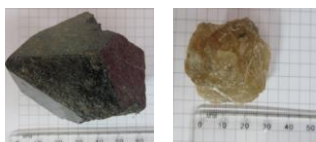
**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, minerais

### Introdução

As coleções mineralógicas-petrográficas-paleontológicas representam um recurso cultural relevante para a difusão do conhecimento científico e tecnológico<sup>1</sup>. Nesse sentido, várias instituições ligadas às ciências geológicas detêm tais coleções cuja finalidade pode estar associada à pesquisa, exposição permanente ou mesmo a fins educacionais e didáticos<sup>2</sup>. O departamento de engenharia civil da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) possui uma coleção mineralógica-petrográfica-paleontológica que é utilizada em disciplinas ministradas aos alunos de graduação de diferentes cursos da referida universidade. Deste modo, a correta identificação dos minerais presentes nessa coleção se faz necessária. Para tal, o emprego de diferentes técnicas de identificação de minerais como densidade relativa e espectroscopia Raman foram utilizadas em duas amostras de minerais constituintes desse acervo que não haviam sido identificadas de forma satisfatória.

### Resultados e Discussão

**Figura 1.** foto das amostras A170802, e A170807.



A análise por densidade relativa das amostras de minerais utilizou o princípio de Arquimedes que diz que “Um corpo mergulhado em um líquido, sofre ação de uma força no sentido ascensional, cujo módulo é igual ao peso do volume do líquido deslocado pelo próprio corpo”<sup>3</sup> e forneceu os dados apresentados na tabela 1.

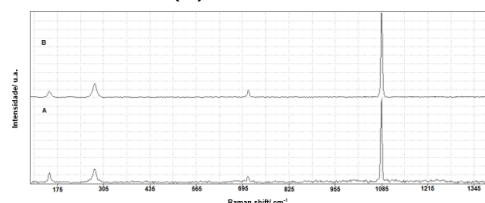
**Tabela 1.** Densidade relativa dos minerais obtida pelo princípio de Arquimedes.

| Amostra | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Nome do mineral |
|---------|--------------------------------|-----------------|
| A170802 | 3,07                           | “turmalina”     |
| A170807 | 2,66                           | calcita         |

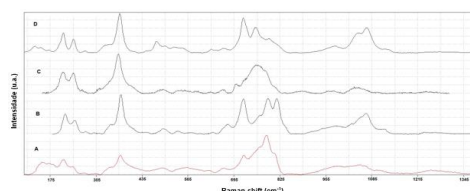
Uma análise mais refinada por meio de espectroscopia Raman foi realizada. Para tal, utilizou-se um espectrômetro Raman modelo LabRAM Jobin-Yvon da marca Horiba Scientific e os lasers com comprimento de onda de 532 nm e 633 nm. As amostras A170807 e A170802 foram identificadas, respectivamente, como

calcita e dravita/uvita. No estudo realizado, os espectros obtidos foram comparados com a literatura e com a base de dados RRUFF (<http://rruff.info/>) da Universidade do Arizona.

**Figura 2.** Espectros Raman característicos da amostra A170807- 633 nm (A) e R050128 da calcita da base de dados RRUFF (B)



**Figura 3.** Espectros Raman da amostra A170802- 532nm (A), dravita (514nm) RRUFF ID R040088 (B), dravita (532nm) RRUFF ID R060534 (C) e uvita (532 nm) ID RRUFF R050301(D).



### Conclusões

Após análise e comparação dos espectros Raman obtidos com a literatura, conclui-se que a amostra A170807 corresponde ao mineral calcita e a amostra A170802 é um mineral do supergrupo da turmalina. Entretanto, por serem muito parecidos os espectros, não foi possível inferir se a amostra era uma dravita ou uma uvita.

### Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo apoio financeiro (Processos 2017/15761-8 e 2013/03487-8), ao IFSC/USP e ao laboratório multiusuário EmulaBRam pelo institucional.

<sup>1</sup> MAZZOLENI, P. et al. Application of micro-Raman spectroscopy for the identification of unclassified minerals preserved in old museum collections. *PLINIUS*, v. 42, p. 112-124, 2016.

<sup>2</sup> BARBOSA, Liana Maria. Importância de uma coleção mineralógica--petrográfica-paleontológica e o acervo do Laboratório de Geociências e Geologia da UEFS. 2000.

<sup>3</sup> SCHNEIDER, J. F.; AZEVEDO, E. R. Laboratório de física II: livro de práticas. Instituto de Física de São Carlos: 113 p. p. 2016.

## Caracterização de cristais de licopeno por espectroscopia Raman e varredura diferencial de calorimetria em altas temperaturas

**Adrya J. P. Cordeiro<sup>1\*</sup>, Kleber da Silva<sup>2</sup>, Sanclayton Moreira<sup>1</sup>, Waldomiro Paschoal Jr<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará

<sup>2</sup>Universidade do Estado Pará

\*adrya.cordeiro@icen.ufpa.br

**Palavras Chave:** *Cristais, Licopeno, Raman.*

## Pôster 005

## Introdução

A biodiversidade natural da Amazônia apresenta um cenário promissor para pesquisa científica<sup>1</sup>, como o estudo e investigação de materiais naturais que visem à obtenção de novos avanços medicinais, tecnológicos, etc. Por exemplo, o estudo de corantes naturais como o licopeno que é encontrado em frutas com coloração avermelhada<sup>2</sup>. Este trabalho apresenta a caracterização de cristais de licopeno por espectroscopia Raman em altas temperaturas.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o espectro Raman dos modos dos cristais de licopeno em temperatura ambiente entre 20 a  $3600\text{cm}^{-1}$ , onde todos modos dos espectros Raman foram ajustados por funções Lorentzianas. Na Figura 2 é mostrado o comportamento dos espectros Raman do modo de  $1528\text{ cm}^{-1}$  chamado de  $\square_1$  (estiramento C=C) e do modo de  $1170\text{ cm}^{-1}$  chamado de  $\square_2$  (estiramento C-C) com o aumento da temperatura. Para uma análise mais detalhada, a Figura 3 mostra os números de onda em função da temperatura para os modos  $\square_1$  e  $\square_2$  e observou-se uma mudança no comportamento destes em torno das temperaturas 367 K e 400 K. Medidas de DSC em altas temperaturas corroboram com as análises Raman em torno das mesmas temperaturas.

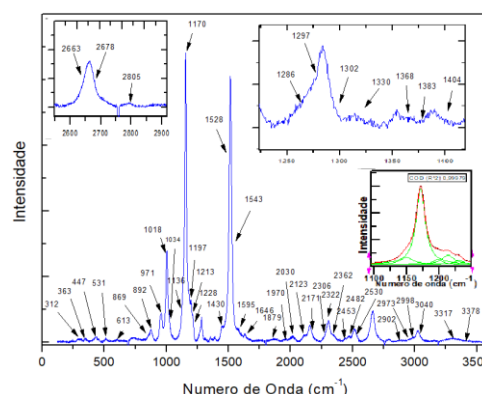
## Conclusões

As análises da espectroscopia Raman dos cristais de Licopeno em altas temperaturas indicaram duas transições de fase nas temperaturas 367K e 400K.

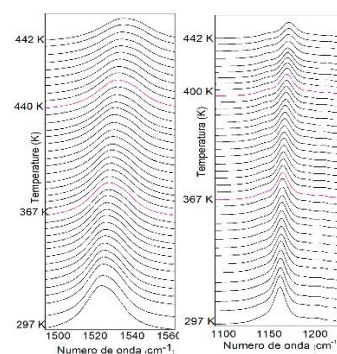
## Agradecimentos

Agradeço aos responsáveis dos laboratórios de Espectroscopia Raman, de amostras e de crescimento de cristais do programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará e aos responsáveis do

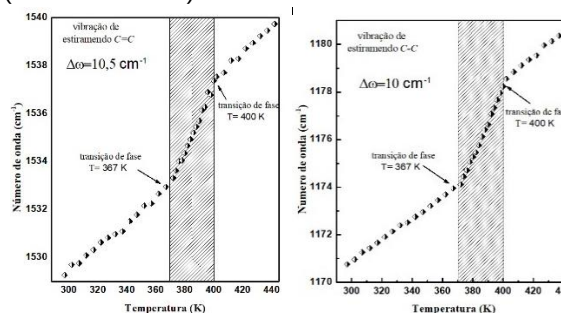
laboratório de Geologia e Geofísica da UFPA que fizeram as medidas de DSC



**Figura 1:** Modos de vibração do cristal de licopeno a temperatura ambiente.



**Figura 2:** Evolução dos espectros Raman com a temperatura. (a) modo  $\nu_1$  (estiramento C=C) e (b) modo  $\nu_2$  que corresponde ao (estiramento C-C).



**Figura 3:** Números de onda em função da temperatura dos modos (a)  $\square_1$  e (b)  $\square_2$ .

<sup>1</sup>M. d. s. M. de Souza Filho, Formulações de néctares de frutas nativas das regiões norte e nordeste do Brasil, B. CEPPA, 2000, pp. 275-283.

<sup>2</sup> A. O. T. Patrocínio, Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais, *Quim. Nova*, 2010, pp. 574-578.



## Fabricação de substratos SERS de alto desempenho utilizando nanopartículas de ouro imobilizadas em nanofibras de polianilina

Pôster 006

Alessandra G. Guerreiro, Marcelo M. Nobrega, Claudio H. B. Silva, Marcia L. A. Temperini\*

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo  
\*mlatempa@iq.usp.br

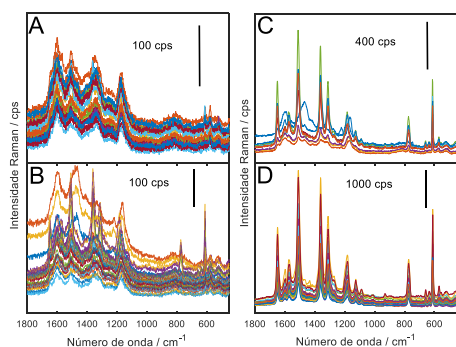
**Palavras Chave:** polianilina, nanopartículas de ouro, SERS.

### Introdução

Substratos SERS sólidos têm recebido grande interesse devido às propriedades melhoradas quando comparados às dispersões coloidais, que não podem ser reutilizadas e cujas características são extremamente modificadas com o tempo de armazenamento e temperatura<sup>1,2</sup>. Neste trabalho, apresentamos a síntese e otimização de um substrato SERS reutilizável após lavagem, composto por PANI-ES e nanoesferas de ouro (AuNSs), cuja molécula prova foi rodamina 6G (R6G).

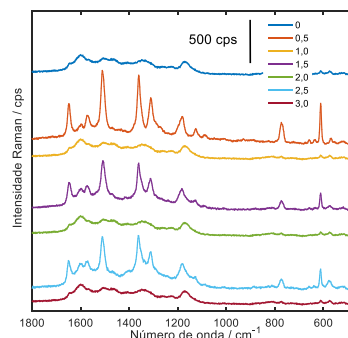
### Resultados e Discussão

Espectros SERS da R6G para quatro substratos diferentes (A-D), com quantidades crescentes de AuNSs, se encontram na fig. 1. Observou-se que os espectros do analito foram mais repetitivos, com bandas de maior intensidade e melhor resolvidas com o aumento da concentração de AuNSs. Este fato se deve ao maior número de “hot-spots” e melhor uniformidade para o substrato D, sendo este usado nos testes de limite de detecção e reciclabilidade.



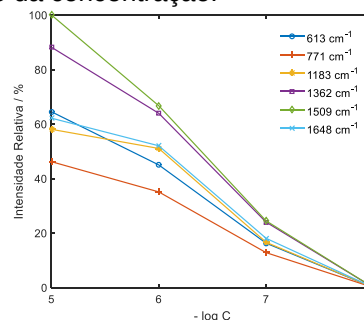
**Figura 1.** Espectros SERS da R6G a  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> nos substratos A-D.

A reciclabilidade do substrato é apresentada na figura 2. A diminuição das intensidades das bandas do analito com o número de lavagens (espectros 0,5, 1,5 e 2,5) foi provavelmente causada pelo arraste de AuNSs e nanofibras de PANI pela solução usada durante o processo de lavagem.



**Figura 2.** Espectros do substrato D antes e após cada ciclo de lavagem.

A fig. 3 apresenta a intensidade relativa de algumas bandas características da R6G em função do cologaritmo da concentração.



**Figura 3.** Variação da intensidade relativa com a concentração de analito.

### Conclusões

O substrato SERS apresentado mostrou bom limite de detecção de R6G usando baixos tempo de acumulação e potência do laser. Seu reuso efetivo foi demonstrado, mostrando-se promissora a busca por um substrato SERS reutilizável. No futuro, a otimização da deposição do substrato será feita a fim de se melhorar sua reciclabilidade.

### Agradecimentos

Agradecemos à USP, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> K. Qian; H. Liu; L. Yang; J. Liu. *Nanoscale* 2012, 4, pp. 6449-6454.

<sup>2</sup> S. Mondal; U. Rana; S. Malik. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2015, 7, pp. 10457-10465.

## Vibrational spectroscopy study of essential oils from *Plectranthus amboinicus* and *Vanillosmopsis arborea*

Alexandre Magno R. Teixeira<sup>a\*</sup>, Igor Kleber C. Lima<sup>a</sup>, Maria R. Xavier<sup>a</sup>, Raimundo Luiz S. Pereira<sup>a</sup>, Diniz M. de Sena Junior<sup>a</sup>, José Galberto M. da Costa<sup>a</sup>, Paulo de Tarso C. Freire<sup>b</sup>, Gilberto D. Saraiva<sup>c</sup>, Ricardo Rodrigues de F. Bento<sup>d</sup>, Jorge Luiz B. de Faria<sup>d</sup>, Thiago de Andrade Toledo<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Regional University of Cariri, Crato-CE, Brazil

<sup>b</sup>Federal University of Ceará, Fortaleza- CE, Brazil

<sup>c</sup>State University of Ceará, Quixadá- CE, Brazil

<sup>d</sup>Federal University of Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil

\*alexandre.teixeira@urca.br

**Keywords:** Essential oil; Raman spectroscopy; *Plectranthus amboinicus*; *Vanillosmopsis arborea*.

Pôster 007

### Introduction

The vibrational spectroscopy study in essential oils has been essential to provide detailed information about their structural and vibrational properties [1].

In this work, we apply the technique Fourier transform Raman (FT-Raman) and as well as Density functional theory (DFT) calculations to realize a vibrational spectroscopy study in the essential oils from fresh leaves of *Plectranthus amboinicus* (Labiatae) and of the stem bark of *Vanillosmopsis arborea* Baker (Asteraceae).

Although the literature reports a large number of studies about essential oils, to the best of our knowledge neither the Raman spectra nor assignment of vibrational modes of essential oils from *Plectranthus amboinicus* and *Vanillosmopsis arborea* have been reported until now.

### Results and Discussions

Figures 1 and 2 show respectively the experimental and calculated (scaled) Raman spectra in the region of fingerprint of the essential oils from *Plectranthus amboinicus* (EOPa) and *Vanillosmopsis arborea* (EOVa) as well as of its major chemical constituents. The calculated theoretical Raman spectra in the essential oils were obtained by the summing of the spectra in the major chemical constituents of the essential oils.

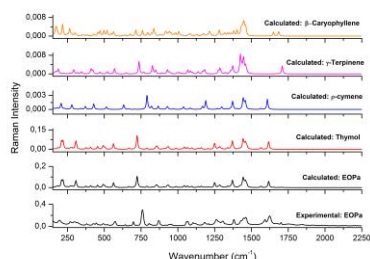


Figure 1: The experimental and calculated (scaled) Raman spectra of the essential oil from *Plectranthus amboinicus* and

the calculated (scaled) Raman spectra of its major chemical components in the spectral region of 150–2250 cm<sup>-1</sup>.

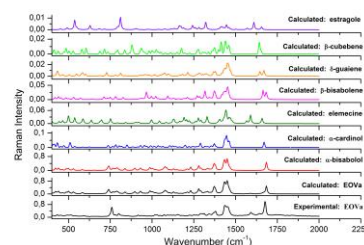


Figure 2: The experimental and calculated (scaled) Raman spectra of the essential oil from *Vanillosmopsis arborea* and the calculated (scaled) Raman spectra of its major chemical components in the spectral region of 400–2250 cm<sup>-1</sup>.

These results show that the Raman spectrum of an essential oil represents a fingerprint for it, exhibiting the characteristic profile of its main chemical constituents. Therefore, the spectroscopic technique by FT-Raman in combination with the DFT calculations can be promising in identifying the chemical constituents present in the essential oils.

### Conclusions

The analysis of the normal modes in the essential oils of the *Plectranthus amboinicus* and of the *Vanillosmopsis arborea*, showed that the bands in the Raman spectra are characteristics of the chemical constituents mainly of their major constituents.

### Acknowledgments

We thank the CENAPAD-SP for the use of the Gaussian09 software package and computational facilities made available through the project "proj373", as well as the financial support from the FUNCAP, CAPES and the CNPq (Grant#: 303963/2015-8, PQ-2015).

## Alterações bioquímicas da radiação solar em pele humana ex vivo por Espectroscopia Raman

Alexandre Silva Santos<sup>a\*</sup>, Airton Abrahão Martin<sup>a,c</sup>, Bartolomeu C.V. Neto<sup>a</sup>, Gustavo O. M. Gusmão<sup>a,b</sup>, Antonio F.M. Pereira<sup>c,d</sup>, Luana de Oliveira Lopes<sup>e</sup>

Pôster 008

<sup>a</sup> Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Piauí-UFPI; <sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual do Piauí-UESPI; <sup>c</sup> Grupo de Espectroscopia Vibracional e Biomédica, Universidade Brasil-UNBr; <sup>d</sup> Departamento de Enfermagem, Universidade Federal do Piauí-UFPI; <sup>e</sup> Laboratório de Genética, Universidade Federal do Piauí-Campus Parnaíba

\*e-mail: alexandrefisica2012@gmail.com

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, pele, estrato córneo

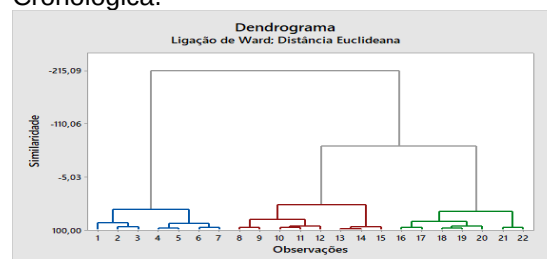
### Introdução

Temos que a pele humana sofre dois tipos de envelhecimento o intrínseco e extrínseco, e uma das principais causas do envelhecimento cutâneo é a exposição solar (envelhecimento extrínseco) [1]. A exposição solar em excesso, acelera o processo de envelhecimento da pele, e os seus danos são dados por alterações de constituintes bioquímicos do tecido e alterações morfológicas, sendo estas alterações devido a uma desordem no metabolismo do colágeno. E como análise das amostras utilizamos a técnica de Espectroscopia Raman que nos fornece em tempo real as formas estruturais da pele e suas alterações bioquímicas [2].

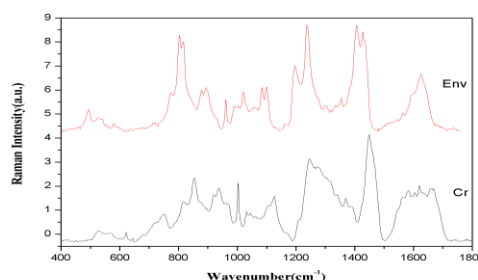
### Resultados e Discussão

Temos que na figura 3 o espectro Raman de uma amostra de pele ex vivo da região do braço e antebraço de um voluntário que não tem muita exposição à radiação solar, em que podemos observar os espectros característicos da Epiderme que possui na sua região o estrato córneo e camada basal e a Derme que possui a derme papilar e reticular. Com isso podemos observar alterações de alguns constituintes bioquímicos da pele na região 750-1000cm<sup>-1</sup> na região estrato córneo. E na figura 1 e 2 foi feito um dendrograma referente aos espectros para podermos analisar o grau de similaridade, em que obtemos 3 grupos referente ao estrato córneo, camada basal e derme.

**Figura 1.** Dendrograma referente a amostra Cronológica.



**Figura 2.** Dendrograma referente a amostra envelhecida.



**Figura 3.** Espectros Raman médio de um mesmo voluntário da parte envelhecida-Env e cronológica-Cr.

### Conclusões

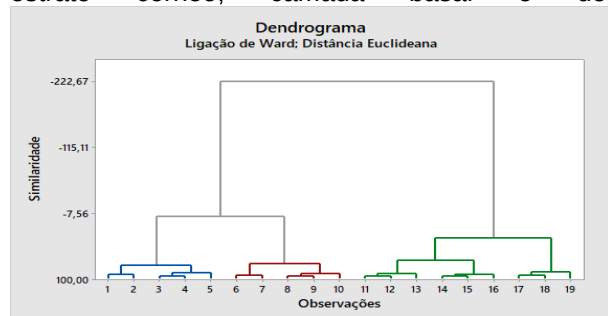
No trabalho podemos comparar os efeitos da radiação solar em pele humana, e medindo em duas regiões distintas podemos observar que existem alterações bioquímicas na região do estrato córneo, através do uso da técnica de espectroscopia Raman confocal.

### Agradecimentos

CAPES, UFPI, DERMOPROBES, Hospital Universitário-UFPI

P.K. Oliveira, et al. Brazilian Journal of Biomedical Engineering, 28(2012)278-287.

<sup>2</sup>POON F, Kang S, Chien AL. Photoimmunol Photomed 2015;31(2):65-74.



## Utilização de Redes Neurais Artificiais com Espectroscopia Raman na Identificação de Minerais

Pôster 009

Alfredo A. A. E. de Queiroz<sup>1\*</sup>, Marcelo B. Andrade<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-Carlense 400, Pq. Arnold Schmidt, CEP: 13566-590, São Carlos, SP, Brasil.

\*alfredo.queiroz@usp.br

**Palavras Chave:** Minerais, Identificação, Redes Neurais Artificiais.

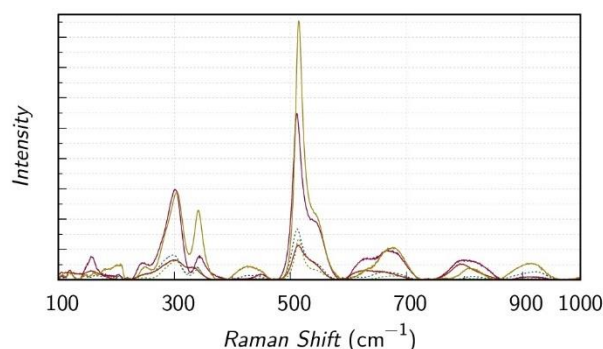
### Introdução

Os minerais tem grande importância tanto econômica quanto tecnológica. Além disso, a determinação de sua estrutura cristalina pode servir de base para novos compostos sintéticos<sup>1</sup>, alguns elementos químicos de grande importância tecnológica são encontrados em certos minerais brasileiros (como o neodímio e tântalo, presentes em determinadas espécies minerais do supergrupo do pirocloro, que são amplamente usados nas indústrias aeroespacial, mecânica, eletrônica e nuclear, por exemplo).

Mesmo o Brasil possuidor de grandes reservas de minerais, há poucos minerais-tipo (atualmente 70 ao todo) completamente identificados e aceitos pela Associação Mineralógica Internacional (IMA).

### Resultados e Discussão

Por meio da espectroscopia Raman e de base de dados mineralógica, é possível determinar rapidamente qual grau de compatibilidade de uma espécie mineral com uma determinada amostra.



**Figura 1.** Espectros Raman medidos com laser 532 nm no sistema LabRam HR UV-Visível-NIR (em vermelho, roxo e ocre) comparados com os espectros presentes na base de dados RRUFF (verde e azul) pertencentes ao Grupo da microlita.

Para realizar esta correspondência, o trabalho aborda o estudo de redes neurais artificiais (RNA) para identificar, processar e se adaptar<sup>2</sup> aos padrões presentes em bases de dados mineralógicas.

### Conclusões

A utilização dos dados provenientes da espectroscopia Raman como entrada da RNA proporciona uma ferramenta computacional eficaz para a caracterização/identificação de minerais.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (131650/2017-3) e a FAPESP (13/03487-8) pelo financiamento parcial deste trabalho.

<sup>1</sup> Atencio, D., Brazilian Journal of Geology, 45, 143-158 (2015).

<sup>2</sup> DUCH W., DIERCKSEN G.H.F., Neural networks as tools to solve problems in physics and chemistry, Computer Physics Communications, Vol. 82, pp. 91-103 (1994).



## Investigação do comportamento térmico do PEDOT:PSS através da espectroscopia Raman

Alvaro Cesar Cagnin Barra\*, Celly Mieko Shinohara Izumi.

Pôster 010

Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil.

\*alvaro\_cagnin@hotmail.com

**Palavras Chave:** PEDOT:PSS, Tratamentos térmicos, Espectroscopia Raman

### Introdução

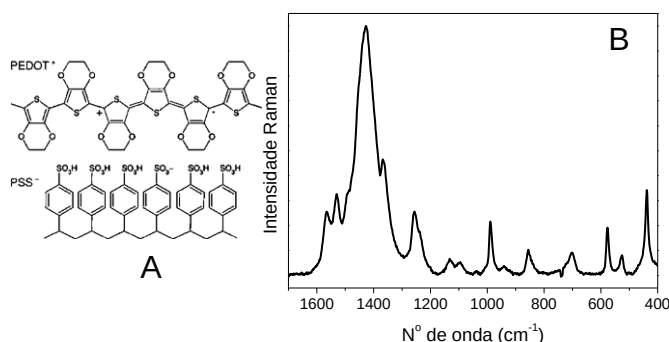
Os polímeros conjugados são semicondutores orgânicos e o interesse em utiliza-los em dispositivos opto-eletrônicos é crescente<sup>1</sup>, e a análise do comportamento térmico destes materiais é importante para fabricação e otimização dos mesmos.

Neste trabalho foi estudado o comportamento térmico do polímero comercial poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poliestirenosulfonato (PEDOT:PSS) (Fig 1-A) através da espectroscopia Raman.

### Resultados e Discussão

A curva termogravimétrica do PEDOT:PSS realizada em ar sintético indica que a degradação térmica do polímero inicia-se em 300°C. Com o objetivo de monitorar o efeito da temperatura no material, foram registrados espectros Raman ( $\lambda_0 = 633$  nm) em um intervalo de temperatura de -150°C à 300°C utilizando um acessório de temperatura Linkam FTIR600.

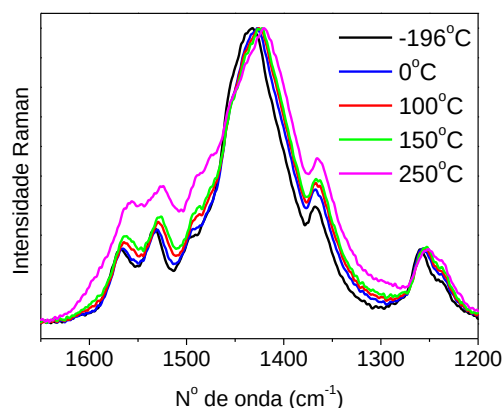
As bandas Raman do PEDOT:PSS à 25°C (Fig1- B) estão relacionadas à cadeia principal: 1565, 1530, 1427, 1368, 1256, 1132, 1095, 989, 852, 701, 577, 526 e 438  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 1.** (A) Estrutura química PEDOT:PSS e (B) espectro Raman do PEDOT:PSS (25°C,  $\lambda_0 = 633$ nm).

Nos espectros Raman realizados até 250°C (antes da decomposição térmica – Fig 1-C) observa-se que com o aumento da temperatura ocorre um deslocamento da banda em 1567  $\text{cm}^{-1}$  para 1556  $\text{cm}^{-1}$ , e da banda 1532  $\text{cm}^{-1}$  para 1525  $\text{cm}^{-1}$ , ambas atribuídas ao  $\nu(\text{C}=\text{C})^2$ . Também observamos um deslocamento da banda atribuída ao  $\nu(\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta)$  de 1432  $\text{cm}^{-1}$  para 1419  $\text{cm}^{-1}$  (-196°C e 250°C, respectivamente).

Adicionalmente, há um aumento das razões  $I_{1565}/I_{1427}$  e  $I_{1530}/I_{1427}$ . Estes resultados sugerem um aumento do comprimento de conjugação com o acréscimo da temperatura.



**Figura 1.** Espectro Raman do PEDOT:PSS em diferentes temperaturas ( $\lambda_0 = 633$ nm).

A banda atribuída à ligação  $\text{C}_\alpha = \text{C}_\alpha$  (1256  $\text{cm}^{-1}$ , 25 °C)<sup>2</sup> e referente ao estiramento inter-anel sofre um deslocamento de 9  $\text{cm}^{-1}$ . Contudo, a razão  $I_{1256}/I_{1427}$  não é alterada até 250°C, o que sugere que não há fragmentação da cadeia polimérica durante o aquecimento.

### Conclusões

Através das análises de espectroscopia Raman foi possível investigar o efeito da temperatura na estrutura do polímero PEDOT:PSS. Os resultados mostram que o comprimento de conjugação no deste polímero aumenta com o aumento da temperatura.

A estrutura do PEDOT-PSS apresenta uma considerável resistência térmica até 250°C, e os espectros Raman sugerem que até esta temperatura não há rompimento das ligações  $\text{C}_\alpha = \text{C}_\alpha$ .

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG e UFJF.

<sup>1</sup>W. W. Chiu, J. Travas-Sejdic, R.P. Cooney, G.A. Bowmaker, J. Raman Spectrosc. 37 (2006) 1354–1361. doi:10.1002/jrs.1545.

<sup>2</sup>S. Garreau, G. Louarn, J. Buisson, Macromolecules. 32 (1999) 6807. doi:10.1021/ma9905674.

## Caracterização de filmes biodegradáveis dopados com derivados de *Moringa oleífera* e pigmentados com cúrcuma e urucum

Pôster 011

Cristiane Medina Finzi-Quintão<sup>1,\*</sup>, Débora Guimarães de Oliveira<sup>2</sup>, Ana Cláudia Bernardes-Silva<sup>3</sup>, Kátia Monteiro Novack<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT) – UFOP- Rua Tiradentes, Centro, Ouro Preto, MG, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas – Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química - UFJF, Juiz de Fora, MG, Brazil.

<sup>3</sup>Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, UFSJ, MG 443, km 7, Ouro Branco, MG, Brasil.

<sup>4</sup>Departamento de Química, UFOP, Campus Morro do Cruzeiro, s/N, Ouro Preto, MG, Brasil.

\*finzi@ufs.juiz.de fora.br.

**Palavras Chave:** *Moringa oleífera*, cúrcuma, urucum, polietileno de baixa densidade, polímero biodegradável.

### Introdução

O desenvolvimento da indústria do plástico ofereceu à sociedade produtos cada vez mais resistentes e duráveis, com uma produção e consumo superior à capacidade de destinação e tratamento do resíduo plástico gerado. Surge então, a necessidade de soluções para a biodegradação destes polímeros convencionais. Pesquisas indicam que o uso de óleos vegetais, em proporções de 2 a 5% em peso, pode fazer o papel de aditivos pró-degradantes, como precursores de polímeros e copolímeros biodegradáveis<sup>1</sup>.

O presente trabalho propõe a obtenção e caracterização de filmes poliméricos biodegradáveis compostos pela associação do polietileno de baixa densidade (PE) com polímeros biodegradáveis (PB) e dopados com o óleo da semente de *Moringa oleífera* (MO).

### Resultados e Discussão

Os filmes foram formados pela mistura de 15% em massa de MO, 35% de PE e 50% de PB. Filmes de 10 g foram pigmentados pela adição de 5 mL de tintura durante o processo de mistura dos componentes citados. Os filmes pigmentados foram caracterizados por espectroscopias Raman e FTIR, difração de raios-X, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e tração.

Os resultados mostraram que a pigmentação não afetou de forma significativa a cristalinidade dos filmes obtidos, mas fez com que a estabilidade térmica diminuísse, sendo o efeito mais marcante foi com a utilização da cúrcuma. As caracterizações por Raman (Figura 1) e FTIR mostraram que a pigmentação utilizando a cúrcuma leva a maior alteração nos espectros obtidos que a pigmentação feita com urucum, sugerindo maior interação deste corante com a estrutura polimérica do filme. As imagens MEV não mostraram alterações significativas da morfologia dos

filmes após o tingimento. Os testes de tração mostraram que a pigmentação com cúrcuma aumentou a plasticidade do filme, mas não melhorou a resistência à tração em relação ao filme não pigmentado. Já a pigmentação com urucum levou à diminuição da plasticidade e da resistência mecânica do filme em relação ao filme não pigmentado.

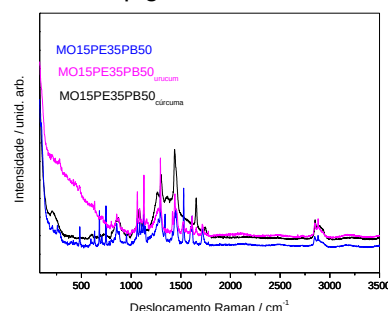


Figura 1. Espectros Raman dos filmes obtidos.

### Conclusões

A presença de carotenoides nos corantes urucum e cúrcuma alteram as propriedades físico-químicas dos filmes produzidos. Tanto os carotenoides presentes nos corantes estudados quanto os polímeros usados na produção dos filmes apresentaram vibrações importantes na mesma região do espectro Raman. No entanto, as interações da cúrcuma com a cadeia polimérica se mostraram mais intensas que aquelas observadas para o corante urucum. Isso se reflete na diminuição da cristalinidade, estabilidade térmica e resistência mecânica dos filmes pigmentados em relação ao filme não pigmentado.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CAPES, CNPQ, UFOP, UFSJ, Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas-UFJF

## Caracterização de uma Escultura Policromada Barroca por Espectroscopia Raman, FT-IR e EDS

Ana L. C. de Oliveira<sup>1,\*</sup>, Valter de S. Felix<sup>1,\*</sup>, Marcelo O. Pereira<sup>2</sup>, Renato P. Freitas<sup>1,\*</sup>

Pôster 012

<sup>1</sup>Laboratório de Instrumentação e Simulação Computacional, LISCOMP/IFRJ-CPAR, 26600-000, Paracambi, Brasil

<sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca campus Nova Iguaçu, 26041-271, Nova Iguaçu, Brasil

[annalecastro@hotmail.com](mailto:annalecastro@hotmail.com)

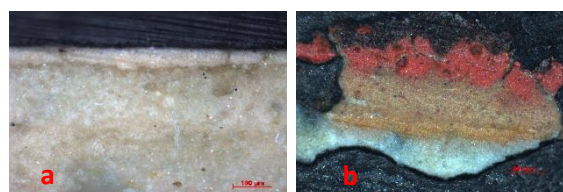
**Palavras Chave:** Pigmentos, Espectroscopia Raman, FT-IR, EDS

### Introdução

A caracterização dos pigmentos e outros materiais utilizadas na manufatura de uma escultura policromada, por exemplo, são extremamente importantes para uma melhor compreensão da história da obra, além de auxiliar na conservação e restauração do artefato. Neste trabalho as técnicas de análise molecular espectroscópicas Raman e de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análise elementar de Espectroscópica por Dispersão em Energia (EDS), foram empregadas em conjuntos para investigar algumas amostras, com dimensões máximas de 1 cm<sup>2</sup>, extraídas de uma escultura Barroca datada do início do século XVIII, de Jesus Cristo. A escultura, que possui uma policromia com regiões vermelhas e brancas, foi esculpida por autores desconhecidos inicialmente para o alta – mor da igreja dos Jesuítas levantada no Morro do Castelo (Rio de Janeiro, Brasil), porém com a derrubada do Morro, em 1922, a imagem foi alojada no saguão do Colégio Santo Inácio (Rio de Janeiro, Brasil).

As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro Raman da Horiba Jobin Yvon modelo LabRam HR Evolution, sendo as amostras expostas a fonte laser de 785 nm focada por meio da objetiva de 100X e os espectros coletados utilizando a grade de difração de 600 l/mm e com um tempo de aquisição de 2 segundos e 10 acumulações. As análises de FT-IR foram realizadas na região do infravermelho médio (4.000-400 cm<sup>-1</sup>), em um espectrômetro de FT-IR modelo Vertex 70/75v da Bruker pelo método da reflectância total atenuada (ATR), utilizando um acessório com cristal de diamante. Os espectros foram coletados com resolução de 1 cm<sup>-1</sup> e realizados 32 scans de varrimento. As análises elementares foram realizadas em um sistema de EDS acoplado a um Microscópio de Varredura Eletrônica (SEM), modelo TM 3000 da Hitachi, que possui um filamento de W operando a tensão de 15 kV e os espectros coletados durante 240 segundos. As análises Raman e EDS ocorreram, nas regiões das seções transversais das amostras, que foram embutidas em uma resina misturada com um catalisador e em seguidas lixadas e polidas.

### Resultados e Discussão



**Figura 1.** Imagens das seções transversais.

Através das imagens das seções transversais das amostras (Fig.1) é possível verificar, que ambas policromias possuem uma base branca, onde foi detectado por EDS, Ca e S. Nesta região foram registrados espectros Raman com as bandas 1003 e 1128 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídas ao gesso, também foram registrados espectros com a bandas 175, 285 e 1085 cm<sup>-1</sup>, que podem ser relacionados ao carbonato de cálcio [CaCO<sub>3</sub>].

Na policromia da amostra vista na figura Fig.1a, extraída da zona de carnação, foi caracterizado a nível elementar somente Pb, sendo nesta região registrados espectros Raman com a banda 1046 cm<sup>-1</sup> que pode ser associado ao pigmento branco de chumbo [2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>].

Na amostra vista na Fig. 1b, foram detectados na camada da policromia os elementos Hg e S e registrados espectros Raman com as bandas 248, 282 e 341 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídas ao pigmento vermelho [HgS]. Nesta amostra pode ser visualizado, uma camada alaranjada, onde foram detectados por EDS Fe, K e Ca, entre a base e a policromia, essa região apresentou uma alta fluorescência induzida nas análises Raman. Entretanto, espectros de FT-IR registrados de amostras retiradas de regiões vermelhas apresentaram as bandas 471 e 535 cm<sup>-1</sup>, que podem ser relacionadas a óxido de ferro, justificando a presença do Fe nas amostras.

### Conclusões

Estes resultados indicam que a escultura é condizente com sua época de datação (século XVIII), pois os pigmentos identificados foram amplamente utilizados, no período de manufatura da obra.

## Análise bioquímica do espectro Raman da pele humana *ex vivo*

Pôster 013

Ana Mara F. Lima<sup>1</sup>, Camila R. Daniel<sup>1</sup>, Benito Bodanese<sup>2</sup>, Marcos Tadeu T. Pacheco<sup>3</sup>, Renato A. Zângaro<sup>3</sup>, Landulfo Silveira Jr.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Christus Faculdade do Piauí - CHRISFAP, Rua Acelino Rezende, 132, Piripiri, PI, Brazil, 64260-000.

<sup>2</sup>Universidade Comunitária da Região de Chapecó - UNOCHAPECÓ, Av. Senador Atílio Fontana, 591-E, Chapecó, SC, Brazil, 89809-000.

<sup>3</sup> Centro de Inovação, Tecnologia e Educação - CITE, Universidade Anhembi Morumbi - UAM, Parque Tecnológico de São José dos Campos, Estr. Dr. Altino Bondensan, 500, São José dos Campos, SP, Brazil, 12247-016.

\* landulfo.silveira@gmail.com, lsjunior@anhembibrazil.com

**Palavras Chave:** espectroscopia Raman, componentes bioquímicos, pele *ex vivo*.

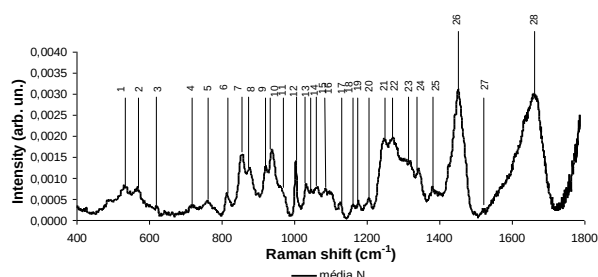
### Introdução

Alterações bioquímicas podem ser observadas através da espectroscopia Raman. As características espectrais de proteínas, lipídeos e ácidos nucleicos servem como biomarcadores<sup>1</sup>.

A fim identificar os elementos bioquímicos basais nos tecidos de pele humana *ex vivo* foram utilizados os seguintes constituintes bioquímicos: colágeno I, actina, elastina, leucina, queratina, ceramida, RNA e trioleína<sup>2</sup>.

### Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o espectro médio normalizado da pele humana, com marcação de picos. Os picos marcados foram relacionados com os picos dos elementos bioquímicos basais da pele, obtidos através dos espectros das substâncias puras, conforme Tabela 1.



**Figura 1:** Espectro Raman médio normalizado da pele humana com a marcação dos picos.

**Tabela 1:** Relação dos picos Raman dos espectros da pele humana e os respectivos elementos bioquímicos responsáveis por estes picos.

| Picos (cm <sup>-1</sup> ) | Elementos bioquímicos                                                          |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 1: 532                    | Colágeno I (529); actina (535); queratina (526); leucina (537); elastina (529) |
| 2: 568                    | Ceramida (568)                                                                 |
| 3: 623                    | Actina (621); RNA (633); elastina (622)                                        |
| 4: 725                    | Actina (726); RNA (726); trioleína (737)                                       |
| 5: 762                    | Actina (765); leucina (756)                                                    |
| 6: 815                    | Colágeno I (817); queratina (805); leucina (808)                               |
| 7: 855                    | Actina (856); leucina (852); elastina (863)                                    |
| 8: 878                    | Colágeno I (884); queratina (885); RNA (879); trioleína (875)                  |
| 9: 921                    | Colágeno I (925); queratina (925); leucina (927)                               |
| 10: 939                   | Elastina (939)                                                                 |

|          |                                                                                                                        |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 11: 963  | Colágeno I (962); leucina (965); elastina (966); trioleína (975)                                                       |
| 12: 1004 | Colágeno I (1006); actina (1004); queratina (1006); elastina (1006)                                                    |
| 13: 1032 | Colágeno I (1035); elastina (1034)                                                                                     |
| 14: 1045 | Queratina (1048)                                                                                                       |
| 15: 1064 | Ceramida (1066)                                                                                                        |
| 16: 1086 | Queratina (1089); ceramida (1094); RNA (1090); leucina (1086)                                                          |
| 17: 1128 | Actina (1131); queratina (1138); ceramida (1133); leucina (1134); elastina (1131); trioleína (1123)                    |
| 18: 1164 | Colágeno I (1166)                                                                                                      |
| 19: 1176 | Actina (1178); ceramida (1181); leucina (1179); elastina (1184)                                                        |
| 20: 1207 | Queratina (1209)                                                                                                       |
| 21: 1248 | Colágeno I (1253); actina (1258); queratina (1246); RNA (1239); leucina (1244)                                         |
| 22: 1270 | Colágeno I (1274); trioleína (1274); elastina (1273); ceramida (1275)                                                  |
| 23: 1320 | Colágeno I (1323); RNA (1328); leucina (1319); elastina (1313)                                                         |
| 24: 1344 | Actina (1344); leucina (1344); elastina (1344)                                                                         |
| 25: 1381 | Ceramida (1375)                                                                                                        |
| 26: 1452 | Colágeno I (1452); actina (1460); queratina (1461); ceramida (1464); leucina (1456); elastina (1455); trioleína (1443) |
| 27: 1524 | Actina (1527)                                                                                                          |
| 28: 1662 | Elastina (1666); trioleína (1659)                                                                                      |

### Conclusões

Conclui-se que dentre os picos assinalados no espectro da pele humana, as proteínas apresentam maior representatividade, estando presentes na maioria dos picos.

### Agradecimentos

L. Silveira Jr. agradece à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro (Processo 2009/01788-5) que permitiu a realização desta pesquisa.

Kong K, Kendall C, Stone N, Nottingher I. Raman spectroscopy for medical diagnostics - From in-vitro biofluid assays to in-vivo cancer detection. *Adv Drug Deliv Rev.* 2015; 89: 121-34.

<sup>2</sup> Silveira FL, Pacheco MT, Bodanese B, Pasqualucci CA, Zângaro RA, Silveira L Jr. Discrimination of non-melanoma skin lesions from non-tumor human skin tissues *ex vivo* using Raman spectroscopy and multivariate statistics. *Lasers Surg Med.* 2015; 47(1): 6-16.



## APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS ESPECTROSCOPIA RAMAN E EDS NA ANÁLISE DO FÓSSIL PREGUIÇA GIGANTE.

Ana Paula Trindade Martins; Francisco Eroni P. Santos; Juan Carlos Cisneros Martinez;

Pôster 014

\* [anapaula.tm95@gmail.com](mailto:anapaula.tm95@gmail.com), [franciscoeroni@gmail.com](mailto:franciscoeroni@gmail.com), [juan.cisneros@ufpi.edu.br](mailto:juan.cisneros@ufpi.edu.br)

**Palavras Chave:** Preguiça gigante, Espectroscopia Raman, EDS.

### Introdução

O fóssil preguiça gigante é um animal que provavelmente pertence ao gênero *Eremotherium*, provavelmente este animal viveu no período da “Era do Gelo”. O fóssil foi encontrado na cidade de Corrente, extremo Sul do Piauí, estimado o tamanho de 5 metros. Podemos descrever que o fóssil foi uma descoberta incomum, pois a maioria de fósseis de animais que viveram no nosso país durante o período Quaternário é encontrada no fundo de lagoas ou cacimbas, e no interior de grutas. Porém, esse foi encontrado na margem de um grotão, o que difere dos outros fósseis encontrados.[1]

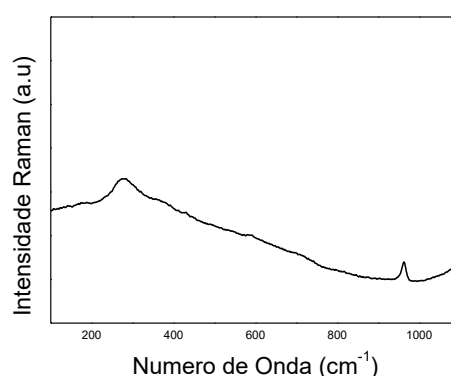
Neste trabalho aplicamos de técnicas físicas na caracterização do fóssil de uma preguiça gigante, a análise de espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Física dos Materiais do Departamento de Física, com um espectrômetro **Raman Bruker**, modelo senterra com comprimento de onda em 785 nm e a Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), a no Departamento de Ciências dos Materiais, na Universidade Federal do Piauí – UFPI.

### Resultados e Discussão

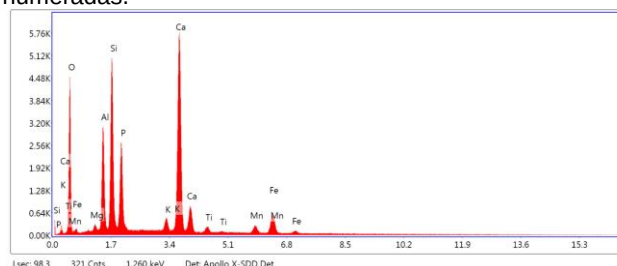
Na figura 2 apresentamos a medida de Raman em pontos distintos, em que destacamos a uniformidade dos espectros abrangendo a região de 100 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com figura 2, observamos uma banda ao redor de 283  $\text{cm}^{-1}$  a presença de  $\text{CO}_3^{2-}$  e na matriz a presença de alumino-silicatos. A partir do EDS confirmamos as medidas realizadas por espectroscopia Raman. Na figura abaixo mostramos o perfil e coloração do fóssil da preguiça.



**Figura 1.** Foto da amostra do fóssil de uma preguiça gigante.



**Figura 2.** Espectro Raman da preguiça gigante com bandas numeradas.



**Figura 3.** Espectro EDS da amostra de uma preguiça gigante.

### Conclusões

A utilização das técnicas de Espectroscopia Raman e EDS tem por objetivo de determinar a composição química indicando que o processo de fossilização da preguiça. A partir dos resultados podemos indicar que o processo foi de calcificação.

### Agradecimentos

Agradeço aos laboratórios FISMA-UFPI e LIMAV-UFPI

<http://g1.globo.com/pi/piaui/noticia/2013/06/fossil-de-preguica-gigante-da-era-do-gelo-e-encontrado-no-interior-do-piaui.html>



## Influência da Dopagem com Mn nas Propriedades Vibracionais de Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

Ingrid A. S. Pinheiro<sup>1</sup>, Marcilene C. Gomes<sup>2</sup>, Ziani S. Schiaber<sup>1</sup>, André L. J. Pereira<sup>1\*</sup>, Douglas M. G. Leite<sup>3</sup>, Argemiro S. Silva-Sobrinho<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto Federal de São Paulo, São José dos Campos, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.

\*andrepereira@ufgd.edu.br.

**Palavras Chave:** TiO<sub>2</sub>, Dopagem, Nanopartículas.

Pôster 015

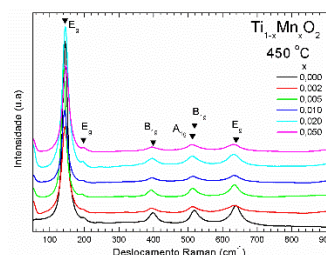
### Introdução

Atualmente muitos pesquisadores têm como objetivo contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias que sejam harmônicas com o meio ambiente, ecologicamente limpas, seguras e sustentáveis. A fotocatalise, que utiliza a abundante, limpa e segura energia solar, é uma das tecnologias que mais apresentaram avanços nesta direção. Dentre os óxidos semicondutores, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) tem sido o catalisador mais estudado para a fotodegradação de diferentes corantes. No entanto, devido sua alta energia de gap (3,0 - 3,2 eV), a performance fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> é baixa na região do espectro visível, inviabilizando a utilização da luz natural. Desta forma, é crescente a busca de novos materiais que apresentem uma boa atividade fotocatalítica nas regiões do ultravioleta (UV) e do visível<sup>1,2</sup>. Dentro deste contexto, o presente projeto tem como objetivo a preparação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> puros e dopados com Mn visando a otimização de suas propriedades fotocatalíticas na região da luz visível.

### Resultados e Discussão

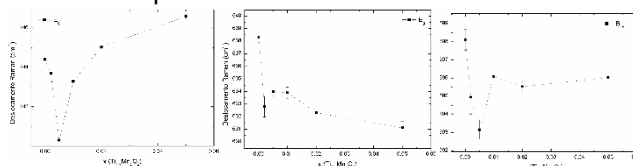
As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram crescidas pelo método dos precursores poliméricos, utilizando uma concentração de 3:1 de ácido cítrico e isopropóxido de Ti. Foram preparadas amostras dopadas com 0,2%, 0,5%, 1,0%, 2,0% e 5,0% em mol de Mn. Todas foram calcinadas a 450 °C por 2h. Medidas de difração de raios X (DRX) indicaram que as amostras cristalizam apenas na fase anatase, independente da concentração de Mn incorporada. Este resultado foi confirmado pelas medidas de espalhamento Raman (Fig. 1) realizadas em um equipamento LabRAM HR Evolution equipado com um dispositivo de carga acoplada (CDD).

A Fig. 2 apresenta a evolução da posição dos picos Raman mais intensos e definidos das amostras de Ti<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Como pode ser observado, os picos apresentam um forte deslocamento para o vermelho até uma concentração de 0,5% de Mn. Acima desta concentração, o comportamento muda, variando entre um deslocamento para o azul e uma tendência a estabilização, dependendo do pico (Fig. 2).



**Figura 1.** Espalhamento Raman de amostras de TiO<sub>2</sub> dopadas com diferentes concentrações de Mn (Ti<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>).

Este pode ser um indicativo de que a incorporação do Mn até uma concentração de 0,5% produz uma redução do tamanho médio das nanopartículas que, acima de 1% de Mn tendem a se estabilizar. Este resultado está de acordo com o que foi observado pelas medidas de DRX.



**Figura 2.** Evolução da posição dos picos Raman mais definidos do TiO<sub>2</sub> com o aumento da concentração de Mn.

### Conclusões

As medidas de espalhamento Raman forneceram informações fundamentais no entendimento de como a incorporação de Mn nas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> influenciam suas propriedades estruturais.

### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (422250/2016-3) e ao Laboratório de Plasmas e Processos do ITA pelas caracterizações.

V.D. Binas, et Al. Appl. Cat. B: Env. v.113-114, p.79, 2012.  
2 Q.R. Deng et Al. Letters v.65, p.2051, 2011

## Formas sólidas do antirretroviral lopinavir: análise cristalográfica, vibracional e morfológica.

Andressa Cristina dos Santos Marques<sup>1\*</sup>, Livia Deris Prado<sup>1,2</sup>, Helvécio Vinícius Antunes Rocha<sup>2</sup>, Jackson Antônio Lamounier Camargos Resende<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal Fluminense.

<sup>2</sup>Laboratório de Micro e Nanotecnologia, Farmanguinhos, Fundação Oswaldo Cruz.

<sup>3</sup>Departamento de Ciência dos materiais, Universidade Federal do Mato Grosso.

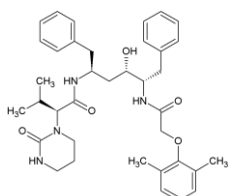
\*andressamarques@id.uff.br

**Palavras Chave:** Lopinavir, cristalografia, solvatos.

**Pôster 016**

### Introdução

O lopinavir (LPV) (Figura 1) é um fármaco utilizado na terapia antirretroviral de pessoas portadoras do vírus HIV<sup>1</sup>.



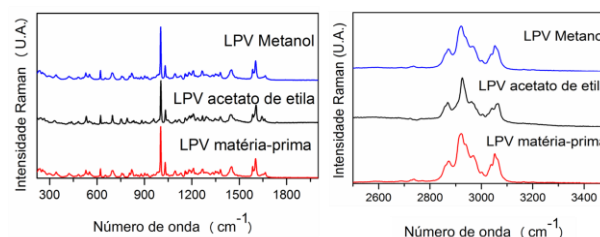
**Figura 1.** Fórmula estrutural do LPV.

Apesar de amplamente utilizado, até o momento não existem dados sobre suas estruturas cristalinas depositados em bancos de dados. Desta forma, o objetivo do trabalho é a obtenção de diferentes formas cristalinas do lopinavir, com respectivas caracterizações por difração de raios X de monocristal, policristal, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman e análises morfológicas. Para a obtenção de monocristais, foi utilizada a técnica de evaporação lenta, com os solventes acetona, acetato de etila, éter etílico, metanol e tolueno. A resolução de estrutura foi realizada utilizando anodos de cobre ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) e molibdênio ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). As análises de Raman foram procedidas com laser de 1064 nm, 900 scans de aquisição e  $2 \text{ cm}^{-1}$  de resolução. A potência variou de acordo com a capacidade da amostra em não sofrer degradação, sendo de 50 mW, 80 mW e 150 mW para a matéria-prima, amostra com acetato de etila e amostra em metanol, respectivamente (Figura 2).

### Resultados e Discussão

Foram obtidas duas formas cristalinas diferentes, ambas solvatos. As amostras com acetona, acetato de etila, éter etílico e tolueno foram caracterizadas como ortorrômicas, sendo todas isoestruturais, com grupo de espaço  $P2_12_12_1$ . Já a amostra em metanol se apresenta como triclinica, com grupo de espaço  $P1$ . Foi observada que a mudança na estrutura cristalina reflete diretamente na morfologia dos cristais obtidos. A espectroscopia na região do infravermelho médio indica

a presença de bandas características dos solventes utilizados nos experimentos, confirmando a formação de solvatos. É possível observar nos espectros Raman, indicados na Figura 2, semelhanças entre a amostra com metanol e a matéria-prima, principalmente na região entre  $2500$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Isso se deve a ambas apresentarem o mesmo grupo de espaço, realizando interações intermoleculares semelhantes entre si. Verificou-se que os solventes presentes nas amostras triclinicas interagem diretamente com as moléculas de fármaco, o que modifica o padrão vibracional destas amostras ao serem comparadas com as estruturas ortorrômicas.



**Figura 2.** Espectros Raman da matéria-prima, amostra com acetato de etila (representativa dos demais solvatos ortorrômicos) e amostra com metanol (solvato triclinico).

### Conclusões

As caracterizações confirmaram a presença de solventes nas estruturas. Foi possível detectar através das espectroscopias de infravermelho e Raman mudanças nos padrões vibracionais, principalmente em regiões típicas de grupamentos que realizam ligações de hidrogênio.

### Agradecimentos

Agradecemos as agências de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ por tornarem viável o desenvolvimento deste projeto.

A. CHANDWANI; J. SHUTER, Lopinavir / ritonavir in the treatment of HIV-1 infection: a review, in: Therapeutics and Clinical Risk Management, 2008, pp. 1023–1033.

## Estudo da complexação de clorexidina em $\beta$ -CICLODEXTRINA por Espectroscopia Raman

Andressa Novatski<sup>1\*</sup>, Amanda M. Urban<sup>2</sup>, Amanda Schoeffel<sup>2</sup>, Vanessa M. Urban<sup>2</sup>, Paulo V. Farago<sup>2</sup>, Karin H. Neppelenbroek<sup>3</sup>, Francielle Sato<sup>4</sup>, Nelson G. C. Astrath<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - Ponta Grossa, PR, Brasil

<sup>2</sup> Departamento de Ciências Farmacêuticas - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - 84030-900 Ponta Grossa, PR, Brasil

<sup>3</sup> Departamento de Prótese e Periodontia – Faculdade de Odontologia de Bauru - Universidade de São Paulo Al Octávio Pinheiro Brisola 9-75, 17012-901, Bauru, São Paulo, Brazil.

<sup>4</sup> Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá, PR, Brazil

\*anovatski2@gmail.com

Pôster 017

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, ciclodextrina, clorexidina

### Introdução

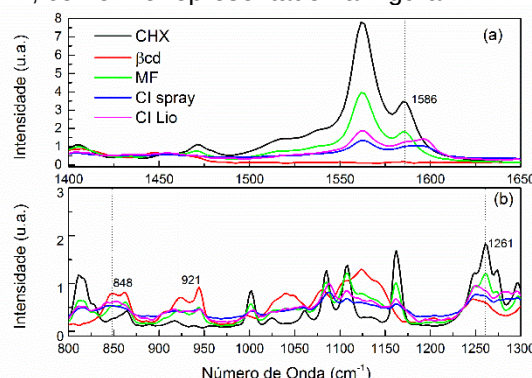
Materiais macios à base de resina acrílica têm sido utilizados amplamente para moldagem dinâmica, sendo essenciais adjuntos no tratamento da mucosa bucal traumatizada<sup>1</sup>. No entanto, estes materiais são considerados temporários, tornam-se suscetíveis à degradação superficial<sup>2</sup>, o que pode favorecer a instalação de processos patológicos como a estomatite protética bem como dificultar o tratamento de infecções presentes<sup>3</sup>. Para prolongar a longevidade clínica desses moldes e reduzir a possibilidade de acúmulo de biofilme, alguns autores têm proposto a incorporação de fármacos antifúngicos nesses materiais, entre eles a clorexidina<sup>1</sup>. Entretanto, esse fármaco apresenta baixa solubilidade, é lipofílico e possui sabor desagradável<sup>4</sup>. Neste sentido, uma estratégia é a complexação com ciclodextrina. Portanto, o objetivo deste trabalho é a caracterização de complexos de inclusão de clorexidina em ciclodextrina por espectroscopia Raman. Os complexos foram obtidos por 2 métodos diferentes de secagem – liofilização e *spray drying*. Esses complexos foram caracterizados por Espectroscopia Raman utilizando um espectrômetro FT-Raman (modelo Vertex 70v com módulo Ram II, Bruker) com laser de Nd: YAG em 1064 nm.

### Resultados e Discussão

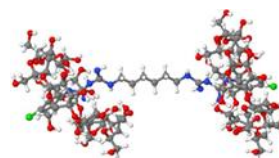
Na Figura 1 são apresentados os espectros Raman da Clorexidina (CHX),  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ cd), da mistura física (MF) e dos complexos de inclusão obtidos por liofilização (CI Lio) e *spray drying* (CI spray) nas regiões de 800-1300cm<sup>-1</sup> (1a) e 1400-1650cm<sup>-1</sup> (1b). Observamos um deslocamento na banda característica da CHX (1586 cm<sup>-1</sup>) para maiores números de onda. Esse deslocamento pode ser atribuído a interação do fármaco com o hospedeiro ( $\beta$ cd)<sup>5</sup>.

Também observamos deslocamento de 848 para 841 cm<sup>-1</sup> e de 921 para 915 cm<sup>-1</sup>, além da banda em 1261 cm<sup>-1</sup> diminuir drasticamente em intensidade relativa. Estudos anteriores demonstraram que a complexação

ocorre com a penetração da CHX na cavidade maior da  $\beta$ cd<sup>6</sup>, conforme representado na Figura 2.



**Figura 1.** Espectros Raman do fármaco (CHX), da  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ cd), da mistura física (MF) e dos complexos de inclusão obtidos por liofilização (CI Lio) e *spray drying* (CI spray)



**Figura 2.** Esquema representando a complexação da clorexidina pela cavidade maior da  $\beta$ CD.

### Conclusões

A partir da espectroscopia Raman foi possível observar a complexação do fármaco clorexidina em  $\beta$ -ciclodextrina.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq e Fundação Araucária

<sup>1</sup> H. NIKAWA, J. Oral Rehabil. **24**, 350 (1997).

<sup>2</sup> E. Mäkilä and V.K. Hopsu-Havu, Acta Odontol. Scand. **35**, 197 (1977).

<sup>3</sup> H. Nikawa, H. Iwanaga, M. Kameda, and T. Hamada, J. Prosthet. Dent. **68**, 804 (1992).

<sup>4</sup> C.K. Brown, H.P. Chokshi, B. Nickerson, R.A. Reed, B.R. Rohrs, and P.A. Shah, Pharm. Tech **28**, 43 (2004).

<sup>5</sup> L. Chen, L. Bromberg, T.A. Hatton, and G.C. Rutledge, Polymer (Guildf). **49**, 1266 (2008).

<sup>6</sup> A.M.L. Denadai, Carbohydr. Res. **342**, 2286 (2007).



## Investigação do efeito do estado molhado para o estado seco da superfície utilizando R6G como molécula sonda em substratos SERS de AuNRs.

Anerise de Barros<sup>1\*</sup>, Cristine dos Santos Oliveira, Larissa Helena de Oliveira, Diego Pereira dos Santos e Italo Odone Mazali.

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Instituto de Química, IQ, São Paulo, Brasil.

\*anerisedebarros@gmail.com

**Palavras Chave:** Substratos SERS, Nanobastões de ouro e Rodamina 6G.

**Pôster 018**

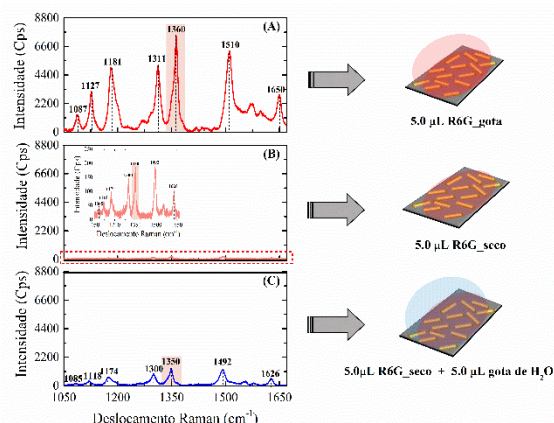
### Introdução

Nanobastões de ouro (AuNRs) tem atraído significativamente a pesquisa científica, devido às suas propriedades ópticas especiais. Brevemente, essa nanoestrutura possui duas bandas plasmônicas principais e distintas, nomeadas bandas de ressonância plasmônica de superfície transversal e longitudinal (TSPR e LSPR), que permitem estudos de interação entre a luz e essas nanoestruturas. Em particular, o estudo da interação entre as nanoestruturas metálicas e a luz está emergindo rapidamente como dispositivos plasmônicos, que estão associados a aplicações analíticas, como a espectroscopia de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS, do inglês, *Surface-Enhanced Raman Scattering*).<sup>1,2</sup> Neste trabalho, aplicamos uma nova metodologia de análise SERS para investigar o efeito na intensificação do sinal Raman. Para isso, substratos de silício previamente limpos foram funcionalizados com mercaptosilano (MPTMS) e posteriormente, imobilizado os AuNRs através do método de monocamadas automontadas (SAM, do inglês, *Self-Assembly Monolayer*). Os espectros Raman foram coletados adicionando uma alíquota de Rodamina 6G sob a superfície do substrato SERS e posteriormente, a sua secagem. Por fim, adicionou-se uma alíquota de água ultrapura a fim de comparar o efeito na intensidade do sinal Raman para as diferentes metodologias.

### Resultados e Discussão

Os espectros Raman foram coletados utilizando um espectrômetro da Horiba, modelo T64000. Para análise, os substratos SERS foram investigados gotejando-se 5,0 µL de R6G 10<sup>-8</sup> mol.L<sup>-1</sup> e, após a secagem da gota de R6G. Verifica-se na Fig. 1(A) um aumento na intensidade do sinal Raman com a gota do analito comparado a gota seca na superfície, ilustrado na Fig. 1(B). Entretanto, notamos na Fig. 1(C) que o sinal Raman pode aumentar ao adicionarmos uma gota de água na superfície. Este efeito na intensidade do sinal Raman está associado com a componente dielétrica do ambiente analisado. Em concordância aos resultados experimentais, dados teóricos indicaram que na presença do meio líquido a ressonância recobre o espectro SERS, enquanto que a medida em ar a

ressonância está mais afastada da ressonância, justificando o efeito da diminuição na intensidade do sinal Raman. Além disso, caracterizações como espectroscopia de FTIR, MEV-FEG e HR-TEM confirmam a uniformidade de obtenção dos AuNRs, bem como, a homogeneidade de deposição na superfície do substrato.



**Figura 1.** Espectros Raman analisados em diferentes condições, em (A) espectro Raman obtido para substrato SERS contendo a gota de R6G, (B) substrato SERS em condição da R6G seca sob a superfície e em (C) substratos SERS contendo uma gota de H<sub>2</sub>O ultrapura.

### Conclusões

Em resumo, verificamos que o efeito do estado molhado e seco da gota de R6G, bem como, posterior adição de uma gota de água após a secagem da R6G sob a superfície, foi um fator importante na intensificação do sinal Raman. Sugerimos que tal efeito esteja associado à componente dielétrica do ambiente em que analisamos, abrindo um novo caminho para novos estudos de análise através da ferramenta SERS. Além disso, o sistema também mostrou-se bastante promissor para aplicações SERS na detecção de moléculas em baixas concentrações.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESP, LNNano/CNPq, LMEOA.

A. Shiohara, Y. Wang and L. M. Liz-Marzán. Journal of Photochemistry: Photochemistry Reviews, Special issue on Surface-Enhanced Raman Scattering, 2014, p. 2-25.

<sup>2</sup> J. Cao, T. Sun and K. T. V. Grattan. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, p. 332-351.

Study of The Vibrational Properties of The Amino Acid DL-Methionine By Raman Spectroscopy and  
DFT Calculations

Pôster 019

A. L. A. SILVA<sup>1\*</sup>, G.O.M. Gusmão<sup>1</sup>, F. E. A. Melo<sup>2</sup>, J. A. Lima Jr<sup>2</sup>, B.C. Viana<sup>3</sup>, S.B.S. Gusmão<sup>4</sup>, A.M.R.Teixeira<sup>5</sup>,  
R.R.F. Bento<sup>6</sup>, P.T.C. Freire<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Coordenação do Curso de Física, Universidade Estadual do Piauí, Teresina-PI, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, Brazil

<sup>4</sup>Departamento de Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, Brazil

<sup>5</sup>Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil

<sup>6</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil

\*annaluisa.8@hotmail.com

**Keywords:** Raman, DFT, Methionine.

## Introduction

In the recent years there has been an increasing interest in vibration and structural properties of amino acid crystals. The possibility of producing polymorphs under different external conditions is a subject of crucial importance within the pharmaceutical industry because different polymorphs of the same drug compound may have very distinct physical and chemical properties affecting bioavailability, processing, dissolution rate, and stability, among others [1] [2].

In this work we investigate through Raman spectroscopy the normal modes of  $\beta$ -dl-methionine crystal using the DFT and potential energy distribution (PED), and comparing with the results previously presented on l-methionine crystal [3] and d-methionine crystal [4].

## Results and Discussion

The identification of the modes with the measurement of DFT calculations and also tentatively according to articles already published on other crystals of amino acids. Figure 1 shows the experimental Raman spectra and the calculated amino acid DL-methionine in the form in the spectral region between 50 and 3250  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature.

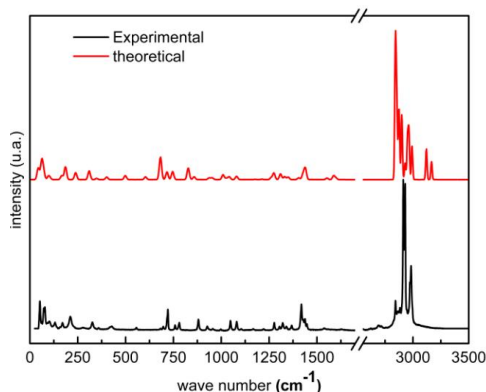


Figure 1 - Experimental and calculated Raman spectra of the amino acid DL-methionine in the form in the spectral region between 50 and 3250  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature.

## Conclusions

The computational calculations reproduced the characteristics of the material in good agreement with the experimental spectrum. Based on this agreement, it was possible to associate the observed wave numbers with the atomic displacements in the molecules. Also for the DL-methionine molecule were realized calculations of potential energy distribution PED, which made it possible to classify the normal modes of vibration with greater precision and to compare with those that have been reported in the literature.

## Acknowledgments

We acknowledge to CNPq and CAPES for their support.

- [1] DATTA S., et al, **Nature Rev. Drug Disc.** **3**, v. 3, 2004.
- [2] HENCK, J. O., et al, **Pharmacol. Sci.**, v. 88, p. 103., 1999.
- [3] LIMA, J. A. et al. **Raman Spectrosc.**, v. 39, p. 1356, 2008.
- [4] MELO, W. D. C. et al. **Vibrational Spectrosc.**, v. 72, p. 57, 2014.



## Efeitos bioquímicos da radiação solar no envelhecimento da pele humana: Espectroscopia Raman.

<sup>a,d</sup>Antonio F.M. Pereira Alexandre Silva Santos <sup>a\*</sup>, Airton Abrahão Martin <sup>a,c</sup>, Bartolomeu C.V. Neto <sup>a</sup>, Gustavo O. M. Gusmão <sup>a,b</sup>, <sup>e</sup>Luana de Oliveira Lopes

<sup>a</sup> Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Piauí-UFPI; <sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual do Piauí-UESPI; <sup>c</sup> Grupo de Espectroscopia Vibracional e Biomédica, Universidade Brasil-UNBr; <sup>d</sup> Departamento de Enfermagem, Universidade Federal do Piauí-UFPI; <sup>e</sup> Laboratório de Genética, Universidade Federal do Piauí-Campus Parnaíba

**Palavras Chave:** Pele, fotoenvelhecimento, Espectroscopia;

**Pôster 020**

\*correspondência: machado@ufpi.edu.br

### Introdução

O envelhecimento cutâneo, é um processo de deterioração progressiva, tempo-dependente, e pode ser intensificado pela exposição solar. Nestas circunstâncias, diversas alterações ocorrem no sistema tegumentar de maneira rápida, observando-se a degradação das funções e danos nas fibras de colágeno e elastina (Poon, 2015). E como análise das amostras utilizamos a técnica de Espectroscopia Raman que nos fornece em tempo real as formas estruturais da pele e suas alterações bioquímicas..

### Resultados e Discussão

Na figura 3 o Espectro Raman de uma amostra de pele ex vivo da região do antebraço de um voluntário não foto exposto à radiação solar, em que podemos observar os espectros característicos da derme papilar e reticular. Na análise, foram evidenciadas alterações dos constituintes bioquímicos da pele na região 750-1000cm<sup>-1</sup> na derme. E na figura 1 e 2 foi feito um dendrograma referente aos espectros para podermos analisar o grau de similaridade, em que obtemos 3 grupos referente ao estrato córneo, camada basal e derme.

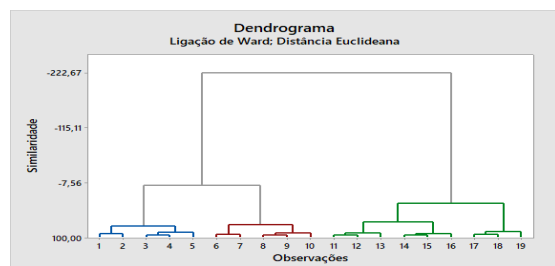


Figura 01 – Dendrograma – fotoenvelhecimento . cronológico

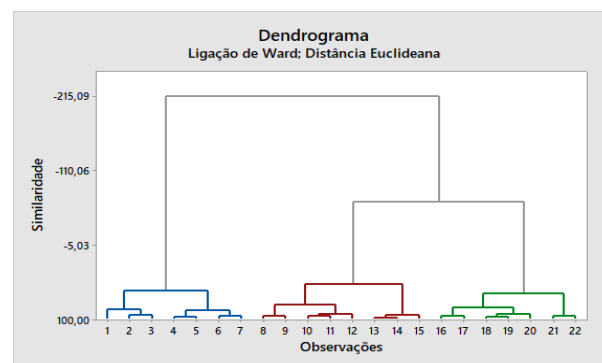


Figura 02 – Dendrograma - fotoenvelhecido

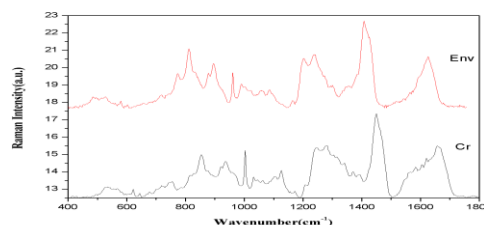


Figura 03- Médias espectrais do Raman da derme de um voluntário não foto exposto

### Conclusões

A espectroscopia Raman é um contribuinte promissor na elucidação das alterações bioquímicas da pele fotoenvelhecida; viabilizando com isto, medidas que podem influir positivamente.

### Agradecimentos

CAPS, UFPI, DERMOPROBES e HU/UFPI

POON F, Kang S, Chien AL. Mechanisms and treatments of photoaging. *Photodermatol Photoimmunol Photomed* 2015;31(2):65-74.

## Aplicação da espectroscopia Raman no estudo da evolução das fases HAp e $\beta$ -TCP na cerâmica bifásica obtida de ossos de peixe em função da idade

Pôster 021

José Adauto da Cruz<sup>1</sup>, Caroline C. Carvalho<sup>2</sup>, Natália M. da Cunha<sup>2</sup>, Laura M G M M Navas<sup>2</sup>, Walter M. Lima<sup>1</sup>, Wilson R. Weinand<sup>1</sup>, Antonio N. Medina<sup>1\*</sup>, Francielle Sato<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, <sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá

\*medina@dfi.uem.br

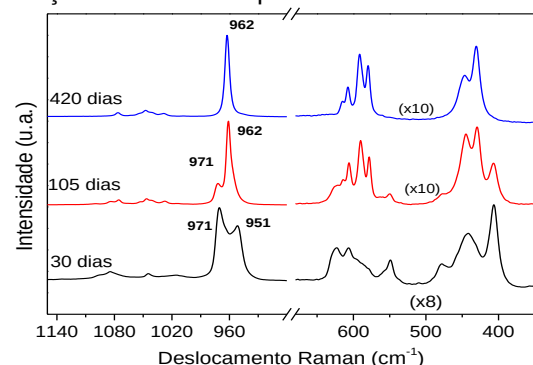
**Palavras Chave:** Hidroxiapatita,  $\beta$ -fosfato tricálcico, Espectroscopia Raman.

### Introdução

Cerâmicas bifásicas de fosfatos de cálcio (BCP) têm recebido grande atenção na área de biomateriais para uso como enxerto ósseo na ortopedia médica e odontológica. Estas cerâmicas são compostos geralmente formados por Hidroxiapatita (HAp) e  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP), e que, via de regra, possuem uma melhor bio-reabsorção e osseointegração, que a HAp e/ou o  $\beta$ -TCP, com relação a comportamento de dissolução em estudos sob condições biológicas tanto *in vitro* quanto *in vivo*. [1,2]. Várias técnicas estão sendo testadas para desenvolver esta cerâmica bifásica, a quais incluem, misturas de fosfatos de cálcio em reações de estado sólido, precipitação, técnicas de mistura líquida, pirólise por pulverização e microondas, entre outras [3,4]. No presente trabalho a cerâmica bifásica (HAp/ $\beta$ -TCP) foi obtida via calcinação de ossos de peixe [5] e caracterizada por espectroscopia Raman em função da idade dos peixes.

### Resultados e Discussão

Os compostos foram obtidos por calcinação (à 900°C, por 8h) dos ossos de peixes com diferentes idades (de 15 a 420 dias). As medidas foram realizadas em um espectrômetro Raman da marca Bruker, modelo SENTERRA, com excitação em 532nm. Na fig. 1 são mostrados os espectros, para compostos obtidos de peixes com 30, 105 e 420 dias, na qual se observa a evolução das bandas características para  $\text{PO}_4^{3-}$  em função da idade dos peixes.

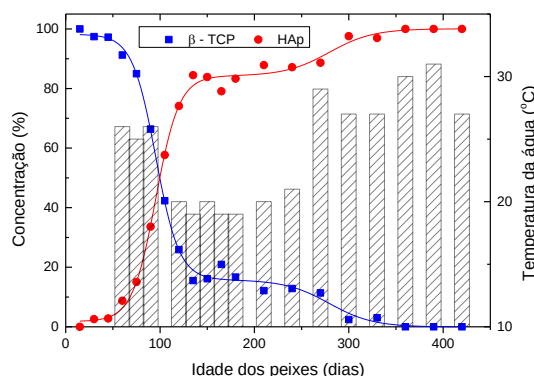


**Figura**

**1.** Espectros Raman das BCP obtidas de peixes com idades de 30, 105 e 420 dias

Para 30 dias observa-se predominantemente a fase  $\beta$ -TCP, com picos característicos em 951 e 971  $\text{cm}^{-1}$ .

Para 420 dias observa-se um espectro característico da fase HAp com pico em 962  $\text{cm}^{-1}$ . Para idades intermediárias (105 dias) o espectro é formado pela superposição dos espectros de cada fase. A partir da deconvolução dos espectros na região de 960  $\text{cm}^{-1}$ , foi obtido a concentração de cada fase em função da idade dos peixes, cujo resultado é mostrado na Fig.2. Observou-se também uma dependência da concentração das BCP com a temperatura da água, a qual influencia diretamente no crescimento dos peixes.



**Figura 2.** Concentrações das fases  $\beta$ -TCP e HAp em função da idade. Temperatura da água no período de realização dos experimentos.

### Conclusões

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar e quantificar cerâmicas bifásicas HAp/  $\beta$ -TCP obtidas de ossos de peixes calcinados, revelando que a composição destas cerâmicas é função da idade dos peixes, e também apresenta dependência de parâmetros extrínsecos como por exemplo a temperatura da água.

### Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, CNPq, Fundação Araucária, Finep e a UEM pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup>C. P.A.T. Klein, et. al., J. Biomed. Mater. Res. Part A, 1983, 17(5), 769.

<sup>2</sup>S.V. Dorozhkin, M. Epple. Angew Chem Int. Ed, 2002, pp. 3130–46.

<sup>3</sup>S. Yamada, et. Al., Biomaterials, 1997, pp. 1037–41.

<sup>4</sup>M Vallet-Regi in: J Chem Soc Dalton Trans. 2001, 97–108.

<sup>5</sup>T M Coelho, et al., J. Appl. Physics, 100, 2006, 094312.

Mudanças estruturais nos óxidos catalíticos nanoestruturados  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MnO}_x$  monitorados por espectroscopia Raman: Efeito da potência do laser

Pôster 022

Antonio Neves da Silva<sup>1</sup>, Alcinéia Conceição Oliveira<sup>1</sup>, Paulo de Tarso Cavalcante Freire<sup>1</sup>, José Alves de Lima Júnior<sup>1</sup>, Josué Mendes Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Espectroscopia Vibracional, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

\*autor correspondente: neves@fisica.ufc.br

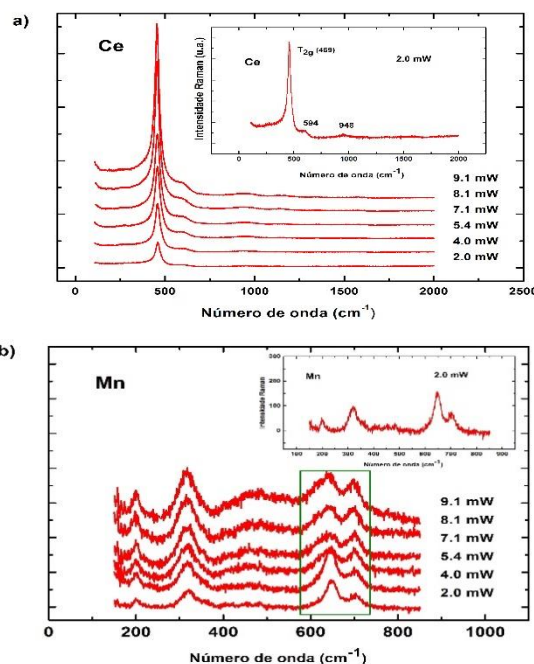
**Palavras Chave:** óxidos nanoestruturados, raman, potência do laser.

### Introdução

Numerosas aplicações catalíticas de monóxidos nanoestruturados tais como ceria, zircônia, cassiterita foram realizadas focando em suas propriedades vibracionais e investigações sobre as propriedades estruturais dos óxidos foram realizadas, incluindo efeitos de temperatura e pressão na estrutura e textura de sólidos<sup>1</sup>. Quanto aos efeitos térmicos induzidos pelo aquecimento local do feixe do laser na amostra, a densidade de potência óptica é um parâmetro crucial<sup>2</sup>. Além disso, as abordagens das variações de potência do laser podem explicar fatores térmicos, eletrônicos e outras excitações nos espectros Raman em *bulk* e nanoestruturas e preveem melhorar as características dos sólidos para aplicação tecnológica ou evitar efeitos indesejáveis como oxidação dos materiais<sup>3</sup>.

### Resultados e Discussão

Os óxidos nanoestruturados  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MnO}_x$  foram preparados pela técnica de nanomoldagem<sup>4</sup>. No espectro obtido a 2 mW de  $\text{CeO}_2$  aparece um modo fraco em cerca de  $948 \text{ cm}^{-1}$ . O surgimento deste modo na região de alta frequência é uma prova do laser induzindo mudanças diretas nas características estruturais do sólido. O modo  $T_{2g}$  a  $459 \text{ cm}^{-1}$  se deslocou para  $456 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1) e tornou-se mais nítido e mais simétrico à medida que a potência do laser aumenta de 2 para 9,1 mW. Este efeito é provavelmente devido ao crescimento do cristalito induzido por temperatura e aumento da rugosidade da superfície e é conhecido como efeito de sinterização. Os modos em  $594$  e  $948 \text{ cm}^{-1}$  parecem ser mais amplos e mais assimétricos com deslocamento de suas posições para menores números de onda com o aumento de potência do laser até 8,1 mW. Isto é um resultado da formação de vacâncias (defeitos) de oxigênio na estrutura do  $\text{CeO}_2$ . Os modos Raman de  $\text{MnO}_x$  em torno de  $320$ ,  $648$  e  $704 \text{ cm}^{-1}$  deslocam-se ligeiramente para regiões de frequências mais baixas com o aumento de potência do laser até 5,4 mW (Fig. 1), como esperado pelo aumento dos efeitos de temperatura. A relação entre a intensidade dos modos em  $648$  e  $704 \text{ cm}^{-1}$   $I_{648}/I_{704}$  muda de 2,6 para 1,35. Isso pode significar que a transformação parcial de fases relacionadas com  $\text{MnO}_2$  para  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  está ocorrendo.



**Figura 1.** Espectros Raman de a)  $\text{CeO}_2$  e b)  $\text{MnO}_2$ , coletados em vários valores de potência do laser.

### Conclusões

O laser induziu aquecimento local e mudanças estruturais nos sólidos  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MnO}_x$ . Dependendo da potência do laser aplicada, podem ser criados defeitos na estrutura desses sólidos. Os sólidos  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MnO}_x$  mostraram efeitos de sinterização com o aumento da potência do laser de 2,0 a 9,1 mW. O aquecimento provocado pelo laser pode causar alterações estruturais no óxido  $\text{MnO}_x$  com a ocorrência de transformação de fase de  $\text{MnO}_x$  para  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , bem como a oxidação dessas fases.

### Agradecimentos

CAPES, Funcap e CNPq.

<sup>1</sup>A.N. da Silva, R.C.F. Pinto, P.T.C. Freire, J.A.L. Junior, A.C. Oliveira, J.M. Filho, *Spectrochim. Acta A* **138** (2015) 763–773.

<sup>2</sup>T. Runka, M. Berkowski, *J. Mater. Sci.* **47** (2012) 5393–5401.

<sup>3</sup>O.N. Shebanova, P. Lazor, *J. Raman Spectrosc.* **34** (2003) 845.

<sup>4</sup>A.C. Oliveira, A.N. da Silva, J.A.L. Junior, P.T.C. Freire, A.C. Oliveira, P.T.C. Freire, *J. Phys. Chem. Solids* **102** (2017) 90–98.

## Graphitization of activated carbon obtained from local biomass by heat treatment: characterization with Raman spectroscopy and others

Anupama Ghosh<sup>1,\*</sup>, Archi Dasgupta<sup>2</sup>, Claudia do Amaral Razzino<sup>3</sup>, Kazunori Fujisawa<sup>2</sup>, Anderson O Lobo<sup>4</sup>, Joshua Robinson<sup>2</sup>, Mauricio Terrones<sup>2</sup>, Bartolomeu Cruz Viana<sup>1,4</sup>

1. Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí

2. Department of Materials Science and Engineering, Pennsylvania State University

3. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D), Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP)

4. Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Piauí

\*anupama1984@gmail.com

**Palavras Chave:** Activated Carbon, Graphitization, Raman Spectroscopy

Pôster 023

### Introdução

Activated carbon (AC) is a carbonaceous material, which is usually synthesized from biomass.<sup>1</sup> AC has high surface area and is used as adsorbent. However, it is amorphous and not a good conductor of electricity, which can be improved by heat treatment.<sup>2</sup> In this work, AC obtained from babassu mesocarp was heat-treated at different temperature and the samples were characterized by Raman spectroscopy varying the energy of Laser (532nm and 785nm).<sup>3</sup>

### Resultados e Discussão

AC Samples after heat treatment at 1100°C, 1400°C and 2200°C were designated as AC-1100, AC-1400 and AC-2200 respectively. The positions and intensities of Raman bands changed with heat treatment. At 2200°C, AC was graphitized, which was confirmed by TEM and XRD.

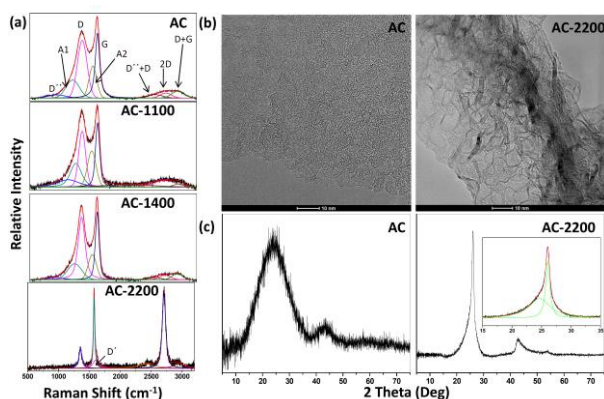


Figure 1 (a) Raman Spectroscopy of AC, AC-1100, AC-1400 and AC-2200; (b) and (c) XRD and TEM of AC and AC-2200.

Figure 1(a) shows the Raman (532 nm laser) spectra of all samples with deconvolutions. In the first-order region

(1000-1800cm<sup>-1</sup>), besides the D', D'', D and G bands, two amorphous bands (A1 and A2) were observed. It was possible to observe that the intensities of A1 and A2 bands decrease with heat treatment and in AC-2200, they disappear completely. In the second order region (2200cm<sup>-1</sup> - 3200cm<sup>-1</sup>), D' + D, 2D and D + G bands were almost inseparable and with very low intensity in the samples AC, AC-1100 and AC-1400 but in AC-2200, the 2D band was very intense. To confirm the graphitization, TEM and XRD were performed with AC and AC-2200 (Figure 1b and c). The generation of graphene sheets could be clearly observed in AC-2200 through TEM compared to the amorphous structure of AC. Through the XRD the presence of organized grafitic structure was confirmed in AC-2200 while AC shows amorphous nature.<sup>4</sup>

### Conclusões

AC obtained babassu mesocarp was thermally treated at different temperatures. Raman bands demonstrated changes, indicating a change of electronic structure. At the temperature 2200 °C, AC have graphitic behavior which has been confirmed by Raman, MET and XRD characterizations

### Agradecimentos

The authors thank CNPq and CAPES for their financial support.

Mohammad-Khah, R. Ansari, International Journal of ChemTech Research, Vol.1, 2009, pp 859-864.

<sup>2</sup>Jae-Seon Lee, Young-Kwan Kim, Jun Yeon Hwang, Han-Ik Joh, Chong Rae Park, Sungho Lee, Carbon, 121, 2017, pp 479-489.

<sup>3</sup>E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, A.A. Martin, C. Verissimo, Carbon, 44, 2006, pp 2202-2211.

<sup>4</sup>Ch.N. Barnakov, G.P. Khokhlova, A.N. Popova, S.A. Sozinov, Z.R. Ismagilov, Eurasian Chemico-Technological Journal, 17, 2015, pp 87-93.



## Polarized Raman, FTIR and DFT Study of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ microcrystals

Pôster 024

Fábio Lacerda Resende e Silva<sup>1\*</sup>, Adailton Azevedo Araújo Filho<sup>2</sup>, Mauricélio Bezerra da Silva<sup>2</sup>, Karla Balzuweit<sup>1</sup>, Jean-Louis Bantignies<sup>3</sup>, Ewerton Wagner Santos Caetano<sup>4</sup>, Roberto Luiz Moreira<sup>1</sup>, Valder Nogueira Freire<sup>2</sup> and Ariete Righi<sup>1\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31.270-901 Belo Horizonte, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60455-760 Fortaleza-CE, Brazil

<sup>c</sup> Université de Montpellier II, Place Eugène Bataillon, 34.000, Montpellier, France

<sup>d</sup> Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 60040-531 Fortaleza-CE, Brazil

\*fabio\_lrs@hotmail.com, righi@fisica.ufmg.br

**Palavras Chave:** Sodium trititanate; polarized Raman spectra; infrared spectra; DFT calculations

### Introdução

Layered titanates with the  $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$  formula, where M is mainly H, Li, Na and K, crystallize usually into a monoclinic structure. They are composed of edge-sharing and strongly distorted  $\text{TiO}_6$  octahedra, yielding ribbons whose thickness depends on the  $n$  value.<sup>[1]</sup> In this structure, the alkaline metals are located in the interlayer space.

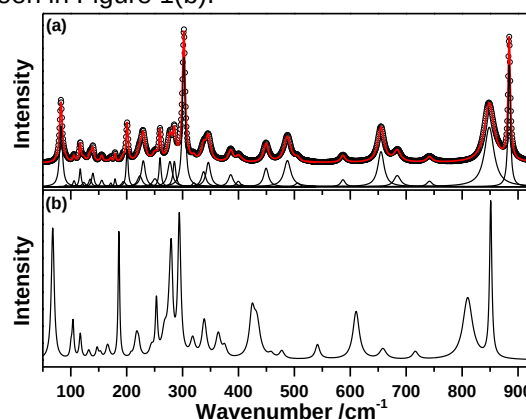
The tunnel like titanates exhibit a better stability than the open ones. The study of these materials has been motivated by their potential use in many technological applications, such as photocatalysis, sensors, dye adsorption and ion exchange. In particular, sodium trititanate  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  has been demonstrated to be a good candidate as a matrix for lithium batteries and also as the lowest voltage oxide insertion electrode for sodium ion batteries.<sup>[2]</sup> In this work, a detailed study of vibrational properties of the trititanate  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystalline sample was performed by Raman and infrared (IR) spectroscopies techniques.

### Resultados e Discussão

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  samples were produced carefully by conventional solid state reaction as reported in the literature. Their crystal structure and morphology were investigated by electron and X-ray powder diffraction (XRD), scanning (SEM) and transmission electron (TEM) microscopy. A SEM image showed that sodium trititanate sample consists of elongated particles with several microns in length and some hundreds of nanometers in width.

A high quality Raman spectrum of the sodium trititanate sample is presented in Figure 1(a). This unpolarized Raman spectrum was adjusted with 36 Lorentzian lines, in complete agreement with group theory predictions. In order to identify the symmetry of Raman normal modes, polarized Raman measurements were carried out on isolated trititanate particles along the main crystallography directions obtained from the electron diffraction data. For a complete assignment of the vibrational modes of sodium trititanate, its vibrational properties were

simulated within the framework of density functional theory and compared with the experimental data, as can be seen in Figure 1(b).



**Figure 1.** (a) Experimental (open circles) and adjusted (solid red line) Raman spectra of the sodium trititanate sample. The individual Lorentz lines for the adjustment are shown in solid black lines (b) Simulated Raman spectrum of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  by means of density functional theory at the GGA+TS level with the cutoff energy of 1000 eV.

### Conclusões

A complete analysis of the vibrational modes of the  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  have been performed by comparing the experimental Raman and IR results with first-principles calculations within the framework of density functional theory. The experimental and theoretical results are in very good agreement, allowing a sound assignment of all the vibrational modes of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  crystalline sample.

### Agradecimentos

This work was financially supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEP and Vale S.A. Company. The TEM images were performed in the Microscopy Center of UFMG. E. W. S. C. received financial support from CNPq project 304781/2016-9.

M. Catti, I. Pinus, A. Scherillo, J. Solid State Chem. 205, 2013, pp. 64-67.

<sup>2</sup> P. Senguttuvan, G. Tousse, V. Seznec, J.-M. Tarascon, M. R. Palacín, Chem. Mater. 23 (2011), pp. 4109.

Aroldo Ribeiro Neto<sup>1\*</sup>, Luiz Gustavo Cançado<sup>1</sup>, Ado Jorio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 30270-970, Brasil.

\*aroldoribeiro@ufmg.br

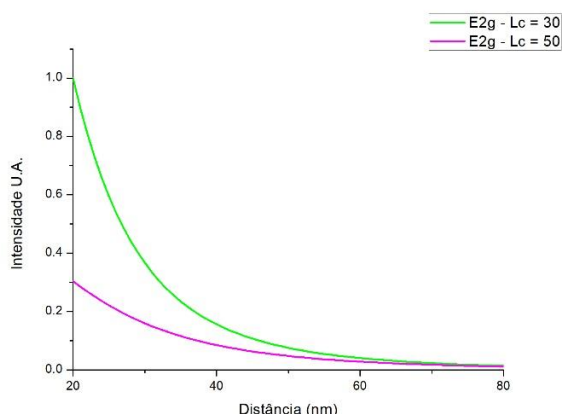
**Palavras Chave:** Espectroscopia de Campo Próximo, Fator de Aumento, Coerência Espacial

## Introdução

Fator de Aumento  $FA$  de um sistema TERS é definido como sendo o produto entre um fator que relaciona as intensidades  $I_{com\ ponta}/I_{sem\ ponta}$  e um Fator Geométrico  $FG$  que relaciona as áreas  $A_{foco}/A_{ponta}$ <sup>1</sup>. Nesse trabalho, discutiremos o uso desse  $FA$  considerando novos estudos referentes ao comprimento de coerência  $L_c$  dos fônons ópticos do material e a o fator de aumento da ponta  $f_e$ . Para isso, utilizamos a relação entre intensidade do sinal Raman normalizado em função da distância ponta-amostra para os modos de vibração  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$ , variamos o valor de  $L_c$  e  $f_e$ .<sup>2</sup>

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra que para o modo de vibração  $E_{2g}$ , um  $L_c$  igual a 30 nm gera um aumento 3x maior que um  $L_c$  de 50 nm



**Figura 1.** Sinal Raman em função da distância  $z$  da amostra: modo  $E_{2g}$ ,  $f_e = 3$  para os  $L_c$  igual a 30 e 50 nm.

A importância da simetria do modo e do fator de aumento da ponta  $f_e$  fica evidente em gráficos similares aos da Fig. 1.

## Conclusões

Conforme ilustrado nas curvas de aproximação da ponta, um mesmo sistema TERS pode gerar diferentes valores de  $FA$  dependendo da simetria do modo de vibração da amostra e do comprimento de coerência dos fônons da mesma. Esses resultados mostram que, para se comparar dois diferentes sistemas TERS quantitativamente usando o  $FA$ , as medidas devem ser realizadas utilizando a mesma amostra em mesmas condições experimentais.

Além disso, estudar a curva de aproximação para diferentes fatores de  $f_e$  pode ser um método para avaliar a qualidade da ponta utilizada no sistema TERS.

## Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem o financiamento da Fapemig e CNPq.

<sup>1</sup>S. Kawata and V. Shalaev, Tip Enhancement (Advances in Nano-Optics and Nano-Photonics) (Elsevier Science, 2011).

<sup>2</sup>L. G. Cancado, R. Beams, A. Jorio, and L. Novotny, Physical Review X 4 (2014),

## Correlação Stokes-anti-Stokes no espalhamento Raman em meios transparentes

Arthur Patrocínio Pena<sup>1\*</sup>, Filomeno S. A. Júnior, Raigna A. Silva<sup>1,2</sup>, Carlos H. Monken<sup>1</sup>, Ado Jorio

<sup>1</sup>Departamento de Física – Universidade Federal de Minas Gerais

<sup>2</sup>Instituto de Física – Universidade Federal de Uberlândia

\*apphys1@gmail.com

**Palavras Chave:** Correlação, Stokes, anti-Stokes.

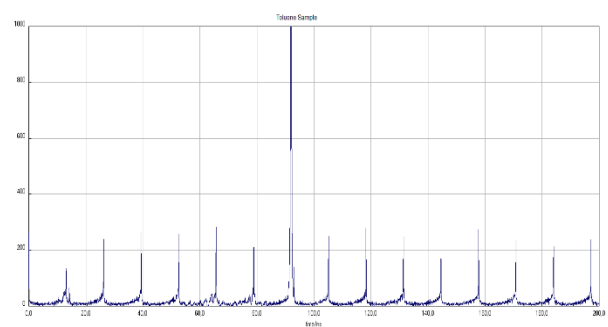
Pôster 026

### Introdução

O fenômeno do espalhamento Stokes-anti-stokes<sup>1</sup> (SaS) correlacionado ocorre quando fótons do tipo Stokes e anti-Stokes, gerados no espalhamento de uma fonte de excitação (laser), são criados compartilhando o mesmo fônon de um determinado meio<sup>2</sup>. O caráter do espalhamento SaS é definido pela função de correlação de segunda ordem normalizada<sup>3</sup> entre os campos. O principal objetivo deste trabalho é estudar a possível dependência do fenômeno SaS com o material, através da medida da função correlação  $g^2(0)$ .

### Resultados e Discussão

Foram selecionados 8 materiais líquidos transparentes ao laser, bem como regiões específicas dos seus espectros Raman. Foram obtidos histogramas de contagem de coincidências no espalhamento de fótons Stokes e anti-Stokes pelos meios. Através destes histogramas [Fig. 1] calculou-se os valores para a função  $g^2(0)$ , que define o caráter do fenômeno SaS em uma dada região do espectro.



**Figura 1.** Histograma de contagens de coincidências de amostra de Tolueno na região  $1360\text{cm}^{-1}$ .

Uma vez obtidos os valores para  $g^2(0)$  a partir dos histogramas, foi realizada uma análise comparativa entre os resultados dos diversos materiais buscando uma correlação de  $g^2(0)$  com alguma propriedade dos materiais.

### Conclusões

Nossos resultados preliminares mostram que os valores de  $g^2(0)$  para todas as amostras líquidas aumentam significativamente nas regiões fora da ressonância dos modos Raman com o laser; o que poderia indicar a existência de interações ou estados “virtuais” na ocorrência do fenômeno SaS.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPEMIG.

D. N. Klyshko. Correlation between the stokes and anti-stokes components in inelastic scattering of light. Soviet Journal of Quantum Electronics, 7(6):755, 1977.

<sup>2</sup> Parra-Murillo, Carlos A., et al. "Stokes-anti-Stokes correlation in the inelastic scattering of light by matter and generalization of the Bose-Einstein population function." Physical Review B 93.12 (2016): 125141.

<sup>3</sup> Mandel, Leonard, and Emil Wolf. *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge university press, 1995.

## Raman spectroscopy study of suspended $\text{WS}_2$ continuous monolayer

Pôster 027

Bartolomeu C. Viana<sup>1,\*</sup>, Ailton A. Martin<sup>1</sup>, Gustavo O. M. Gusmão<sup>2</sup>, Nestor Perea-Lopez<sup>3,4</sup>, Zhong Lin<sup>3,4</sup>, Chanjing Zhou<sup>3,4</sup>, Humberto Terrones<sup>5</sup>, Mauricio Terrones<sup>3,4,6</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Piauí, Brazil; <sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual do Piauí, Piauí, Brazil; <sup>3</sup>Department of Physics, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA; <sup>4</sup>Center for 2D and Layered Materials, Pennsylvania State University, Materials Research Institute, University Park, Pennsylvania, USA; <sup>5</sup>Department of Physics, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, USA; <sup>6</sup>Department of Chemistry and Department of Materials Science and Engineering & Materials Research Institute, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA.

\*bartolomeu@ufpi.edu.br

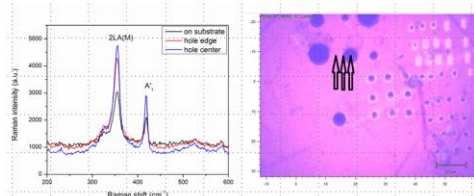
**Keywords:**  $\text{WS}_2$ , strain, Raman spectroscopy.

### Introduction

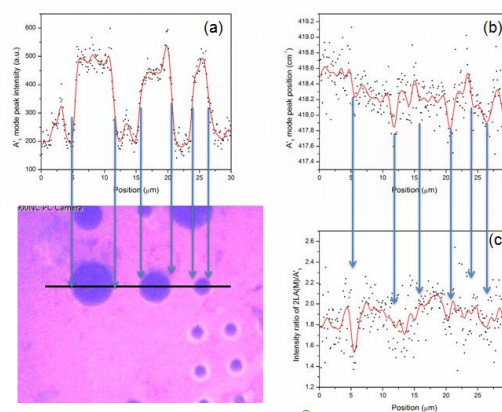
Nowadays, the great interest in 2D transition metal dichalcogenides (TMDs) has proposed that they may be useful in a variety of electronic applications [1]. Most of the Raman and photoluminescence (PL) studies of TMD have been performed on the substrate where the corresponding material was grown or transferred after exfoliation [2,3]. It is important that these materials are studied on different substrates; to fully understand their properties and distinguish between intrinsic and those influenced by substrate interactions. Because, the properties of few layers TMDs are strongly influenced by the underlying substrate [4]. In this work we report the Raman studies of suspended  $\text{WS}_2$  continuous films.

### Results and Discussion

Suspended samples were fabricated by transferring  $\text{WS}_2$  monolayers films (using a polymer-assisted technique) onto  $\text{Si}_3\text{N}_4$  substrates that were previously drilled by a focused ion beam ( $\text{Ga}^+$ ). Raman spectra exhibited higher intensity peaks for both of the corresponding main vibrational modes (2LA and  $\text{A}'_1$ ) in the suspended and edge regions when compared to the regions of the  $\text{WS}_2$  that were directly onto the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  substrate. Interestingly, the most intense Raman signals were consistently collected at the center of the holes (see Fig. 1).



**Figure 1.** Raman spectra of suspended continuous film  $\text{WS}_2$  of the different parts and microscope image of sample with the selected points which Raman spectra were collected using 514 nm laser line.



**Figure 2.** Raman line scan of the suspended  $\text{WS}_2$  samples. (a)  $\text{A}'_1$  mode peak intensity, (b)  $\text{A}'_1$  mode peak position and (c) 2LA/ $\text{A}'_1$  intensity ratio. Optical image of the sample on the holes.

The Raman line scan was performed to infer about the vibrations properties of the center and the edge of suspended samples (see Fig. 2).  $\text{A}'_1$  peak intensity was increased inside the hole and the edge (see peak intensity in the Fig. 2(a)) and the vibration energy was decreased on the edges than the center (see peak position in the Fig. 2(b)).

### Conclusions

The differences in suspended and supported  $\text{WS}_2$  are attributed to strained  $\text{WS}_2$  over the holes and increased out-of-plane motion of the layer due to lack of substrate interactions.

### Acknowledgments

We acknowledge to CNPq and CAPES support and U.S. Army Research Office MURI grant W911NF-11-1-0362.

- [1] R. Lv, J.A. Robinson et al, Acc. Chem. Res. 48 (2015) 56–64.
- [2] A.L. Elias et al, ACS Nano. 7 (2013) 5235–5242.
- [3] A. Berkdemir et al, Sci. Rep. 3 (2013).
- [4] M. O'Brien et al, Phys. Status Solidi B. (2017) 1700218.



## Síntese de nanopartículas de prata depositadas em filmes de nanofibras de polianilina.

Bismark N. da Silva\*, Celly M. S. Izumi

Pôster 028

Departamento de Química - Universidade Federal de Juiz de Fora  
\*bismarknogueirasilva@gmail.com

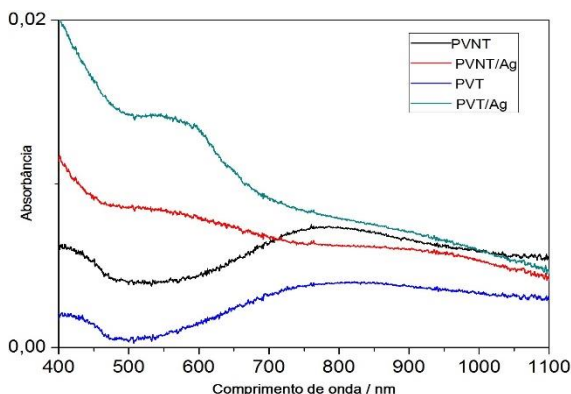
**Palavras Chave:** Nanocompósitos, PANI, Nanopartículas de Ag.

### Introdução

Devido à sua condutividade e propriedades ópticas e eletrônicas os polímeros condutores são amplamente utilizados. Dentre esses a polianilina (PANI) em sua forma condutora, sal de esmeraldina (ES), se destaca devido a sua fácil síntese e baixo custo. As nanofibras de PANI são de grande interesse, por combinarem as propriedades de condutores orgânicos de baixa dimensão com materiais de área de superfície elevada<sup>1</sup>. Uma importante classe de materiais que envolvem esses compostos são os nanocompósitos, que consistem em nanopartículas metálicas depositadas nos polímeros através de reação de oxirredução e apresenta as propriedades de ambos os componentes e a morfologia da nanopartícula pode ser controlada através do dopante da PANI<sup>2</sup>.

### Resultados e Discussão

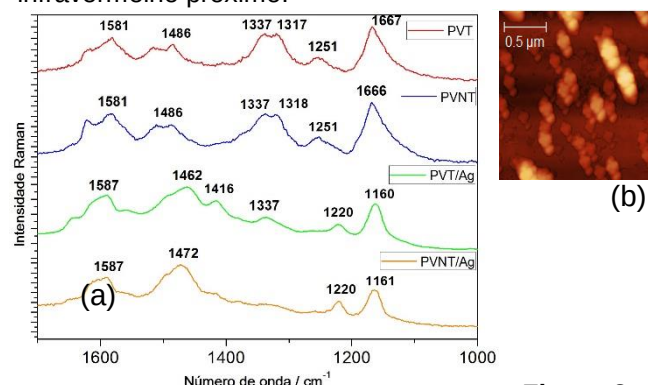
Neste trabalho filmes de nanofibras PANI foram feitos através da imersão de slides de vidro sem tratar e tratados com solução piranha em suspensão de nanofibras de PANI, nomeados de PVNT e PVT respectivamente. Posteriormente, esses filmes foram imersos em solução de  $\text{AgNO}_3$  (0,01M) para produzir nanocompósitos (PVNT/Ag e PVT/Ag). Para a caracterização do filme foram utilizadas as espectroscopias de absorção no UV-VIS (Figura 1) e Raman (Figura 2).



**Figura 1.** Espectro UV-VIS dos filmes PVNT, PVNT/Ag, PVT e PVT/Ag

De acordo com os espectros UV-VIS a adsorção das fibras de PANI foi semelhante no vidro tratado e não tratado. Os espectros UV-VIS das amostras tratadas

com solução de  $\text{AgNO}_3$  apresentam uma banda em ca 570 nm além de uma cauda que se estende ao infravermelho próximo.



**Figura 2.** a)

Espectro Raman dos filmes PVNT, PVNT/Ag, PVT e PVT/Ag.  $\lambda_0=632,8$  nm b) Imagem AFM da amostra PVT/Ag.

A imagem de AFM da amostra PVT/Ag sugere que as nanopartículas de prata se formam na superfície das nanofibras de PANI.

Os espectros Raman dos filmes PVT e PVNT são semelhantes e apresentam um perfil característico do ES. Depois da deposição da Ag o espectro Raman do filme PVNT/Ag apresentou as bandas em 1587, 1472, 1220 e 1161  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a desprotonação do ES. Já o espectro Raman do filme PVT/Ag apresentou um deslocamento da banda 1472  $\text{cm}^{-1}$  para 1462  $\text{cm}^{-1}$  e evidenciou o surgimento das bandas 1417 e 1337  $\text{cm}^{-1}$ .

### Conclusões

Apesar do perfil do UV-VIS dos filmes PVT/Ag e PVNT/Ag serem semelhantes, os espectros Raman demonstram que existe diferenças no polímero formado após interação com  $\text{AgNO}_3$ . Assim, o tratamento do substrato influencia na interação da prata com a PANI e possivelmente na forma e tamanho da nanopartícula formada.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, Embrapa e UFJF.

J. Huang; R. B. Kaner, Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study. *Angewandte Chemie*, 2004, pp. 5941-5945.

<sup>2</sup> P. Xu; X. Han; B. Zhang; Y. Du; H. Lin Wang, Multifunctional polymer-metal nanocomposites via direct chemical reduction by conjugated polymers. *Chemical Society Review*, 2014, pp. 1349-1359.

## Determinação da acidez de óleos vegetais por calibração multivariada e espectroscopia Raman – Um estudo piloto

Thiago de Oliveira Mendes<sup>1</sup>, Raissa Alves<sup>2</sup>, Taíssa Lopes Silva<sup>2</sup>, Brenda Lee Simas Porto<sup>2\*</sup>

Pôster 029

1 - Instituto de Ciência e Tecnologia - Universidade Brasil, Rua Carolina Fonseca, 235, Itaquera, 08230-030, São Paulo – SP

2 - Departamento de Química - UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte – MG

\*bolsporto@gmail.com

**Palavras Chave:** ácidos graxos, titulação, quimiometria

### Introdução

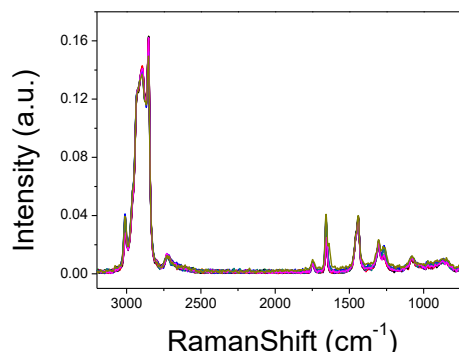
Os óleos vegetais possuem grande importância na indústria de alimentos e biocombustíveis. Vários fatores são levados em conta para avaliação de sua qualidade, sendo a acidez um dos mais importantes. Este fator está relacionado com o teor de ácidos graxos livres (AGL)<sup>1</sup> presentes na amostra de óleo vegetal. Por serem indesejados, quanto maior o percentual de acidez presente, menor é a qualidade do óleo. O método clássico para a análise da acidez é a titulação volumétrica alcalina que consiste na solubilização do óleo vegetal em uma mistura de solventes seguida pela titulação da mistura com uma solução padrão de hidróxido de sódio.

Embora clássica a volumetria de neutralização é bastante laboriosa e limitada, apresenta alto consumo de reagentes tóxicos como tolueno e quando o procedimento é realizado para óleos que apresentam coloração mais acentuada, o ponto de viragem do indicador torna-se um problema. O objetivo desse trabalho é verificar a possibilidade de se obter um método de análise por Espectroscopia Raman que possa facilitar a determinação da acidez, diminuir o número de ensaios com amostras e a exposição do analista a reagentes tóxicos e ainda, facilitar a obtenção da acidez por um método rápido, prático e não destrutivo.

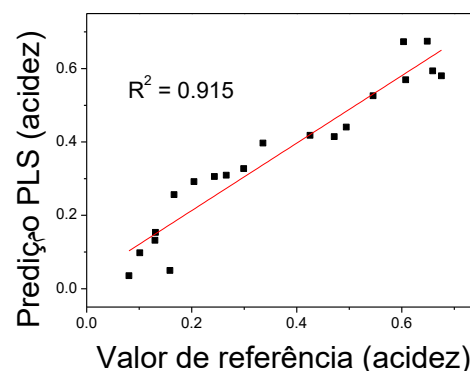
### Resultados e Discussão

Foi determinada a acidez das amostras de óleos pelo método da titulação volumétrica alcalina. Espectros Raman de todas as amostras foram obtidos com um equipamento FT-Raman Bruker modelo Multiram com laser de excitação em 1064 nm. As condições de aquisição foram 100 varreduras, 400 mW de potência e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Após a normalização vetorial dos espectros o modelo de regressão multivariado PLS foi ajustado no software R, com 2 VLs, R<sup>2</sup>X de 69,5 % e R<sup>2</sup>Y de 91,9%. A estimativa de erro global RMSEC foi 0,058%.

A figura 1 mostra o espectro Raman obtido nas análises. Os modos vibracionais observados estão em acordo com o reportado na revisão de literatura.<sup>2</sup>



**Figura 1.** Espectros Raman das amostras de óleo vegetal.



**Figura 2.** Gráfico de correlação entre os valores de acidez determinados pelo método de referência versus valores obtidos a partir dos espectros Raman com regressão PLS.

### Conclusões

A metodologia Raman juntamente com a regressão PLS mostrou-se promissora para a determinação da acidez de óleos vegetais. Apresentando uma solução rápida e eficiente para avaliar a qualidade de produtos acabados.

### Agradecimentos

UFMG, PRPQ, PPGQ, CAPES, CNPq e FAPEMIG.

A.O.C.S. AOCs Official Method Ca 5a-40: AOCs Press; 2009.

<sup>2</sup> Czamara, K. et al (2015). Raman spectroscopy of lipids: a review. Journal of Raman Spectroscopy, 46(1), 4-20.

Investigação das propriedades multiferróicas do  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$

Bruno Sousa Araújo<sup>1\*</sup>, Carlos William de Araújo Paschoal<sup>1</sup>, Alejandro Pedro Ayala<sup>1</sup>

Pôster 030

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Brasil

\*s.araujobruno@fisica.ufc.br

**Palavras Chave:** Compostos Multiferróicos, Acoplamento Spin-fônon, Espectroscopia Raman.

## Introdução

Os oxicloretos com metais de transição (MT) costumam apresentar uma formulação do tipo MOC (M: Sr, Ti, V, Cr, Fe) e são sistemas quase bidimensionais que exibem interessantes propriedades elétricas e magnéticas<sup>1</sup>. Até M = Fe, esses oxicloretos cristalizam em estruturas FeOC de camadas com grupo espacial  $Pmmn$ . Na estrutura FeOC os MT são coordenados octaedralmente por quatro átomos de oxigênio. No entanto, no caso onde M = Cu, o composto cristaliza em uma diferente estrutura melanothalita com grupo espacial  $Fddd$ . Esta estrutura pode ser vista como quadrados cujas arestas são compartilhadas formando cadeias ao longo das direções  $[1\ 1\ 0]$  e  $[\pm 1\ \mp 1\ 0]$ . Estes quadrados são a base para íons de cobre coordenados com 4 íons de cloro e 2 íons de oxigênio formando octaedros de  $\text{CuO}_2\text{Cl}_4$  fortemente distorcidos (Figura 1).

O  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  exibe uma temperatura de Neel por volta de 70K, abaixo deste ponto existe uma ordem antiferromagnética observada através de experimentos de rotação/relaxação de spin realizados por Kawashima *et al.*<sup>2</sup>. Mais tarde Okabe *et al.*<sup>3</sup> e Zhao *et al.*<sup>4</sup> também confirmaram a transição magnética ( $T_N$ ) próxima de 70K.

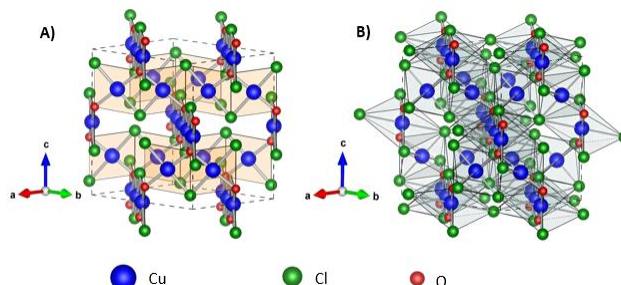
Análises da constante dielétrica e perda dielétrica, recentemente executadas por Zhao *et al.*<sup>4</sup>, também revelaram que o  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  apresenta uma polarização com caráter ferroelétrico abaixo de  $T_N$ . No mesmo trabalho, os autores também investigaram a existência de um acoplamento magnetoelétrico, confirmando que este efeito é permutável e só pode ser observado na fase abaixo de  $T_N$ .

Dessa forma, a coincidência das temperaturas de transição magnética e ferroelétrica, juntamente com a manifestação de um ordenamento magnetoelétrico, tornam o  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  um promissor material multiferróico.

## Resultados e Discussão

Neste estudo a técnica de espectroscopia Raman sob variação de temperatura (no intervalo entre 40 e 300K) foi empregada para investigação do comportamento dos modos vibracionais do  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  nas proximidades de  $T_N$ . A teoria de grupos para esse material prediz:  $\Gamma_{\text{Raman}} = A_g + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}$ <sup>4</sup> dos quais podemos observar 8 modos vibracionais bem definidos em temperatura ambiente.

Nas proximidades de  $T_N$  o modo observado em 548  $\text{cm}^{-1}$  apresentou um desvio no número de onda em relação ao comportamento anarmônico (modelo proposto por Balkanski *et al.*<sup>5</sup>) dependente da temperatura para um modo normal de vibração. Tal fenômeno pode ser compreendido como a assinatura de um acoplamento entre a ordem magnética e os fônons deste material abaixo de  $T_N$ .



**Figura 1.** Cella unitária do  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  mostrando as configurações de átomos de cobre coordenados A) em forma de quadrados e B) em forma de octaedros.

## Conclusões

A melanothalita  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  apresenta uma fase multiferróica abaixo de  $T_N \sim 70\text{K}$ . O espectro Raman desse composto foi investigado sob variações de temperatura com o objetivo de detectar possíveis acoplamentos entre a ordem magnética e os fônons deste material permitidos na fase multiferróica do composto. A posição do modo nas proximidades de 548  $\text{cm}^{-1}$  apresentou um desvio no comportamento anarmônico dependente da temperatura indicando um acoplamento spin-fônon abaixo de  $T_N$ .

## Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento CNPq, CAPES e FUNCAP.

<sup>1</sup> L. Zhao, M. T. Fernández-díaz, L. H. Tjeng, and A. C. Komarek, no. May, pp. 1–6, 2016.

<sup>2</sup> K. Kawashima *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 14, p. 145275, Apr. 2007.

<sup>3</sup> H. Okabe, K. Suzuki, K. Kawashima, T. Muranaka, and J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 75, no. 12, p. 123705, Dec. 2006.

<sup>4</sup> D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 10, no. 1, pp. 253–290, Jan. 1981.

<sup>5</sup> M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1928–1934, Aug. 1983.

## Caracterização de fases minerais do grupo da olivina do meteorito Paranaíba por Espectroscopia Raman

Alexandre F. Campos<sup>1</sup>, Paulo de Tarso C. Freire<sup>1</sup>, Bruno T. O. Abagaro<sup>2\*</sup>

Pôster 031

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará, <sup>2</sup>Universidade Estadual do Ceará - FAFIDAM

\*bruno.abagaro@uece.br.

**Palavras Chave:** meteoritos, polimorfismo, altas pressões.

### Introdução

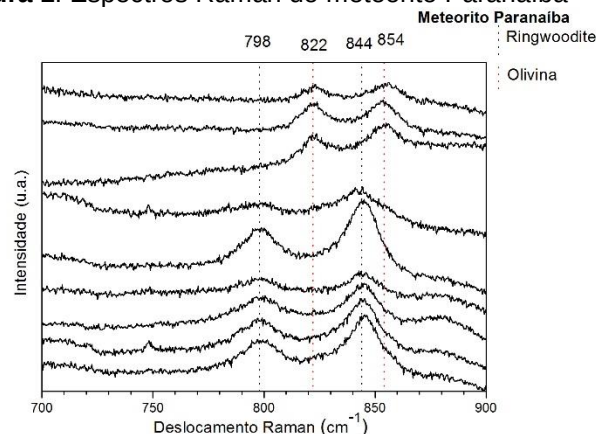
A caracterização de fases minerais produzidas naturalmente pelo efeito de metamorfismo de choque (altas pressões e altas temperaturas) em meteoritos condritos ordinários auxilia o estudo sobre a formação de minerais e transições de fases sob altas pressões presentes no interior da Terra, pois a formação de fases de minerais ferromagnesianos como a ringwoodita – polimorfo da olivina ( $(Mg, Fe)_2SiO_4$ ) – é prevista ocorrer na chamada Zona de Transição da Terra situada entre o manto Superior e o manto inferior (cerca de 400 a 660 km de profundidade) e formada a partir da olivina sob altas pressões entre 18-22 GPa (a temperatura em torno de 1200 °C) [1] e esta fase também pode ser encontrada nos chamados veios de choque de meteoritos, devido ao efeito da ação de ondas de choque no corpo parental do qual o meteorito se originou, sendo a espectroscopia Raman uma das principais técnicas não destrutivas de caracterização de tais fases, pois permite acessar uma pequena quantidade de área de amostra, o que é uma grande vantagem em se tratando de materiais raros como amostras meteoríticas. Neste trabalho, apresentamos resultados de uma caracterização por espectroscopia Raman de fases minerais do grupo da olivina no meteorito brasileiro Paranaíba, classificado como um condrito ordinário do tipo petrológico L6 e escala de choque S6 [2], caracterizado pela presença de partes escuras severamente alteradas pela ação de choque.

### Resultados e Discussão

Por meio de uma série de medidas observou-se a presença do dubleto associado as vibrações de estiramento do grupo  $SiO_4$  ( $\sim 798\text{ cm}^{-1}$  e  $844\text{ cm}^{-1}$ ) característico da fase da ringwoodita (ver Figura 1). Embora o meteorito Paranaíba já tenha sido classificado como do tipo S6, pela presença de veios de choque, recristalização da Olivina, e fusão de fases minerais, ainda, não havia sido observada a presença de ringwoodita, fase esperada em meteoritos chocados na escala S6. Para fortalecer os resultados foi realizada uma comparação com os espectros da fase de olivina

presente no próprio meteorito e utilizado a metodologia padrão para a determinação da razão de Fe/Mg, por meio da análise do dubleto Raman característico das vibrações de estiramento simétrico [1,3]. Os resultados dessas análises foram consistentes com resultados anteriores da razão Fe/Mg global deste meteorito, obtida por meio de microsonda eletrônica.

**Figura 1.** Espectros Raman do meteorito Paranaíba



### Conclusões

Identificamos e caracterizamos por meio da análise de espectroscopia Raman a fase do polimorfo de altas pressões do mineral olivina, a ringwoodita, no meteorito brasileiro Paranaíba. Esta caracterização faz parte de uma de pesquisa em andamento para a identificação e caracterização de fases de altas pressões neste meteorito.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a prof. Dra. Maria Elizabeth Zucolotto do setor de Meteorítica do Museu Nacional/UFRJ. A. F. Campos agradece ao CNPq. B. T. O. Abagaro agradece ao programa de pós-graduação de Física da UFC.

<sup>1</sup>L. Feng *et al*, American Mineralogist, 2011 V. 96 1480-1489

<sup>1</sup>K. KEIL, B. KIRCHNER, C. B. GOMES, J. NELEN, Revista Brasileira de Geociências, 1977, v.7, n.3.

3 L. Pittarello *et al*. Meteoritics & Planetary Science, 2015, 1-15.



## Utilização da técnica de espectroscopia Raman para diferenciação de câncer de pele não melanoma e ceratose de tecido normal em amostras ex vivo

Pôster 032

Camila R. Daniel<sup>1</sup>, Ana Mara F. Lima<sup>1</sup>, Benito Bodanese<sup>2</sup>, Marcos Tadeu T. Pacheco<sup>3</sup>, Renato A. Zângaro<sup>3</sup>, Landulfo Silveira Jr.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Christus Faculdade do Piauí - CHRISFAP, Rua Acelino Rezende, 132, Piripiri, PI, Brazil, 64260-000.

<sup>2</sup>Universidade Comunitária da Região de Chapecó - UNOCHAPECÓ, Av. Senador Atilio Fontana, 591-E, Chapecó, SC, Brazil, 89809-000.

<sup>3</sup>Centro de Inovação, Tecnologia e Educação - CITE, Universidade Anhembí Morumbi - UAM, Parque Tecnológico de São José dos Campos, Estr. Dr. Altino Bondensan, 500, São José dos Campos, SP, Brazil, 12247-016.

\* landulfo.silveira@gmail.com, lsjunior@anhembibrazil.com.br

**Palavras Chave:** espectroscopia Raman, câncer de pele, diagnóstico ex vivo.

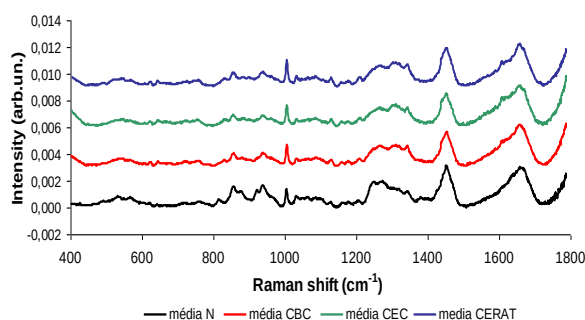
### Introdução

Atualmente, a principal forma de diagnóstico do câncer de pele é por meio de avaliação histopatológica, realizada através de fragmento de biópsia, sendo considerada padrão ouro<sup>1</sup>. A espectroscopia Raman é uma técnica óptica baseada no espalhamento inelástico da luz pelas moléculas<sup>2</sup>. Toda doença tem sua progressão acompanhada por alterações químicas das moléculas, e a espectroscopia Raman é capaz de fornecer informações detalhadas a respeito destas alterações, por isso surge como uma alternativa para diagnóstico de diversas doenças<sup>3,4</sup>.

Este trabalho avalia a técnica de espectroscopia Raman no diagnóstico do carcinoma basocelular (CBC), carcinoma espinocelular (CEC) e da ceratose actínica (CERAT) comparativamente à pele normal, através dos espectros coletados ex vivo por um espectrômetro Raman portátil.

### Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros médios dos tecidos normal, CBC, CEC e CERAT obtidos nos experimentos realizados ex vivo. Nesta figura pode se observar algumas alterações de intensidade em todos os tipos de tecidos.



**Figura 1:** Médias dos espectros Raman normalizados da pele N, CBC, CEC e CERAT. Potência do laser: 150 mW, comprimento de onda: 830 nm e resolução espectral: 2 cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram deslocados para facilitar visualização.

A tabela de contingência (Tabela 1) foi construída com base nos resultados da discriminação dos tecidos a partir do espectro Raman comparativamente ao padrão-ouro (histopatologia), e mostra a sensibilidade, especificidade e acurácia globais.

**Tabela 1:** Tabela de contingência com os resultados da discriminação e a classificação dos espectros em grupos.

| Histologia     | Diagnóstico Raman/Mahalanobis |     |       |       | Total |
|----------------|-------------------------------|-----|-------|-------|-------|
|                | N                             | CBC | CEC   | CERAT |       |
| N              | 30                            | 0   | 0     | 0     | 30    |
| CBC            | 0                             | 118 | 0     | 0     | 118   |
| CEC            | 0                             | 3   | 18    | 0     | 21    |
| CERAT          | 0                             | 5   | 0     | 53    | 58    |
| Sensibilidade  |                               |     | 100%* |       |       |
| Especificidade |                               |     | 100%* |       |       |
| Acurácia       |                               |     | 100%* |       |       |

\*Sensibilidade, especificidade e acurácia foram calculadas de forma global, comparando o N com CBC + CEC + CERAT.

### Conclusões

Pode-se concluir que a espectroscopia Raman trata-se de um método eficaz para a diferenciação entre tecidos normais e tecidos patológicos, uma vez que apresentou sensibilidade, especificidade e acurácia global de 100%.

### Agradecimentos

L. Silveira Jr. agradece à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro (Processo 2009/01788-5) que permitiu a realização desta pesquisa.

<sup>1</sup> Nault A et al. Biopsy Use in Skin Cancer Diagnosis: Comparing Dermatology Physicians and Advanced Practice Professionals. JAMA Dermatol. 2015; 151(8): 899-902.

<sup>2</sup> Hanlon EB et al. Prospects for in vivo Raman spectroscopy. Phys Med Biol. 2000; 45(2): R1-59.

<sup>3</sup> Silveira LJ et al. Discriminating model for diagnosis of basal cell carcinoma and melanoma in vitro based on the Raman spectra of selected biochemicals. J Biomed Opt. 2012; 17(7): 077003.

<sup>4</sup> Silveira FL et al. Discrimination of non-melanoma skin lesions from non-tumor human skin tissues in vivo using Raman spectroscopy and multivariate statistics. Lasers Surg Med. 2015; 47(1): 6-16.

## Análise de cistina em pelos de gatos por espectroscopia Raman

Pôster 033

Joyce Sato<sup>1</sup>, \*Camilla Y. L. Ogawa<sup>2</sup>, Francielle Sato<sup>2</sup>, Antonio N. Medina<sup>2</sup>, Ricardo S. Vasconcellos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Zootecnia, <sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil.

\*camyogawa@gmail.com

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, cistina, felinos.

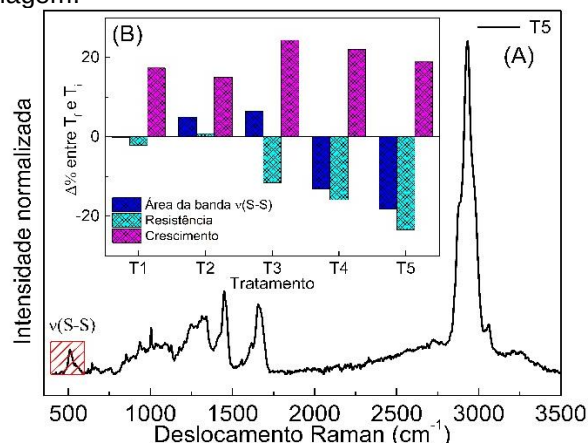
### Introdução

Os alimentos comerciais para animais de companhia buscam suprir desde as necessidades nutricionais, e também a aceitação por um alimento mais palatável. Entretanto, pouco se conhece sobre os efeitos dos aminoácidos nas dietas de gatos, nos parâmetros de crescimento e resistência dos pelos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi analisar a cistina, aminoácido metabolizado a partir da metionina<sup>1</sup>, em pelos de gatos por espectroscopia Raman. Os animais consumiram dietas com níveis crescentes de proteína e metionina+cistina (M+C). A queratina contida nos pelos possui elevado conteúdo de cistina, caracterizada pela ligação (S-S)<sup>2</sup>, a qual Raman ativa, o que torna a espectroscopia Raman uma técnica promissora para avaliar a cistina direcionada aos pelos dos gatos, mediante a ingestão de proteína e M+C.

### Resultados e Discussão

O estudo foi realizado num período de 90 dias, envolvendo 30 felinos domésticos em crescimento, sem raça definida, com idade de 150 dias (T<sub>i</sub>), início dos experimentos, e 240 dias (T<sub>f</sub>) de idade. Foram avaliados 5 tratamentos, com níveis crescentes de proteína bruta (PB) e (M+C) como aminoácido limitante. Foi utilizada a espectroscopia Raman (FT-Raman, Bruker) em porções de pelos de gatos submetidos aos tratamentos T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub> e T<sub>5</sub>, a fim de monitorar a banda do  $\nu(\text{S-S})$ . Como comparação foram analisados indicadores qualitativos de pelagem: crescimento e resistência mecânica, avaliados por meio de medida direta com paquímetro (500-144b, Mitutoyo) e por ensaio com texturômetro (TA-HD Plus, Stable Micro Systems), respectivamente. A Figura 1 mostra o espectro Raman de uma porção de pelos de felinos submetidos a uma das dietas experimentais, em T<sub>f</sub>, e a banda atribuída ao  $\nu(\text{S-S})$  centrada em 510 cm<sup>-1</sup>. Em destaque, há uma comparação do comportamento, considerando a variação entre os períodos T<sub>f</sub> e T<sub>i</sub>, da área da banda  $\nu(\text{S-S})$  com o crescimento e resistência dos pelos em função dos tratamentos. Nota-se que para os tratamentos T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub> há maior evidência da presença da cistina, enquanto que para os tratamentos T<sub>1</sub>, T<sub>4</sub> e T<sub>5</sub> existe uma tendência de diminuição. Nos tratamentos de T<sub>1</sub> a T<sub>5</sub> é crescente a adição de M+C nos tratamentos. Sendo assim, pode-se observar que

os tratamentos T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub> tendem a ser mais eficientes, pois o aumento da cistina contribuiu na melhora dos indicadores de pelagem. Foi possível observar também, que o nível de cistina nos pelos foi reduzido com o aumento da concentração de M+C nas formulações, indicando que a proporção de M+C acima da utilizada em T<sub>3</sub>, não se mostrou proveitosa para os felinos avaliados, em termos dos indicadores de pelagem.



**Figura 1.** (A) Espectro Raman de pelos de gato. (B) Comparação do comportamento, considerando a variação entre os períodos T<sub>f</sub> e T<sub>i</sub>, da área da banda  $\nu(\text{S-S})$  com o crescimento e resistência dos pelos em função dos tratamentos.

### Conclusões

A espectroscopia Raman se mostrou uma ferramenta eficiente para análise de cistina em pelos de felinos, mostrando que existe relação entre a dieta consumida e a qualidade da pelagem, uma vez que o comportamento da diferença percentual entre os períodos final e inicial para a cistina corroborou com os resultados obtidos para o crescimento e a resistência dos pelos dos felinos submetidos a dietas com diferentes concentrações de M+C.

### Agradecimentos

Agradecemos as agências CAPES, CNPq, Finep e Fundação Araucária pelo apoio financeiro

<sup>1</sup>Brosnan, J. T., et al. The J. of Nutrition, 136, 2006, pp. 1636-1640S.

<sup>2</sup>Wei, G., et al. Ultramicroscopy, 105, 2005, pp. 248-266.

## Análise de manchas de sangue empregando espectroscopia Raman: uma abordagem forense

Carlos Alberto Rios\*(PG)<sup>1</sup>, Leonardo de Souza Vasconcellos (PQ)<sup>2</sup>, Mariana Ramos Almeida (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG

<sup>2</sup>Departamento de Propedêutica Complementar, Faculdade de Medicina, UFMG

\*redcar6250@ufmg.br

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, manchas de sangue, análise forense

**Pôster 034**

### Introdução

A busca por vestígios em uma cena de crime é uma das principais etapas de uma investigação criminal. Entre os vestígios biológicos, as manchas de sangue podem fornecer informações a respeito do crime, como por exemplo tempo de ocorrência, associação com o evento e origem das provas. De forma geral, a identificação de manchas de sangue é feita utilizando reagentes químicos. No entanto, o uso de tais procedimentos inviabiliza análises futuras e não traz informações a respeito do tempo em que a mancha está no local.

A partir disso, o desenvolvimento de uma metodologia que possa estimar a idade da mancha de sangue é muito importante para a análise forense, uma vez que, essa informação pode ser relacionada com o momento do crime.

Na área forense, uma das técnicas que têm se destacado é a espectroscopia Raman devido ao seu caráter pouco destrutivo, sem ou com poucas etapas de preparo de amostra e a capacidade de identificar compostos inorgânicos e orgânicos.

A proposta desse trabalho é o emprego da espectroscopia Raman como técnica analítica para determinação da idade de manchas de sangue dentro do contexto forense.

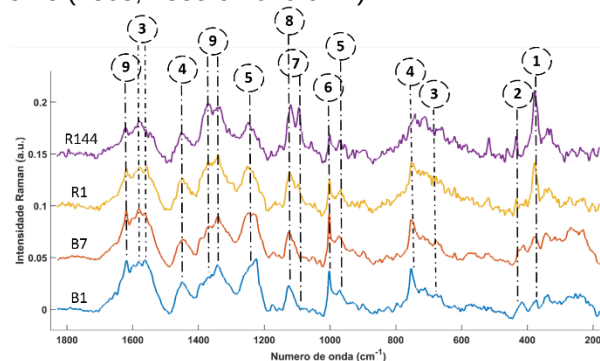
### Resultados e Discussão

Amostras de sangue foram coletadas de 10 doadores (5 homens e 5 mulheres) e depositadas em placas de vidro. Duas formas de obtenção dos espectros Raman foram testadas: a análise direta da mancha na placa de vidro e por meio da amostra recuperada em swab de algodão. Os espectros foram coletados em um espectrômetro dispersivo Raman Senterra (Bruker) com detector CCD equipado com microscópio (Olympus, 20x) e laser de excitação em 785 nm. A melhor relação sinal ruído foi obtida com potência nominal de 10 mW, 30 acumulações de 10 segundos no intervalo espectral de 80-2650 cm<sup>-1</sup> e resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. O software OPUS (versão 7.2) foi usado para obter os espectros.

A Figura 1 apresenta os espectros coletados diretamente (B1h, B7h) e os espectros recuperados (R1h-R144h). O método de recuperação se mostrou viável, já que as principais bandas puderam ser vistas tanto nos espectros obtidos diretamente quanto nos

recuperados. Além disso, uma vantagem da recuperação é a facilidade da coleta da amostra em diferentes superfícies.

Uma das principais mudanças que ocorrem com o tempo da mancha de sangue é o aumento na intensidade Raman da desoxihemoglobina (Met-Hb, 377 cm<sup>-1</sup>) em detrimento da oxihemoglobina (Oxy-Hb, 420 cm<sup>-1</sup>). Esse comportamento já era esperado, pois fora do corpo humano não existe a enzima que converte Met-Hb em Oxy-Hb, a citocromo-β5-redutase. Os outros picos presentes nos espectros podem ser atribuídos a hemoglobina (675, 1575 e 1584 cm<sup>-1</sup>), o triptofano (744 e 1448 cm<sup>-1</sup>), a fibrina (967 e 1248 cm<sup>-1</sup>), a fenilalanina (1003 cm<sup>-1</sup>), o algodão (1124 e 1095 cm<sup>-1</sup>), alguns polissacarídeos (1124 cm<sup>-1</sup>) e o grupo Heme (1368, 1385 e 1620 cm<sup>-1</sup>).



**Figura 1.** Espectros de Sangue (B1h-B7h) e sangue recuperado (R1h-R144h); (1-Met-Hb, 2-Oxy-Hb, 3-Hemoglobina, 4-Triptofano, 5-Fibrina, 6-fenilalanina, 7-Algodão, 8-Polissacarídeos, 9-Heme)

### Conclusões

O uso da espectroscopia Raman para análise de manchas de sangue com a proposta de determinar o tempo da mancha se mostrou adequada. A partir dos espectros foi possível acompanhar as mudanças químicas que ocorrem com a idade da mancha. Essas informações são interessantes e serão empregadas para construções de modelos quantitativos.

### Agradecimentos

CAPES, FAPEMIG e CNPQ

<sup>1</sup> I. K. Lednev; G. McLaughlin; K.C. Doty, in: Analytical and Bioanalytical Chemistry, Research Paper, vol. 408, 2016, pp. 3993-4001

<sup>2</sup> K. Virkler; I. K. Lednev, in: Forensic Science International, Elsevier, Vol. 181, 2008, pp. e1-e5

## Detecção do herbicida ametrina via SERS em solução e em cana-de-açúcar

Sabrina A. Camacho, Rafael J. G. Rubira, Carlos J. L. Constantino\*

Pôster 035

Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, Presidente Prudente, SP, 19060-900.

\*case@fct.unesp.br

Palavras Chave: SERS, ametrina, detecção.

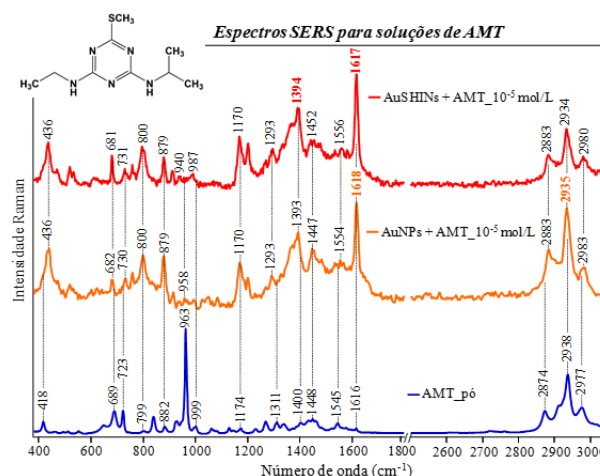
### Introdução

O uso de agrotóxicos na agricultura de larga escala faz-se necessário em virtude da crescente demanda mundial por alimento. Porém, o uso indiscriminado, sem controle e fiscalização, de tais agrotóxicos leva a contaminação do meio ambiente, podendo chegar ao homem pelo alimento e água contaminados. Neste trabalho, a técnica SERS é empregada na detecção da ametrina (AMT), um herbicida largamente utilizado no cultivo da cana-de-açúcar, cujo impacto, pelas próprias proporções da área plantada de cana-de-açúcar, dispensa maiores justificativas.

### Resultados e Discussão

As medidas de SERS foram realizadas em dois sistemas distintos: i) solução etanólica de AMT diluída em suspensão coloidal de nanopartículas de ouro (AuNPs, 100 nm de diâmetro) ou AuNPs recobertas com cerca de 4 nm de sílica (Au-SHINs), de forma que a concentração final da AMT no coloide foi de  $10^{-5}$  mol/L; ii) detecção de uma variada faixa de concentração de AMT ( $10^{-3}$  a  $10^{-8}$  mol/L) borrifando as respectivas soluções (2 mL) sobre a superfície da cana-de-açúcar, seguida de gotejamento das AuNPs ou Au-SHINs (5  $\mu$ L) sobre a área borrifada. A Figura 1 apresenta os espectros SERS da AMT diluída em ambos sistemas coloidais (AuNPs e Au-SHINs), além do espectro Raman da AMT em pó. A semelhança entre os espectros SERS sugere que o mesmo mecanismo de adsorção da AMT ocorre nas AuNPs e Au-SHINs. Observa-se que as bandas de maior intensidade no espectro SERS da solução de AMT em ambos coloides estão em 1617 e 1394  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao  $\nu(\text{NC}) + \nu(\text{NC})_{\text{anel}} + \delta(\text{NH})$  e ao  $\nu(\text{NC})_{\text{anel}} + \delta(\text{CH}) + \delta(\text{NH})^1$ . Tais características sugerem que as moléculas de AMT adsorvem sobre a superfície das nanopartículas via anel triazínico. A banda em 963  $\text{cm}^{-1}$ , característica do  $\nu(\text{NC})_{\text{anel}}$  (respiração)<sup>1</sup>, pode ser utilizada para determinar a orientação da molécula de AMT adsorvida na superfície das nanopartículas<sup>1</sup>. Neste caso, como praticamente não se nota tal banda nos espectros SERS, pode-se concluir que as moléculas de AMT estão adsorvidas, preferencialmente, com o plano dos anéis paralelo às superfícies metálicas. Porém, chama atenção a diferença entre os espectros SERS da AMT em meio

coloidal e em pó, de forma que, além das regras de seleção de superfície, uma possível degradação da AMT não deva ser descartada e está em investigação.



**Figura 1.** Espectro Raman da AMT (pó) e espectros SERS da solução da AMT em coloide de AuNPs e Au-SHINs (concentração final de AMT =  $10^{-5}$  mol/L). Laser 633 nm. Detalhe: estrutura molecular da AMT.

Em relação à detecção de AMT borrifada na superfície da cana-de-açúcar, não foi possível detectá-la para concentrações abaixo de  $10^{-3}$  mol/L utilizando Au-SHINs como elemento amplificador do sinal Raman. Por outro lado, utilizando AuNPs, a detecção foi possível para concentrações de AMT de até  $10^{-8}$  mol/L.

### Conclusões

A faixa de concentração analisada neste trabalho ( $10^{-3}$  a  $10^{-8}$  mol/L) possibilitou alcançar o limite máximo de resíduos de AMT permitido em produtos agrícolas como abacaxi, milho, grãos de café e cana-de-açúcar. O valor regulamentado em alguns países e adotado pela ANVISA é de até  $5,3 \times 10^{-8}$  mol/L de AMT em cana-de-açúcar.

### Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES.

[1]. J.C.S. Costa, R.A. Ando, A.C. Sant'Ana, L.M. Rossi, P.S. Santos, M.L.A. Temperini, P. Corio, Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 7491-7498.



## Estudo das propriedades vibracionais e estruturas de microcristais tipo perovskita CsPbI<sub>3</sub>

Carolina Righi Araújo<sup>1,2\*</sup>, Jhonatan Felipe Figueredo<sup>1</sup>, Driele Von Dreifus<sup>1</sup>, Nivaldo Lúcio Speziali<sup>1</sup>

Marcos Assunção Pimenta<sup>1</sup> e Ariete Righi<sup>1</sup>

Pôster 036

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, Brasil

<sup>2</sup> Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, 30535-901, Belo Horizonte, Brasil

\*carolaraujo20@hotmail.com

**Palavras Chave:** Perovskita, CsPbI<sub>3</sub>, Espectroscopia Raman

### Introdução

As perovskitas de haleto, tais como CsPBX<sub>3</sub> (X=Cl, Br ou I), são materiais de grande interesse na ciência dos materiais, devida suas propriedades elétrica, óptica, catalíticas e magnetoresistivas. Recentemente, esses materiais revolucionaram o campo fotovoltaico, com sua utilização em células solares de baixo custo e eficiência superior a 20%[1-3]. À medida que se analisa a eficiência de conversão de energia nesses novos materiais, aumenta-se a compreensão de processos de separação de cargas.

### Resultados e Discussão

Microcristais de CsPbI<sub>3</sub> foram crescidos pelo método de evaporação lenta de solução aquosa à temperatura fixa. Nós obtivemos estes materiais pela proporção equimolar dos reagentes PbI<sub>2</sub> e CsI, fornecidos pela Sigma Aldrich® em água deionizada. Obtivemos pequenos cristais na forma de agulhas de cor amarelada com comprimentos variados de 1 a 5 mm. Através de medidas de difração de raios-X, determinamos que este cristal apresenta uma simetria ortorrômbica *Pmna* do tipo perovskita com quatro fórmulas por célula unitária. Os parâmetros de rede são **a** = 10,4585(2) Å, **b** = 4,7982(1) Å e **c** = 17,7711(3) Å.

Também investigamos as propriedades vibracionais deste material. Na figura 1, mostramos o espectro Raman do CsPbI<sub>3</sub> à temperatura ambiente no comprimento de onda 514,5nm.

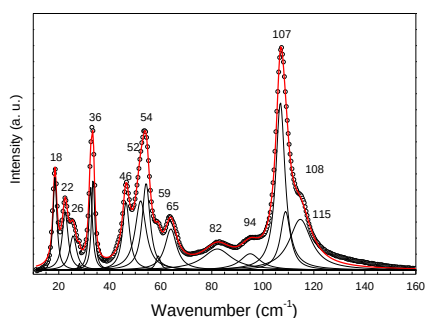


Figura 1.

Espectro Raman do cristal CsPbI<sub>3</sub> à temperatura ambiente.

Realizamos medidas de espectroscopia Raman para diferentes comprimentos de onda do laser na região do visível. Observamos um comportamento ressonante de alguns modos vibracionais com a energia do laser. Também realizamos um estudo em temperatura a fim de investigar a transição para a fase cúbica perovskita. Por medidas de absorção UV-VIS determinamos um gap de 2.7 eV.

### Conclusões

Concluímos que microcristais de CsPbI<sub>3</sub> possuem uma simetria ortorrômbica a temperatura ambiente. Ele apresenta uma transição de fase em alta temperatura para uma fase perovskita de simetria cúbica.

### Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelas agências FAPEMIG, CNPq, Finep e CAPES.

[1] Q.A. Akkerman, V. D'Innocenzo, S. Accornero, A. Scarpellini, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna, Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 10276–10281. doi:10.1021/jacs.5b05602.

[2] G. Nedelcu, L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, M.J. Grotevent, M. V. Kovalenko, Fast Anion-Exchange in Highly Luminescent Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I), *Nano Lett.* 15 (2015) 5635–5640. doi:10.1021/acs.nanolett.5b02404.

[3] L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut, *Nano Lett.* 15 (2015) 3692–3696. doi:10.1021/nl5048779.

**Caracterização de nanoflocos de grafeno através de macro, micro e nano Raman**

Cassiano Rabelo<sup>1\*</sup>, João Luiz Elias Campos<sup>2</sup>, Hudson Miranda<sup>1</sup>, Thiago L. Vasconcelos<sup>3</sup>, Luiz Gustavo Cançado<sup>2</sup>, Ado Jorio<sup>1,2</sup>

1. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil

2. Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil

3. Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Duque de Caxias, RJ 25250-020, Brasil

\* endereço eletrônico: cassianorabelo@ufmg.br

**Pôster 037**

**Palavras Chave:** Grafeno, nanocaracterização, Tip enhanced Raman spectroscopy

**Introdução**

Grafeno é um cristal bidimensional formado por uma camada única de átomos de carbono. Sua descoberta experimental em 2004 promoveu uma corrida científica liderada por físicos e químicos visando descobrir e comprovar suas características únicas e de promissoras aplicações em diversas áreas como nanoeletrônica e nanodispositivos, células solares, supercapacitores, sensores e baterias [1,2].

**Resultados e Discussão**

É sabido que a espectroscopia Raman pode ser utilizada para quantificar defeitos no grafeno através de relações entre as bandas D e G [3,4]. A banda-D do grafeno tem como origem uma desordenação da estrutura cristalina do material e torna-se mais presente quanto maior sua amorfização. O conhecimento do grau de amorfização é de grande importância no controle de qualidade tanto durante o processo de fabricação do material, quanto em suas possíveis aplicações.

Se considerarmos um único nanofloco de grafeno de dimensões inferiores ao limite de difração, um único espectro Raman corresponde a uma resposta ao estímulo de todo o nanofloco em estudo, não sendo possível separar a contribuição individual de seus elementos constituintes, como bordas, defeitos pontuais e diferentes números de camadas que possam existir no floco em estudo.

A grande limitação da aplicação das técnicas de espectroscopia em nanotecnologia é o chamado critério de Rayleigh, que diz que a luz não pode ser localizada em uma região menor do que metade do seu comprimento de onda ( $\lambda/2$ ), uma vez que a partir deste ponto a difração torna-se um problema. Considerando que a luz visível tem um comprimento de onda em torno de 500nm, a óptica usual não é capaz de distinguir informações na escala nanométrica.

Pelo exposto acima, não é possível resolver ópticamente um nanofloco de grafeno de dimensões inferiores ao limite de difração. Em um sistema micro Raman confocal, o diâmetro do ponto focal do laser é maior do que o próprio nanografeno, assim sendo, a aquisição de espectros utilizando a técnica tem como resposta uma média de todos os pontos distintos de uma amostra. A posição do laser na amostra não altera o perfil dos picos obtidos, somente a intensidade do espectro como um todo.

Em nossos experimentos utilizamos TERS (Tip enhanced Raman spectroscopy) com o objetivo de caracterizar flocos de grafeno com dimensões nanométricas, buscando obter informações ópticas abaixo do limite de difração (nano Raman) e comparar os resultados com aqueles obtidos através de micro Raman, onde perde-se a informação contida no campo evanescente, e de macro Raman, onde diversos nanoflocos são medidos ao mesmo tempo.

**Conclusões**

Resultados preliminares indicam que somente a utilização de micro Raman para a caracterização de nanografenos pode fornecer resultados imprecisos sobre a real natureza do material quando comparamos aos resultados obtidos através da espectroscopia Raman com resolução nanométrica utilizando TERS.

**Agradecimentos**

Este trabalho contou com apoio financeiro do Inmetro, Fapemig, Capes, Finep e CNPq.

<sup>1</sup> Geim, Andre Konstantin. Science 324.5934. **2009**: 1530-1534.

<sup>2</sup> Schedin, F., et al. Nature materials 6.9. **2007**: 652-655.

<sup>3</sup> A. C. Ferrari, J. Robertson. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 362.1824. **2004**: 2477-2512.

<sup>4</sup> A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, G. Dresselhaus, Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems, Wiley-VCH, Germany, **2011**.

## Espectroscopia SERRS no Estudo do Equilíbrio Ácido-Base em Superfícies Metálicas

Clara J. Rangel<sup>1,\*</sup>, Rômulo A. Ando<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo – Instituto de Química – São Paulo, SP.

\*clara.rangel@usp.br

**Palavras Chave:** Raman, pH, nanopartículas

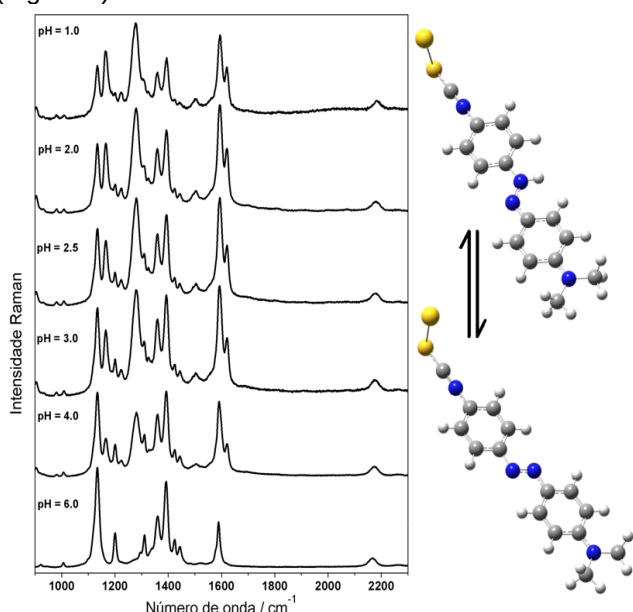
**Pôster 038**

### Introdução

Devido ao fato da espectroscopia SERS intensificar o sinal Raman em várias ordens de grandeza, inúmeras aplicações analíticas são propostas na literatura, incluindo a determinação de pH em células.<sup>1</sup> Neste contexto, uma questão importante na investigação de equilíbrios ácido-base utilizando a espectroscopia SERS consiste na alteração do  $pK_a$  da molécula com a adsorção na superfície metálica.<sup>2</sup> Neste trabalho, o objetivo foi funcionalizar superfícies metálicas de Au com moléculas que possuem sítio de protonação e caracterizar o equilíbrio ácido-base utilizando a espectroscopia Raman ressonante e SERRS.<sup>3</sup>

### Resultados e Discussão

Os experimentos SERRS foram realizados em diferentes pHs, utilizando-se a molécula de ITDM (4-(4-Isotiocianatofenilazo)-N,N-dimetilanilina) como modelo (Figura 1).



**Figura 1-** Espectros SERRS/SERS do ITDM em nanopartículas de Au a  $2 \times 10^{-5} M$  em diferentes pHs. Todos os espectros foram obtidos laser de 633 nm.

Observa-se que há uma alteração da intensidade relativa de algumas bandas em função do pH do meio. Em meio ácido as bandas em 1280 e 1600  $cm^{-1}$  são

observadas com alta intensidade e são atribuídas à vibração do grupo N-NH, e  $\phi_{8a}$  do anel ligado ao tiocianato, respectivamente. Já em meio neutro ou básico as bandas mais intensas aparecem em 1100 e 1400  $cm^{-1}$ , atribuídas a vibrações  $\nu(CN)$  e grupo azo neutro (N=N), respectivamente. Devido ao  $pK_a$  do analito em meio aquoso na ausência de nanopartículas ser da ordem de 3,28, mesmo em pHs baixos é possível observar a presença da espécie neutra. Uma análise detalhada da relação de intensidades das bandas atribuídas às espécies neutra e protonada, em 1400 e 1280  $cm^{-1}$ , respectivamente, deve fornecer o  $pK_a$  da molécula adsorvida na superfície metálica, o que consiste numa informação importante para a aplicação de sensores SERRS de pH.<sup>1</sup>

A análise do deslocamento e da intensidade da banda característica em cerca de 2200  $cm^{-1}$ , atribuída ao modo de estiramento C=N do grupo NCS, indica que de fato a adsorção da molécula ocorre pelo enxofre (Fig. 1). É interessante que tal banda não apresenta dependência com o pH, o que permite a sua utilização como um padrão interno para a medida das intensidades relativas.

### Conclusões

Características como grupo cromóforo na região do visível, sítio de protonação e átomos com grande afinidade por metais se mostraram bastante eficientes para estudos de sensores nanométricos através da espectroscopia SERRS. As mudanças nos espectros vibracionais do analito no equilíbrio ácido-base foram detectadas em baixíssimas concentrações e volumes, o que permite o uso desta técnica para aplicações analíticas sensíveis que necessitam de pouco volume de amostra e que apresentem mudanças em diferentes pHs.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP.

<sup>1</sup> J. Kneipp, H. Kneipp, B. Wittig and K. Kneipp, Nano Letters, 2007, 7, 2819–2823.

<sup>2</sup> Ando, R. A., N. P. W. Pieczonka, et al. (2009). Physical Chemistry Chemical Physics 11(34): 7505-7508.

<sup>3</sup> de Faria, D. L. A., M. L. A. Temperini, et al. (1999). Química Nova 22(4): 541-552.

## Estudo por espectroscopia Raman do efeito de um biopolímero na hidratação do cimento Portland.

Clarissa Dias de Souza<sup>1</sup>, Maria Teresa Gomes Barbosa<sup>1</sup>, Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza<sup>2</sup>, Luiz Fernando Cappa de Oliveira<sup>3</sup>, Rodrigo Stephani<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Civil - Universidade Federal de Juiz de Fora.

<sup>2</sup> Colegiado de Ciências exatas e Biotecnológicas - Universidade Federal do Tocantins – Campus Gurupi.

<sup>3</sup> Núcleo de Estrutura e Espectroscopia Molecular (NEEM) – Universidade Federal de Juiz de Fora.

\*Email: clarissajf@yahoo.com.br.

**Palavras Chave:** Biopolímero, Raman, pasta de cimento.

**Pôster 039**

### Introdução

O termo inovação tecnológica para os materiais ecológicos aplicáveis na indústria da construção civil equaciona os custos, diminui as perdas, aperfeiçoa e racionaliza a qualidade do produto final. Nesse contexto destacam-se as pesquisas de adições orgânicas e inorgânicas na produção de compostos cimentícios<sup>1</sup>, que satisfazem as exigências técnicas e ambientais para o setor. O objetivo principal desse trabalho foi efetuar uma análise da viabilidade do emprego de um polímero biodegradável como um agente colaborador nas das propriedades físicas e mecânicas do concreto.

O estudo convergiu na análise da interação cimento-cal visando identificar os fenômenos químicos e físicos relevantes que se sucedem à adição de água ao sistema, sendo empregado a espectrometria Raman para caracterizar as amostras.

### Resultados e Discussão

O espectro Raman do cimento Portland apresentou bandas que identificam as substâncias químicas que fazem parte de sua composição. As bandas pouco intensas em 302 e 258  $\text{cm}^{-1}$  são características do  $4.\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ); as bandas em 511, 750, 1525  $\text{cm}^{-1}$  são associadas a presença do  $3.\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ); as bandas em 583, 632, 644, 650, 667, 707 e 1025  $\text{cm}^{-1}$  são relativas ao  $3.\text{CaO}.\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) e as bandas em 687, 727, 810, 1025, 1111  $\text{cm}^{-1}$  e na região entre 1370-1450  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a presença do composto químico  $2.\text{CaO}.\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ).

A análise inicial das amostras ocorreu após o período de pega do cimento (124 minutos), quando inicia as mudanças físicas decorrentes do processo de hidratação. No entanto, os espectros das amostras obtidas não apresentaram diferenças que sugerissem alguma influência do biopolímero na reação inicial do cimento. Os espectros Raman das amostras foram obtidos após 1 e 4 dias e não apresentaram nenhuma alteração espectral que só começaram a ser observadas após o sétimo dia de idade. Após o esse período é possível observar a diminuição da intensidade das bandas em 632 e 645  $\text{cm}^{-1}$ , ambas relacionadas ao  $\text{C}_3\text{S}$ . Observa-se também o aumento

da intensidade da banda em 811  $\text{cm}^{-1}$ , fortalecendo a ocorrência da reação de hidratação envolvendo o componente  $\text{C}_3\text{S}$  que possui uma reação de hidratação mais rápida que os demais. Por fim, é possível também observar o aumento da intensidade das bandas em torno de 1880 e 1530  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associado a presença do hidróxido de cálcio, o qual é produzido na reação de hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$ . Essas alterações apresentaram-se mais significativas nas amostras que foram produzidas com o biopolímero suspenso de uma maneira específica, o que é compreensível já que a outra forma de suspensão apresenta em sua composição um carboidrato que apresenta propriedade de retardar o processo de hidratação do cimento. Os espectros das amostras após 54 dias da sua produção apresentaram, de forma mais significativa, as mesmas alterações. Assim, até esse período pode-se observar apenas a reação de hidratação envolvendo o componente  $\text{C}_3\text{S}$ . Nesse sentido, pretende-se obter os espectros Raman das amostras após 360 dias de sua obtenção a fim de se ter resultados que envolva o processo de hidratação dos outros componentes do cimento Portland.

### Conclusões

A eficiência do agente de cura (material “autocura”) nas misturas cimentícias é um fator importante, pois sua viabilidade e sua funcionalidade são fundamentais para a produção dos produtos. A fim de reduzir o preço do agente de cura, a sua produção deve ser simples, em grande escala e com pouca perda, minimizando o uso de procedimentos complexos, logo, o reaproveitamento de rejeitos de diversos setores industriais viabiliza o produto além de possibilitar a obtenção de materiais *ecoeficientes* aplicáveis na indústria da construção civil.

### Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e UFJF.

WIKTOR, V; JONKERS, H M. Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete. *Cement and Concrete Composites* 33,2011, pp. 763-770.



## Espectro Raman Aumentado por Superfície (SERS) de Linfonodos.

Pôster 040

Claudio A. Téllez Soto<sup>1\*</sup>, Lázaro Pinto Medeiros Neto, Juliana dos Santos Corrêa, Airton A. Martin.

Biomedical Engineering Innovation Center - Biomedical Vibrational Spectroscopy Group. Universidade Brasil - UnBr - Rua Carolina Fonseca, 235 - 08230-030 - Itaquerá • São Paulo/SP, Brasil.

\*cayotellez@gmail.com.

**Palavras Chave:** Linfonodos, SERS

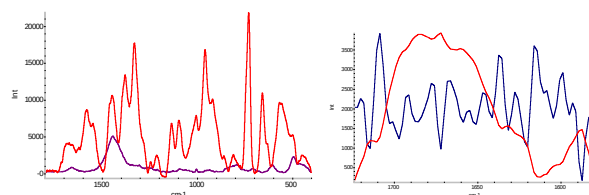
### Introdução

Entre os órgãos linfoides existem linfonodos, que são considerados como filtros linfáticos porque são ricos em linfócitos e outras células de defesa. Entre os fatores que contribuem para o comprometimento, observamos a invasão de sua estrutura por células neoplásicas. A citologia é o teste de diagnóstico padrão de ouro, e a FNA é a técnica mais usada para obter o material a ser analisado. No entanto, alguns estudos questionam seu uso, devido à perda de arquitetura celular. Nós estudamos pela espectroscopia confocal Raman a constituição bioquímica dos linfoides, mas o espectro mostra apenas poucas bandas. Por esse motivo, nosso foco foi ampliar nosso estudo de linfoides usando a espectroscopia SERS. Com o espectro SERS atingimos uma caracterização bioquímica mais completa dos linfoides. No momento da análise espectral, os tecidos foram colocados sobre janelas de  $\text{CaF}_2$  (fluoreto de Cálcio). O sistema Raman utilizado é composto por um espectrômetro Raman confocal modelo 3510 Rivers Skin Analyzer (Holanda). O laser aplicado sobre as amostras teve um comprimento de onda de 785 nm, compreendendo a faixa espectral de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , cuja potência utilizada foi de 21 mW, profundidade de 0–40 microns, tempo de integração 10 segundos com 1 acumulação e passo de 2 microns, o sinal Raman foi coletado por um detector CCD resfriado a  $-95^\circ\text{C}$  (Andor iDus 416 CCD). A faixa espectral de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , foi escolhido para a análise, nesta região conseguimos observar as diferenças espectrais entre os grupos. Para a obtenção dos espectros SERS, as amostras foram registradas sobre substrato orgânico no qual se depositaram nano partículas de prata.

### Resultados e Discussão

Na Figura 1 apresentamos os espectros Raman comparativos dos linfonodos. Os espectros de tecidos normais de linfonodos, sem malignidade. Em azul, amostra de tecido depositada

sobre janela de  $\text{CaF}_2$ . Em vermelho a amostra do tecido sobre janela de  $\text{CaF}_2$  coberta com filme fino de substrato orgânico e nano partículas de  $\text{Ag}^0$ .



**Figura 1. Espectros Raman confocal de linfonodos.** Em azul tecido sobre janela de  $\text{CaF}_2$ , Vermelho: Efeito SERS, e Região banda Amida I com espectro da segunda derivada (azul).

A banda Amida I fica mais bem evidenciada no espectro SERS revelando a composição da estrutura secundária de proteína com a seguinte atribuição vibracional: 1697  $\text{cm}^{-1}$   $\beta$ -sheet, 1686  $\text{cm}^{-1}$   $\beta$ -turn, 1672  $\text{cm}^{-1}$   $\beta$ -turn, 1659  $\text{cm}^{-1}$   $\alpha$ -Helix, 1652  $\text{cm}^{-1}$  Random, 1641, 1632 e 1621  $\text{cm}^{-1}$   $\beta$ -sheet,

### Conclusões

O espectro SERS obtido com o Raman confocal modelo 3510 Rivers Skin Analyzer de linfonodos sem malignidade, além de identificar a estrutura proteica secundária, destacou a banda Amida II (1549  $\text{cm}^{-1}$ ), bandas de lipídeos, modos vibracionais dos grupos  $\text{PO}_2^-$  de ácidos nucleicos (1246 e 1211  $\text{cm}^{-1}$ ), banda característica de DNA aos 1134  $\text{cm}^{-1}$ , e a região específica razoável da presença dos ácidos nucleicos entre 1135 – 100  $\text{cm}^{-1}$ . Dessa forma o espectro SERS tem a vantagem de se obter uma melhor caracterização dos componentes bioquímicos de linfonodos.

### Agradecimentos

Esta investigação foi financiada em parte pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (307809/2013-7) e pela FINEP 408 (01.10.0661.0).

<sup>1</sup> C. Venkata Raman, Physics 1930, in: Physics 1922–1941, Elsevier, 2013, pp. 261–277. Greer JP, Arber DA, Glader B, List AF, Means RT, <sup>2</sup>Paraskevas F, et al. Hodgkin Lymphoma. Wintrobe's Clinical Hematology. 12 ed. Philadelphia: Ed. Lippincott Williams & Wilkins, 2009.

## Temperature-induced Phase Transitions in Metastable $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ : a Raman scattering study.

João Victor Barbosa Moura<sup>1</sup>, Caíque Diego de Abreu Lima<sup>2</sup>, Paulo de Tarso Cavalcante Freire<sup>1</sup>, Cleânio da Luz Lima<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, C. P. 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, CE, Brazil.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550, Teresina, PI, Brazil. (\*cleanio@ufpi.edu.br).

**Keywords:**  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ; High Temperature; Raman Scattering; Phase Transformation.

Pôster 041

### Introduction

Silver tungstate ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) compounds have attracted widespread scientific and technological interest, especially regarding their multifunctional applications in photocatalysis [1], photoluminescence [2], antibacterial agent [1] and gas sensor [3]. The silver molybdate exhibits polymorphism can be obtained in three phases: Alpha phase ( $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) with orthorhombic structure ( $Pn2n$ ); beta phase ( $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) with hexagonal structure ( $P6_3/m$ ) and gamma phase ( $\gamma$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) with cubic structure ( $Fd-3m$ ) [4]. The temperature effect on the phonon properties of metastable  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  is unknown yet and it is of great interest to study the structural and vibrational stability of  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  at high-temperature to improve the understanding of the properties and phase transitions mechanisms of the metastable materials. In this paper, we presented a temperature-induced structural phase transformation study on metastable  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  using *in situ* Raman spectroscopy measurements in a temperature range 300-833K, in order to obtain information on vibrational and structural changes undergone by this material.

### Results and discussion

Temperature-dependent Raman study of the Beta- $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  was performed in order to obtain information on structural changes induced by temperature evolution. The stability of the hexagonal structure ( $P6_3/m$ ) phase of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  crystal was assessed and our results indicate that this undergoes a sequence of three phase transitions, which were observed at 413-423, 483-493, and 713-733 K. In both transitions, strong changes occur of the Raman modes: the new Raman bands appear and disappear, and that leads us to assume the following transitions: Beta to alpha, from alpha to hexagonal and the hexagonal to alpha again. Such transitions are irreversible. These transitions are connected with tilting and/or rotations of the  $\text{WO}_4$  tetrahedra, which leads to a disorder at the  $[\text{WO}_4]$  sites.

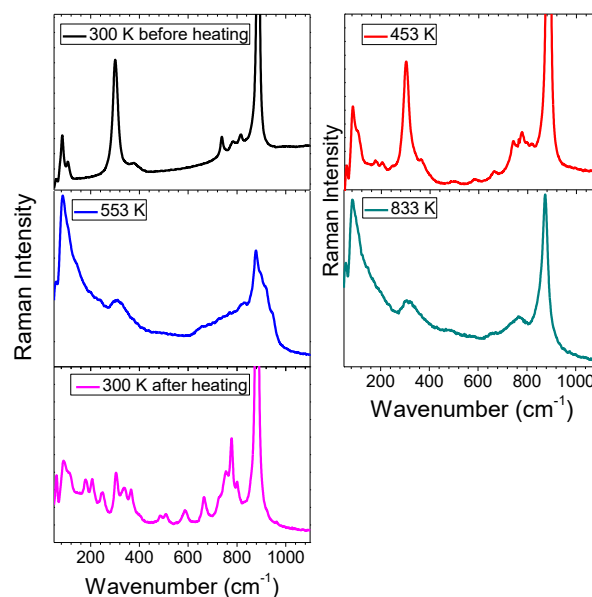


Figure 1: Raman spectra of the  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  recorded in the different temperature from 300K to 833K with the spectral range 50-1100  $\text{cm}^{-1}$ .

### Conclusions

We can conclude from this study with temperature (123 to 818 K), that the undergoes a sequence of three-phase transitions: Beta to alpha, from alpha to hexagonal and the hexagonal to alpha again. Such transitions are irreversible.

### Acknowledgements

The authors thank CNPq, CAPES (Grant No. PROCAD 2013-183995) and FUNCAP for the financial support.

R.A. Roca et al., Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  crystals: combining experimental data and theoretical insights, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4091-4107.

<sup>2</sup> L.S. Cavalcante et al., Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  Microcrystals, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 10675-10687.

<sup>3</sup> L.F. da Silva et al., Acetone gas sensor based on  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route, *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 186-190.

<sup>4</sup> A.J. van den Berg, C.A.H. Juffermans, The polymorphism of silver tungstate  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ , *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 114-116.

## Caracterização de filmes biodegradáveis formados com o polímero do óleo de Moringa oleífera e pigmentos naturais

Cristiane Medina Finzi-Quintão<sup>1,\*</sup>, Débora Guimarães de Oliveira<sup>2</sup>, Ana Cláudia Bernardes-Silva<sup>3</sup>, Kátia Monteiro Novack<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT) – UFOP- Rua Tiradentes, Centro, Ouro Preto, MG, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas – Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química - UFJF, Juiz de Fora, MG, Brazil.

<sup>3</sup>Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, UFSJ, MG 443, km 7, Ouro Branco, MG, Brasil.

<sup>4</sup>Departamento de Química, UFOP, Campus Morro do Cruzeiro, s/N, Ouro Preto, MG, Brasil.

\*finzi@ufs.juiz.de fora.br.

Pôster 042

**Palavras Chave:** Moringa oleífera, cúrcuma, urucum, polietileno, polímero biodegradável

### Introdução

Os óleos vegetais são reconhecidos como precursores de polímeros há duas décadas. Recentemente, a literatura apresenta o uso de polímeros de óleos vegetais (POVs) como componentes em misturas de polímeros visando a melhoria na sua processabilidade e a promoção da capacidade de biodegradação.<sup>1</sup> Os POVs podem ser obtidos por temopolimerização ou epoxidação dos óleos.<sup>2</sup> O presente trabalho propõe a obtenção e caracterização de filmes poliméricos biodegradáveis compostos pela associação do polietileno de baixa densidade (PE) com polímeros biodegradáveis (PB) e o polímero do óleo da semente de Moringa oleífera (PMO).

### Resultados e Discussão

O PMO foi obtido por termopolimerização com irradiação em micro-ondas. A mistura de 15% de PMO, 35% de PE e 50% de PB foi pigmentada com 5 mL de tintura de cúrcuma e de urucum. Os filmes foram caracterizados por espectroscopias Raman e FTIR, difração de raios-X (DRX), análise térmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tração.

O MEV e o DRX não indicaram alterações morfológicas e estruturais significativas que tenham sido causadas pela pigmentação. O urucum não promoveu alteração significativa na estabilidade térmica do filme (PMOu), entretanto, a cúrcuma (PMOc) promoveu considerável diminuição da estabilidade térmica. A pigmentação baseada em carotenoides leva à perda das propriedades mecânicas dos filmes. Os espectros FTIR dos filmes pigmentados são similares ao filme não pigmentado nas bandas associadas às vibrações da cadeia polimérica. O espectro Raman do PMOu apresenta bandas características do carotenoide bixina definidas em 1532 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>1</sub> C=C), 1154 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>2</sub> C-C) e 1008 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>3</sub> C-CH<sub>3</sub>). Enquanto para PMOc

identificam-se as bandas referentes às vibrações C=C (1528 cm<sup>-1</sup>) e C-C (1167 cm<sup>-1</sup>) do carotenoide crocentina. O Raman para o PMOc é menos definido que o PMOu e apresenta maior deslocamento da vibração C=C dos carotenoides (1525 cm<sup>-1</sup> no PMOu e 1517 cm<sup>-1</sup> no PMOc).<sup>3</sup> Os resultados sugerem maior interação da cúrcuma com a cadeia polimérica.

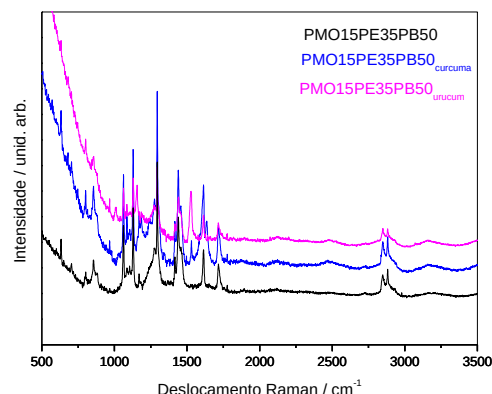


Figura 1. Espectros Raman dos filmes obtidos.

### Conclusões

A presença de carotenoides pigmentos alteram as propriedades físico-químicas dos filmes produzidos. A cúrcuma apresentou maior interação com a cadeia polimérica, o que reflete na redução da cristalinidade, estabilidade térmica e resistência mecânica do filme produzido.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CAPES, CNPQ, UFOP, UFSJ, Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas-UFJF

L.M. de Espinosa, M.A.R. Meyer. Eur. Polymer J. 47 (5), 2011, pp 837-852.

<sup>2</sup> S. Miao et al. Acta Biomater. 10, 2014, pp 1692-1704

3- H.V. Castro. Dissertação de Mestrado. UFJF, 2010.

## Propriedades vibracionais do dipeptídeo L-Alanil-L-Fenilalanina por espectroscopia Raman, espectroscopia IR e cálculos DFT.

Cristiano Balbino da Silva<sup>1\*</sup>, José Gadelha da Silva Filho<sup>1</sup>, Gardênia de Sousa Pinheiro<sup>2</sup>, Alexandre Magno Rodrigues Teixeira<sup>3</sup>, Paulo de Tarso Cavalcante Freire<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, CEP 60455-760 Fortaleza, CE, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550 Teresina, PI, Brasil

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, CEP 633040-000, Juazeiro do Norte, CE, Brasil

Pôster 043

\*Autor correspondente: cristiano.balbino@fisica.ufc.br

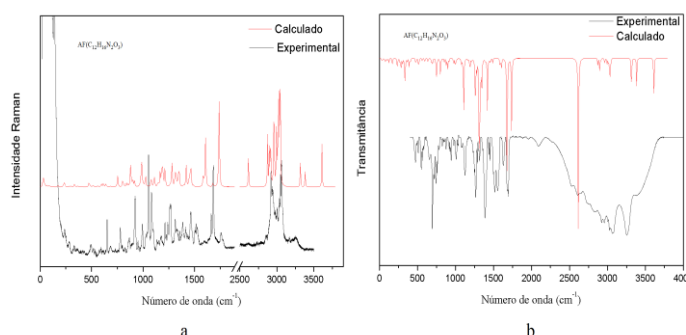
**Palavras Chave:** Dipeptídeos, Espectroscopia Raman, Infravermelho, DFT.

### Introdução

O dipeptídeo L-Alanil-L-Fenilalanina (AF),  $C_{12}H_{16}N_2O_3$  é um dipeptídeo hidrofóbico formado pelos aminoácidos L-Alanina e L-Fenilalanina, que individualmente possuem diversas funções biológicas. Essa classe de aminoácidos tem apresentado formas diversificadas, seja no processo de síntese ou durante o crescimento, com a modificação do solvente usado no processo, formando estruturas como: nanotubos, nanoesferas, vesículas e hidrogéis<sup>1,2</sup>, possibilitando aplicações em áreas como a nanotecnologia na construção de biosensores e na medicina, onde substância desse tipo têm sido usadas como encapsuladores naturais de fármacos, além de compor medicamentos usados na regeneração de diversos tecidos<sup>3</sup>. Nesse trabalho foi feito um estudo das propriedades vibracionais do dipeptídeo AF utilizando espectroscopia Raman e Infravermelho em conjunto com modelos computacionais utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT).

### Resultados e Discussão

A amostra do dipeptídeo AF, que consiste de um pó policristalino, foi utilizado, como fornecido pela Sigam-Aldrich, com o código A3128. Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman, entre 40 e 3500  $cm^{-1}$  e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier FT-IR, entre 400 e 4000  $cm^{-1}$ , ambas em temperatura ambiente. Em adição, foram feitos cálculos computacionais utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT), o que nos possibilitou fazer uma comparação teórico-experimental das propriedades vibracionais do material. Para isso utilizamos o pacote do software Gaussian09, e o programa VEDA4 que faz uma análise da distribuição da energia potencial de cada modo normal de vibração (PED). As figuras 1a e 1b ilustram a comparação teórico-experimental Raman e infravermelho.



**Figura 1** a) Espectros Raman e b) Espectros IR do dipeptídeo AF.

### Conclusões

A atribuição dos modos normais de vibração mostra uma boa concordância quando comparada com os dados da literatura. Podemos observar bandas de grupos característicos como CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, vibrações do grupo amina, do grupo carboxílico, do anel aromático, em regiões esperadas, o que corrobora com a boa aproximação teórico-experimental.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CENAPAD-SP pelo uso do software GAUSSIAN 09 e as instalações computacionais através do projeto de referência proj373 e a agência de fomento CAPES pelo suporte financeiro.

C. H. Görbitz, Nanotube formation by hydrophobic dipeptides in: Chemistry European Journal, 1951, Vol.7, pp. 5153-5159.

<sup>2</sup> J. J. Panda, V.S. Chauhan, Short peptides based self-assembled nanostructures: implications in drug delivery and tissue engineering, in Polymer Chemistry, 2014, vol. 5, pp. 4431.

<sup>3</sup> T. D. Do, M. T. Bowers, Diphenylalanine self assembly: Novel ion mobility methods showing the essential role of water, in Analytical Chemistry 2015, vol 87, pp. 4245-4252.



## Espalhamento Raman ressonante em nanoestruturas bi-dimensionais de dicalcogenetos de metais de transição

Bruno R. Carvalho, Rafael N. Gontijo, Leandro M. Malard, Marcos A. Pimenta, Cristiano Fantini\*

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil.

\*fantini@fisica.ufmg.br

**Palavras Chave:** Raman ressonante, éxcitons, dicalcogenetos de metais de transição

**Pôster 044**

### Introdução

Nos últimos anos, após os primeiros trabalhos com grafeno, nanoestruturas bi-dimensionais têm despertado muito interesse tanto do ponto de vista de pesquisa fundamental quanto aplicações. Uma grande família desses materiais nanoestruturados são os semicondutores bi-dimensionais conhecidos como dicalcogenetos de metais de transição, estruturas laminares da forma  $MX_2$ , onde M são metais de transição e X são elementos da família dos calcogênios (coluna 6A). Assim como o grafeno, uma ou poucas camadas dessas estruturas laminares podem ser isoladas formando nanoestruturas estáveis e com propriedades físicas distintas daquelas dos materiais bulk. Vários tipos de estruturas podem ser formados combinando metais de transição e calcogênios. Muitos desses materiais se cristalizam em estruturas semelhantes à do grafite, em geral, os metais de transição encontram-se organizados em uma rede hexagonal localizada entre duas redes de átomos calcogênios. Serão apresentados resultados obtidos pela técnica de espalhamento Raman ressonante combinada com a fotoluminescência para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas do  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $MoSe_2$  e  $WSe_2$ , que formam estruturas semicondutoras com gap variável de acordo com o número de camadas.

### Resultados e Discussão

O espalhamento Raman ressonante é uma maneira de caracterizar esses materiais bidimensionais quanto ao número de camadas a partir das frequências dos modos vibracionais, e, ao mesmo tempo, excitar os gaps direto e indireto de maneira a observar as transições excitônicas e os acoplamentos éxciton-fônon. Variando a energia do laser incidente é possível obter os perfis de ressonância dos modos de primeira

ordem com as transições excitônicas revelando um acoplamento entre fônons e éxcitons selecionado pela simetria do fônon. Variando a energia do fóton incidente observamos também a presença de novos modos dispersivos originados de um processo de espalhamento com dupla ressonância que seleciona diferentes estados eletrônicos e diferentes fônons no interior da zona de Brillouin com momentos opostos. It is also observed that the double-resonance conditions for the second-order modes are strongly affected by changes in temperature.

Serão apresentados também estudos em heteroestruturas bidimensionais formadas por mono ou poucas camadas de diferentes dicalcogenetos de metais de transição. Essas heteroestruturas possuem grande potencial para aplicações para foto-detecutores e dispositivos foto voltaicos.

### Conclusões

O espalhamento Raman ressonante fornece informações sobre as energias de transições dos à medida que reduzimos do material bulk para a monocamada e à medida que variamos a temperatura do material, além de informações sobre as interações entre diferentes camadas nas heteroestruturas. Foram observados acoplamentos éxciton-fônons nesses materiais e o processo de espalhamento Raman com dupla-ressonância que fortemente afetado pela temperatura do material.

### Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelas agências FAPEMIG, CNPq e CAPES.

## Microscopia Raman na corte: desafios na investigação de obras de arte

Pôster 045

Dalva Lúcia A. de Faria

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, Butantã, 05508-000, São Paulo, Brasil

[dlafaria@iq.usp.br](mailto:dlafaria@iq.usp.br)

**Palavras Chave:** criminalística, arte, forense

### Introdução

No início da década de 1990 foram introduzidos no mercado os primeiros microscópios Raman dedicados, os quais eram mais luminosos que seus antecessores. Esse foi certamente um marco do ponto de vista das aplicações analíticas da espectroscopia Raman e duas áreas do conhecimento que mais se beneficiaram foram a ciência forense e a de bens culturais; essas áreas tem um interesse comum bastante importante que é aquele ligado à autenticação de obras de arte. O mercado da arte movimentava dezenas de bilhões de dólares anualmente, constituindo-se em terreno apropriado para lavagem de dinheiro e obtenção de dinheiro fácil com a venda de obras falsas. O sucesso da microscopia Raman nesse campo decorre do fato de permitir a análise química seletiva, de modo não invasivo e com alta resolução espacial, razões pelas quais uma das casas de leilões mais importantes do mundo (Sotheby) contratou recentemente um especialista no uso da técnica e só aceita colocar uma obra em leilão depois que ela for analisada. Apesar desse sucesso há diversos desafios ainda a serem vencidos para que a microscopia Raman possa corresponder plenamente às expectativas no combate a esses tipos de crime. Este trabalho apresenta alguns desses desafios e as abordagens que vem sendo adotadas na investigação de obras apreendidas em operações policiais.

### Resultados e Discussão

Um microscópio Raman Renishaw inVia Reflex e um System 3000 foram empregados na obtenção de todos os espectros reportados neste trabalho. Um dos primeiros objetivos no uso da microscopia Raman em obras de arte consistia na identificação de pigmentos, buscando aqueles que eram incompatíveis com o contexto histórico da obra. Essa é uma abordagem primária, porque informações de paletas de artistas podem ser usadas por falsários, entretanto, é necessariamente a primeira triagem e seu sucesso depende de um banco de dados confiável. Estudos conduzidos em nosso grupo de pesquisa mostraram que 2 pigmentos que são marcadores tem problema: um é o amarelo da Índia (derivado do ácido euxântico, em uso desde o século 15) cujo espectro de referência era erroneamente o da tartrazina, um substituto

sintético de 1894<sup>1</sup>. O outro exemplo é dado pela anatase: desde a investigação sobre o Mapa de Vinland (década de 1970), a detecção de partículas arredondadas de anatase, com diâmetro entre 150 e 200 nm, em documentos e pinturas antigos é tido como indício de que se trata de falsificação porque seria de anatase sintética, que somente começou a ser produzida na década de 1920; mostramos, entretanto, que anatase natural sedimentar encontrada em baixa quantidade em minérios como caolim tem essa característica. Pigmentos antigos podem ser sintetizados com matéria prima atual e sua identificação pode ser feita através de elementos químicos minoritários. Alguns deles podem ser identificados empregando o microscópio Raman como fluorímetro. Um dos maiores desafios, entretanto, está relacionado a obras de arte contemporâneas, quando a identificação de pigmentos e corantes não é eficiente. Nesses casos, a técnica ainda é importante por permitir a análise do substrato, camadas de preparação, aglutinantes e microvestígios deixados na obra. O efeito do tempo nos materiais pictóricos não pode ser simulado por falsários e experimentos de envelhecimento acelerado são ferramentas importantes para identificar tentativas de fazer-lo; assim como o desenvolvimento de metodologias que permitam identificar as estratégias de falsificação mais empregadas.

### Conclusões

A microscopia Raman tem sido uma ferramenta importante na detecção de falsificações de obras de arte e não pode se limitar à mera identificação de pigmentos e corantes. Desafios importantes são bancos de dados confiáveis, interpretação adequada dos resultados, identificação de elementos minoritários através de sua luminescência e conhecimento do efeito do tempo e microambiente sobre os materiais pictóricos.

### Agradecimentos

Fapesp (proc. No.12/13119-3)

<sup>1</sup> D.L.A. de Faria, Howell G.M. Edwards, Valeria Careaga, et al., Forensic Sci. Int. 271 (2017) 1-7.

Dalva L. A. de Faria\*, Laura Medina Barros, Mariana Soares Valentini, Isabella L. Freire, Nathália D. Bernardino\*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (BR)

\*[dlafaria@iq.usp.br](mailto:dlafaria@iq.usp.br), [delbouxbernardino@gmail.com](mailto:delbouxbernardino@gmail.com)

**Palavras Chave:** azul Maia, sepiolita, índigo

## Introdução

Em arqueometria, métodos não-destrutivos são fundamentais na análise de objetos. Corantes estão entre esses sistemas que despertam maior interesse, o que faz com que a espectroscopia Raman seja um método largamente utilizado. Na cultura Latino-Americana destaca-se um pigmento encontrado em artefatos da civilização Maia: o azul Maia (AM). Esse pigmento resulta da interação entre moléculas de índigo (pigmento orgânico) com paligorsquita (pali), filossilicato que possui microcanais não expansíveis em sua estrutura. Além da pali, sepiolita (sepi) também é citada como um argilomineral capaz de formar AM por também ser um filossilicato com estrutura muito próxima à da pali, exceto pelos microcanais mais largos (10,6 Å na sepi e 6,4 Å na pali)<sup>1</sup>. A literatura trás informações conflitantes sobre a capacidade ou não da sepi em formar AM, o que motivou este trabalho que é baseado na exploração do efeito Raman ressonante.

## Resultados e Discussão

Para este estudo foram preparados simulantes de AM pelo aquecimento a 130 °C e por 2 h de misturas preparadas por trituração de sepi com índigo (1% em massa do corante). As amostras foram testadas antes e depois do aquecimento; a estabilidade do simulante foi verificada através de extração do corante com DMF e da ação de HNO<sub>3</sub>. As técnicas utilizadas foram espectroscopia de absorção no UV-VIS e no IR, espectroscopia Raman e termoanálise.

Resultados recentes<sup>2</sup> mostram que a ligação de hidrogênio entre moléculas de índigo e de água coordenada no interior dos microporos é responsável pela estabilidade do AM. As curvas TG mostram que os canais da sepi, por terem maior dimensão, contêm menor quantidade de água coordenada. Os espectros Raman (633 nm) das misturas iniciais de índigo e argilomineral (sepi e pali), são bastante semelhantes ao espectro do índigo puro; as misturas aquecidas fornecem espectros Raman semelhantes entre si, porém distintos do índigo e similares ao do AM<sup>3</sup>. Os espectros UV-VIS das misturas aquecidas da sepiolita e da paligorsquita, entretanto, divergem, especialmente sobre a banda típica do índigo em ca.

660 nm, o que reflete diferentes tipos de interação. A extração com DMF remove a maior parte do corante das misturas iniciais mas não das aquecidas. Com HNO<sub>3</sub> o simulante de AM feito com pali mostrou-se estável, mas não o com sepi, como já demonstrado na literatura<sup>4,5</sup>. A fragilidade do simulante de AM produzido com a sepiolita frente a agentes oxidantes é conhecida na literatura<sup>1,4</sup>, mas nesses artigos não é reportada a formação de dehidroindigo (DHI) quando se utiliza sepi, o que não ocorre no caso da pali, conforme verificamos usando excitação em 457,9 nm. A formação de DHI tem sido usada por alguns autores para explicar o tom esverdeado do AM<sup>5</sup>, o que não é sustentado pelos resultados aqui apresentados.

## Conclusões

Pali e sepi divergem na quantidade de água coordenada aos íons de metais nos microcanais, e na largura desses canais. Os poros mais largos da sepi permitem o acesso de oxidantes e de solventes às moléculas de índigo, fazendo com que, ao contrário dos simulantes de AM feitos com pali, a sepi não produza o mesmo efeito de estabilização do pigmento, observado no AM. Observou-se que no caso da sepi forma-se DHI, mas não no caso da pali e que, por isso, nenhum papel pode ser dado a essa espécie no que tange à estabilidade e cor do AM.

## Agradecimentos

FAPESP (12/13119-3)

<sup>1</sup> GIUSTETTO, R.; SEENIVASAN, K.; BORDIGA, S. Spectroscopic characterization of a sepiolite-based Maya Blue pigment. *Period. Mineral, Special Issue*, **79**: 21-37, 2010

<sup>2</sup> BERNARDINO, N. D. Impacto de aspectos nanoestruturais sobre a estabilidade de corantes e pigmentos de interesse arqueológico. Tese de Doutorado – Instituto de Química - USP. São Paulo, 2016.

<sup>3</sup> DEL RÍO, M. S. *et al.* On the Raman spectra of Maya Blue, *J. Raman Spectrosc.*, **37**: 1046–1053, 2006.

<sup>4</sup> GIUSTETTO, R.; SEENIVASAN, K.; BONINO, F.; RICCHIARDI, G.; BORDIGA, S.; CHIEROTTI, M. Host/Guest Interactions in a Sepiolite-Based Maya Blue Pigment: A Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry*, **115**: 16764–16776, 2011.

<sup>5</sup> DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; VALLE-ALGARRA, F. M.; DOMINE, M. E.; OSETE-CORTINA, L. On the dehydroindigo contribution to Maya Blue. *J Mater Sci* **48**: 7171–7183, 2013.

## Influence of 3d elements on optical and structural properties of PbO-SiO<sub>2</sub> (PS) glasses

David V. Sampaio<sup>1\*</sup>, Rafaella B. Pena<sup>1</sup>, Benjamin J.A. Moulton<sup>1</sup>, P.S. Pizani<sup>1</sup>

Pôster 047

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Brasil

\*davidvsampaio@gmail.com

**Palavras Chave:** Lead silicate glass, 3d metals in glass, Raman in glass.

### Introdução

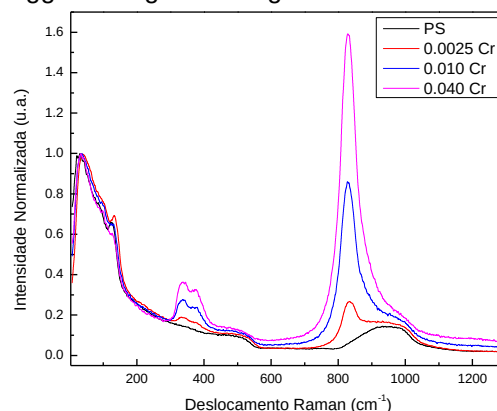
Lead silicate glasses are widely investigated because of their numerous industrial applications, (e.g. as optical glasses and electronic devices) [1]. Doping lead silicate glasses with transition metals (TM) may lead to more applications because of new magnetic and optical properties [1-4]. Thus, understanding how TM dopants generate these properties is a fundamental question to broaden their application. Therefore, this study aims to understand the influence of Cr, Co and Ni on the optical and structural properties of the lead metasilicate glasses with compositions TM<sub>x</sub>-PbO<sub>(1-x)</sub>-SiO<sub>2</sub>, x = 0.0025 – 0.04.

### Resultados e Discussão

The glasses were produced melting the oxide mixtures at 1000 °C for 20min and quenching in liquid nitrogen. The non-doped glass was colorless while the doped ones has different colors depending upon the dopant and concentration. Raman and optical absorption where the major techniques used to investigate the dopant and concentration influence. In the samples with Co and Ni, the Raman spectra show no or subtle changes in their spectra when compared to pure PS glass. In contrast, the Cr doped glasses show changes in the high frequency region even at low doping levels (Fig.1). This suggests that Cr ions affect the glass more than any of the others dopants used.

The optical absorption measurements showed a change in the optical band gap for all dopants as well as a concentration-dependence. The Ni and Co doped glasses showed absorption bands characteristic of Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup>. In the latter case the existence of Co<sup>3+</sup> cannot be eliminated, since the characteristic absorption bands of this valence is superimposed on the Co<sup>2+</sup> bands. For the Cr doped glasses, overlapping bands were observed close to the band gap. This absorption could be associated with either, the characteristic transitions of Cr<sup>3+</sup> in an octahedral coordination, or Cr<sup>6+</sup>. Moreover,

the Cr-doped presented the highest change in the optical bandgap, which is another indicative of the bigger changes in the glass for these samples.



**Figura 1.** Changes in Raman spectra of Cr-doped glasses. Two new bands shows up even with the lowest dopant concentration.

### Conclusões

We showed that besides the coloring effect, the Ni and Co are incorporated with minor changes in the glass structure. However, just a small amount of Cr already shows a high influence on the glass, as new Raman modes and changes in the optical band gap.

### Agradecimentos

The authors would like to acknowledge FAPESP agency founding for supporting this study. Process numbers 2013/07793-6 and 2016/15962-0.

<sup>1</sup> E.M.A. Khalil, et al., J. Non-Cryst. Solids 355, 2009, pp 2439–2447.

<sup>2</sup> B. Suresh, et al., J. Lumin. 172, 2016, pp 47–52.

<sup>3</sup> E. Baiocchi, A. Montenero, M. Bettinelli and A. Sotgiu, J. Non Cryst. Solids 46, 1981, pp 203-215

<sup>4</sup> M.A. Azooz, F.H. El Batal, Mater. Chem. Phys. 117, 2009, pp 59–65.



## Impressões digitais micro-Raman do DNA de diferentes espécies do gênero *Leishmania*.

Diego Mendes dos Santos<sup>1\*</sup>, Adriano Queiroz<sup>1</sup>, Renata Cristina de Paula<sup>1,2</sup>, Fernando Costa Basílio<sup>1</sup>, Karen Ferraz Faria<sup>2</sup>, Alexandre Marletta<sup>1</sup>  
Sydney Magno da Silva<sup>2</sup> e Raigna A. Silva<sup>1,3</sup>

Pôster 048

1 – Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia

2 – Instituto de Ciências Biomédicas - Universidade Federal de Uberlândia

3 – Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais

\*[diegostd@hotmail.com](mailto:diegostd@hotmail.com).

**Palavras Chave:** DNA, Espectroscopia Raman, *Leishmania*.

### Introdução

Nesse trabalho apresentamos os primeiros resultados experimentais de espalhamento Raman para seis espécies do gênero *Leishmania*. No contexto desse estudo, depositamos filmes finos de Au em um substrato de vidro, a fim de obter um sinal Raman com uma boa relação sinal-ruído para amostras de DNA em solução aquosa. A extração de DNA das espécies *L. donovani*, *L. infantum*, *L. braziliensis*, *L. amazonensis*, *L. guyanensis* e *L. major* foram realizadas com auxílio de um kit comercial, de acordo com as recomendações do fabricante<sup>1</sup>. Os espectros micro-Raman foram obtidos em quatro linhas de excitação de laser: 325 nm, 532 nm, 633 nm e 785 nm, e mantidas as mesmas condições de preparação e obtenção para todas as amostras. As nossas análises preliminares dos espectros obtidos, indicam ser possível separar as espécies de *Leishmania* em dois grupos: as espécies responsáveis pela manifestação clínica da leishmaniose cutânea e da leishmaniose visceral. Identificamos também o grupo de espécies responsável pela ocorrência das leishmanioses nas Américas e na Europa.

### Resultados e Discussões

Para todas as espécies *Leishmania* os espectros micro-Raman mostraram bandas de vibração no intervalo de 50 a 4000 cm<sup>-1</sup> correspondendo aos grupos de frequências constituintes do DNA<sup>2,3,4,5</sup> e da solução. As espécies *L. braziliensis*, *L. amazonensis*, *L. guyanensis* e *L. major* são os agentes etiológicos da leishmaniose cutânea; ao passo que as espécies *L. donovani* e *L. infantum*, causam leishmaniose visceral. As espécies *L. donovani* e *L. major* ocorrem na Europa; por outro lado as espécies *L. braziliensis*, *L. amazonensis*, *L. guyanensis* e *L. infantum* ocorrem nas Américas. Em todos os espectros observamos bandas abaixo de 2000 cm<sup>-1</sup> e acima de 2700 cm<sup>-1</sup> relativas ao DNA. Biomoléculas naturais não possuem nenhum sinal Raman na região de 1800 cm<sup>-1</sup> a 2800 cm<sup>-1</sup>, chamados de “região-Raman silenciosa” da célula, de acordo com a Literatura<sup>6</sup>

### Conclusões e Perspectivas

Nossas primeiras análises indicaram a dominância dos modos da base guanina nos espectros das seis espécies. Além disso, como seus espectros são muito semelhantes as quatro linhas de laser deverão ser ajustadas e analisadas; por exemplo, analisando as intensidades relativas das bandas vibracionais relacionadas aos diversos grupamentos químicos presentes nas bases de DNA. Finalmente, será identificada a impressão digital de cada uma destas seis espécies de *Leishmania*.

### Agradecimentos



<sup>1</sup> NucleoSpin® Tissue – Genomic DNA from Tissue, Cap.5: Standard protocol for human or animal tissue and cultured cells

<sup>2</sup> FREIRE, Paulo TC et al. Raman Spectroscopy of Amino Acid Crystals. In: Raman Spectroscopy and Applications. InTech, 2017.

<sup>3</sup> C. Otto, T. J. J. van den Tweel, F. F. M. de Mu1 and J. Greve, JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, VOL. 17, 289-298 (1986)

<sup>4</sup> OLIVEIRA, Patrícia Karen et al. Análise da composição bioquímica da pele por espectroscopia Raman. Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, v. 28, n. 3, p. 278-87, 2012.

<sup>5</sup> Brina Brauer, R. Benny Gerber, Martin Kabeláč, Pavel Hobza, Joost M. Bakker, Ali G. Abo Rizi and Mattanah S. de Vries; J. Phys. Chem. A, 2005, 109 (31), 6974-6984.

<sup>6</sup> LI, Yuee et al. Raman tags: Novel optical probes for intracellular sensing and imaging. Biotechnology advances, v. 35, n. 2, p. 168-177, 2017.

## Substrato SERS de alta performance baseado em nanopartículas *core-shell* Ag-nanobastão de Au.

Murilo Pastorello<sup>1</sup>, Fernando A. Sigoli<sup>1</sup>, Diego P. dos Santos<sup>1\*</sup>, Italo O. Mazali<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemistry, University of Campinas, P.O.Box 6154, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

\*santosdp@g.unicamp.br

\*mazali@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: SERS, single-molecule, hot-spot

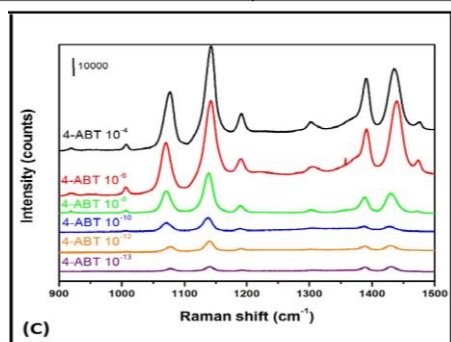
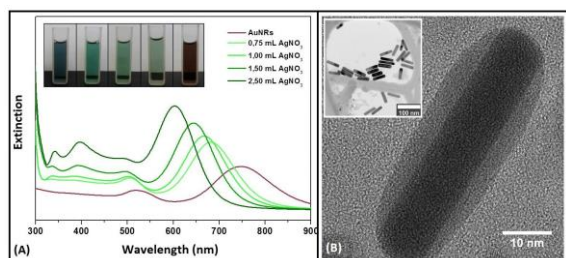
Pôster 049

### Introdução

Um dos grandes desafios em SERS (Surface-enhanced Raman scattering) está relacionado ao desenvolvimento de substratos que permitam altas intensificações do sinal Raman da molécula sonda (alta performance), de forma reprodutível. A obtenção de substratos com tais características é de fundamental importância para aplicações da técnica SERS, como por exemplo em química analítica para detecção de espécies de interesse, como contaminantes. Neste trabalho analisamos a possibilidade de obtenção de substratos de alta performance baseados em nanopartículas *core-shell* (Ag@AuNR), sintetizadas a partir de nanobastões de Au (AuNR).

### Resultados e Discussão

A Figura 1A apresenta os espectros de extinção de AuNR (vermelho) e das nanopartículas Ag@AuNR obtidas a partir de redução de Ag<sup>+</sup> (linhas verdes).



**Figura 1.** A) Espectros de extinção de AuNR e Ag@AuNR obtidos com o aumento do volume de AgNO<sub>3</sub> na síntese. B) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma nanopartícula

Ag@AuNR. C) Espectros SERS obtidos de soluções diluídas de 4-aminobenzotriol.

Observa-se que a redução de Ag<sup>+</sup> em presença dos AuNR promove um deslocamento dos modos longitudinal e transversal (ca. 700 nm e 500 nm respectivamente) observado nos AuNR para menores comprimentos de onda, indicando a formação de nanopartículas do tipo Ag@AuNR, o que pode ser confirmado através da imagem de microscopia eletrônica de tunelamento (Figura 1B). Além dos modos longitudinal e transversal, observa-se ainda nos sistemas Ag@AuNR bandas em torno de 400 nm e 350 nm, que são devido a modos da camada de Ag. Simulações baseadas em eletrodinâmica clássica estão em andamento para estes sistemas e resultados preliminares indicam uma maior contribuição para nanopartículas com crescimento assimétrico da camada de Ag.

A Figura 1C apresenta espectros SERS da molécula-sonda 4-aminobenzotriol (4-ABT) no intervalo de concentrações 10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup> (preto) à 10<sup>-14</sup> mol.L<sup>-1</sup> (roxo) sobre as nanopartículas Ag@AuNR depositadas sobre Si. Os resultados indicam que o procedimento de deposição das nanopartículas Ag@AuNR levam a formação de hot-spots extremamente eficientes para a detecção de concentrações extremamente baixas do analito, atingindo níveis de detecção de uma única molécula.

### Conclusões

Os resultados experimentais indicam que nanopartículas do tipo Ag@AuNR são extremamente eficientes para a obtenção de espectros SERS. Para um melhor entendimento destes resultados, simulações de eletrodinâmica estão em andamento para avaliar as propriedades dos hot-spots gerados por tais nanopartículas.

### Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP, CNPq, CAPES, IQ-Unicamp e LNNano pelo apoio ao trabalho



EnBraER

## V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman

V EnBraER

03 a 06/12/17, Campos do Jordão – SP

### Magnetic Correlations and Structural Transition in the Spin-Chain Compound $\text{CuSb}_2\text{O}_6$

Damaris T. Maimone<sup>1</sup>, Aaron B. Christian<sup>2</sup>, John J. Neumeier<sup>2</sup>, and Eduardo Granado<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP

<sup>2</sup> Department of Physics, Montana State University, Bozeman, Montana, USA

\*[egranado@ifi.unicamp.br](mailto:egranado@ifi.unicamp.br)

**Keywords:** low-dimensional magnetism, phase transitions, spin-phonon coupling.

**Pôster 050**

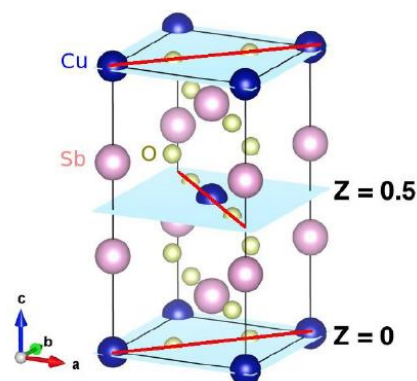
#### Introduction

One-dimensional magnets, also termed spin-chains, are materials of interest to fundamental condensed matter physics since the effects of quantum spin fluctuations and spin-lattice coupling are normally enhanced with respect to 3D magnets. Of particular interest are the  $S=1/2$  quantum spin chains, which are experimentally realized in some cuprates such as  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  (see Fig. 1). Despite its apparent 3D crystal structure, this material shows a magnetic susceptibility curve characteristic of a 1D magnet in a wide temperature range above the 3D magnetic ordering temperature  $T_N = 8.6\text{K}$ , which has been ascribed to strong unidirectional superexchange Cu-O-O-Cu interaction caused by an orbital ordering of the hole in the  $\text{Cu}^{2+}$  3d level.<sup>1</sup> This orbital ordering effect presumably occurs below the tetragonal-monoclinic phase transition at  $T_S = 395\text{K}$ .<sup>1</sup> In this work, we investigate a single crystalline sample of the spin-chain system  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  by means of polarized Raman scattering in the temperature range of 2 - 450 K covering both the magnetic and structural transitions.

#### Results and Discussion

The observed Raman peaks at the high-symmetry tetragonal phase were assigned to normal modes of vibration with the aid of first-principle lattice dynamics calculations. The tetragonal-to-monoclinic transition is manifested in our data by a remarkable separation and spectral weight transfer of two nearby modes at  $650\text{-}660\text{ cm}^{-1}$  on cooling below  $T_S=395\text{K}$ . This is attributed to phonon mixing of these modes in the monoclinic phase, where they become of the same symmetry. A second-order ferroelastic transition at  $T_S$  is inferred, possibly caused by orbital ordering of  $\text{Cu}^{2+}$  3d holes. Frequency anomalies are observed for most phonons below  $T^{**}\sim 115\text{K}$ , caused by the onset of 1D spin correlations and the spin-

phonon coupling. Asymmetric Fano lineshapes indicate a coupling of specific phonons with electronic excitations at  $\omega_b < 200\text{ cm}^{-1}$  and  $\omega_b \sim 200\text{ cm}^{-1}$ , and suggest a phase transition at  $T^* = 220\text{K}$ . Such excitations are attributed to spin fluctuations and orbital-flop excitations, respectively. Spin fluctuations are also directly visible in our data through a quasielastic Raman peak that sharpens on cooling from  $T^*$  down to  $T_N$ , showing that the 3D transition is preempted and possibly driven by a slowing down of fluctuations associated with the 1D spin-correlated chains. No significant phonon anomalies are observed at  $T_N$ .



**Figure 1.** Crystal structure of  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$ . The red lines indicate the spin chain directions.

#### Conclusions

Our results reveal a rich physics involving lattice, orbital and spin degrees of freedom in this archetypal quantum spin-chain antiferromagnet.

#### Acknowledgements

This work was supported by Fapesp and CAPES.

<sup>1</sup> D. Kasinathan, K. Koepernik, and H. Rosner, Phys. Rev. Lett. **100**, 237202 (2008).

## Avaliação do amido de milho gelatinizado sobre a superfície de hematita [006]: Um estudo por espectroscopia Raman

Elayne R. Peçanha<sup>1</sup>, Erlon H. Martins Ferreira<sup>2</sup>, Marisa B. M. Monte<sup>1\*</sup>

Pôster 051

<sup>1</sup> Laboratório de Química de Superfície, Coordenação de Processos Minerais – CETEM, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Divisão de Metrologia de Materiais, INMETRO. Av. N. Sra das Graças, 50, Xerém, Duque de Caxias – RJ

\*mmonte@cetem.gov.br

**Palavras Chave:** Hematita, Amido de milho, Raman.

### Introdução

O amido é um polímero natural com propriedades físico-químicas únicas, com diversas aplicações, em particular, na depressão de hematita durante o processo de concentração de minérios itabiríticos por flotação catiônica [1]. Com o intuito de estudar o sistema descrito, amido de milho de grau analítico e monocristais de hematita natural foram adquiridos. As superfícies de hematita (0,0,6), de amido gel e de hematita após condicionamento com o amido gel foram investigadas por espectroscopia vibracional Raman.

### Resultados e Discussão

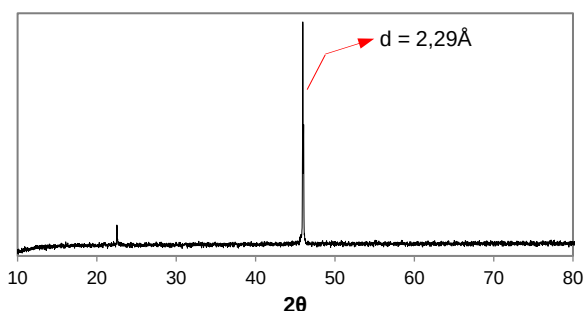
Na Tabela 1, apresenta-se a composição química do monocristal de hematita, a partir do resultado do espectro obtido por microscopia eletrônica acoplada ao sistema de energia dispersiva de Raios-X (MEV-EDS). O resultado indica que a amostra apresenta constituição majoritária de ferro.

**Tabela 1.** Resultados referentes ao espectro de EDS acoplado ao MEV para amostra de hematita.

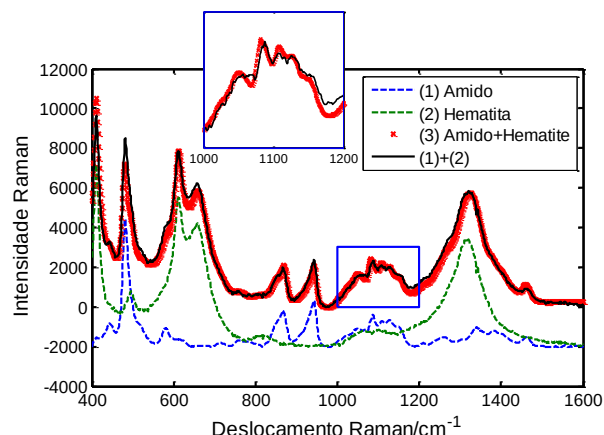
| Fe (%) | O (%) | Ti (%) | Co (%) |
|--------|-------|--------|--------|
| 68,9   | 28,9  | 1,1    | 0,6    |
| Cr (%) | V (%) | Al (%) | Si (%) |
| 0,3    | <0,1  | <0,1   | <0,1   |

A partir do difratograma apresentado na Figura 1 observa-se um pico proeminente referente à distância interplanar de  $d = 2,29 \text{ \AA}$ , característico da face (0,0,6) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Essa superfície polida foi base de estudo para as análises por espectroscopia Raman (Figura 2).

Foi observado que o espectro da hematita exibiu sete assinaturas esperadas para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Comparando os espectros do amido gelatinizado puro com o seu espectro sobre a hematita, vemos mudanças significativas nas posições das bandas na região de deformação C-O-H e de estiramento C-C e C-O (entre  $1000 \text{ cm}^{-1}$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ). Essas variações sugerem uma interação química entre oxigênio alcoólico e a superfície de hematita.



**Figura 1.** Difratograma de Raios X para superfície mineral polida.



**Figura 2.** Espectros Raman obtidos para (1) filme de amido gel; (2) hematita; e (3) superfície da hematita com amido gel ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) após 20 min de contato em pH 10,5. A linha preta contínua é a soma numérica ponderada dos espectros (1) e (2). O inset realça as diferenças observadas na região de interesse das bandas do amido.

### Conclusões

A partir da espectroscopia Raman foi observado uma interação química entre oxigênio alcoólico e a superfície de hematita, em pH alcalino.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e ao CETEM pela infraestrutura concedida.

<sup>1</sup>Moreira, G.F.; Peçanha, E.R.; Monte, M.B.M.; Leal Filho, L.S. Stavale, F. Miner. Eng. 2017 (110) pp. 96-103.



## Análise da Temperatura de Curie e do Comportamento Relaxor-Ferroelétrico Normal em Cerâmicas do Sistema PLT por Espectroscopia Raman e Permissividade Dielétrica Relativa.

Elcio Correia de Souza Tavares<sup>1\*</sup>, Jamilson Pinto de Medeiros<sup>2</sup>, José Antônio Eiras<sup>3</sup> e Paulo Sérgio Pizani<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estácio Alexandrino, <sup>2</sup>Universidade FAL de Natal, <sup>3</sup>UFSCar

\*elciotavares67@gmail.com.

Pôster 052

**Palavras Chave:** Raman, cerâmicas, ferroelétrico, PLT, permissividade dielétrica.

### Introdução

O titanato de chumbo, quando dopado com lantânio (PLT), apresenta uma transição de fase difusa, com constante dielétrica relativa elevada e um pico de máximo bastante alargado dependente da frequência. Na determinação da temperatura de Curie ( $T_C$ ) em cerâmicas ferroelétricas a Espectroscopia Raman tem limitações, como por exemplo, a ausência de sensibilidade na detecção da transição de fase de 2ª ordem e transição de fase difusa, enquanto que medidas de constante dielétrica relativa permitem distinguir entre transição de 1ª ordem, 2ª ordem e transição de fase difusa com bastante exatidão, tornando-se valiosa como medida complementar à Raman.

### Resultados e Discussão

A figura 1 mostra os espectros Raman acima e abaixo de  $T_C$  de  $Pb_{1-x}La_xTiO_3$  com (a)  $x = 10\%$  (PLT10), (b) 20% (PLT20) e (c) 27% (PLT27).

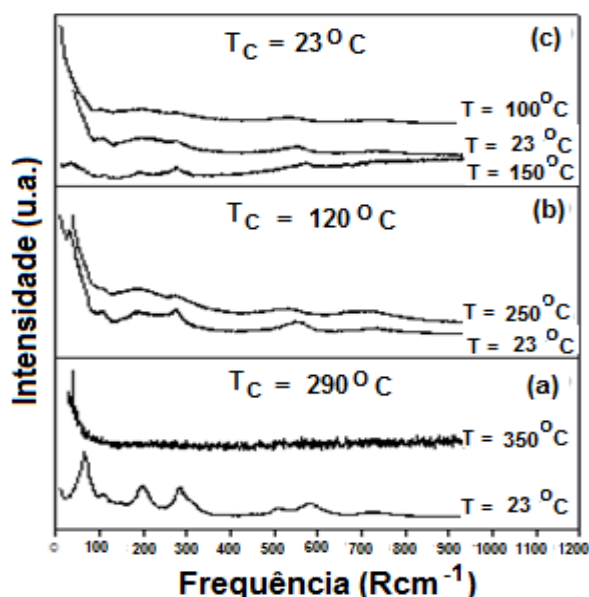


Figura 1.  $T_C$  por Raman das PLT 10, 20 e 27

Para a PLT10 os modos vibracionais são Raman ativos abaixo e inativos acima de  $T_C$ , conforme prevê a teoria<sup>1</sup>. Na PLT20, contudo, pode ser vista ainda

alguma atividade Raman acima de  $T_C$ , e na PLT27 o espectro Raman é praticamente o mesmo tanto acima quanto abaixo de  $T_C$ , quando a estrutura das PLT deveria ser cúbica, portanto Raman inativa acima de  $T_C$  e tetragonal para  $T < T_C$ . Isso ocorre provavelmente devido à introdução do  $La^{3+}$ , que levaria à formação de vacâncias nos sítios de  $Pb^{2+}$  e  $Ti^{4+}$ , gerando desordem estrutural de curto alcance, a qual seria vista por Raman, mas não pela difração de raios x, que vê desordens de longo alcance. Não foi possível observar por Raman a transição de fase abaixo de  $T_C$  para a PLT27 como seria de se esperar<sup>2</sup>, o que leva a sugerir que a grande quantidade de defeitos diminui as distorções estruturais e impede que a transição de fase difusa seja detectada por esta técnica, o que é corroborado pelo comportamento observado na literatura<sup>3</sup>. A estrutura destas composições não é exatamente cúbica, pois a posição do íon  $Ti^{4+}$  é deslocada, formando uma estrutura pseudo-cúbica, que pode ser detectada por medidas de constante dielétrica relativa como visto na figura 2.

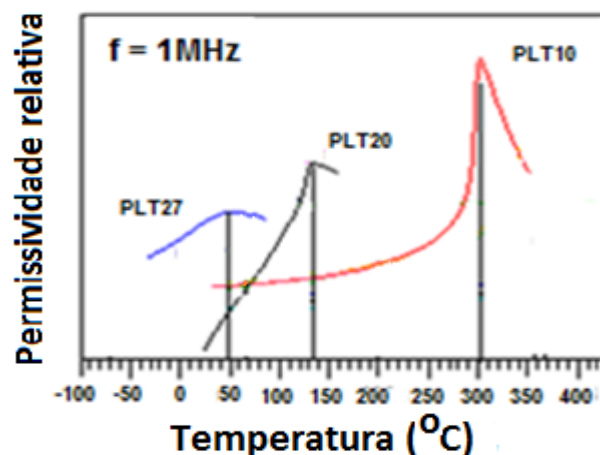


Figura 2. Permissividade relativa como função da temperatura.

### Conclusões

Raman e constante dielétrica relativa mostraram-se complementares em observar a transição de fase difusa em cerâmicas de PLT.

<sup>1</sup>G. Burns, B.A. Scott, Phys. Rev. B, V.7, n.7, 1973, pp.3088-3101.

<sup>2</sup> Hennings, D. and Härdtl, K.H., Phys. Stat. Sol. (a) 3, 1970, pp.465.

<sup>3</sup> Zhang, J., Jiang, K., Hu, Z. et al., Sci. China Technol. Sci. 59, 2016, pp. 1537.

## Preparação do nanocompósito PDMS-Au e sua aplicação como sensor SERS reprodutível de fármacos organosulfurados

Aline K. Katanosaka,<sup>a</sup> Alexandre R. Paschoal,<sup>b</sup> Elias B. Santos<sup>a\*</sup>

Pôster 053

<sup>a</sup>Instituto de Ciência e Tecnologia - Universidade Federal de São Paulo, Rua Talim, 330, CEP 12231-280, São José dos Campos - SP. <sup>b</sup>Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE.

\*santos.barros@unifesp.br.

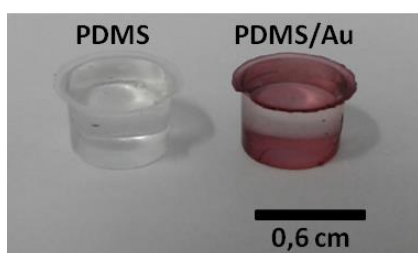
**Palavras Chave:** Nanocompósito PDMS-Au, Sensor SERS, Fármacos organosulfurados.

### Introdução

A espectroscopia Raman intensificada na superfície (SERS) tem recebido muito interesse como técnica analítica devido a sua alta sensibilidade. Entretanto, o sucesso da aplicação do SERS como técnica analítica é diretamente dependente da propriedade plasmônica do substrato.<sup>1</sup> O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um substrato SERS reprodutível, a base de nanoestruturas de ouro depositadas em uma matriz de polidimetilsiloxano (PDMS), para aplicação como sensor SERS de fármacos organosulfurados, como, o sulfatiazol.

### Resultados e Discussão

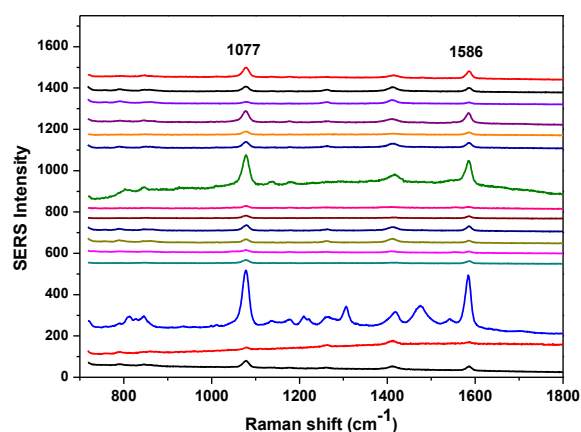
Na Figura 1 é mostrada uma peça de PDMS antes e após a redução de  $\text{HAuCl}_4$  (PDMA-Au). O PDMS-Au foi preparado por redução direta do ácido cloroáurico ( $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ ) após 8 h de imersão das peças de PDMS. A coloração avermelhada do PDMS é forte indício da formação de nanoestruturas plasmônica de ouro.<sup>1</sup>



**Figura 1.** PDMS e nanocompósito PDMS-Au.

O nanocompósito foi testado como substrato SERS, usando como molécula sonda Raman o ácido paracaptobenzóico (AMB) na concentração de  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Peças de PDMS-Au foram imersas em solução etanólica do AMB por 2 h. Em seguida, as amostras foram lavadas com etanol e secas em estufa, com circulação de ar, a  $40^\circ\text{C}$  por 20 min. As medidas SERS foram realizadas em um espectrômetro Raman da Renishaw, com linha laser em 785 nm. Na Figura 2 está mostrado os espectros SERS do AMB, resultado de um mapeamento Raman realizado na superfície do

PDMS-Au. As duas bandas mais intensas em  $1077$  (respiração do anel) e  $1586 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento do anel) são características do AMB<sup>2</sup>; ambas foram observadas em todos os espectros do mapa, mostrando que o material apresenta potencial como sensor SERS reprodutível.



**Figura 2.** Espectros SERS do AMB  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

O PDMS/Au também foi testado na detecção de sulfatiazol, um fármaco organosulfurado, sendo possível facilmente detectar o composto na concentração de  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (dados não apresentados no resumo). Estudos de limite de detecção do sulfatiazol e de detecção de outros fármacos estão em andamento.

### Conclusões

Os resultados preliminares apresentados são promissores na aplicação do PDMS-Au como sensor SERS. Os dados completos do estudo serão apresentados no congresso.

### Agradecimentos

A FAPESP pelo auxílio financeiro (Nº 2015/16573-5). Ao Dr. Douglas Galante (CNPEM/LNLS) pelo acesso ao espectrômetro Raman.

<sup>1</sup> S. Schlucker, Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53, 4756-4795.

<sup>2</sup>A. Michota, J. Bukowska, J. Raman Spectroscopy, 2003, 34, 21-25.

## Intralayer and interlayer electron-phonon interactions in twisted bilayer graphene

Eliel G. S. Neto<sup>1\*</sup>, Marcus. V. O. Moutinho<sup>2,3</sup>, Andreij C. Gadelha<sup>1</sup>, Ariete Righi<sup>1</sup>, Leonardo C. Campos<sup>1</sup>, Henrique B. Ribeiro<sup>4</sup>, Po-Wen Chiu<sup>5</sup>, Kenji Watanabe<sup>6</sup>, Takashi Taniguchi<sup>6</sup>, Pascal Puech<sup>7</sup>, Matthiue Paillet<sup>8</sup>, Thierry Michel<sup>8</sup>, Pedro Venezuela<sup>3</sup>, Marcos A. Pimenta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil, <sup>2</sup>Núcleo Multidisciplinar de Pesquisas em Computação - NUMPEX-COMP, Campus Duque de Caxias, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Duque de Caxias, RJ, Brazil, <sup>3</sup>Instituto de Física, UFF, Niterói, Rio de Janeiro, Brazil, <sup>4</sup>Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, Brazil, <sup>5</sup>National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan, <sup>6</sup>Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, Namiki, Tsukuba, Japan

<sup>7</sup>CEMES/CNRS, University of Toulouse, 31055 Toulouse, France, <sup>8</sup>Laboratoire Charles Coulomb, CNRS, Univ. Montpellier, Montpellier, France

\*elielgsn@gmail.com.

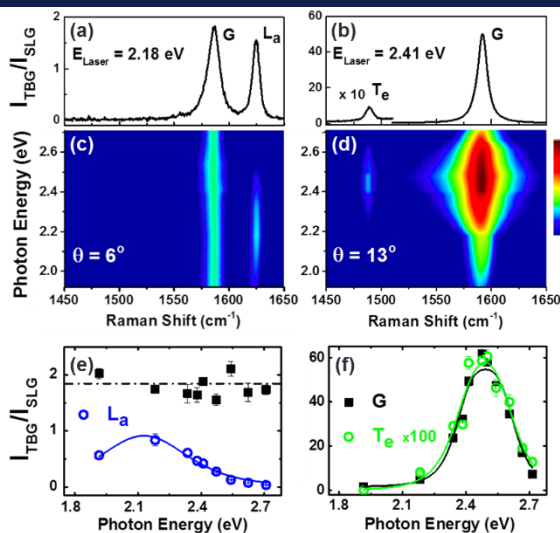
**Palavras Chave:** Graphene, Resonance Raman Spectroscopy, Twisted Bilayer Graphene.

**Pôster 054**

### Introdução

The understanding of fundamental interactions in atomically thin heterostructures is crucial for the engineering of novel 2D-based devices. Here we report the observation of different electron-phonon (el-ph) interactions in samples of twisted bilayer graphene (TBG) with different twisting angles " $\theta$ ". New phonons appear in the Raman spectra and multiple excitation measurements show that they are enhanced by two resonance processes: the intralayer process, where el-ph scattering occurs between states in the Dirac cones of the same layer interacting with a periodic potential, and the interlayer process involving electronic states of different graphene layers.

### Resultados e Discussão



**Figure 1.** (a) and (b) Raman spectra in two samples of TBG with  $\theta=6^\circ$  and  $13^\circ$  recorded with the 2.18 eV and 2.41 eV laser lines, respectively. (c) and (d) Excitation Raman maps with photons energies in the visible range

(1.9 to 2.7 eV). (e) Raman excitation profile (REP) of the G band (black squares) and the  $L_a$  peak (blue circles) of the sample with  $\theta=6^\circ$ . (f) Raman excitation profile (REP) of the G band (black squares) and of the  $T_e$  peak (green circles) of the sample with  $\theta=13^\circ$ .

Figure 1 summarize the experimental result, in (a) and (b) the vertical scale,  $I_{TBG}/I_{SLG}$ , corresponds to the ratio of the peak intensities of the Raman spectra in TBG and single-layer graphene (SLG). On the left side, parts (a), (c) and (e) represent the *intralayer* electron-phonon effect. In this case, no G-band enhancement is observed, but a new peak is generated. It is called the  $L_a$  peak since it comes from a LO phonon activated by the *intralayer* electron-phonon scattering process. On the right side, parts (b), (d) and (f) represents the *interlayer*, electron-phonon process, where the G band enhancement is observed and a new peak appears below the G band. This peak is called  $T_e$ , since it comes to a TO phonon activated by the *interlayer* process. We measured these effects for a large number of samples and in different excitation energy ranges from IR to UV. A theoretical model was developed to calculate the joint density of states that satisfies both the *intralayer* and *interlayer* mechanisms, that well explains nicely the experimental results.

Moreover, measurements on a single-layer graphene deposited on the top of h-BN confirmed the presence of new modes activated by the el-ph *intralayer* process.

### Conclusões

The possibility of distinguishing *intralayer* and *interlayer* el-ph interactions by Raman spectroscopy yields a new tool to engineer electrons and phonons in any kind of graphene-based heterostructure.

### Agradecimentos

We acknowledge INCT in Carbon Nanomaterials and the Brazilian agencies Fapemig, CAPES and CNPq

## Caracterização de nanofios de GaAs dopados com Mn por meio de espalhamento Raman. Estudo de polarização e variação da temperatura.

Pôster 055

Elinei P. dos Santos<sup>1,2\*</sup>, Waldeci P. Feio<sup>2</sup>, Fabio L. R. Silva<sup>1</sup>, Cristiano Fantini<sup>1</sup>

1) Universidade Federal de Minas Gerais – Av. Pres. Antonio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG.

\*elineips@gmail.com

2) UFPA – Universidade Federal do Pará – Campus do Guamá, Av. Bernardo Sayão S/N, Belém, PA.

**Palavras Chave:** Arseneto de gálio, raman, nanofio

### Introdução

Nanofios semicondutores de Arseneto de Galio tem sido empregado na construção de nanofios devido a sua facilidade de dopagem o que amplia a possibilidade de aplicação na indústria optoeletrônica devido ao desdobramento ou à modificação na banda de valência e condução. GaAs é um semicondutor polar não magnético. Para torná-lo magnético íons magnéticos de Mn que substituem Ga devem ser incorporados de tal forma a formar uma fase magnética. Esta substituição provoca a diferença de spins e buracos e é mediador do acoplamento ferromagnético entre os spins; esse é o processo básico para semicondutores magnéticos diluídos (DMS). A técnica de espectroscopia Raman, além de ser não destrutiva, é eficiente para determinar transições de elétrons opticamente ativos quando a fotoluminescência se torna inviável (não é absorvida pela amostra, como na fluorescência e fotoluminescência).

Nosso objetivo neste trabalho é caracterizar nanofios de GaAs dopados com Mn com diâmetro de 80 nm com a técnica Raman ressonante e não ressonante e microscopia eletrônica de transmissão.

### Resultados e Discussão

Os espectros Raman polarizados na geometria de retro espalhamento mostraram que o modo TO é mais intenso que o modo LO para o nanofio. Nas medidas com a excitação ou radiação espalhada com polarização paralela ao nanofio a intensidade do modo LO é baixa e o modo TO quase desaparece. Para medidas em que a luz incidente ou espalhada é perpendicular ao fio o modo TO (como se espera) desaparece. O espectro nas medidas de ressonância depende fortemente da geometria da polarização em relação ao eixo do fio, no geral para incidência ao longo do fio maior é a intensidade obtida. O nanofio pode ter coexistência de fases (blenda de zinco e wurtzita). Os espectros de polarização podem detectar essas

estruturas de acordo com os modos presentes no espectro (Figura 1 (b)). As imagens de microscopia eletrônica de alta resolução em conjunto com medidas de difração de elétrons (Figura 1 (a)) revelaram que os nanofios, tanto dopados quanto não dopados, crescem preferencialmente na direção cristalográfica [111]. Medidas de EDS comprovaram a presença Mn nos nanofios de GaAs.

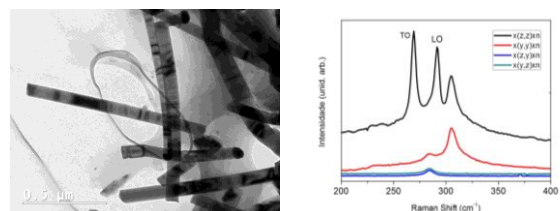


Figura 1. (a) Imagem de MET dos Nanofios de GaAs dopados com Mn com 80 nm de diâmetro. (b) Espectro Raman de um único nanofio com diferentes polarizações.

### Conclusões

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para o estudo da morfologia e estrutura cristalina dos nanofios o que permitiu determinar a direção de crescimento do nanofio e a verificação da presença do material dopante Mn. Utilizando Raman ressonante e não ressonante, investigamos o processo de polarização de tal forma que foi possível definir e verificar as regras de seleção por teoria de grupo. Verificou-se que a configuração geométrica do fio em relação ao espalhamento altera a intensidade do sinal ressonante. As análises do espectro de ressonância para determinar o gap de material assim como a dependência com a temperatura serão mostradas no evento.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CNPQ, CAPES, UFMG, UFPA-PPGF

Zardo et al., Physical Review B 80, 24324 (2009).

<sup>2</sup> Ketterer, B. et al., Phys. Rev. B 81, 155210 (2010).

<sup>3</sup> Peng, W. et al., Applied Physics Letters, 100, 07310 (2012).



**Análise por Espectroscopia Raman de aminoácidos e proteínas presentes na medula espinhal**

Elisabeth S.T.Coutinho<sup>1</sup>, Lázaro P. Medeiros Neto<sup>2</sup>, Emília A. L. Arisawa<sup>1</sup>

Univap/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D),  
Av. Shishima Hifumi 2911, São José dos Campos/SP.

<sup>1</sup> IP&D, Lab. Histologia e Terapia Regenerativa, São José dos Campos, Brasil

<sup>2</sup> IP&D, Lab. Espectroscopia Vibracional Biomédica, São José dos Campos, Brasil

\*elisabethstcoutinho@gmail.com

**Pôster 056**

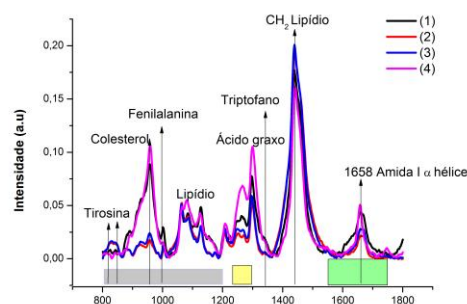
**Palavras Chave:** Aminoácidos, medula espinhal, espectroscopia Raman

## Introdução

Os aminoácidos apresentam propriedades químicas diferentes e a constituição e função de proteínas se dá a partir do arranjo das ligações peptídicas dos 20 aminoácidos existentes<sup>1</sup>. A síntese de proteínas é controlada por mecanismos genéticos e pode ser comprometida por eventos bioquímicos, onde tanto o aumento quanto a diminuição de sua quantidade e qualidade podem ocasionar doenças, que podem acometer todos os tecidos. Estudos têm demonstrado que a espectroscopia Raman é um recurso eficiente na caracterização proteica dos tecidos, diferenciando tecidos saudáveis de alterados<sup>2,3,4</sup>. Desta forma, objetivou-se neste estudo caracterizar bioquimicamente a medula espinhal de ratos. Foi utilizado 4 ratos Wistar saudáveis após autorização do Comitê de Ética com Uso de Animal (A08/CEUA/2015), utilizando o sistema Raman dispersivo com fibra óptica, laser de 785 nm, energia de excitação de 30 mW, tempo de aquisição do espectro de 2 segundos e 20 acumulações. Foram captados 3 espectros da região central da medula espinhal de cada amostra, totalizando 12 espectros. Após processamento dos sinais coletados foi possível identificar picos característicos da composição da medula espinhal.

## Resultados e Discussão

Foram observadas diferenças de intensidade entre as amostras (Figura 1), porém todos os espectros obtidos apresentam o mesmo padrão caracterizando assim o espectro da medula espinhal. Nota-se intensa atividade nas bandas características de lipídios (960, 1079, 1298 e 1437  $\text{cm}^{-1}$ ), bem como a presença das bandas das proteínas Amida I, centradas entre 1550 a 1750  $\text{cm}^{-1}$  e Amida III, centradas entre 1227 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , ambas referentes a diferentes tipos de estrutura secundária. Aminoácidos aromáticos, com estrutura terciária, podem ser discretamente notados sendo eles: tirosina, centrada em 830-850  $\text{cm}^{-1}$  e 1590  $\text{cm}^{-1}$ ; fenilalanina, centrada em 1000 a 1030  $\text{cm}^{-1}$  e Triptofano, centrado em 1011, 1340, 1360, 1582  $\text{cm}^{-1}$  e 1618 a 1621  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 1:** Gráfico das bandas características obtidas por Espectroscopia Raman de tecido da medula espinhal

O colesterol apresenta várias funções e é transportado pelo sangue por lipoproteínas LDL e HDL. Bandas centradas entre 800 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  referem-se aos ácidos nucleicos DNA/RNA, que não podem apresentar nenhuma alteração para que a proteína seja funcional. Os aminoácidos aromáticos, fenilalanina, triptofano e tirosina são precursores dos neurotransmissores essenciais para o funcionamento das células nervosas e podem ser encontrados juntos na banda 1610-1616  $\text{cm}^{-1}$ . Amida III é relacionada aos precursores do colágeno, proteína fibrosa mais abundante no organismo humano, que apresenta sequência repetida de glicina, prolina e hidroxiprolina. Amida I complementam as informações contidas na banda de Amida III.

## Conclusões

Este estudo caracterizou pela espectroscopia Raman a medula espinhal de ratos Wistar saudáveis com a finalidade de criar biblioteca de informações que permitam sua comparação com tecidos alterados detectando diferenças presentes nessas amostras.

<sup>1</sup> UNESP Aminoácidos e Proteínas Disponível em:

<<http://www2.fct.unesp.br/docentes/edfis/ismael/nutricao/Amino%E1cidos%20e%20prote%C3%ADnas%20pgs%209%20a%2013%20e%2017.pdf>> Acesso em: 11 out. 2017.

<sup>2</sup> C.M. Cowan et al. Rescue from tau-induced neuronal dysfunction produces insoluble tau oligomers, Scientific Reports, 2015.

<sup>3</sup> Z. Movasaghi, S. Rehman, and I. U. Rehman) 'Raman Spectroscopy of Biological Tissues', Applied Spectroscopy Reviews, 2007, 42:5, pp. 493 – 541.

<sup>4</sup> HORIBA Scientific Raman Spectroscopy for proteins 2012. Disponível

em:<[http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/HORIBA\\_webinar\\_proteins.pdf](http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/HORIBA_webinar_proteins.pdf)>. Acesso em 17 jan. 2017.

## Caracterização do peptídeo beta amiloide e seus aminoácidos constituintes por Espectroscopia Raman

Emerson A. Fonseca<sup>1\*</sup>, Virgínia C. S. Cruz<sup>1</sup>, Lucas Lafetá<sup>1</sup>, Thiago Santos<sup>4</sup>, Ewerton Caetano<sup>4</sup>, Eveline Matias<sup>4</sup>, José J Alves<sup>4</sup>, Valder Freire<sup>4</sup>, João L E Campos<sup>1</sup>, Alexandre S Barbosa<sup>2</sup>, Raigna A Silva<sup>1,3</sup>, Leandro M Malard<sup>1</sup> e Ado Jorio<sup>1</sup>

1 – Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais.

2 – Faculdade de Medicina, Universidade Federal de Minas Gerais

3 – Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia

4 – Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

\*bio.labns@gmail.com

Pôster 057

**Palavra Chave:** aminoácidos, proteína, Alzheimer

### Introdução

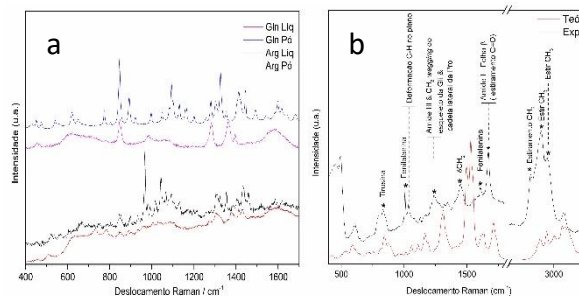
Aminoácidos (a.a.) são estruturas monoméricas constituintes das proteínas, formados por um carbono  $\alpha$  com um grupo  $\text{NH}_3$  e um grupo  $\text{COOH}$  terminais. A cadeia lateral ligada ao carbono  $\alpha$  difere entre aminoácidos, é funcional e estruturalmente. Existem 20 a.a. "padrão", e através de ligação covalente, os a.a. formam uma sequência linear chamada peptídeos. Estes, ao se dobrarem formam uma proteína. A sequência dos peptídeos determina a forma e a função da proteína. Essa estrutura tridimensional é estabilizada por ligações fracas, de hidrogênio e *van der Waals*.

Existem várias doenças relacionadas às proteínas que têm um "dobramento errado", denominados *misfolded protein*, tais como Alzheimer e encefalopatias espongiformes transmissíveis (doença da vaca louca)<sup>1</sup>. A Espectroscopia Raman (E.R.) tem sido usada para estudos de estruturas, de conformação e identificação de proteínas e a.a., em pesquisa básica e aplicada<sup>2,3,4</sup>. Nesse trabalho apresentaremos a caracterização Raman de dezesseis aminoácidos constituintes da proteína  $\beta$ -amiloide ( $\beta$ A), relacionada à doença de Alzheimer. O objetivo é buscar padrões de contribuição dos modos de vibração destes a.a. na  $\beta$ A. Foram adquiridos espectros de amostras em solução e seca (pó ou filme sobre laminula). Simulação teórica preliminar dos espectros da  $\beta$ A foi feita para identificar a contribuição dos modos correspondentes aos 16 a.a. que compõem a proteína.

### Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta, como exemplo, os espectros de dois aminoácidos, glutamina (Glu) e arginina (Arg) na forma de pó e solução. O grupo funcional da cadeia

lateral apresenta enorme variação no espectro Raman, mesmo entre os aminoácidos isolados. É possível observar contribuições claras de alguns a.a. no espectro da proteína  $\beta$ A (Fig 1b).



**Figura 1.** a) E.R. dos aminoácidos glutamina e arginina, amostras em solução e pó. b) E.R. de  $\beta$ -amiloide (seca), experimental e teórica.

### Conclusões e Perspectivas

Nossos resultados preliminares nos permitem identificar a contribuição dos a.a. constituintes da  $\beta$ A, proteína associada ao mal de Alzheimer. Esta proteína possui uma sequência de 42 a.a., contendo 16 dos 20 a.a. padrão. Nós iremos caracterizar as fibrilas formadas pela  $\beta$ A, a fim de obter uma impressão digital Raman indicador da doença de Alzheimer.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, Finep e Fapemig.

<sup>1</sup> Shraddha Chakradhar, A protein puzzle untangling the mysterious condition of amyloidosis, *Nature Medicine*, v 23, 2017, pp. 266–269.

<sup>2</sup> Paulo T.C. Freire et. al, Raman Spectroscopy of Amino Acid Crystals, in: *InTech*, 2017, pp.201–223.

<sup>4</sup> Tomáš Pazderka, Vladimír Kopecký Jr, Drop coating deposition Raman spectroscopy of proteinogenic amino acids compared with their solution and crystalline state, in: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2017, Elsevier, pp. 207–216.

## Temperature- and Power-Dependent Phonon Properties of Suspended WSe<sub>2</sub> flakes

Antonio Emilio R. A. Almeida<sup>1,\*</sup>, Junjie Wang<sup>2</sup>, Cleânio da Luz-Lima<sup>1</sup>, Victor Carozo<sup>2</sup>, Nestor Perea-Lopez<sup>2,3</sup>, Humberto Terrones<sup>4</sup>, Jun Zhu<sup>2</sup>, Mauricio Terrones<sup>2,3,5</sup>, Bartolomeu C. Viana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Piauí, Brazil; <sup>2</sup>Department of Physics, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA; <sup>3</sup>Center for 2D and Layered Materials, Pennsylvania State University, Materials Research Institute, University Park, Pennsylvania, USA; <sup>4</sup>Department of Physics, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, USA; <sup>5</sup>Department of Chemistry, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA.

\*emilioareaa@gmail.com

**Palavras Chave:** WSe<sub>2</sub>, Raman, phonon properties.

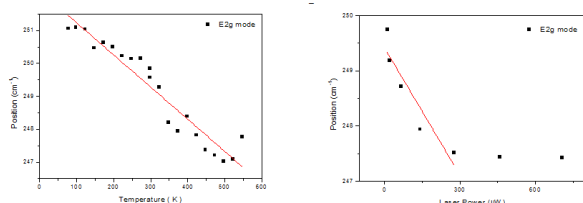
**Pôster 058**

### Introduction

2D transition metal dichalcogenides (TMDs) have attracted the interest of scientific community due to they may be useful in a variety of optoelectronic applications [1]. The study of the vibrational properties of TMDs is important to understand the transport properties and the electron-phonon interactions. Thus, a better understanding of the relationship of Raman bands positions with temperature is needed to infer about the thermal properties of 2D materials. Raman spectroscopy is widely used as a non-destructive technique to measure the number of atomic layers and thermal properties of TMDs [2,3]. Finally, applied temperature and laser power effects on the WSe<sub>2</sub> layers resulted in shifts of the Raman peak positions. The recorded shifts have been analyzed and the thermal coefficient were calculated based in another work [2].

### Results and Discussion

Figure 1 shows the temperature- and power-dependence of E<sub>2g</sub> mode. As expected, the mode was red-shifted with the increase of temperature, analogous to what was observed in another TMDs submitted to the increase of temperature [2,4]. The slopes of the temperature- and power dependences extracted from the linear fittings are shown in Table 1. The phonon anharmonicity, and the volume contribution caused by the thermal expansion of the layer promoted the Raman mode shifting. Besides, it was noticed that the laser damaging of the sample initiates above of 250 μW.



**Figure 1.** Temperature- and Power-dependence of the E<sub>2g</sub> Raman mode of WSe<sub>2</sub> (4 layers) suspended on a substrate hole.

**Table 1.** First-order temperature coefficients, power shift rates of suspended WSe<sub>2</sub> (4 layers).

| Raman mode      | $\delta\omega/\delta T$ (cm <sup>-1</sup> /K) | $\delta\omega/\delta P$ (cm <sup>-1</sup> /μW) |
|-----------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| E <sub>2g</sub> | -0.010±0.0006                                 | -0.008±0.0017                                  |

### Conclusions

We described the effects of the temperature and power on the Raman spectroscopy studies of the E<sub>2g</sub> mode of the WSe<sub>2</sub> flakes on a drilled Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> substrate obtaining a suspended one. The E<sub>2g</sub> mode shows a red shift (soften) with increase of the temperature. The first-order temperature and power coefficients were found. By using the value of temperature coefficients and the data obtained from power-dependent measurements, the room-temperature thermal conductivity of WSe<sub>2</sub> (4 layers) was estimated to be 68 W/mK for this experiment and the model used [5].

### Acknowledgments

We acknowledge to CNPq and CAPES support and U.S. Army Research Office MURI grant W911NF-11-1-0362.

- [1] R. Lv, et al, Acc. Chem. Res. 48 (2015) 56–64.
- [2] A.G. Vieira, et al, Vib. Spectrosc. 86 (2016) 270–276.
- [3] H. Malekpour, A.A. Balandin, J. Raman Spectrosc. (2017).
- [4] N. Peimyoo, et al, Nano Res. 8 (2015) 1210–1221.
- [5] S. Sahoo, et al, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 9042–9047.

## Estudo da formação de estruturas de SiC da casca de arroz tratada termicamente por Espectroscopia Raman, SEM e TEM

Pôster 059

Enrique R. Yapuchura, Rodolfo T. Souza, Francisco G. Emmerich and Jair C. C. Freitas

Laboratório de materiais carbonosos e cerâmicos, Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES.

e-mail: enrique.r.yapuchura@gmail.com

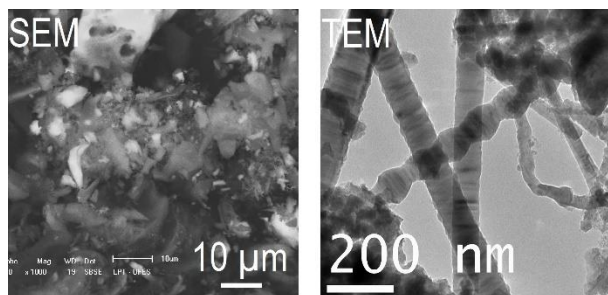
**Palavras Chave:** Casca de arroz, carbeto de silício, whiskers.

### Introdução

Na indústria do arroz temos, como subproduto a casca, as quais podem ser aproveitadas de diversas maneiras. Esta biomassa exibe um alto teor de silício na sua parte mineral o que normalmente representa cerca de aprox. 20 wt. % do material. A palha casca de arroz (PCA) submetido a temperatura de tratamento térmico (TTT) de 1400 °C, permitem a formação de material carbonoso não grafítico e carbeto de silício (SiC).

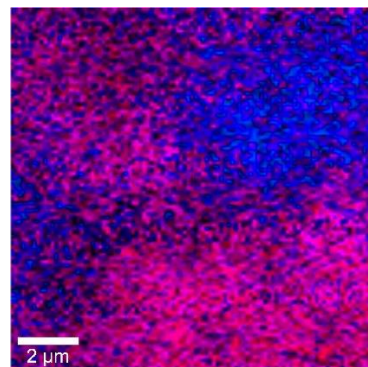
### Resultados e Discussão

Na figura 1 temos a imagem da PCA com TTT 1400 °C, pode-se observar a formação das estruturas de partículas e whiskers de SiC. A imagem SEM permite observar principalmente as partículas de SiC e TEM permite a visualização das estruturas denominadas de whiskers de SiC.

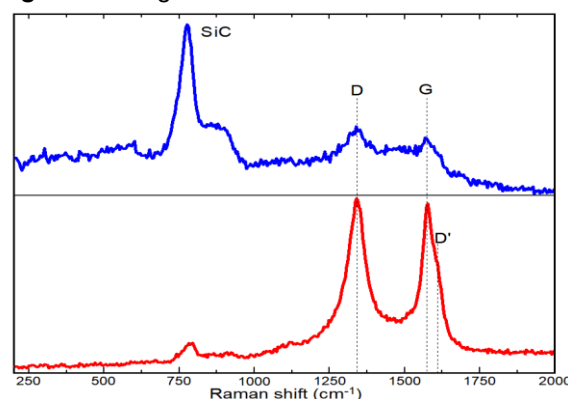


**Figura 1.** Imagens SEM e TEM da amostra com TTT de 1400 °C

Na Figura 2, da amostra de PCA com TTT de 1400 °C, experiências com imagem Raman confocal nos permitem investigar a presença de compostos de silício no material. A superfície da imagem confocal é diferenciada por cores vermelho e azul, onde cada região é caracterizada pelo seu próprio espectro. Da Figura 3, as bandas fortes detectadas na região vermelha nas posições 1342, 1577 e 1610 cm<sup>-1</sup> correspondem às bandas D, G e D', respectivamente; que são típicas dos materiais de carbonosos [(1,2)]. No entanto, na região azul, a banda em 790 cm<sup>-1</sup> é associada a SiC na fase β, mas é possível identificar outras fases de SiC, que não foram identificadas em trabalhos anteriores [(3)].



**Figura 2.** Imagem Raman da PCA com TTT de 1400 °C.



**Figura 3.** Espectros Raman das regiões azul e vermelha da imagem Raman.

### Conclusões

Obtivemos resultados por Espectroscopia Raman que corroboram resultados obtidos em trabalhos anteriores (XRD, NMR).

Foi possível identificar a formação de partículas e whiskers de SiC.

### Agradecimentos

MCT/FINEP/CTINFRA – PROINFRA 01/2006, LUCCAR, FAPES, CAPES, CNPQ.

<sup>1</sup> Tuinstra F. Raman Spectrum of Graphite. J Chem Phys. 1970;53(3):1126.

<sup>2</sup> Tsu R, González H. J, Hernández C. I. Observation of splitting of the E<sub>2g</sub> mode and two-phonon spectrum in graphites. Solid State Commun. 1978 Aug 1;27(5):507–10.

<sup>3</sup> Freitas JCC, Emmerich FG, Bonagamba TJ. High-Resolution Solid-State NMR Study of the Occurrence and Thermal Transformations of Silicon-Containing Species in Biomass Materials. Chem Mater. 2000 Mar 1;12(3):711–8.



## Raman Spectroscopy of synthetic and protein-capped biosynthesized silver nanoparticles

Enzo Hernández Agressott<sup>1</sup>, Victor T. Noronha<sup>2</sup>, Amauri J. Paula<sup>1</sup>, Francisco Afrânio Cunha<sup>2</sup>, Alexandre R. Paschoal<sup>1</sup>, Antônio Gomes Souza Filho<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brazil.

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brazil.

**Keyword:** Silver nanoparticles, Raman spectroscopy.

Pôster 060

### Introduction

Two types of biogenic protein-capped silver nanoparticles (AgNPs) and two types of synthetic AgNPs were studied in this work. Biosynthesized nanoparticles were mediated by the extract of yeasts *Rhodotorula glutinis* (Rg-AgNPs) and *Rhodotorula mucilaginosa* (Rm-AgNPs). Synthetic AgNPs were produced from the reduction of Ag<sup>+</sup> with glucose and colloidal stabilized with two different capping agents: sodium citrate (Glu/Citrate-AgNPs) and sodium dodecyl sulphate (Glu/SDS-AgNPs) [1]. All types of nanoparticles were attached and self-organized as a coating and stabilize themselves in a similar manner on silicon (Si) substrates with flat surfaces.

Initial characterization of the AgNPs was carried out by AFM and SEM. These techniques allowed us to conclude that the AgNPs were easily isolated. In order to characterize the capping proteins present in the biogenic AgNPs we employed Raman Spectroscopy. Together, these experimental tools will bring information about the metallic core and the capping layer and how they are bonded.

### Results and Discussion

Firstly, atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) experiments were carried out in order to obtain the information on the size and shape of the nanoparticles. Isolated particles were found with size between 40 nm and 20 nm, while large bundles were found to be large as 500 nm for both synthetic and biogenic nanoparticles.

In order to characterize the AgNPs and the capping proteins present in the biogenic AgNPs we employed Raman Spectroscopy. For all the samples, most of the Raman spectra present broad peaks located at about 1280 and 1550 cm<sup>-1</sup> if an acquisition time of a few seconds is used. However, narrow and well defined peaks were observed in some spectra acquired with small acquisition time in an apparently random way. This results suggests a possible contribution of the surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) effect (the so-called hot spots) to the Raman spectra. The most prominent SERS peaks for the biosynthesized samples are found at 1187 cm<sup>-1</sup> (C-S stretching), 1505 cm<sup>-1</sup> (amide II) and 1618 cm<sup>-1</sup> (amide I), while for the synthetic NPs were 1294 cm<sup>-1</sup>, 1394 cm<sup>-1</sup>, 1521 cm<sup>-1</sup> and 1602 cm<sup>-1</sup>.

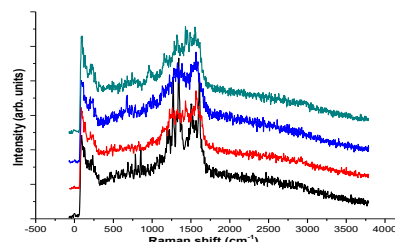


Fig. 1. Image of the Raman spectroscopy graph of silver nanoparticles synthesized by fungi.

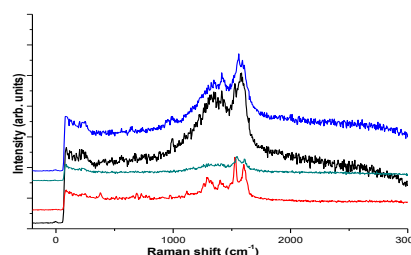


Fig. 2. Image of the Raman spectroscopy graph of silver nanoparticles by synthetic synthesis.

### Conclusions

The authors could study individual silver nanoparticles produced by two types of fungi as well as synthetic AgNPs. Assignments of the SERS spectra peaks helped to characterize the protein layer. A comparative structural study of the layers produced by the Rg- and Rm-AgNPs is under progress. High optical resolution (< 15 nm) Tip-Enhanced Raman spectroscopy (TERS) experiments will also be employed to bring local information about the protein and the silver core-protein interaction.

### Acknowledgement



<sup>1</sup> Fahmy TYA, Mobarak F. Green nanotechnology: A short cut to beneficiation of natural fibers. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011; 48 (1): 134-6.

<sup>2</sup> Noronha V. Dissertação (Mestrado), Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, 2017.

<sup>3</sup> Mittal AK, Bhaumik J, Kumar S, Banerjee UC. Biosynthesis of silver nanoparticles: Elucidation of prospective mechanism and therapeutic potential. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014;415(0):39-47.

## Controle de qualidade de grafeno com espectroscopia Raman

Erlon H Martins Ferreira

Pôster 061

Divisão de Metrologia de Materiais, Inmetro, Campus Xerém, Duque de Caxias, RJ – CEP 25.250-020

\*ehferreira@inmetro.gov.br

**Palavras Chave:** Grafeno, Controle de Qualidade, Raman

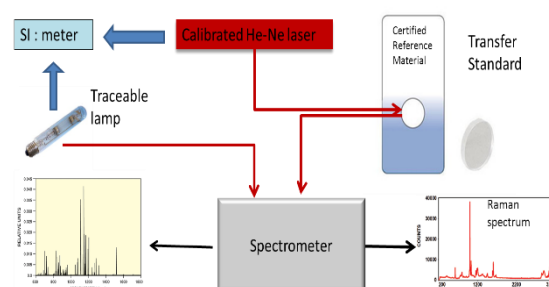
### Introdução

A espectroscopia Raman (ER) é uma técnica versátil e muito útil para a caracterização de materiais, uma vez que é não-destrutiva e, em geral, necessita de um mínimo de preparação de amostra. Especificamente para o grafeno, a ER é uma das principais técnicas de caracterização graças à sua grande sensibilidade e boa resposta para materiais a base de carbono, e por isso tem sido amplamente utilizada para avaliação de defeitos e impurezas, contar número de camadas e até identificar o ângulo de rotação em bicamadas rodadas[1]. No que se refere à presença de defeitos em grafeno, a ER mostrou-se uma das técnicas analíticas mais eficazes na sua quantificação[2], além de também ser capaz de distinguir alguns tipos de defeitos, tais como se estes são defeitos do tipo  $sp^2$  ou  $sp^3$ [3], ou qual a dimensão dos defeitos causados por meio de bombardeamento de íons[4].

No entanto, para que a ER possa ser mais amplamente utilizada na indústria em processos de controle de qualidade, é importante que os protocolos de medição sejam bem definidos e testados, assim como a confiança no resultado de medição seja estabelecida com base na calibração de equipamentos. Esses resultados servirão de base para que no futuro normas internacionais, tais como da ISO e IEC possam ser elaboradas.

### Resultados e Discussão

Diversas ações estão sendo propostas no campo da metrologia com enfoque na caracterização de grafeno e na ER, de forma a tornar o conhecimento adquirido nos laboratórios de pesquisa úteis para a indústria de tecnologia. Como ainda não existem normas internacionais específicas para a área de espectroscopia Raman, foram criadas, dentro do Projeto VAMAS[7] (*Versailles Project on Advanced Materials and Standards*), duas novas TWAs (*Technical Working Area*) para tratar especificamente da Metrologia Raman (TWA 42) e de Grafeno e outros materiais 2D (TWA 41). Nessas novas TWAs, serão conduzidos interlaboratoriais para a calibração de espectrômetros Raman e para caracterização de grafeno por ER e outras técnicas. Recentemente, iniciou-se o primeiro interlaboratorial dentro da TWA 42 para a calibração do Deslocamento Raman (Fig.1).



**Figura 1.** Esquema da calibração de um espectrômetro Raman com rastreabilidade.

Dentro da TWA 41, existe a proposta de um interlaboratorial para testar a cobertura, número de camadas e grau de desordem em grafeno crescido por CVD utilizando ER.

Paralelamente, já estão sendo discutidos e publicados na ISO, dentro do TC 229 de nanotecnologia, documentos com definições de termos relacionados a materiais bidimensionais, em especial grafeno, assim como especificações técnicas para a caracterização desses materiais. Na IEC, normas para a caracterização de grafeno quanto à quantificação de defeitos, número de camadas, assim como sobre suas demais propriedades elétricas também estão em discussão.

### Conclusões

Neste processo de transição do grafeno dos laboratórios de pesquisa para aplicações industriais, é de suma importância que os aspectos ligados ao controle de qualidade sejam abordados. A metrologia tem um papel importante nessa transição, e diversas ações têm sido tomadas pelos institutos de metrologia e órgãos normativos, tais como a ISO e a IEC, para prover normas e desenvolver protocolos confiáveis para a caracterização do grafeno.

<sup>1</sup> R Beams, LG Cançado, L Novotny, J Phys: Condens. Matter 27 (2015), 083002

<sup>2</sup> M M Lucchese et al, Carbon 48 (2010), 1592

<sup>3</sup> A Eckmann et al, NanoLetters 12 (2012), 3925

<sup>4</sup> A J Pollard et al, App Phys Lett 105 (2014), 253107

<sup>5</sup> <http://www.vamas.org/>

## Análise química por espectroscopia Raman e microbiológica de amostras de farinha de mandioca e sua possível relação com o índice de gastrite e câncer de estômago no município de Oriximiná-PA.

Estela Fonseca Doria<sup>1</sup>, Dora Inés Kozusny-Andreani<sup>1</sup>, Silvia Cristina Nunez<sup>1</sup>, Ricardo Navarro<sup>1</sup>, José Carlos Cogo<sup>1</sup>, Thiago de Oliveira Mendes<sup>1</sup>, Amanda Farage Frade Barros<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciência e Tecnologia - Universidade Brasil, Rua Carolina Fonseca, 235, Itaquera, 08230-030, São Paulo – SP / \*affrade@yahoo.com.br.

**Palavras Chave:** Farinha de mandioca, Gastrite, Raman, análise microbiológica.

Pôster 062

### Introdução

O consumo de alimentos fora dos padrões de qualidade aceitáveis pelas normas regulamentares pode contribuir com a instalação de patologias como a gastrite, úlcera gástrica e câncer de estômago. A gastrite é uma inflamação da mucosa gástrica podendo ser aguda ou crônica. Suas causas são multifatoriais que consiste em um desequilíbrio entre os fatores protetores da mucosa gástrica (barreira mucosa, prostaglandinas, secreção mucosa), e os fatores que agredem a mucosa (ácido clorídrico, pepsina, bile, medicamentos).<sup>1</sup>

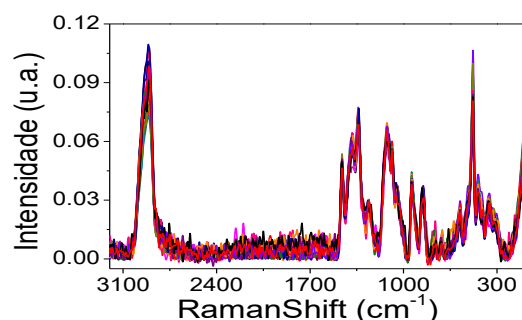
A farinha de mandioca é o alimento mais consumido em todo estado do Pará, o qual apresenta altos índices de casos de gastrite e o câncer de estômago em homens é o segundo mais frequente nas Regiões Norte (11,62/100 mil). O total de mortes por câncer de estômago no estado do Pará teve um aumento de 198 casos em 1994, para 553 casos em 2014 (2,7 vezes).<sup>3</sup>

Este trabalho tem como objetivo, caracterizar a composição química da farinha de mandioca (*Manihot esculenta*) utilizando a Espectrometria Raman, e conjuntamente com análise de microrganismos (fungos e bactérias) a fim de verificar se existe relação entre o seu consumo e a incidência de gastrite e câncer gástrico.

### Resultados e Discussão

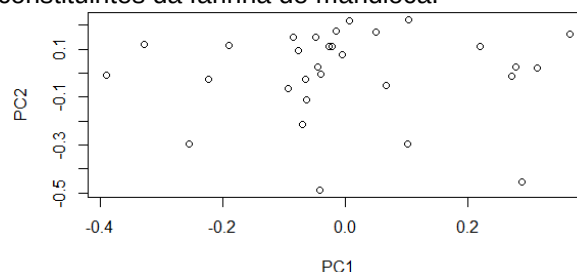
Foram coletadas 30 amostras de farinha de mandioca (brancas e amarelas) produzidas artesanalmente (Oriximiná-PA) e industriais (PA, RJ, SP). As análises por espectroscopia Raman foram realizadas num equipamento modelo FT-Raman Multiram Bruker, com laser de excitação em 1064 nm. As de aquisição foram 400 mW, 100 varreduras, 4 c<sup>-1</sup> resolução e range espectral de 50-3200 cm<sup>-1</sup>.

As análises microbiológicas estão sendo realizadas com o objetivo de auxiliar a interpretação dos gráficos de scores e de loadings obtidos na Análise de Componentes Principais (PCA) do conjunto de espectros Raman



**Figura 1.** Espectros Raman das amostras de farinha de mandioca.

Os picos majoritários observados nas análises por espectroscopia Raman indicam a presença de lipídeos, carboidratos e fibras, e estão de acordo com o preconizado pela legislação brasileira como constituintes da farinha de mandioca.<sup>2</sup>



**Figura 2.** Análise PCA dos espectros Raman das amostras de farinha de mandioca.

### Conclusões

Baseado neste contexto, esperamos identificar pela primeira vez a composição química e nutricional assim como a qualidade microbiológica de farinhas de mandioca que são produzidas e comercializadas no Município de Oriximiná, Pará, estabelecendo uma possível relação com as taxas de gastrite e a incidência de Câncer gástrico na Região.

### Agradecimentos

Universidade Brasil e ao Dr. Cristiano Fantini por viabilizar as medidas Raman na UFMG.

DDINE, L. C. et al. ARQUIVOS BRASILEIROS de CIRURGIA DIGESTIVA, v. 25, n. 2, p. 96–100, 2012.<sup>2</sup> SARMENTO, S. B. S. Revista Raízes e Amidos Tropicais - RAT, v. 6, p. 99–119, 2010.

<sup>3</sup> INCA, I. N. DE C. J. A. G. DA S. INCA - Instituto Nacional de Câncer - Estimativa 2016. 1. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Saúde, 2016.

## Avaliação da obtenção de isotermas de adsorção por espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS) em sistemas com multicamadas

Evandro Ivanov<sup>1\*</sup>, Lucas L.R. Vono<sup>1</sup>, Paola Corio<sup>1</sup>

Pôster 063

Universidade de São Paulo – Instituto de Química  
Av. Professor Lineu Prestes, 748, Cidade Universitária, São Paulo - SP  
\*evandro.ivanov@gmail.com

**Palavras Chave:** SERS, adsorção, isoterma.

### Introdução

Interações de superfície têm um importante papel na intensificação SERS, que por sua vez se apresenta como um interessante meio para estudá-las<sup>1</sup>. A aproximação da isoterma de adsorção assume que a relação entre a intensidade do sinal SERS obtida com qualquer concentração da molécula prova e a intensidade máxima que a banda pode atingir nas mesmas condições experimentais equivale a um fator de recobrimento de Langmuir<sup>2</sup>, ou seja, que a intensidade máxima equivale à saturação completa da superfície do substrato:

$$\theta = \frac{I}{I_{max}} = \frac{K[A]}{1 + K[A]}$$

Neste trabalho, apresentamos uma comparação entre o estudo de adsorção de dois corantes sobre nanopartículas de prata através de UV-VIS, um método convencional e da aproximação por SERS, com objetivo de caracterizar em mais detalhes seu alcance e suas limitações.

### Resultados e Discussão

Colóides contendo diferentes concentrações dos corantes verde de janus B e alizarina foram depositados sobre vidro, e 15 espectros foram obtidos para cada amostra. Em seguida, empregou-se a transformação estatística *Standard Normal Variate* para avaliar a intensidade dos espectros em termo de número de desvios padrão ( $\sigma$ ). A transformação se mostrou adequada por, além de normalizar a intensidade das bandas, oferecer um critério objetivo para quais bandas poderiam ou não ser usadas para obter as isotermas.

A comparação das constantes de afinidade obtidas mostra que a constante de adsorção SERS é sobre-estimada para os dois sistemas, com desvios mais relevantes para a alizarina ( $\log K_{SERS} = 5,7$ ,  $\log K_{UV-VIS} = 4,5$ ) do que para o verde de janus B ( $\log K_{SERS} = 6,4$ ,  $\log K_{UV-VIS} = 5,6$ ). Além disso, é possível observar que enquanto a isoterma SERS sempre se adapta bem à equação de Langmuir, isotermas obtidas por métodos convencionais mostram perfis que indicam a formação de multicamadas.

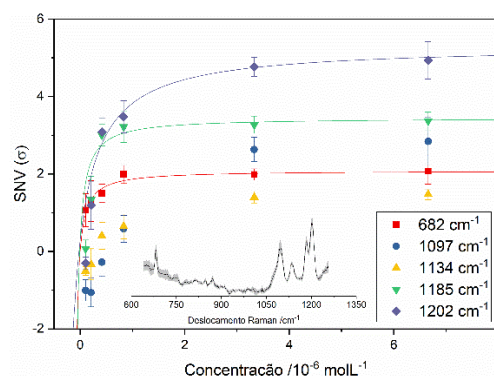


Figura 1. Isoterma obtidas através das bandas em 682, 1185 e 1202  $\text{cm}^{-1}$  e espectro SERS médio do verde de janus B em  $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

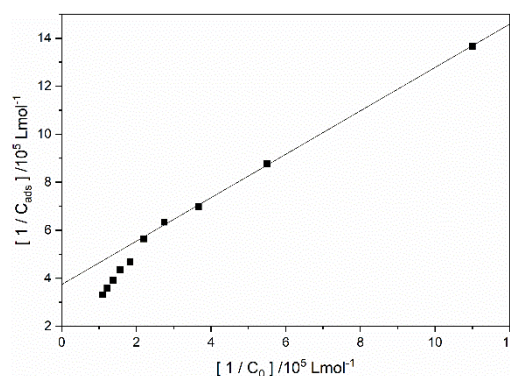


Figura 2. Isoterma de Langmuir linearizada obtida a partir de análise UV-VIS da adsorção de Verde de Janus B sobre nanopartículas de prata.

### Conclusões

Desvios obtidos nas constantes de afinidade obtidas quando comparados os dois métodos são pequenos e podem ser explicados pelo alcance limitado da excitação SERS, que permite detectar apenas a primeira monocamada.

### Agradecimentos

Agradecemos às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPESP.

1. Darby, B. L.; Le Ru, E. C., *J Am Chem Soc* **2014**, 136 (31), 10965-10973.
2. Kubackova, J.; Fabriciova, G.; Miskovsky, P.; Jancura, D.; Sanchez-Cortes, S., *Anal Chem* **2015**, 87 (1), 663-669.



## Espectroscopia Raman Simultânea a Técnicas de Luz Síncrotron em Condições Extremas

F. M. Ardito\*, N. M. Souza-Neto

Pôster 064

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), CEP 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil

\*fabio.ardito@lnls.br

**Palavras Chave:** Raman, Síncrotron, Difração, Aquecimento a Laser

### Introdução

Neste trabalho, descrevemos a construção e comissionamento de um sistema de espectroscopia Raman para uso na linha de espectroscopia e difração de raios-X (XDS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A principal característica deste sistema é a flexibilidade de ambientes de amostra, que incluem altas pressões com células de bigorna de diamante (DAC), baixas temperaturas com criostato e altas temperaturas com aquecimento a laser, mas outros usos também são possíveis de acordo com a necessidade do usuário. Além disso, sua construção compacta permite que seja empregado em diversos ambientes, tanto nas linhas de luz quanto fora, como um sistema *stand-alone*.

### Resultados e Discussão

O sistema de espectroscopia utiliza um laser de diodo de 532 nm e potência máxima de 2 W. O caminho óptico é baseado num filtro passa-alta centrado em 532 nm, cuja largura de transição é de 90  $\text{cm}^{-1}$ . Não é necessária filtragem adicional do espalhamento elástico. O espectrômetro é um Czerny-Turner de 300 mm e de grade simples, com uma torre contendo três grades intercambiáveis de 1200, 1800 e 2400 linhas por milímetro. A resolução máxima é de 2.4  $\text{cm}^{-1}$ . O detector é um CCD refrigerado a nitrogênio líquido. Na linha de luz é usada uma objetiva com distância de trabalho de 100 mm que focaliza o feixe num ponto de 40  $\mu\text{m}$ . Um exemplo do feixe de 532 nm sendo focalizado numa amostra dentro de uma DAC pode ser visto na Figura 1.



Figura Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento.: Imagem de uma DAC com laser de 532 nm para espectroscopia Raman.

Como teste para o sistema comissionado, foram realizados experimentos simultâneos de difração de Raios-X e espectroscopia Raman em amostras do aminoácido L-Arginina dopado com HCl, mostrado na Figura 2.

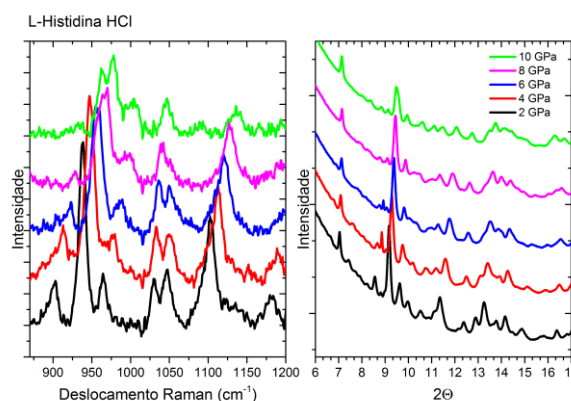


Figura 2. Esquerda: Espectro Raman de amostra de L-Arginina dopada com HCl para diferentes pressões, entre 2 e 10 GPa. Direita: Difratogramas de raios-X obtidos simultaneamente aos espectros da esquerda, na linha de luz XDS do LNLS.

### Conclusões

Foi comissionado com sucesso um sistema capaz de realizar espectroscopia Raman simultânea a técnicas de luz síncrotron no LNLS. Já atendemos oito projetos de usuários externos durante 2017, que devem ser publicados nos próximos meses.

### Agradecimentos

Agradeço ao Francisco Maia pelo projeto inicial, ao Rafael Merlo que fabricou os espelhos de carbono vítreo; ao Jairo Fonseca Junior, ao Victor Barbosa e ao Marcos Eleotério pelo trabalho na linha de luz.

## Estudo das Propriedades Vibracionais do Cristal de Timidina em Condições Extremas de Temperatura

Felipe Moreira Barboza<sup>1\*</sup>; Da Silva Filho, J.G. ; Silva, C.B. ; Freire, P.T.C. ; Façanha Filho, P.F. ; Lima, J.A. ; Melo, F.E.A. ; Joya, M.R. ; Barba-Ortega, J.

CE-187, s/n - Estádio, Tianguá - CE, 62320-000.

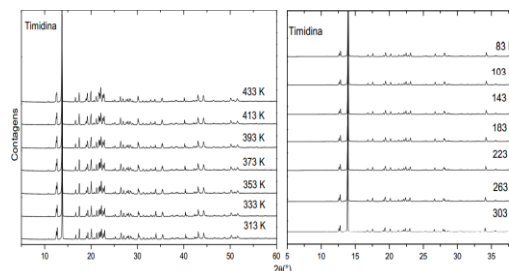
\*felipembarboza05@gmail.com.

**Palavras Chave:** Timidina, Espectros Raman, extremas temperaturas

Pôster 065

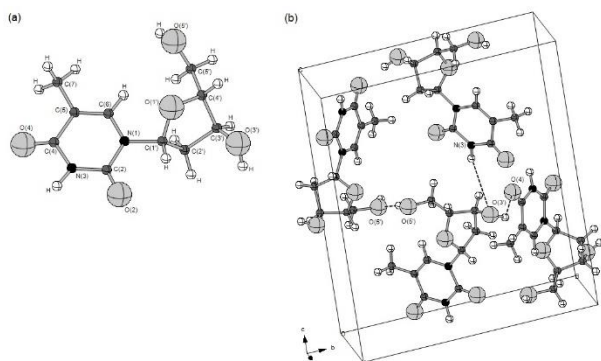
### Introdução

Quando a pentose (glicose) e uma base nitrogenada unem-se por meio de uma ligação N-β glicosídica forma-se uma molécula denominada de nucleosídeo. No presente trabalho o nucleosídeo timidina, cuja fórmula molecular é  $C_{10}N_2O_5H_{14}$ , foi estudado através de espectroscopia Raman, submetendo-o a condições extremas de temperatura, além de medidas de difração de raios X. Uma análise auxiliar a respeito dos modos normais de vibração do cristal foi realizada através de cálculos de primeiros princípios utilizando-se o funcional B3LYP em conjunto com as bases gaussianas 6-31G+(d) e análise de distribuição de energia potencial (PED).



**Figura 2.** Difratogramas do cristal de timidina sujeito a variações extremas de temperatura.

(iii) Os resultados dos cálculos DFT e a descrição dos modos normais de vibração pela distribuição de energia potencial (PED) mostraram uma boa concordância com os obtidos experimentalmente.

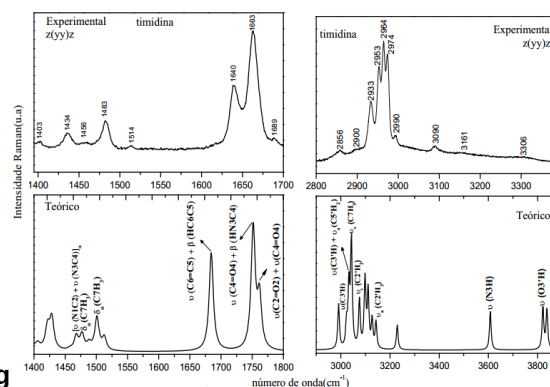


**Figura 1.** (a) Molécula de timidina. (b) Célula unitária do cristal de timidina.

### Resultados e Discussão

Experimentos de espectroscopia Raman sob condições extremas de temperatura (20 a 380 K) foram realizados no intervalo espectral compreendido entre 20 e 3400  $cm^{-1}$ .

- As medidas para altas temperaturas investigaram o intervalo de temperatura entre 300 e 380 K não sendo observados quaisquer indícios de que a amostra sofreu transição de fase.
- Para baixas temperaturas os espectros Raman apresentaram certas alterações envolvendo modos que possuem átomos participantes de ligações de hidrogênio, tais como O3' e O5'. Tais mudanças sugerem, se não uma transição de fase estrutural, mas pelo menos alguma modificação conformacional das moléculas de timidina.



**Fig** 3. Comparação dos espectros Raman experimentais e teóricos da timidina em algumas regiões.

### Conclusões

- O cristal de timidina manteve-se estável no intervalo de temperatura investigado, indicando que o efeito de temperatura não é suficiente para modificar as ligações de hidrogênio presentes entre as moléculas de tal forma que haja modificação da simetria do cristal.

### Agradecimentos



## Investigação do mecanismo de transferência de carga Au-TCNE via SERS

Fernanda P. Carli<sup>1\*</sup>, Rômulo A. Ando<sup>1</sup>

Pôster 066

1. Instituto de Química – Universidade de São Paulo - Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Butantã – CEP: 05508-000  
São Paulo – SP

\*fpcarli@iq.usp.br

**Palavras Chave:** SERS, transferência de carga, TCNE.

### Introdução

Uma das principais características do tetracianoetileno (TCNE), Figura 1A, consiste na formação de complexos de transferência de carga, quando em contato com sistemas doadores de elétrons. Os grupos ciano altamente eletronegativos ligados ao etileno do TCNE conferem alta eletroafinidade em sistemas conjugados, resultando em transições eletrônicas de baixa energia na região do visível.<sup>1,2,3</sup>

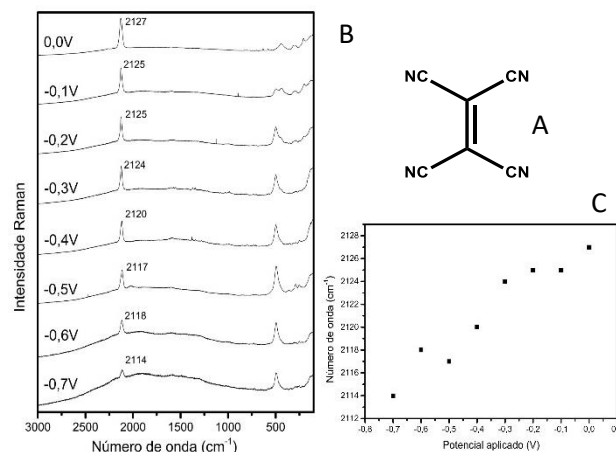
Tal característica foi explorada por Loo e Lombardi et al. para quantificar o grau de transferência de carga Cu-TCNE, variando-se o potencial aplicado.<sup>4,5</sup> Os autores mostraram uma dependência linear do deslocamento da banda atribuída ao estiramento C≡N,  $\nu(\text{CN})$ , com o potencial aplicado.<sup>4,5</sup>

Este trabalho tem como objetivo o estudo SERS do processo de transferência de carga entre a superfície de ouro e o TCNE, além de seus complexos de transferência de carga com diferentes doadores em função do potencial aplicado.

### Resultados e Discussão

Foram obtidos espectros SERS do TCNE ( $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) em solução aquosa sobre eletrodo de Au em diferentes potenciais, como mostra a Figura 1B. Entre 0,0 V e -0,7 V observa-se um deslocamento da banda atribuída ao modo de estiramento CN para menor número de onda, além de uma diminuição da intensidade SERS. Uma correlação quase linear entre o centro da banda e o potencial aplicado pode ser obtida, como pode ser observado na Figura 1 (C), padrão parecido com o observado por Loo no estudo sobre o sistema Cu-TCNE.<sup>4</sup> Isso sugere uma forte interação molécula-superfície ou o aumento do potencial catódico, já que a superfície do eletrodo se torna mais carregada negativamente e, como um bom elétron aceptor, o TCNE interage mais fortemente com a superfície mais negativa. Esta interação pode ocorrer tanto via CN quando via etileno.

Além do estudo entre a transferência de carga metal-TCNE, pretende-se avaliar o efeito da presença de um sistema elétron doador, ou seja, como o processo de transferência de carga metal-TCNE-doador modula a frequência e a intensidade SERS.



**Figura 1.** A) TCNE. B) Espectro SERS do TCNE em diferentes potenciais aplicados. C) Variação do número de onda da banda  $\nu(\text{CN})$  com a variação de potencial aplicado.

### Conclusões

Devido à diminuição do modo de estiramento CN para menor número de onda com o aumento do potencial catódico, podemos concluir que a formação do complexo TCNE-Au ocorre. A proporcionalidade envolvida entre o potencial aplicado e o deslocamento observado na banda  $\nu(\text{CN})$  leva a concluir que a interação metal-molécula é mais forte com o aumento do potencial catódico. O estudo da variação do potencial em complexos de transferência de carga formados entre doadores e TCNE será importante para compreender a contribuição do mecanismo de transferência de carga no efeito SERS.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, ao CNPq e à FAPESP.

R. E. Marrifield, W. D. Phillips, Journal of the American Chemical Society, 1958 pp. 2778-2782.

<sup>2</sup> R. S. Mulliken, The Journal of Physical Chemistry, 1952 pp. 801-822.

<sup>3</sup> D. Wegner, R. Yamachika, Y. Wang, V. W. Brar, B. M. Bartlett, J. R. Long, M.F. Crommie, Nano Letters, 2008 pp. 131-135.

<sup>4</sup> B.H Loo, Journal of Molecular Structure, 2003 pp. 451-457.

<sup>5</sup> C. Chenal, R. L. Birke, J.R. Lombardi, CHEMPHYSCHEM, 2008 pp. 1617-1623.

## Caracterização bioquímica de espécies bacterianas patogênicas através da espectroscopia Raman

Fernanda Sant Ana de Siqueira e Oliveira<sup>1</sup>, Adriano Moraes da Silva<sup>1</sup>, Hector Enrique Giana<sup>2</sup>, Landulfo Silveira Jr.<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências e Saúde, Universidade Paulista - UNIP, Rod. Pres. Dutra, km 157, São José dos Campos, SP, Brazil, 12240-420.

<sup>2,3</sup> Center for Innovation, Technology and Education - CITE, Universidade Anhembi Morumbi - UAM, Parque Tecnológico de São José dos Campos, Estr. Dr. Altino Bondensan, 500, São José dos Campos, SP, Brazil, 12247-016.

\*landulfo.silveira@gmail.com

Pôster 067

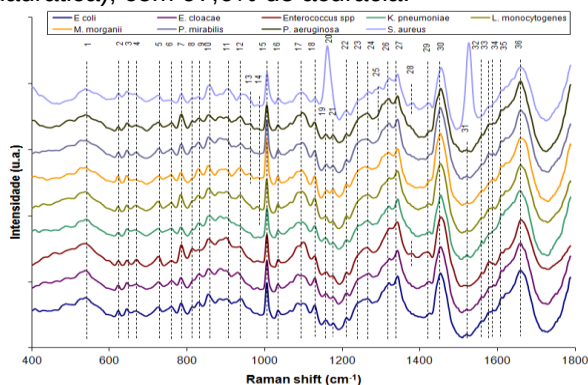
**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, Discriminação bacteriana, ANOVA.

### Introdução

A identificação de bactérias pelo laboratório de microbiologia é importante para o tratamento das infecções. Metodologias baseadas em técnicas ópticas, como a espectroscopia Raman, vem ganhando espaço por se tratarem de métodos de rápida execução<sup>1,2</sup>. O objetivo deste trabalho foi avaliar o espectro de bactérias e identificar picos com diferenças estatisticamente significativas pelo método ANOVA, correlacionar com a composição química da bactéria e desenvolver um modelo de classificação por análise discriminante.

### Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros Raman médios das bactérias. A semelhança indica composição bioquímica comum, porém há variações nas intensidades dos picos com diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ). Os espectros das bactérias Gram (+) apresentaram picos mais intensos atribuídos ao peptidoglicano. Jarvis et al.<sup>3</sup> assinalou esta diferença (entre *E. coli* e *B. subtilis*), permitindo classificação. O pico em 1210  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído à fenilalanina e triptofano, e mais intenso para o *E. cloacae*, sugere maior concentração destes elementos como mostrado por Heidari et al.<sup>4</sup>. A Tabela 1 apresenta os resultados de acertos do modelo de discriminação (distância quadrática), com 97,6% de acurácia.



**Figura 1.** Espectros Raman médios das cepas no intervalo espectral de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 1.** Matriz de confusão com os resultados de acertos do modelo de discriminação.

| Identificação bioquímica     | Identificação via Raman/Análise discriminante Quadrática |     |    |    |                |     |    |    |
|------------------------------|----------------------------------------------------------|-----|----|----|----------------|-----|----|----|
|                              | Gram positivas                                           |     |    |    | Gram negativas |     |    |    |
|                              | SA                                                       | ENT | LM | EC | KP             | ECL | PM | PA |
| <i>E. coli</i> (54)          | -                                                        | -   | 1  | 50 | 1              | -   | 1  | -  |
| <i>E. cloacae</i> (34)       | -                                                        | -   | 1  | -  | -              | 33  | -  | -  |
| <i>Enterococcus spp</i> (62) | -                                                        | 62  | -  | -  | -              | -   | -  | -  |
| <i>K. pneumoniae</i> (52)    | -                                                        | -   | -  | -  | 49             | -   | 1  | 2  |
| <i>L. monocytogenes</i> (60) | -                                                        | -   | 58 | 1  | -              | 1   | -  | -  |
| <i>M. morgani</i> (35)       | -                                                        | -   | -  | -  | -              | -   | -  | 35 |
| <i>P. mirabilis</i> (59)     | -                                                        | -   | -  | -  | -              | 1   | 58 | -  |
| <i>P. aeruginosa</i> (56)    | -                                                        | -   | -  | -  | -              | -   | -  | 56 |
| <i>S. aureus</i> (63)        | 63                                                       | -   | -  | -  | -              | -   | -  | -  |
| Classificação correta        | 97.6%                                                    |     |    |    |                |     |    |    |

### Conclusões

A espectroscopia Raman foi capaz de identificar as diferenças espectrais baseadas na composição bioquímica de cepas bacterianas fornecendo informações espectrais reprodutíveis referentes à diferença na composição das mesmas, demonstrando ser uma técnica promissora no diagnóstico mais rápido de doenças infecciosas.

### Agradecimentos

L. Silveira Jr. agradece FAPESP (Proc. 2009/01788-5) e CNPq (Proc. 305680/2014-5).

F.S.S. Oliveira agradece CAPES-PROSUP pela bolsa de doutorado e à Universidade Anhembi Morumbi pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup>Maquelin, K. et al. Identification of medically relevant microorganisms by vibrational spectroscopy. *J. Microbiol. Methods*. 51,2002, pp. 255-271.

<sup>2</sup>Choo-Smith, L.-P. et al. Investigating Microbial (Micro) colony Heterogeneity by Vibrational Spectroscopy. *Applied and Environm. Microbiol.* 67(4),2001, pp. 1461-1469.

<sup>3</sup>Jarvis, R. M.; Goodacre, R. Discrimination of Bacteria Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.* 76,2004, pp. 40-47.

<sup>4</sup>Heidari T. H.; Bethel, C.R.; Papp-Wallace, K.M.; de Bôer, P.A.; Bonomo, R.A.; Carey, P.R. Following drug uptake and reactions inside Escherichia coli cells by Raman microspectroscopy. *Biochemistry*. 53(25), 2014, pp. 4113-4121.



## Aplicação da Espectroscopia Raman por Elipsometria (*Ellipsometric Raman Spectroscopy*, ERS) no estudo do polímero PMMA

Fernando Costa Basílio<sup>1</sup>, Patrícia Targon Campana<sup>2</sup>, José Roberto Tozoni<sup>1</sup>, Raigna A. Silva<sup>1,3</sup> e Alexandre Marletta<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia

<sup>2</sup> Escola de Artes, Ciência e Humanidade, Universidade de São Paulo

<sup>3</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais

\* marletta@ufu.br

**Palavras Chave:** Atividade Óptica Raman (ROA), PMMA

Pôster 068

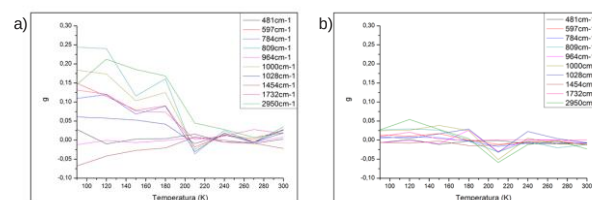
### Introdução

Este trabalho tem como objetivo o estudo espectroscópico do polímero polimetacrilato poly(methyl methacrylate) (PMMA) que possui “ótimas” propriedades ópticas, mecânicas e químicas. A sua transmitância é cerca de 92% na luz visível<sup>1</sup>, sendo um bom candidato na confecção de substratos. Esse polímero possui várias aplicações industriais; tais como o uso em cirurgias estéticas (bioplastia), na qual são implantadas microesferas de PMMA para preencher volumes de tecido<sup>2</sup>, em células fotovoltaicas<sup>3</sup>, dentre outras. Em todas as aplicações é fundamental que o solvente seja completamente removido.

Neste trabalho, utilizaremos a técnica de espectroscopia Raman por elipsometria (*Ellipsometric Raman Spectroscopy*, ERS), que analisa os estados de polarização da luz que são alterados pela vibração das moléculas da amostra<sup>4</sup>, no estudo da interação do solvente com o PMMA.

O PMMA foi adquirido comercialmente da *Scientific Polymer Products, Inc.* (Kit de polímeros metacrilatos CAT# 2053). Preparamos solução de 150 mg de PMMA em 10ml de tolueno. Após agitar e sonificar a solução, ela foi depositada em uma placa de Petri, para evaporação do solvente e armazenada numa estufa ao abrigo da luz, à temperatura e pressão ambiente. Após a evaporação do solvente, um filme polimérico formou-se na placa de Petri. O filme de PMMA foi recortado em pedaços (1 x 1 cm) para a realização das medidas ERS. Os espectros foram obtidos em função da temperatura. As amostras foram colocadas dentro de um criostato, variando a temperatura da amostra de 300K a 90K, utilizando um intervalo de 30K entre cada medida. Após as medidas, as amostras foram tratadas termicamente em um forno por 24 horas, a uma temperatura de 60°C, um pouco acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PMMA. Novamente, as medidas de ERS foram feitas.

Através do estudo do ERS pode-se associar a mudança do fator de assimetria ( $g$ ) à presença do solvente no composto.



**Figura 3.** a) Gráfico de Temperatura (K) por fator de assimetria ( $g$ ) do filme de PMMA sem tratamento térmico, b) gráfico de Temperatura (K) por fator de assimetria ( $g$ ) do filme de PMMA tratado termicamente.

Observa-se na figura 1a que a amostra de PMMA apresenta assimetria em todos os seus modos vibracionais, provavelmente devido a interação do polímero com o solvente. Na figura 1b, após o tratamento térmico acredita-se na total evaporação do solvente, que fica comprovada pela drástica redução do fator de assimetria.

### Conclusões Preliminares

Nossos preliminares estudos demonstram que a técnica ERS pode ser capaz de comprovar a existência ou não de interações entre amostras e solvente, através do parâmetro fator de assimetria. Nessa etapa utilizamos apenas um tipo de solvente, o tolueno, cujo ( $g$ ) apresentou variação no valor em função da temperatura. Nos trabalhos futuros realizaremos medidas em outros tipos de solventes para comprovação do método.

### Agradecimentos



<sup>1</sup> Demir MM, et al. *Macromolecules*. 2007;40(4):1089-1100.

<sup>2</sup> Nacul AM, et. al. *Aesthetic Plast Surg*. 1998;22(6):444-450.

<sup>3</sup> Jia Z, et al. *Mater Sci Eng A*. 1999;271(1-2):395-400.

<sup>4</sup> Basilio FC, et al. *J Phys Chem C*. 2016;120(43):25101-25109.

### Resultados e Discussão

## Correlações quânticas no espalhamento Raman Stokes/anti-Stokes da água

\*Filomeno S. A. Júnior<sup>1</sup>, André Saraiva<sup>2</sup>, Reinaldo M. Souza<sup>2</sup>, Arthur P. Pena<sup>1</sup>, Mark Kasperczyk<sup>3</sup>, Cassiano Rabelo<sup>4</sup>, Carlos H. Monken<sup>1</sup>, Marcelo F. Santos<sup>2</sup>, Belita Koiller<sup>2</sup>, Lukas Novotny<sup>3</sup>, and Ado Jorio<sup>1</sup>

Pôster 069

<sup>1</sup> Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil

<sup>2</sup> Instituto de Física, UFRJ. CP 68528, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972, Brazil

<sup>3</sup> Photonics Laboratory, ETH Zürich, 8093 Zürich, Switzerland

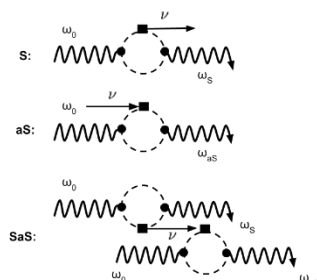
<sup>4</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brazil

\*fsa.juniorfisicaufrj@gmail.com

**Palavras Chave:** (Espalhamento Raman, correlações quânticas, SaS)

### Introdução

O espalhamento Raman tem duas componentes: Stokes (S) e anti-Stokes (aS) (Figura 1). Em S, um fóton com energia  $\hbar\omega_0$  é espalhado inelasticamente com energia  $\hbar\omega_S = \hbar\omega_0 - \hbar\nu$  criando uma fônon de energia  $\hbar\nu$ , enquanto no espalhamento aS o fóton é espalhado com energia  $\hbar\omega_{aS} = \hbar\omega_0 + \hbar\nu$  consumindo um fônon. Aqui estudamos o processo de espalhamento Raman Stokes-anti-Stokes correlacionado, denominado SaS.



**Figura 1.** Diagramas de Feynman para os processos de espalhamento Raman Stokes (S), anti-Stokes (aS) e Stokes-anti-Stokes (SaS). Diagramas retirados da referência [1].

Proposto por Klyshko in 1977 [2], como descrito pelo diagrama de Feynman (SaS) da Fig. 1, no processo SaS, a excitação criada em S participa do processo aS, gerando um par de fótons Stokes-anti-Stokes correlacionado.

Usualmente os processos S e aS são independentes. A razão entre as intensidades do espalhamento Stokes ( $I_S$ ) e anti-Stokes ( $I_{aS}$ ), definida pela distribuição de Bose-Einstein, é aplicada na determinação de temperatura locais por exemplo. No entanto, a distribuição de Bose-Einstein não leva em consideração a existência do processo SaS.

Quando presente, o processo SaS é responsável por um comportamento quadrático da intensidade ( $I_{aS}$ ) com altas potências do laser de excitação da amostra, como mostra o trabalho teórico feito por Parra et. al. [3].

### Resultados e Discussão

Estudamos o processo SaS por meio do experimento de contagem em coincidência de fótons S, aS para determinação da função correlação de segunda ordem  $g_{S,aS}^2(0)$ , cuja violação da desigualdade  $g_{S,aS}^2(0) < g_{aS,aS}^2(0)g_{S,S}^2(0)$  comprova o caráter quântico da correlação e a presença do processo SaS.

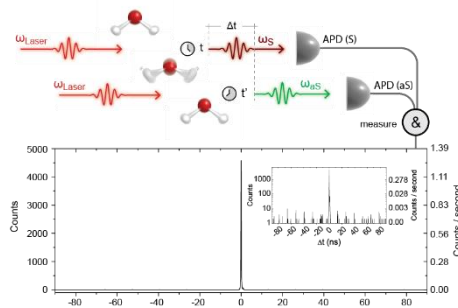


Figura 2. (a) Espectro Raman S e aS da água. (b) Esquema do processo de medida. (c) Histograma de correlação. Figura retirada da referência. [4].

Medimos  $g_{S,aS}^2(0)$  não clássico para os modos normais de vibração da molécula de água. Verificamos ainda a presença de processos SaS virtuais cujas interações entre fótons S-aS não são mediadas por um fônon real. Tais pares de fótons surgem como uma analogia aos pares de Cooper da teoria BCS da supercondutividade [5].

### Conclusões

Comprovamos a presença de processos SaS na água mediados por fônons reais e por processos virtuais, análogos com os pares de Cooper da supercondutividade, com potencial aplicação em ótica e informação quântica.

### Agradecimentos

Agências de Financiamento: CNPq, CAPES e FAPEMIG.

Ado Jorio, et. al., Nano Letters, 14(10):5687–5692, 2014

<sup>2</sup> D.N. Klyshko, Soviet Journal of Quantum Electronics, 7(6):755, 1977

<sup>3</sup> Parra et. al., Phys. Rev. B 93, 125141- 2016

<sup>4</sup> Kasperczyk et. al., Phys. Rev. Lett., 117:243603, Dec 2016

<sup>5</sup> André Saraiva et al., Photonic Cooper-like Pairs (Artigo Submetido)

## Multi-wavelength Raman Microscopy analysis of Cubic and Hexagonal Aluminum Nitride thin Films

Flavia Rocha <sup>1</sup>\*, Juliano Libardi <sup>1</sup>, Julio C. F. da Silva <sup>1</sup>, André L. de Jesus Pereira <sup>2</sup>, Argemiro S. da Silva Sobrinho <sup>1</sup>, Douglas M. G. Leite <sup>1</sup>

## Pôster 070

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil. <sup>2</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, Brasil.

*\*rocha.pereira.flavia@gmail.com*

**Keywords:** Raman Scattering, Thin Films, Aluminum Nitride.

## Introduction

Aluminum nitride (AlN) is a wide-gap semiconductor which has considerable importance in electronics technology, due to its thermal conductivity, low thermal expansion, high strength, transparency, and piezoelectric properties [1]. In addition, AlN thin films may be crystallized in hexagonal (wurtzite) and cubic (zinc-blende) structures.

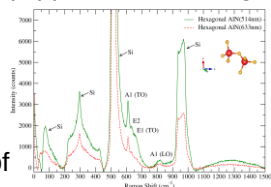
Raman spectroscopy has many advantages when compared with other spectroscopic techniques: it is noteworthy for its versatility, speed and non-destructive character.

Several works have reported the influence of different wavelengths in Raman spectra, especially for carbon materials [2]. However, there is scarce information in the literature about this kind of analysis for nitride materials.

This work aims to perform a systematic Raman study on cubic and hexagonal AlN thin films, grown by reactive magnetron sputtering onto c-Si substrates. Three different excitation energies are explored: 633, 532, and 514 nm.

## Results and Discussion

Micro Raman experiments were excited by visible lasers: 514 (2.4 eV), 532 (2.32 eV) and 633 nm (1.95 eV). The beam was focused onto a spot size of  $\approx 1 \mu\text{m}$ . The spectra were detected by a LabRAM HR Evolution Raman microscope equipped with a charge-coupled device (CCD).

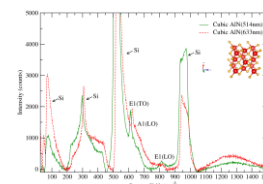


**Figure 1.** The Raman spectra of hexagonal AlN sample on silicon substrate with 514 nm (green) and 633 nm (red) *excitation* energies. The inset shows the crystal structure of hexagonal AlN.

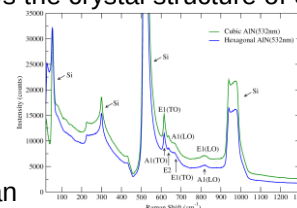
Typical Raman spectra of our samples are presented in Fig. 1, Fig. 2 and Fig.3. Concerning all figures it is observable, the intense line of the lattice vibration at  $520\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the silicon substrate and the broad feature between  $900\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$

(second-order Raman spectrum of Si). The thin films contribution can be seen in regions between 600 and 900  $\text{cm}^{-1}$  (optical phonons). The peak intensities

observed on the green laser (532 nm), see Fig.3, were much higher comparing to other wavelengths, see Fig.1 and Fig.2. This is due to the high background obtained for the green laser (532 nm). However, the peak lying between 1100 and 1500  $\text{cm}^{-1}$ , in Fig. 1 and Fig. 2, is attributed to fluorescence and disappears when the 532 nm wavelength is used.



**Figure 2.** The Raman spectra of cubic AlN sample on silicon substrate with 514 nm and 633 nm *excitation* energies. The inset shows the crystal structure of cubic AlN.



**Figure 3.** The Raman spectra of cubic AlN (green line) and hexagonal AlN (blue line) both with 532 nm excitation energy.

Lastly, we intend to deeply investigate the influence of different wavelengths in the analysis of AlN thin films, and also add a UV wavelength. We plain to adress these points in the poster.

## Conclusions

The characteristics Raman vibrational modes of AlN cubic and hexagonal thin films were identified with the three different wavelengths used here. However, for the 514 and 633 nm excitation energies it was observed the presence of fluorescence above 1050 nm. The early Raman spectrum shows that more information about the effects of laser interaction of different wavelengths can be obtained for AlN thin films.

## Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES, CNPq and FAPESP (2015/06241-5), for financial support.

1Fu, Yuechun, et al. "Structural, optical and electrical properties of cubic AlN films deposited by laser molecular beam epitaxy." *Applied Physics A* 106.4 (2012): 937-940.

2Haubner, Roland, and Moritz Rudigier. "Raman characterisation of diamond coatings using different laser wavelengths." *Physics Procedia* 46 (2013): 71-78.

## Aplicação da espectroscopia Raman na avaliação da resposta imunológica provocada por patógenos fúngicos: Uma revisão

Francielle Sato<sup>1\*</sup>, Antonio Medina Neto<sup>1</sup>, Luzmarina Hernandez<sup>2</sup>, Mauro L. Baesso<sup>1</sup>, Gutierrez R. de Moraes<sup>1</sup>, Elaine S. B. Mansano<sup>2</sup>, Edilaine M. Morato<sup>2</sup>, Terezinha I. E. Svidzinski<sup>3</sup>, Kátia C. S. Melo<sup>2</sup>, Mariana C. V. U. Zapater<sup>2</sup> e Thiago H. D. da Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, <sup>2</sup>Departamento de Ciências Morfológicas, <sup>3</sup>Departamento de Análises Clínicas e Biomedicina, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

\*fsatouem@gmail.com

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, *P. brasilienses*, *F. oxysporum*

Pôster 071

### Introdução

Os fungos são organismos que podem ser benéficos ou maléficos à saúde humana. O diagnóstico de uma doença fúngica não é simples, pois estes têm a habilidade de adaptação em diferentes meios, além de rápida proliferação e aumento de virulência em organismos imunocomprometidos<sup>1</sup>. Neste viés, a espectroscopia Raman tem assumido um papel importante como uma técnica alternativa, que oferece requisitos na aplicação em diagnósticos de doenças infecciosas, pois permite avaliação bioquímica dos tecidos, além de ser considerada não destrutiva e não invasiva<sup>2</sup>. Esta revisão reúne, brevemente, alguns resultados com respeito às respostas imunológicas em tecidos biológicos infectados pelos fungos *P. brasilienses* e *F. oxysporum*, avaliadas por espectroscopia Raman.

### Resultados e Discussão

*Aplicações da espectroscopia Raman em fígado e baço infectados por P. brasilienses (Pb)*<sup>3,4</sup>. Foram avaliados fígado e baço de cobaias infectadas experimentalmente com Pb, por FT-Raman e histopatologia após 1, 2, 4 e 8 semanas de infecção. Na técnica de FT-Raman os órgãos infectados foram comparados a órgãos de cobaias saudáveis. No fígado houve a colonização por Pb e a formação de granulomas, detectados com técnicas histopatológicas, que mostraram o aumento da infecção após a 1ª e 2ª semanas, e diminuição na 4ª e 8ª. Por FT-Raman foi observado o mesmo comportamento com relação às bandas de colágeno (1340cm<sup>-1</sup>), indicando rompimento das fibras colágenas devido à colonização de Pb na 1ª e 2ª semanas, e a resposta imunológica do organismo com o formação de fibrose na 4ª e 8ª. Ainda foi possível avaliar o metabolismo de aminoácidos, por meio do deslocamento da banda da tirosina (Tyr) (1615cm<sup>-1</sup>) para (1595cm<sup>-1</sup>) a fenilalanina (Phe) em função do tempo de infecção. Como Phe sintetiza a Tyr no fígado, o deslocamento mostrou redução deste processo. De forma similar no baço, foi observado diminuição das bandas de colágeno (1390-1280cm<sup>-1</sup>), indicando a invasão dos fungos, seguido de um aumento,

mostrando a resposta imunológica de combate ao invasor a partir da 4ª semana. O conteúdo protéico do órgão também foi avaliado por meio das bandas entre 1730-1590cm<sup>-1</sup>, o qual mostrou o mesmo comportamento. As técnicas de histopatologia mostraram que o período de infecção foi mais intenso na 1ª e 2ª semanas, porém sem a formação de granulomas.

*Aplicações da espectroscopia Raman em pele infectada por F. oxysporum (Fo)*<sup>5</sup>. Uma fração de extrato bruto de Fo foi aplicada por injeção intradérmica na pele de cobaias, com o intuito de avaliar os efeitos de inflamação na pele devido à ação de metabólitos tóxicos após 3, 6, 12 e 24h de infecção. Com as análises histopatológicas foi verificado um aumento na área ocupada de colágeno total a partir das 6h, indicando uma resposta imunológica positiva contra os metabólitos tóxicos. Os resultados obtidos por FT-Raman foram correlacionados nos mesmos períodos de pós-infecção, e mostraram que conteúdo de colágeno (vC-H) da derme foi também reduzido nas primeiras 6h.

### Conclusões

Em resumo, a espectroscopia Raman pode avaliar a dinâmica das alterações em tecidos biológicos devido à ação de agentes patógenos fúngicos, por meio da resposta imunológica do organismo afetado, principalmente com relação a modificações da arquitetura dos órgãos, sendo promissora para novas formas de diagnóstico de doenças infecciosas.

### Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, CNPq, Fundação Araucária, Finep e a UEM pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup>C. Fioravanti, Revista FAPESP, ed. 243, 2016, pp. 43-45.

<sup>2</sup>K. J. I. Ember, et al., NPJ Regen Med., 2017, 2 (1), pp.1-12.

<sup>3</sup>E. S. B. Mansano, et al., PLOS ONE., 2014, 9 (9), pp.e106256.

<sup>4</sup>E. S. B. Mansano, et al., Photochem Photobiol., 2017, doi: 10.1111/php.12840.

<sup>5</sup>K. C. S. Melo, et al., J Raman Spectrosc., 2014, 45(10), pp.873-878



## Estudo da adsorção de ácido fólico na superfície de nanopartículas de ouro por espectroscopia de espalhamento Raman intensificada por superfície

Franciely Rufino A. Lima(IC)<sup>1\*</sup>, Raissa Ainsworth Rustichelli Teixeira(PG)<sup>1</sup>, Luiz Antônio Sodré Costa<sup>2</sup>(PQ), e Antonio Carlos Sant'Ana(PQ)<sup>1</sup>

Pôster 072

<sup>1</sup> Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Núcleo de Estudos Químicos Computacionais (NEQC), Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química

\* franciely\_lima2015@hotmail.com

**Palavras Chaves:** Espectroscopia SERS, adsorbatos moleculares, geometria de adsorção.

### Introdução

A espectroscopia de espalhamento Raman intensificada por superfície (SERS) consiste na intensificação do sinal Raman de espécies moleculares adsorvidas sobre nanoestruturas metálicas como nanopartículas de ouro (AuNPs), que ocorre devido ao intenso campo elétrico induzido localmente. O presente trabalho tem como objetivo estudar as interações do adsorbato ácido fólico (HFol) na presença de HCl com a superfície metálica de nanopartículas de ouro.

### Resultados e Discussão

Foram sintetizadas AuNPs através da redução dos íons Au<sup>3+</sup> utilizando-se citrato de sódio. A superfície metálica das AuNPs foram expostas ao HFol na ausência e presença de HCl e caracterizadas pelas espectroscopias UV-VIS-NIR e SERS..

O estudo da adsorção do HFol realizado por espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR mostrou que a cinética de adsorção leva à agregação do sistema coloidal, com o deslocamento da banda de absorção do pl smon de superfície localizado para maiores comprimentos de onda. A agregação ocorreu de maneira controlada e tornou possível a obtenção dos espectros SERS do HFol adsorvido na superfície das AuNPs. Para efeito de comparação foi obtido o espectro Raman do HFol sólido, como mostrado na Figura 1.

Pode-se observar que o padrão espectral do ácido fólico adsorvido é diferente do obtido no espectro Raman do sólido, indicando que há interação química do adsorbato com a superfície metálica. A presença de HCl também levou à modificação do padrão espectral, com provável adsorção via par iônico envolvendo os íons cloreto coadsorvidos com a molécula protonada.

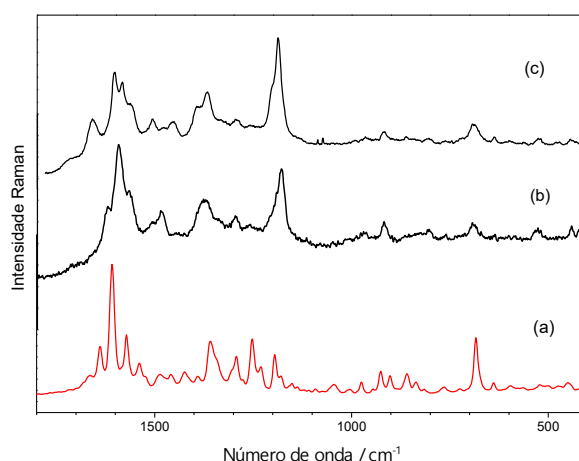


Figura 1: Espectro Raman do ácido fólico sólido ( $\lambda_0=1064$  nm) (a) e espectros SERS do ácido fólico adsorvido sobre a superfície das AuNPs na ausência (b) e presença (c) do HCl ( $\lambda_0=632,8$  nm).

### Conclusões

A adsorção da molécula de ácido fólico apresentou afinidade química pela superfície de metálica das AuNPs, como observado pelas técnicas espectroscópicas de absorção no UV-VIS-NIR e SERS. A atribuição vibracional foi realizada através da análise de frequências obtidas por cálculos DFT.

### Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

## ANÁLISE DE PINTURAS RUPESTRES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN EM SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS DO PARQUE NACIONAL DE SETE CIDADES

Wallonilson Veras Rodrigues, Claudevan Alvino de S. Filho, Bartolomeu Cruz Viana Neto, Maria Conceição S. Meneses Lages, Francisco Eroni Paz Santos\*

wallonveras@hotmail.com, claudovan.ufpi@gmail.com, meneses.lage@gmail.com, bcvneto@gmail.com

\*franciscoeroni@gmail.com

Palavras Chave: Pinturas Rupestres, Raman, Sítios Arqueológicos.

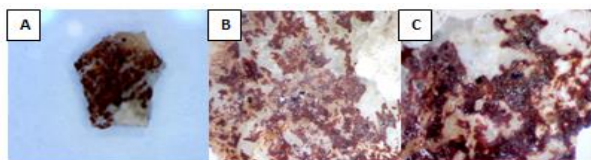
Pôster 073

### Introdução

A espectroscopia Raman é uma importante técnica analítica muito utilizada na caracterização de artefatos e pigmentos no campo da arqueometria<sup>1</sup>. Uma ferramenta importante porque requer uma quantidade muito pequena de amostra, não destrutível e muito rápida, permitindo a determinação de compostos de origem orgânica e inorgânica. Neste trabalho foram analisados fragmentos de pigmentos de arte rupestre, do Parque nacional de Sete Cidades, localizado na parte nordeste do estado piauiense entre as coordenadas 04°05' de latitude sul e 41°45' de longitude oeste, caracterizados por espectroscopia Raman e EDS para determinar os constituintes dos pigmentos de diferentes colorações e elucidar a possível origem destes, além da caracterização do suporte rochoso e possíveis produtos de degradação biológica.

### Resultados e Discussão

As amostras são pertencentes aos sítios Salão do Pajé, Pedra do Americano, Inscrição dos Seis Dedos, Inscrição dos Pinguinhos e Pedra do Cartório. O processo de remoção se deu por meio de aparelhos microcirúrgicos, retirando-se diretamente da camada rochosa. As análises feitas com um Espectrômetro Raman Confocal da Bruker modelo Senterra com uma linha de laser em 785 nm. Posteriormente as amostras foram analisadas por EDX para a caracterização elementar dos componentes, proporcionando um entendimento mais amplo e quantitativo dos componentes das amostras.



Amostra 7CSP01-09; A – Aumento de 30 vezes; B – aumento de 100 vezes; C – aumento de 200 vezes.

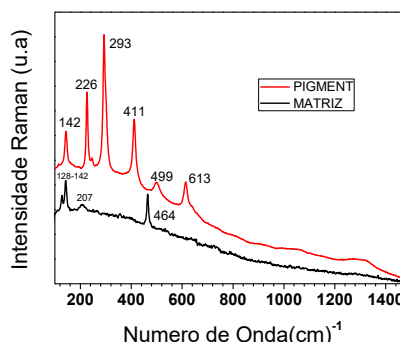


Figura 2 –Espectro Raman da amostra 7CSP01-09.

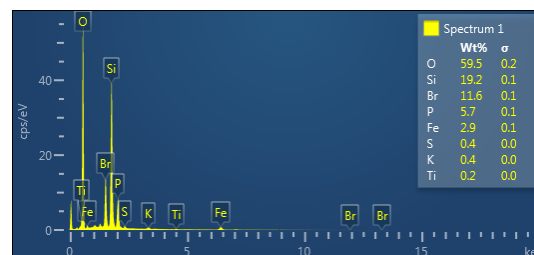


Figura 3 –Análise EDS da amostra 7CSP01-09.

### Conclusões

A partir das caracterizações foi possível detectar ocre constituído de hematita e empregados na forma bruta e não por uma rota sintética partindo da goetita ou magnetita. A presença de quartzo foi bem definida principalmente pelo pico em 466cm<sup>-1</sup>, típico em formações areníticas e argilosas. Análises por EDS ratificaram a presença de um filme pictórico constituído do elemento Ferro e Alumino-silicatos como constituinte das rochas, além de traços de Titânio, confirmando a associação caulinita/anatase.

### Agradecimentos

Ao Laboratório FISMAT – UFPI e LIMAV-UFPI.

PEREZ, J. M.; ESTEVE-TEBAR, R. *Archaeometry*, v. 46, p. 607-614, Nov 2004.

## Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais do fungicida carbendazim

Jade Diane Fernandes Targino<sup>1</sup>, Alexandre Rocha Paschoal<sup>2</sup>, Rui Sales Júnior<sup>3</sup>, Roner Ferreira da Costa<sup>1</sup>, Francisco Franciné Maia Júnior<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará

<sup>3</sup> Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal Rural do Semi-Árido

\*maiajr@gmail.com

**Palavras Chave:** Pesticidas, espectroscopia Raman, DFT.

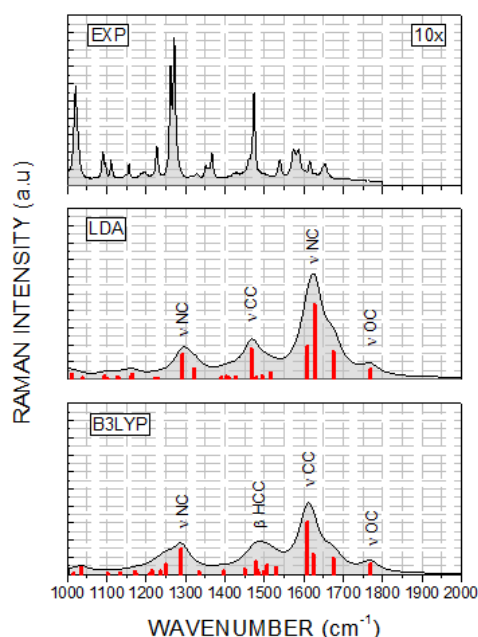
Pôster 074

### Introdução

Os fungicidas de benzimidazol foram introduzidos nos anos 60<sup>1</sup>, sendo o carbendazim [ou Methyl N-(1H-benzimidazol-2-yl)carbamate], de fórmula molecular  $C_9H_9N_3O_2$ , o composto mais amplamente utilizado dentre os fungicidas desse grupo. Estudos publicados pela Organização Mundial de Saúde demonstraram o efeito de infertilidade e malformações em animais de laboratórios, além de existir um debate sobre a carcinogenicidade<sup>2</sup> e problemas ambientais. Apesar da sua relevância, há uma deficiência de estudos sobre a sua caracterização, embora a espectroscopia Raman tenha sido utilizada para fins de detecção do carbendazim em amostras<sup>3</sup>. Por essa razão o presente trabalho se propõe a caracterizar o esse composto, fazendo o assinalamento dos seus modos vibracionais. Foram realizadas medidas experimentais na fase sólida (pó) de espectroscopia infravermelho e Raman. Além disso, também foram realizados estudos teóricos utilizando DFT, considerando as aproximações LDA e B3LYP, e um conjunto de 6-311G++(d,p) na descrição dos estados quânticos.

### Resultados e Discussão

Os dados de teóricos e experimentais para os comprimentos das ligações foram relacionados através do coeficiente de Pearson, onde obteve-se os valores de  $r = 0,994$  para a aproximação B3LYP, enquanto se obteve o valor de  $r = 0,993$  para a aproximação LDA. A região entre 1000 e 2000  $cm^{-1}$  do espectro Raman experimental (EXP) está mostrada na Figura 1 juntamente com os resultados LDA e B3LYP. Os cálculos DFT permitem a associação dos picos com as respectivas vibrações em que se pôde observar uma concordância com as frequências, embora ainda existam algumas divergências em relação às intensidades que podem ser consequência de que as medidas foram realizadas na fase sólida enquanto os cálculos foram para a fase gasosa.



**Figura 1.** Espectro Raman na região entre 1000 – 2000  $cm^{-1}$ .

### Conclusões

As aproximações B3LYP e LDA mostraram-se adequadas para a descrição dos comprimentos das ligações químicas e dos ângulos formados por elas, em que a primeira aproximação apresenta resultados mais próximos do experimental. Os espectros Raman e infravermelho obtidos teoricamente e de maneira experimental demonstram boa similaridade e permitiram uma melhor compreensão dos espectros vibracionais do carbendazim.

### Agradecimentos

Os pesquisadores VNF, RSJ e RFC agradecem ao CNPq pelo apoio aos projetos de pesquisa.

MAZELLIER, P. et al. *Environmental Chemistry Letters*, v. 1, n. 1, p. 68–72, 2003.

<sup>2</sup> YENJERLA, M. et al. *The Journal of pharmacology and experimental therapeutics*, v. 328, n. 2, p. 390–8, 2009.

<sup>3</sup> LI, J. L. et al. *Food Chemistry*, v. 218, p. 543–552, 2017.

## High-pressure Raman spectra of L-cysteine hydrochloride monohydrate crystal

José Ferreira da Silva Júnior<sup>1</sup>, Gislayllson Dias dos Santos Souza<sup>1</sup>, Cleânio da Luz Lima<sup>1</sup>, Paulo de Tarso Cavalcante Freire<sup>2</sup>, Gardênia de Sousa Pinheiro<sup>1,\*</sup>

Pôster 075

<sup>1</sup>Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64.049-550, Teresina - PI, Brazil.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Campus do Pici, Universidade Federal do Ceará, P. O. Box 6030, CEP 60.455-970, Fortaleza - CE, Brazil.

\*Corresponding author. Tel.: +55 86 32371424. E-mail address: gardenia@ufpi.edu.br.

**Keywords:** High-pressure, Amino acid, Phase transition.

### Introduction

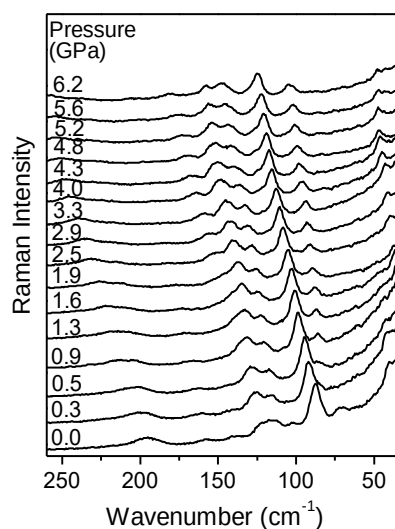
The study of intermolecular interactions in crystals of amino acids has been attracting the attention of many researchers for some decades. One of the reasons for this interest is due to its applicability in the pharmaceutical and technological industry. Amino acids are protein-forming molecules, and they are considered essential for the maintenance of life. Studies on amino acid crystals under high-pressure conditions are interesting because they make it possible to analyze the stability and possible phase transitions undergone by the material.

L-cysteine, molecular formula  $C_3H_7NO_2S$ , is an amino acid playing a fundamental role in the protein synthesis, detoxification, and diverse metabolic functions. The hydrochloride monohydrate form of L-cysteine crystallizes in the orthorhombic structure, space group  $P2_12_12_1$  with  $Z=4$ , and lattice parameters  $a = 5.4588(9)$  Å,  $b = 7.1570(11)$  Å and  $c = 19.389(3)$  Å<sup>1</sup>. In this study, the L-cysteine hydrochloride monohydrate (CYSCLM) was investigated through Raman spectroscopy in the 3450 - 30 cm<sup>-1</sup> for pressure between 1 atm and 6.2 GPa.

### Results and Discussion

Fig. 1 presents the Raman spectra of CYSCLM in the spectral range 260 - 30 cm<sup>-1</sup> for several pressures up to 6.2 GPa. Most of these bands are associated with external modes and can provide information about the structural stability of the crystal under high-pressure conditions. From this figure, one can note that the crystal does not undergo any phase transitions for pressure value up to 6.2 GPa.

In the other regions of Raman spectra, modifications in bands related to the vibrational modes associated with OH<sup>-</sup>, SH and CCN were observed and related to conformational changes of the molecules of water and L-cysteine in the unit cell.



**Figure 1.** Raman spectra of CYSCLM in the spectral range 260 - 30 cm<sup>-1</sup> for several pressure values.

### Conclusion

A study of the Raman spectra as a function of hydrostatic pressure was performed in the L-cysteine hydrochloride monohydrate crystal. The experiments were performed at pressures up to 6.2 GPa. With increasing pressure, the crystal exhibits no structural phase transition, and the changes were related to conformational changes of the molecules in the unit cell. The stability of crystal has been explained regarding the complex network of hydrogen bonds present in the crystal.

### Acknowledgment

The authors acknowledge the financial support from the CNPq and CAPES Brazilian agencies.



## Raman spectroscopy in single- and few-layer ReSe<sub>2</sub>

**Pôster 076**

**Geovani C. Resende<sup>1</sup>, Bruno R. Carvalho<sup>2</sup>, Marcos A. Pimenta<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte 59078-970, Brazil

<sup>3</sup> Department of Physics, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA

\*mpimenta@fisica.ufmg.br

**Palavras Chave:** rhenium diselenide, transition-metal dichalcogenide, Raman spectroscopy

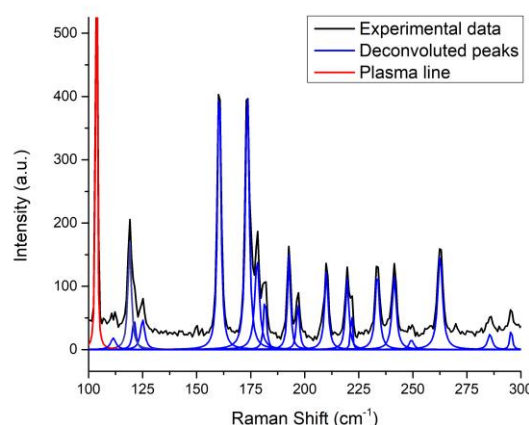
### Introduction

Two-dimensional materials beyond graphene such as layered transition metal dichalcogenides (TMDs) and black phosphorus have been a subject of intense contemporary research interest due to their unusual electronic and optical properties<sup>1</sup>. Among the TMDs family, rhenium diselenide (ReSe<sub>2</sub>) individual monolayers are two-dimensional materials that crystallizes in a distorted triclinic structure which results in unique anisotropic electronic and optical properties. ReSe<sub>2</sub> presents a semiconductor behavior and, contrarily to other semiconducting TMDs such as MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>, ReSe<sub>2</sub> remains an indirect semiconductor when its number of layers decreases from bulk to monolayer regime. These features could confer on ReSe<sub>2</sub> properties even more attractive than those of graphene and other TMDs for specific applications<sup>2</sup>.

Raman spectroscopy has tuned a powerful tool to study 2D compounds besides graphene and MoS<sub>2</sub> since it has been widely used to obtain important information of their electronic and vibrational structures as well as information about disorder, strain and doping on the crystal<sup>3</sup>. Thus, in this work, Raman spectroscopy is used as a mean to probe such properties on exfoliated ReSe<sub>2</sub> samples.

### Results and Discussion

Due to its distorted triclinic structure, ReSe<sub>2</sub> possesses interesting anisotropic electronic and optical properties. In addition, because of its low symmetry along with its large unit cell the Raman spectra of the ReSe<sub>2</sub> samples are quite rich, composed of 18 non-degenerate A<sub>g</sub> modes in the 100-300 cm<sup>-1</sup> spectral range (see Figure 1) and are located in the center of the Brillouin zone<sup>4</sup>. Moreover, the Resonant Raman scattering can provide further understanding of the electron-phonon coupling of this material; for this purpose, in the present work a Raman characterization has been carried out with five laser lines in the visible range. We observe notorious intensity changes at certain energies and the appearance of a peak at 220 cm<sup>-1</sup> whose origin is still unclear.



**Figure 1: Raman Spectrum of 5-layer ReSe<sub>2</sub> for 2.54 eV excitation energy.** The black line shows the experimental data while the blue lines show the peaks after fitting the data. The red line is a plasma line of the Ar-Kr laser.

### Conclusion

To conclude, we have demonstrated that Raman spectroscopy can be used to study the electronic and vibrational properties of ReSe<sub>2</sub>, an anisotropic material. The predicted 18 first order modes were observed and their relative intensities vary with the excitation energy. Finally, a new peak was observed and its origin is still under investigation.

### Acknowledgment

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian agencies CNPq, CAPES, FAPEMIG and Brazilian Nanocarbon Institute of Science and Technology (INCT-Nanocarbono). We also thank the Physics graduate program at the Universidade Federal de Minas Gerais. B.R.C. acknowledges the financial support of the Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

<sup>1</sup>W.S. Yun *et al*, Phys. Rev.B, 2012, vol. 85, p. 03305

<sup>2</sup>H. Zhao *et al*, Nano Research, 2015, vol. 8, pp. 3651-3661.

<sup>3</sup>M.A. Pimenta *et al*, Accounts of Chemical Research, 2015, vol. 48, pp. 41-47.

<sup>4</sup>D. Wolverson *et al*, ACS Nano, 2014, vol. 8, pp. 11154-11164.

## Aplicação de Raman portátil para identificação de adulteração em óleos vegetais comestíveis de alto valor agregado

Pôster 077

Geraldo Cícero Rodrigues Júnior\*(IC), Carlos Alberto Rios (PG), Mariana Ramos Almeida (PQ)

Universidade Federal de Minas Gerais - Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG, 31270-901

\*geraldocrjunior@ufmg.br.

Palavras Chave: espectrômetro portátil; óleo vegetal comestível, adulteração

### Introdução

A espectroscopia Raman vem sendo cada vez mais combinada com métodos quimiométricos para o desenvolvimento de metodologias analíticas simples, rápidas e não-destrutivas. Estas metodologias podem ser empregadas como *screening* (triagem) para identificar adulterações/fraudes em alimentos. Nesse trabalho o uso de espectrômetro Raman portátil é avaliado para identificar adulterações em amostras de óleos vegetais comestíveis de alto valor agregado.

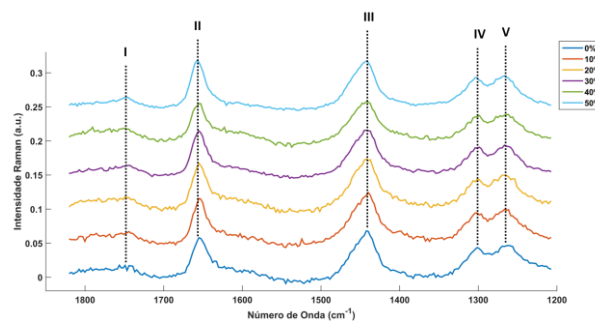
Os óleos vegetais comestíveis que possuem alto valor comercial, como chia, gergelim, abacate, linhaça, semente de abóbora, macadâmia e outros, estão sujeitos a adulterações, principalmente pela adição de óleos vegetais de menor valor comercial e qualidade nutricional inferior. Os principais óleos usados na adulteração são óleo de soja, girassol e milho. Além do papel nutritivo dos óleos comestíveis de alto valor comercial, estes exercem efeitos benéficos na prevenção de diversas doenças.

Dessa forma a proposta desse trabalho é o emprego da espectroscopia Raman juntamente com ferramentas quimiométricas para desenvolvimento de uma metodologia analítica que identifique a presença de óleo de soja e girassol em amostras de óleos de alto valor comercial.

### Resultados e Discussão

Nesta primeira etapa do trabalho, o óleo de gergelim foi adulterado com óleo de girassol e óleo de soja em misturas binárias variando de 0 a 50% m/m de adulteração. O óleo de gergelim puro foi obtido a partir da semente comprada no Mercado Central de Belo Horizonte, por extração a frio empregando máquina extratora de óleo *Home Up*. Os espectros Raman das amostras de óleo de gergelim puro e com adição de outros óleos vegetais foram adquiridos em espectrofotômetro portátil Xantus-1G-0532 (BaySpec Inc., Freemont, EUA), com laser de excitação em 532 nm. A adulteração do óleo de gergelim será determinado por análise discriminante, como SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy). Enquanto o nível de adulteração será determinado usando regressão multivariada por mínimos quadrados parciais. Os resultados obtidos até o momento mostram

que os espectros Raman dos óleos vegetais, de um modo geral, apresentam perfis espectrais semelhantes e característicos de modos vibracionais dos principais ácidos graxos<sup>1</sup>. As principais bandas presentes nas amostras são a banda em 1749 cm<sup>-1</sup> correspondendo ao modo de vibração C=O; a banda em 1657 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C=C de ácidos graxos insaturados; a banda em 1442 cm<sup>-1</sup> correspondendo a deformação angular do grupo CH<sub>2</sub> de lipídios e as bandas em 1302 e 1267 cm<sup>-1</sup> relacionadas respectivamente, a torções do grupo CH<sub>2</sub> e a deformação angular do grupo =CH dos lipídios cis. As mudanças nas intensidades relativas dessas bandas permitem identificar o tipo de óleo vegetal<sup>2</sup>.



**Figura 1:** Espectros do óleo de gergelim adulterado com diferentes proporções de óleo de soja. (I- C=O, II- C=C, III- Deformação CH<sub>2</sub>, IV- Torção CH<sub>2</sub>, V- =CH )

### Conclusões

O uso do equipamento Raman portátil se mostrou adequado para a análise rápida da composição e da qualidade de óleos vegetais comestíveis. Com o auxílio das ferramentas quimiométricas é possível identificar o tipo e a quantidade da adulteração.

### Agradecimentos

PRPq-UFMG FAPEMIG

Zhang, L.; Shuai, Q.; Li, P.; Zhang, Q.; Ma, F.; Zhang, W.; Ding, X. Ion mobility spectrometry fingerprints: A rapid detection technology for adulteration of sesame oil. *Food Chemistry* 192 (2016) 60-66.

<sup>2</sup> K. Czamara, et al. Raman Spectroscopy of lipids: a review. *J. Raman Spectrosc.* 46, (2015) 4- 20.

## Estudo de minerais do grupo da romeíta com espectroscopia Raman: determinação da presença de água e análise dos minerais associados.

Gerson A. de C. Lopes<sup>1,2\*</sup>, Marcelo B de Andrade<sup>1</sup>

Pôster 078

<sup>1</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. Av. Trabalhador São-carlense, nº 400, Pq Arnold Schmidt, CEP13566-590. São Carlos, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório de Física, Universidade do Estado do Amapá. Av. Presidente Vargas, nº 650, Centro, CEP68900-070. Macapá, Amapá, Brasil.

\*g.anderson@ifsc.usp.br

**Palavras Chave:** identificação, Raman, romeíta.

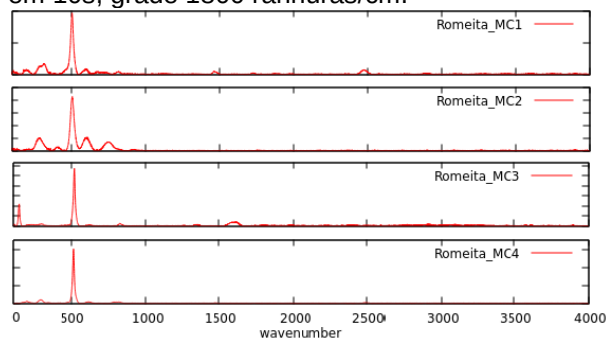
### Introdução

Investigaram-se amostras de minerais do grupo da romeíta, de fórmula geral  $A_2Sb_2X_6Y$  (A = cátion de grande raio iônico (~1Å), X = normalmente O, Y = F, OH<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O)<sup>1</sup>, buscando diferenciar as espécies minerais a partir da presença de H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup> na estrutura, normalmente ocupando a posição Y, mas que também pode ocorrer em pequenas concentrações na posição X<sup>2</sup>. Além disso, para uma descrição mais completa das amostras selecionadas, investigou-se também os minerais associados, ajudando a ampliar o conhecimento geológico sobre este grupo de minerais.

### Resultados e Discussão

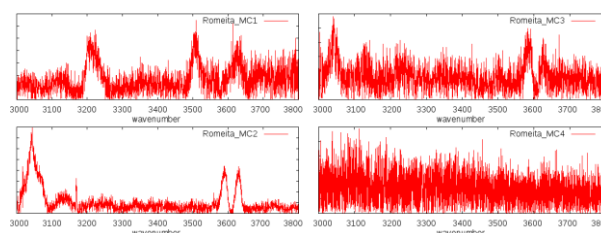
Amostras de romeíta foram analisadas com o Sistema LABRAM HR no Laboratório Emulabram do IFSC-USP. As amostras foram codificadas como MC1-4 e suas ocorrências são: Kalugeri Hill; Macedônia; Prabor naz Mine, Itália; Case Berge, Itália. Os espectros Raman das amostras exibem o pico dominante característico da vibração da ligação Sb-O, observado em torno de 518cm<sup>-1</sup>.

**Figura 1.** Romeíta. Laser 532nm, 100-4000cm<sup>-1</sup>, coleta em 10s, grade 1800 ranhuras/cm.



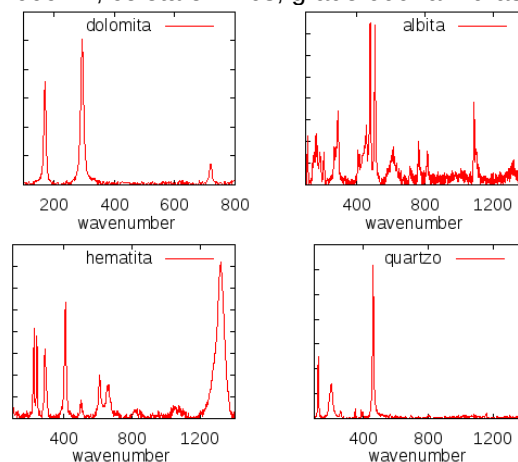
Para investigar a presença de OH<sup>-</sup> repetiram-se as medidas em 3000-3800cm<sup>-1</sup>, dobrando o tempo de coleta. Notam-se dois picos em torno de 3500-3600cm<sup>-1</sup> respectivamente, apenas para MC1-MC3.

**Figura 2.** Região de OH<sup>-</sup>. Laser 532nm, 3000-3800cm<sup>-1</sup>, coleta em 10s, grade 1800 ranhuras/mm.



Por fim, os espectros de minerais associados são mostrados a seguir. Outros minerais associados encontrados foram ankerita, glaucofano e barita.

**Figura 3.** Minerais Associados, laser 532nm, 100-1400cm<sup>-1</sup>, coleta em 10s, grade 600 ranhuras/cm.



### Conclusões

Identificou-se satisfatoriamente a presença de grupos OH<sup>-</sup> em duas amostras de romeíta e foram identificados os minerais associados através de espectroscopia Raman.

### Agradecimentos

Centro de Caracterização de Espécies Minerais (CCEM-IFSC/USP).

Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo (FAPESP proc: 2013/03487-8).

<sup>1</sup>D. Atencio, et al. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. The Canadian Mineralogist. 48(3), 2010, 73-698.

<sup>2</sup>E. Libowitzky, A. Beran. IR spectroscopic characterisation of hydrous species in minerals. In: Beran A, Libowitzky E (eds) (2004) "Spectroscopic Methods in Mineralogy", EMU Notes in Mineralogy 6, 2004, 227 - 279.

## Comportamento da intensidade SERS no sistema AuFlat| Junção Molecular |AuNPs utilizando diferentes nanopartículas

Pôster 079

Giordano. Paganoto\*, Rafael S. Geonmonond, Diego Pereira dos Santos, Pedro H. C. Camargo, Marcia L. A. Temperini

Departamento de Química Fundamental – Instituto de Química, Universidade de São Paulo – Avenida Lineu Prestes, 748  
\*gio\_tp@iq.usp.br

Palavras Chave: SERS, nanopartícula, Fios Moleculares.

### Introdução.

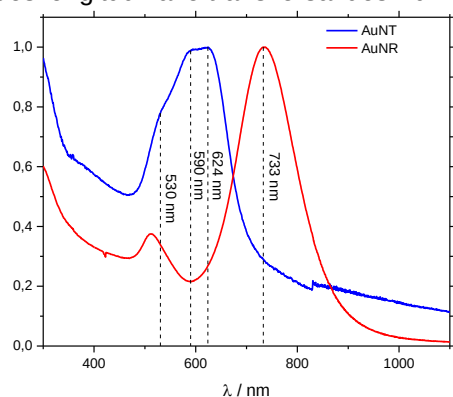
O mecanismo eletromagnético de intensificação do efeito SERS ocorre a partir da excitação do plasmon de superfície da nanopartícula. Sendo assim, a intensidade SERS depende fortemente da distância entre as moléculas e a superfície metálica.

Para moléculas presas entre duas estruturas metálicas (sistema sanduíchado) o espectro observado também dependerá do gap entre estruturas metálicas.<sup>1</sup>

Sistemas sanduíchados com moléculas  $\pi$ -conjugadas, funcionando como junção molecular, podem ser utilizados em eletrônica molecular uma vez que estas moléculas são transportadoras de carga por natureza. Neste trabalho foi estudado o fio molecular do tipo oligofeniliminia, com duas unidades (OPI-2p) como uma junção molecular entre uma superfície de AuFlat e dois tipos de nanopartículas (nanoplates triangulares e nanobastões de Au).

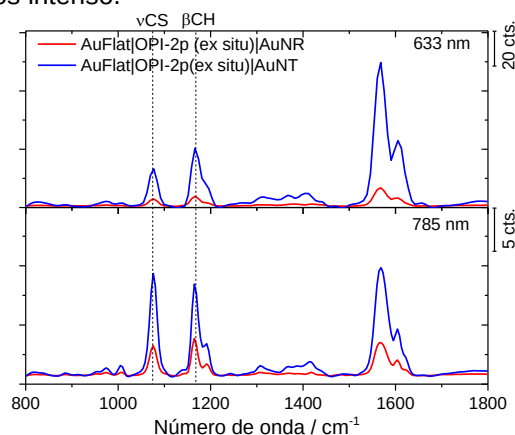
### Resultados e Discussão

Os modos plasmônicos das nanopartículas de ouro são investigados por meio da espectroscopia UV-Vis. Na Figura 1, os nanoplates triangulares (AuNTs) apresentam três modos plasmônicos, 624 nm, 590 nm e 530 nm. Os nanobastões apresentam dois modos plasmônicos, em 733 nm e 512 nm, correspondente aos modos longitudinal e transversal dos AuNRs.



**Figura 1.** Espectro de extinção das nanopartículas. A Figura 2 mostra o espectro SERS do fio molecular OPI 2p normalizado pela intensidade de um padrão de

Si nas radiações de 633 nm e 785 nm. As bandas identificadas na Figura 2 correspondem aos modos vibracionais  $\nu(\text{CS})=1077 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta(\text{CH})=1164 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu(\text{C}=\text{C})=1584 \text{ cm}^{-1}$ . A intensidade dos espectros SERS em 633 nm é maior em relação ao espectro em 785 nm. O comprimento de onda correspondente ao modo  $\beta(\text{CH})$ , por exemplo, considerando o espalhamento Stokes é 683 nm, está relativamente próximo do comprimento de onda de extinção máximo das AuNPs. Quando a comparação é feita para a radiação excitante de 785 nm, verifica-se que o comprimento de onda associado ao modo  $\beta(\text{CH})$  é de 863 nm, que está em uma região em que a contribuição plasmônica é bem menos intenso.



**Figura 2.** Espectros SERS do sistema Auflat|OPI-2p (ex situ)|AuNPs em 633 nm e 785 nm.

### Conclusões

A partir dos experimentos SERS foi possível observar a influência do mecanismo eletromagnético na intensidade dos espectros do fio molecular OPI-2p. Os resultados ainda são preliminares, simulações de DDA ainda serão realizadas com o objetivo de se estimar os fatores de intensificação.

### Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq e IQ-USP

Souza S. K., dos Santo D. P., Andrade F. S. G., Pereira B. M., Teixeira-Neto E., Temperini L. A. M, Journal of Physical Chemistry C, 2017.



## Caracterização vibracional de família de radicais P,P-difenilfosfinamida-TEMPO: um estudo teórico-experimental.

Samira G. Reis<sup>1</sup>; Sergiu Calancea<sup>1</sup>; Fernando López-Ortiz<sup>2</sup>; Maria G. F. Vaz<sup>1</sup>; Rafael A.A. Cassaro<sup>3</sup>, Guilherme P. Guedes<sup>1</sup>; Glaucio B. Ferreira<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>2</sup> Área de Química Orgânica, Universidade de Almería, Crta. Sacramento s/n, 04230, Almería, Espanha.

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

\*glaucio@vm.uff.br.

**Palavras Chave:** radicais, nitróxido, Raman

Pôster 080

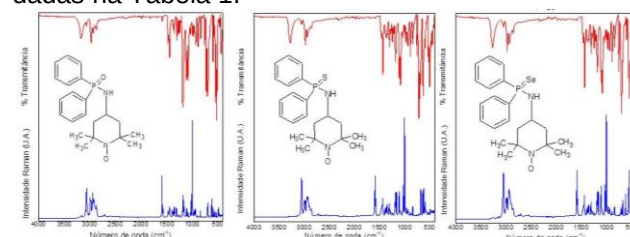
### Introdução

Os radicais de nitróxido (RNs) são de grande interesse no magnetismo molecular, em reações de polimerização, como agente de captura de NO, no uso em baterias orgânicas, como sonda de spin sensíveis ao pH entre outras<sup>1</sup>. A química dos RNs é muito robusta, com a possibilidade de obter vários derivados, dependendo da estrutura e propriedades desejadas<sup>2</sup>. Os radicais derivados de TEMPO são menos explorados do que os nitronil nitróxidos. Estes radicais à base de TEMPO podem ter diferentes substituintes na posição 4 do anel de piperidina, aumentando a possibilidade de produzir derivados e/ou usar os átomos doadores para se coordenarem nos metais<sup>3</sup>. Neste trabalho, apresentamos a caracterização vibracional completa baseada no estudo comparativo entre modelos computacionais e dados experimentais de uma família de três radicais, P,P-difenilfosfinamida-TEMPO contendo ligação P = X (X = O, S, Se).

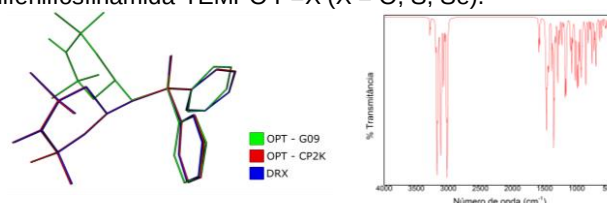
### Resultados e Discussão

Os compostos contendo ligação P=X foram preparados segundo procedimentos da literatura<sup>4</sup> e caracterizados por RMN (<sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P), análise elementar e DRX de monocristal. A caracterização vibracional foi realizada em fase sólida nos espectrofotômetros FT-IV Alpha Bruker por ATR e FT-Raman Bruker MultiRam com laser de 1064 nm (Figura 1). O estudo teórico das unidades moleculares no vácuo foi realizado com o pacote Gaussian 09. Os cálculos de otimização/vibração (IV/Raman) foram realizadas com método PBE0/6-311+G(d,p). O software Veda 4.1 foi empregado na análise da distribuição de energia vibracional para auxiliar na atribuição vibracional. Cálculos em condição periódica de contorno (pbc) foram realizados com programa CP2K com método GPW-PBE0/DZVP-MOLOPT-SR-GTH para relaxação da cela unitária e avaliação do espectro vibracional no infravermelho. Neste cálculo foi avaliado o acoplamento magnético entre unidades como ferro e antiferromagnético. As unidades moleculares otimizadas tanto no vácuo como no estado sólido foram comparados aos dados de DRX, indicando uma grande similaridade para o cálculo pbc utilizando o programa Chimera em função da manutenção das interações

intermoleculares (Figura 2). Algumas atribuições são dadas na Tabela 1.



**Figura 1.** Espectros experimentais IV e Raman de P,P-difenilfosfinamida-TEMPO P=X (X = O, S, Se).



**Figura 2.** Unidade molecular do radical P=O e espectro IV simulado com pbc.

**Tabela 1.** Bandas vibracionais selecionadas.

| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) |         |         | Atribuições       |
|------------------------------------|---------|---------|-------------------|
| P=O                                | P=S     | P=Se    |                   |
| 3173                               | 3273    | 3265    | VNH               |
| 1187                               |         |         | VP=O              |
| 1178                               | 1180    | 1178    | VCN/ VCC, Radical |
| 725/697                            | 722/692 | 715/695 | σCCC/ VCCC, Fenil |
|                                    | 715     |         | VP=S              |
|                                    |         | 276     | VP=Se             |

### Conclusões

Os espectros vibracionais experimentais dos compostos foram completamente caracterizados, identificando as distinções entre a ligação P=X.

### Agradecimentos

FAPERJ, CAPES, CNPq e LAME.

<sup>1</sup> V. K. Khlestkin, V. V. Butakov, I. A. Grigor'ev, A. A. Bobko, V. V. Khramtsovc, *Synthesis*, 2005, 20, 3649. <sup>2</sup> I. A. Kirilyuk, A. A. Bobko, V. V. Khramtsovc, I. A. Grigor'eva, *Org. Biomol.* 2005, *Chem.*, 3, 1269. <sup>3</sup> J. Yang, Q. Cao, W.-L. Hu, R.-R. Ye, L. He, L.-N. Ji, P. Z. Qin and Z.-W. Mao, *Dalton Trans.* 2017, 46, 445-454. <sup>4</sup> S. G. Reis, M. A. del Aguila-Sanchez, G. P. Guedes, G. B. Ferreira, M. A. Novak, N. L. Speziali, F. Lopez-Ortiz and M. G. F. Vaz, *Dalton Trans.* 2014, 43, 14889.

## Espectroscopia Raman em nanofios de GaAs:Zn e GaMnAs:Zn recozidos

Gregório Corrêa Jr.<sup>1,2\*</sup>, Waldomiro Paschoal Jr.<sup>2</sup>, Daniel Jacobsson<sup>3</sup>, Sandeep Kumar<sup>4</sup>, Carlo M. Canali<sup>5</sup>, Carsten Ronning<sup>6</sup>, Håkan Pettersson<sup>3,7</sup> e Waldeci Paraguassu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, 68440-000 Abaetetuba, PA, Brazil. <sup>2</sup> Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil. <sup>3</sup> Solid State Physics/The Nanometer Structure Consortium, Lund University, Box 118, SE-221 00 Lund, Sweden. <sup>4</sup> Central University of Rajasthan, NH-8, Bandar Sindri, 305801, India. <sup>5</sup> Division of Physics, School of Computer Science, Physics and Mathematics, Linneaus University, 39233 Kalmar, Sweden. <sup>6</sup> Institute for Solid State Physics, Jena University, Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, Germany. <sup>7</sup> Dept. of Mathematics, Physics and Electrical Engineering, Halmstad University, Box 823, SE-301 18, Halmstad, Sweden.

\*gregjr@ufpa.br / gregfisjunior@gmail.com

**Palavras Chave:** nanofios, modos Raman, magnetorresistência.

**Pôster 081**

### Introdução

As pesquisas em nanofios semicondutores à base de GaAs cresceu significativamente nos últimos anos, principalmente devido ao fato desses sistemas oferecem propriedades únicas que possibilitam o desenvolvimento de dispositivos nanofotônicos, como células solares, lasers, diodos emissores de luz, fotodetectores, entre outras aplicações [1-5].

### Resultados e Discussão

O presente trabalho trata sobre o espalhamento Raman em nanofios de GaAs dopados com Zn (GaAs:Zn) e nanofios de GaAs:Zn implantados com íons de Mn (GaMnAs:Zn). Nossos resultados mostram que devido a incorporação de Zn à estrutura dos nanofios, o perfil do espectro Raman do GaAs:Zn é compatível com as características Raman dos nanofios zincblende.

O recozimento aplicado aos nanofios de GaAs:Zn provocou o deslocamento das frequências dos modos TO, SO e LO para baixo número de ondas e o alargamento das bandas Raman, devido principalmente aos efeitos de confinamento e tensões internas. Além disso, nossos resultados mostram que a diferença entre as frequências dos modos LO e SO, em função do diâmetro do nanofio, apresenta um comportamento qualitativo consistente com o modelo fenomenológico baseado na influência da constante dielétrica do ambiente circundante [6].

Alguns modos adicionais são observados nos espectros Raman dos nanofios de GaAs:Zn e GaMnAs:Zn recozidos, quando comparados ao espectro Raman do GaAs puro, com número de ondas em 154, 193, 248, 258 cm<sup>-1</sup>. Algumas dessas bandas nem sempre são observadas nos espectros Raman dos nanofios de GaAs, o que tem levantado na literatura várias questões sobre a natureza dessas bandas. As bandas em 248, 258 cm<sup>-1</sup> estão associadas ao efeito de temperatura do processo de recozimento e são atribuídas aos modos E<sub>g</sub> e A<sub>1g</sub> de As cristal (As-c).

Para os nanofios de GaMnAs:Zn, também observamos o surgimento dessas duas bandas (E<sub>g</sub> e

A<sub>1g</sub>), porém, com elevado ganho de intensidade, provavelmente devido ao processo de implantação iônica, que acreditamos aumentar a extensão da região de As-c.

### Conclusões

Devido principalmente aos efeitos de confinamento e tensões internas, os modos dos fônons TO, SO e LO dos nanofios de GaAs:Zn, são deslocados para baixo número de ondas e têm ainda suas bandas Raman alargadas.

As bandas Raman em 248 e 258 cm<sup>-1</sup> dos nanofios de GaAs:Zn e GaMnAs:Zn estão associadas ao efeito de temperatura do processo de recozimento, e são atribuídas aos modos E<sub>g</sub> e A<sub>1g</sub> do As-c.

As bandas E<sub>g</sub> e A<sub>1g</sub> dos nanofios de GaMnAs:Zn têm suas intensidades elevadas devido ao processo de implantação dos íons de Mn, que aumenta a extensão da região de As-c.

### Agradecimentos

Às agências e instituições de ensino e pesquisa CNPq, CAPES, IFPA, SEDUC-PA, PPGF/UFPA.

Krogstrup, P.; Jørgensen, H. I.; Heiss, M.; Demichel, O.; Holm, J. V.; Aagesen, M.; Nygård, J.; Fontcuberta i Morral, A. *Nature Photonics*. 2013, 7, 306.

<sup>2</sup> Fan, P.; Colombo, C.; Huang, K. C. Y.; Krogstrup, P.; Nygård, J.; Fontcuberta i Morral, A.; Brongersma, M. L. *Nano Lett.* 2012, 12, 4943.

<sup>3</sup> Tomioka, K.; Motohisa, J.; Hara, S.; Hiruma, K.; Fukui, T. *Nano Lett.* 2010, 10, 1639.

<sup>4</sup> Dai, X.; Zhang, S.; Wang, Z.; Adamo, G.; Liu, H.; Huang, Y.; Couteau, C.; Soci, C. *Nano Lett.* 2014, 14, 2688.

<sup>5</sup> Vainorius, N.; Lehmann, S.; Jacobsson, D.; Samuelson, L.; Dick, K. A.; Pistol, M.-E. *Nano Lett.* 2015, 15, 2652.

<sup>6</sup> Gupta, R.; Xiong, Q.; Mahan, G. D.; Eklund, P. C. *Nano Lett.* 2003, 3, 1745.

<sup>7</sup> Lafuente, B.; Downs, R. T.; Yang, H.; Stone, N. The power of databases: the RUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, 2015, pp 1-30. (link: <http://ruff.info/Arsenic>).

<sup>8</sup> Zardo, I.; Conesa-Boj, S.; Peiro, F.; Morante, J. R.; Arbiol, J.; Uccelli, E.; Abstreiter, G.; Fontcuberta i Morral, A. *Physical Review B*. 2009, 80, 245324.

## Caracterização dos ácidos 11-mercaptoundecanóico e 3- mercaptopropiônico por Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície

Pôster 082

Flávia C. Marques<sup>1</sup>, Gabriela P. Oliveira<sup>1</sup>, Raíssa A. R. Teixeira<sup>1</sup>, Rodrigo M. S. Justo<sup>1</sup>, Tatiana B. V. Neves, Gustavo F. S. Andrade<sup>1,\*</sup>

1- Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora.

\*gustavo.andrade@ufjf.edu.br

**Palavras Chave:** SERS, ácido 11-mercaptoundecanóico (MUA), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA).

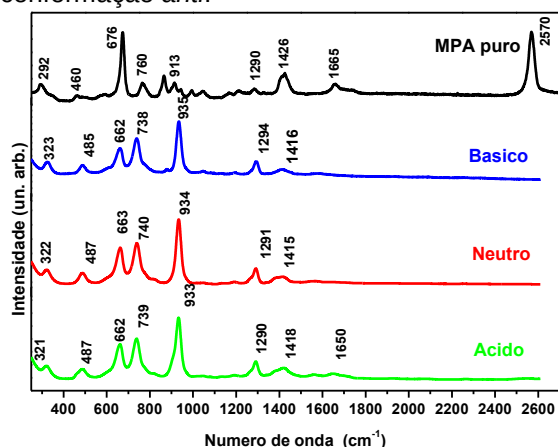
### Introdução

Os ácidos 11-mercaptoundecanóico (MUA) e 3-mercaptopropiônico (MPA) são moléculas bastante utilizadas para modificar superfícies de nanopartículas metálicas de Ag, Au e Cu. A presença do grupo ácido e cadeias carbônicas de tamanhos diferentes tornam essas substâncias boas sondas do efeito da estrutura molecular nas intensidades SERS de grupos químicos.<sup>1</sup>

O presente trabalho visa analisar a interação do MUA e do MPA com nanopartículas de prata e seus prováveis sítios de coordenação através das espectroscopias Raman e SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering).

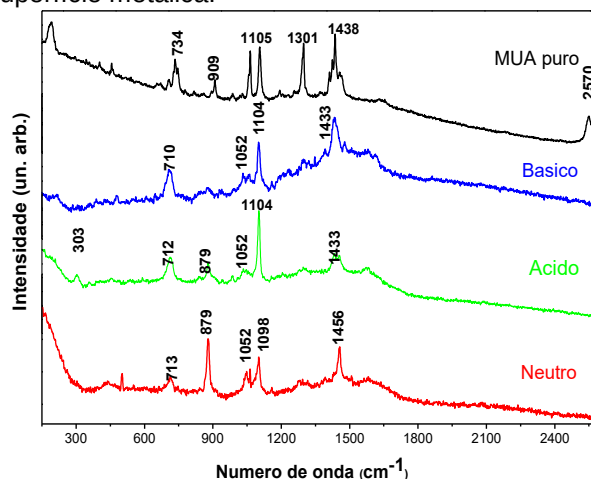
### Resultados e Discussão

O MPA no estado líquido apresenta uma banda em 2574 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao  $\nu(\text{SH})$ .<sup>2</sup> Nos espectros SERS da Fig. 1 essa banda é ausente nos diferentes meios que foram testados, indicando a coordenação das nanopartículas de Ag com MPA pelo átomo de enxofre. A intensidade da banda atribuída à conformação *gauche* em 662 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{CS})_{\text{G}}$ ) é maior que a *anti* em 738 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{CS})_{\text{A}}$ ) no MPA líquido. Nos espectros SERS essa condição se inverte, mostrando a preferência pela conformação *anti*.



**Figura 1.** Espectros SERS do MPA (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) em AgNP em meios ácido, neutro ou básico.  $\lambda_0 = 633$  nm. No MUA observa-se também a ausência da banda de estiramento SH em 2570 cm<sup>-1</sup> no SERS (Fig. 2).

Verificamos o estiramento C-C do grupamento C-COOH em 909 cm<sup>-1</sup> e não se observa a banda atribuída à  $\delta(\text{COO}^-)$  em 939 cm<sup>-1</sup>, confirmando que em meio ácido e básico, todo o ácido encontra-se protonado na superfície das AgNP. Em todos os meios observou-se a presença de uma banda em torno de 713 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C-S})_{\text{A}}$ , que sugere a conformação *anti* em relação à superfície metálica.<sup>1</sup>



**Figura 2.** Espectros SERS do MUA (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) em AgNP em meio ácido, neutro e básico.  $\lambda_0 = 633$  nm.

### Conclusões

A partir dos espectros SERS e Raman do MUA, foi possível concluir que o mesmo tem o grupo tiolato como sítio de interação com as AgNP, com indicação de configuração *anti* na superfície e manutenção do grupo COOH em todos os meios estudados.

Com relação ao MPA, os espectros SERS indicam que a adsorção também ocorre através do tiolato, na configuração *anti* de acordo com as intensidades relativas e com a presença do grupo carboxilato predominando na superfície das AgNP.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, CAPES, UFJF e RQ-MG.

<sup>1</sup> MA, C.; HARRIS, J. M. *Langmuir*. v. 28, p. 2628–2636, 2012.

<sup>2</sup> CASTRO, J. L. et al. *J. Raman Spectrosc.* v. 35, p. 997–1000, 2004.

## Raman Spectroscopy of DL- Methionina Crystal Under High Pressure, High and Low Temperature

G.O.M.Gusmão<sup>1\*</sup>, F. E. A. Melo<sup>2</sup>, P.T.C. Freire<sup>2</sup>, J.A.Lima Jr<sup>2</sup>, B.C. Viana<sup>3</sup>, S.B.S. Gusmão<sup>4</sup>, A.M.R.Teixeira<sup>5</sup>,  
R.R.F. Bento<sup>6</sup>, P.T.C. Freire<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Coordenação do Curso de Física, Universidade Estadual do Piauí, Teresina-PI, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, Brazil

<sup>4</sup>Departamento de Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, Brazil

<sup>5</sup>Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil

<sup>6</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil

\*gustavomeiragusmao@hotmail.com

**Keywords:** Raman spectroscopy, amino acid, DL-methionine

Pôster 083

### Introduction

In the recent years there has been an increasing interest in vibrational and structural properties of amino acid crystals under extreme conditions temperature and pressure. This occurs due to the fact the amino acids in crystal structure present complex networks of hydrogen bonding and they play a central role on the secondary structure of proteins. Additionally, the possibility of producing polymorphs under different external conditions is a subject of great importance within the pharmaceutical industry because different polymorphs of the same drug compound may have very distinct physical and chemical properties affecting bioavailability, processing, dissolution rate, and stability, among others [1-3].

### Results and Discussion

Measurements of Raman scattering in the crystal of DL-methionine in the spectral region between 50 cm<sup>-1</sup> and 3200 cm<sup>-1</sup> were performed from room temperature to the temperature of 10 K. In the spectra, no significant changes were observed, only temperature effects associated with decreasing anharmonicity. In the Raman spectroscopy experiments varying the temperature between 298 K and 443 K, it was found that the crystal of DL-methionine has undergone a structural phase transition at around 338 K, which were detected in the Raman spectra through the changes exhibited by the peaks associated with vibrations mainly attributed to carboxyl (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), NH<sub>3</sub><sup>+</sup> group, CS and CC bonds and CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups. The analysis of the Raman spectra obtained after returning to room temperature revealed the crystal DL-methionine retrieves the beta phase.

Raman scattering as a function of hydrostatic pressure measurements were done in the DL-methionine crystal. The experiments were performed in the spectral range between 50 cm<sup>-1</sup> and 1200 cm<sup>-1</sup> compressing the sample from atmospheric pressure up to the pressure of 5.1 GPa and then decompressing it to atmospheric pressure. Changes related to the vibrations of the CO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NH<sub>3</sub><sup>+</sup> units and external modes changes show that the crystal undergoes a structural phase transition at 1.5 GPa involving some of the hydrogen bonds.

### Conclusions

Changes observed in external modes show that the crystal undergoes a structural phase transition at 1.5 GPa. At the 338 K temperature significant changes occur in the Raman spectra of DL-methionine form beta in both the external and internal modes compared to the Raman spectra at room temperature. These modifications lead us to conclude that at a temperature of 338 K a structural phase transition occurs. In the low temperature raman spectra no significant changes were observed.

### Acknowledgments

We acknowledge to CNPq and CAPES for their support.

[1] Data, S.; Grant, D. J. W. Nature Rev. Drug Discovery, 3, v. 3, p. 42, 2004.

[2] Kuhnert-Brandstatter M, U. R. Mikrochim. Acta, 5, 927, 974.

[3] Henck, J. O.; Brandstatter, K. M. J. Pharmacol.Sci., v. 88, p. 103., 1999.



## Estudo da estabilidade e da redispersibilidade de nanopartículas de ouro protegidas com quitosana e seu uso como substrato SERS.

Pôster 084

Hudson Batista da Silva<sup>\*1</sup>, Linus Pauling Faria Peixoto<sup>1</sup>, Gustavo Fernandes Souza Andrade<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (LabNano), Núcleo de Espectroscopia Eletrônica e Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora

\*hudsonsilva@ice.ufjf.br

**Palavras Chave:** AuNPs, quitosana, redispersão.

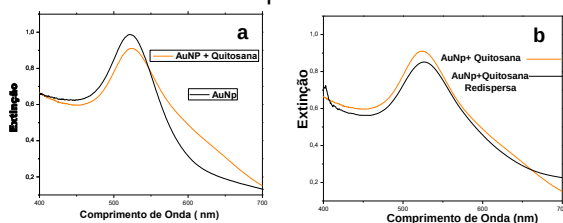
### Introdução

O efeito SERS (*surface enhanced Raman scattering*) consiste na utilização de superfícies metálicas de Au, Ag e Cu que intensificam o sinal Raman em média valores de  $10^5$ - $10^6$  vezes.

Uma forma de se utilizar as nanoestruturas metálicas é na forma de suspensão coloidal de nanopartículas. As nanopartículas apresentam baixa estabilidade quando em suspensão; por isso é necessário utilizar um agente estabilizante. Neste trabalho utilizou-se como composto estabilizante a quitosana, que é um polissacarídeo catiônico natural solúvel em pHs ácidos. O presente trabalho teve como objetivo estudar a estabilidade de nanopartículas de ouro (AuNPs) modificadas por quitosana e também fazer estudo da redispersibilidade dessas nanopartículas. A técnica de UV-VIS foi utilizada para caracterizar essas nanopartículas modificadas e a molécula Azul do Nilo foi utilizada como molécula-prova SERS para as AuNPs modificadas com quitosana.

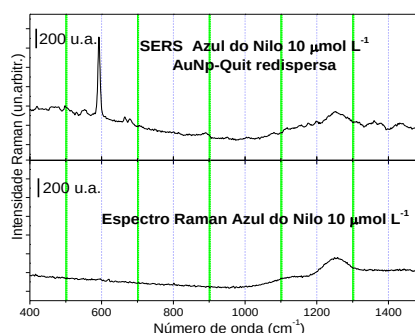
### Resultados e Discussão

As AuNPs foram sintetizadas segundo o método descrito por Frens <sup>1</sup> e foram modificadas com quitosana. Os espectros UV-VIS foram obtidos após a adição do polímero (fig.1a), e observa-se o aparecimento de um ombro para maiores comprimentos de onda. As AuNPs modificadas com quitosana (AuNP-Quit) foram precipitadas com solução de NaOH e redispersas com solução de ácido acético. Foram obtidos espectros UV-VIS antes e depois da redispersão (fig.1b). Verificou-se que as AuNPs redispersas possuem um perfil espectral muito similar às AuNPs antes de redispersarem.



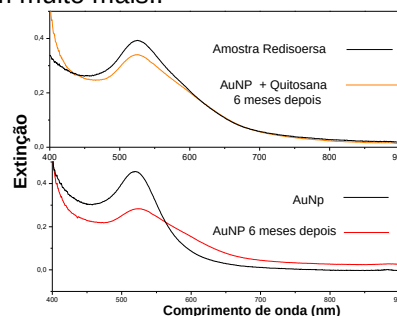
**Figura 1. (a)** UV-VIS das AuNPs e AuNPs-Quit **(b)** UV-VIS das AuNP-Quit vs AuNP-Quit redispersa.

As AuNPs redispersas possuem atividade SERS (fig.2) para a molécula de Azul do Nilo.



**Figura 2.** Espectro SERS Azul do Nilo com AuNP modificadas vs Espectro Raman Azul do Nilo

Para estudo da estabilidade das AuNP comparado à AuNP-Quit foram obtidos espectros UV-VIS das AuNP e AuNP-Quit redispersas 6 meses depois da preparação (fig.3). As AuNPs sem quitosana agregaram muito mais..



**Figura 3.** Espectro UV-VIS das AuNP para diferentes tempos da preparação

### Conclusões

As AuNP-Quit mesmo após redispersão possuem alta atividade SERS. A quitosana demonstrou ser um bom agente estabilizante como foi demonstrado nos espectros UV-VIS obtidos 6 meses depois da preparação.

### Agradecimentos

UFJF, CAPES, FAPEMIG, CNPq, RQ-MG.

G. Frens, Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, Nat. Phys. Sci. 241 (1973) 20–22

## A linguagem de programação *Python* como ferramenta no processamento de espectros Raman

Gustavo Carlos da Silva<sup>1\*</sup>, Priscila Pereira Fávero<sup>1</sup>, Ailton Abrahão Martin<sup>1</sup>

Pôster 085

<sup>1</sup>Universidade Brasil, Rua Carolina Fonseca, 584, Itaquera, 08230-030, São Paulo–SP, Brasil.

\*gustavo\_carlos@ymail.com

**Palavras Chave:** processamento de sinais, espectroscopia

### Introdução

Diversas são as ferramentas disponíveis para o auxílio no processamento de espectros Raman, algumas ferramentas são fornecidas pelos fabricantes de espectrômetros e outras são de uso geral no processamento de sinais e análises estatísticas. Pode-se destacar a utilização de softwares como *Origin* e *Minitab* além de linguagens de programação como *Matlab* e *R*, sendo a primeira muito utilizada no processamento de sinais e a segunda desenvolvida especialmente para análise estatística. A linguagem de programação *Python*<sup>1</sup> é uma das linguagens mais utilizadas atualmente, sendo utilizada nas mais diversas áreas, desde sistemas embarcados até computação científica. Logo, nesse estudo verificou-se a viabilidade da utilização da linguagem aplicada ao processamento de espectros Raman.

### Resultados e Discussão

Foram realizados testes utilizando-se um ambiente de desenvolvimento integrado chamado Spyder, inspirado nos padrões da interface do Matlab, possui um terminal interativo onde é possível rodar scripts Python de maneira prática.

Foi possível realizar o teste da aplicação de diferentes bibliotecas de software como por exemplo *Numpy* para manipulação de vetores e matrizes, *Matplotlib* para plotagem de gráficos, *Scipy* na análise estatística e *Sklearn* para estatística multivariada e classificadores. Na Figura 2 pode-se visualizar um gráfico obtido através da biblioteca *Matplotlib* e na Figura 3 um dendograma obtido de uma análise de cluster com diferentes espectros.

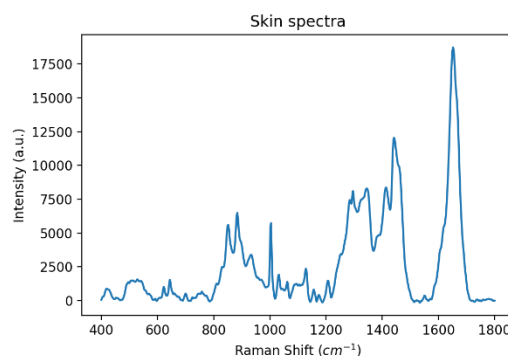


Figura 1. Espectro de pele.

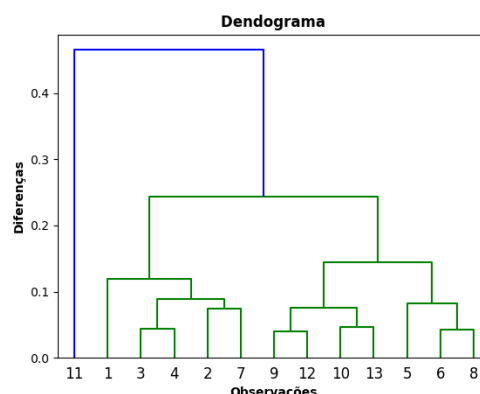


Figura 2. Análise de cluster.

### Conclusões

A linguagem se mostrou eficiente no processamento de espectros Raman, além fornecer um vasto conjunto de bibliotecas que facilitam sua utilização e possibilitam o desenvolvimento de rotinas específicas de acordo com a necessidade.

### Agradecimentos

CAPES

<sup>1</sup>G. Rossum, Python tutorial, Technical Report CS-R9526, Centrum voor Wiskunde en Informatica (CWI), Amsterdam, May 1995.

## Estudo de imagens hiperespectrais por meio de decomposição espectral e PCA

Hudson Miranda<sup>1,\*</sup>, Cassiano Rabelo<sup>1</sup>, João Luiz Elias Campos<sup>2</sup>, Ado Jorio<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Univ. Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 30270-970, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Física, Univ. Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 30270-970, Brasil.

\*hudson@labns.com.br.

**Palavras Chave:** imagem hiperespectral, análise de componentes principais, decomposição espectral

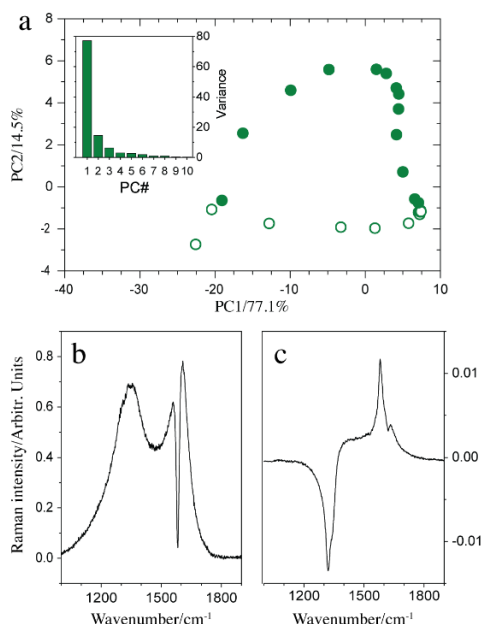
Pôster 086

### Introdução

Imagens hiperespectrais apresentam usualmente milhares de espectros individuais que, quando analisados em conjunto, podem revelar informações não triviais nos dados. Este trabalho propõe e compara dois fluxos de processamento de dados: um baseado em análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis) e outro baseado em decomposição espectral. Os dois fluxos serão aplicados a conjuntos de dados de amostras de grafeno com diferentes graus de amorfização e número de camadas.

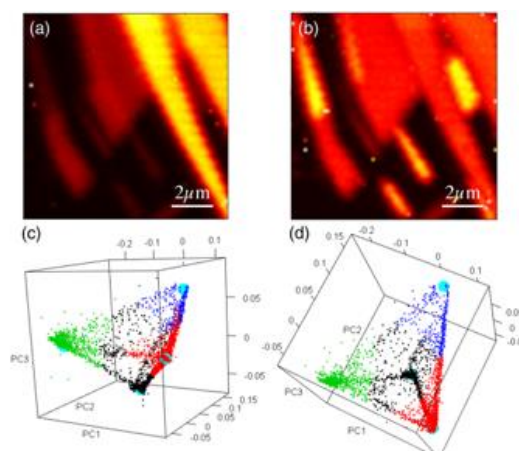
### Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra duas rotas distintas de amorfização de grafeno por introdução de defeitos pontuais (símbolos preenchidos) e defeitos em linha (símbolos vazios). As amostras com menor grau de amorfização se concentram na região à direita do gráfico e conforme defeitos são introduzidos a amorfização ocorre através de rotas distintas de acordo com o tipo de defeito formado.



**Figura 1.** (a) mostra as rotas de amorfização de carbono num espaço de dimensionalidade reduzida cuja base são as componentes 1 (b) e 2 (c) obtidas pelo algoritmo PCA. [1]

O segundo conjunto de dados consiste de uma amostra de grafeno esfoliado contendo diversos números de camadas distribuídos em uma região.



**Figura 2.** (a) e (b) são os mapas de banda G e G' respectivamente gerados a partir de um hiperespectro; (c) e (d) apresentam diferentes perspectivas de um espaço gerado pelas três componentes principais, evidenciando quatro agrupamentos distintos nos dados. [2]

### Conclusões

As técnicas apresentadas estabelecem bases para a criação de conjuntos de dados de controle parametrizados através de técnicas como PCA. Os métodos apresentados funcionam não apenas para proporcionar melhor entendimento de imagens hiperespectrais, mas também proporciona uma base para desenvolvimento de sistemas de controle de qualidade em uma planta de produção de grafeno, por exemplo.

### Agradecimentos

Bolsista CNPq – Brasil. Este trabalho foi financiado pelas agências Fapemig, CNPq, Capes e Finep.

<sup>1</sup> L. Gustavo Cançado et al., 2D Mater., vol. 4, no. 2, p. 25039, 2017.

<sup>2</sup> Campos, J. L. E. et al. (2017), Applications of Raman spectroscopy in graphene related materials and the development of parameterized PCA for large scale data analysis, J. Raman Spectrosc., doi: 10.1002/jrs.5225.

## Caracterização espectral do vírus ZIKA purificado por microespectroscopia FT-IR e Raman.

Icaro M. Barbosa<sup>1</sup>, Rogério P. Oliveira<sup>1</sup>, Patrícia Ap. da Ana<sup>2</sup>, Thiago de O. Mendes<sup>1</sup>, Luis C. Ferreira<sup>3</sup>, Edison L. Durigon<sup>3</sup>, Paolo M.A. Zanotto<sup>3</sup>, Viviane F. Botosso<sup>3</sup>, Danielle Durigon<sup>3</sup>, Airton A. Martin<sup>1</sup>, Claudio A.T. Soto<sup>1</sup>.

1- Universidade Brasil, 2- Universidade Federal do ABC, 3- Virologia – Depto. de Microbiologia – ICB II - USP.

Pôster 087

icarobiomedico@gmail.com

Palavras Chave: Zika vírus, Raman, FT-IR.

### Introdução

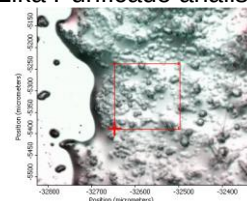
O vírus Zika (ZIKV), é biologicamente definido como um RNA vírus de fita simples positiva, envelopado do gênero Flavivirus da família Flaviviridae, apresentando uma estrutura icosaédrica esférica medindo aproximadamente 50 nM predominantemente constituído por hexâmeros lipoproteicos, favorecendo com que ele permaneça estável em diferentes fluidos biológicos como por exemplo sêmen, saliva e urina tendo como principal agravante a característica de neurotropismo (afinidade por estruturas do sistema nervoso), onde em fevereiro de 2016 foi declarado pela Organização Mundial da Saúde um estado de emergência de saúde pública internacional devido aos casos de microcefalia em recém nascidos ocorridos no Brasil e outros países da América do Sul e central, Ásia e África. O fato deste vírus, inicialmente apresentar sintomatologia inespecífica em relação a outros como, por exemplo, Dengue e Chikungunya e utilizarem o mesmo vetor que é o mosquito *Aedes*, dificultam a especificidade diagnóstica. Sendo a técnica de referência para identificação a Reação em Cadeia Polimerase em tempo real (PCR-RT) que apresenta como limitantes uma formação altamente específica do operador, alto custo e tempo elevado para realização do exame e que muitas vezes são repetidos antes da sua liberação. A utilização da espectroscopia vibracional no infravermelho e Raman têm sido amplamente utilizadas na caracterização<sup>1,2</sup>, identificação e diferenciação de microorganismos, sendo o objetivo deste trabalho, caracterizar o Vírus Zika purificado através da microespectroscopia FT-IR e Raman.

### Resultados e Discussão

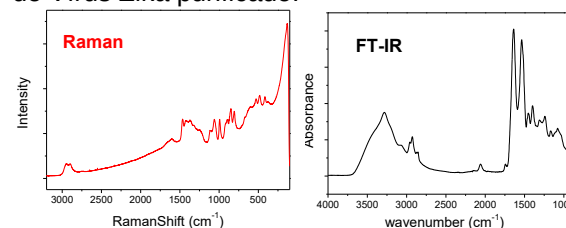
Amostras biológicas positivas (Saliva de mosquito, Sêmen, Saliva, Soro, Plasma e Urina) e do próprio vírus purificado foram cedidos pelos pesquisadores da rede Zika. Volume de 1-5 µL do vírus purificado foi colocado em lâminas recobertas com ouro ou alumínio para análise no infravermelho e Raman. As condições de aquisição para infravermelho foram 256 varreduras

com resolução espacial de 4 cm<sup>-1</sup> na região do 900-4000 cm<sup>-1</sup> utilizando o equipamento i-NX10 da Nicolet Thermo Fisher Scientific®, para Raman foi utilizado o laser 785 nM com tempo de aquisição de 30 segundos, 5 acumulações na região entre 675-1800 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 1.** Imagem da região analisada – Microscopia óptica do Vírus Zika Purificado analisado.



**Figura 2.** Espectros Raman e FT-IR de uma amostra de Vírus Zika purificado.



### Conclusões

Foi possível obter um espectro com boa relação sinal/ruído utilizando 1 µL de amostra.

Foi possível detectar a presença do vírus purificado em diluições de 1 ppb. Atribuição de modos vibracionais estão sendo realizadas com auxílio de métodos computacionais.

### Agradecimentos

Fabio Godoi da Ranishaw, Profa. Dra. Patrícia da Ana da UFABC, Gustavo Riether, Roberto Silva da Thermo Fisher Scientific, Prof. Ms. Edgar Ferreira.

H.-H. Lin et al, Biotechnology Advances (2017).2017.09.004

<sup>2</sup>Barreto-Vieira DF, Jacome-FC, da Silva MAN, Caldas GC, de Filippis AMB, de Siqueira PC, et al. (2017) Structural investigation of C6/C36 and Vero cell cultures infected with a Brazilian Zika virus.



## Obtenção de uma nova composição de biovidro e caracterização por microscopia Raman

Ingrid Russoni de Lima<sup>1\*</sup>, Camila Ferreira<sup>1</sup>, Michele Lemos de Souza<sup>2</sup>, Ladário da Silva<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Volta Redonda/RJ

<sup>2</sup> Universidade Federal Fluminense, Instituto de Ciências Exatas, Volta Redonda/RJ

\*ingridrussoni@gmail.com

Pôster 088

**Palavras Chave:** biovidro, síntese, caracterização físico-química

### Introdução

O primeiro biovidro foi desenvolvido em 1969 por Larry Hench, da Universidade da Flórida, nos Estados Unidos. Chamado de Bioglass 45S5<sup>1</sup>, esse material, ainda em uso, se caracteriza por sua capacidade de promover uma rápida e durável ligação química com o tecido ósseo. Biovidros são estruturas inorgânicas que possuem base de CaO-X-SiO<sub>2</sub>, ou seja, possuem em sua estrutura cálcio, sendo que X equivale ao grupamento contendo óxidos de fósforo, em uma matriz de sílica. Alterações em sua formulação química em relação à proporção de cálcio e fósforo tornam o material bioativo com capacidades bactericidas e de aceleração na regeneração óssea, cuja atividade é altamente benéfica em adaptação de próteses. Atualmente há um grande interesse científico e industrial no desenvolvimento de novos procedimentos experimentais que forneçam propriedades ao material, similar ao vidro, que garantam maior resistência mecânica, reduza sua fragilidade e permita sua atração como material bioativo.

O objetivo deste trabalho foi o de obter pela síntese um biovidro com cálcio e fosfato e, a princípio, não cristalino, sendo um potencial desafio,<sup>2</sup> a partir de um procedimento original cuidadosamente elaborado.

A análise da composição química foi realizada através de microanálise de EDS em MEV. A espectroscopia Raman auxiliou no estudo da composição inorgânica do material vítreo.

### Resultados e Discussão

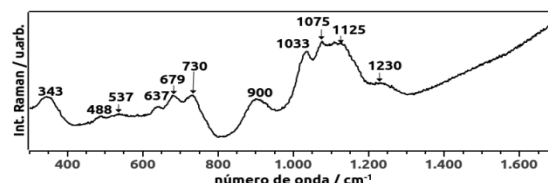
Os resultados de EDS evidenciaram a presença de oxigênio, sódio, fósforo e cálcio. Baseado na formulação desenvolvida e nos resultados de EDS, está representada na Tabela 1 a composição teórica (T) e a formulação real (R), respectivamente.

|   |     |                                |                  |                                               |                                 |
|---|-----|--------------------------------|------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|
| T | CaO | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> | Bórax                                         | H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  |
| R | CaO | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> | Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> |

**Tabela 1.** Composição básica do biovidro

Os espectros Raman foram obtidos com radiação laser em 632,8 nm em diversos pontos da amostra com lente de magnificação 20x e 50x, sendo obtidos resultados equivalentes em todos os pontos analisados. O espectro Raman representativo da amostra apresentado na Figura 1 evidencia a presença de

bandas inerentes de sílica, e bandas em diversas frequências distintas inerentes da composição do biovidro. Estudos em vidros compostos de xCaO·[1-x SiO<sub>2</sub>] (0 < x < 0,4) evidenciaram que o aumento da quantidade de óxido de cálcio causava o aumento da banda na região de 1050 cm<sup>-1</sup>, enquanto que a intensidade das bandas nas regiões em 807 e 1083 cm<sup>-1</sup> permanecia inalterada.<sup>3,4</sup> Eventuais deslocamentos são atribuídos a diferenças entre as composições. Vidros contendo grupamentos fosfato apresentam bandas em 1210 e 1090 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento de grupos PO<sub>3</sub>. Bandas mais fracas em 300 e 360 cm<sup>-1</sup> referem-se a cadeias O-P-O. Como resultado da análise do espectro Raman (Figura 1) foi possível verificar diversas bandas discutidas na literatura que permite uma correlação entre os grupos inerentes do biovidro e grupos inorgânicos comuns em espécies vítreas.



**Figura 1.** Espectro Raman do biovidro desenvolvido

Estudos de decomposição das bandas Raman foram feitos para auxiliar na atribuição da composição do biovidro.

### Conclusões

Foi possível obter o biovidro e, de acordo com a análise da espectroscopia por Raman, foram confrontados os resultados com a microanálise por EDS. A microscopia Raman se mostrou uma técnica poderosa na caracterização deste material, complementando os resultados de EDS.

### Agradecimentos

Os autores agradem a CAPES, FINEP, CNPq e FAPERJ pelo auxílio financeiro, José Luiz Paralovo pela ajuda e ao Laboratório de Espectroscopia Molecular da USP pelo uso do equipamento.

<sup>1</sup>Hench, L. L.; J. Am. Ceram. Soc. 1998, 81, 1705

<sup>2</sup> McMillan P, American Mineralogist, 1984, 69, 645-659.

<sup>3</sup> Yadav A. K., Singh P., RSC Adv., 2015, 5, 675-83.

<sup>4</sup>Wu Y. Q., Xu K. D. e col., J. Chem. Phys. 2004, 7883-95

## A espectroscopia Raman como ferramenta de apoio ao desenvolvimento da indústria com aplicações na ciência dos materiais

Isabela M. F. Lopes<sup>1,2\*</sup>; Fábio A. S. Ferreira<sup>1</sup>; Célia R. O. Loureiro<sup>1</sup>

Pôster 089

<sup>1</sup>Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Superfícies - Centro de Inovação e Tecnologia SENAI FIEMG

<sup>2</sup>Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT – Universidade Federal de Ouro Preto

**Palavras Chave:** Raman, Pesquisa, Indústria

### Introdução

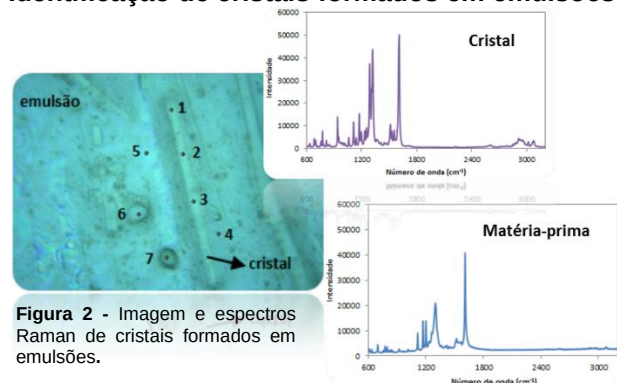
Os avanços da espectroscopia Raman nas últimas décadas, faz com que técnica venha sendo cada vez mais procurada como ferramenta para monitoramento e controle de qualidade de processos, bem como no desenvolvimento e inovação de produtos<sup>[1]</sup>. Esse trabalho tem como objetivo demonstrar algumas aplicações da técnica, em parceria com a indústria e em trabalhos acadêmicos de pós-graduação, realizadas no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Superfícies (Belo Horizonte/MG). O equipamento utilizado é um Microscópio Raman Confocal InVia (Renishaw) - *Figura 1a*. Essa configuração diferenciada possui três lasers (534, 633 e 785nm), motores x, y para mapeamento automático, além de uma célula de aquecimento acoplada (Linkam Scientific Instruments – *Figura 1b*), que permite investigar a influência de tratamentos térmicos (até 1100°C) sobre propriedades dos materiais.



**Figura 1 -** (a) Microscópio Raman Confocal InVia (Renishaw). (b) Célula de aquecimento para tratamento térmico.

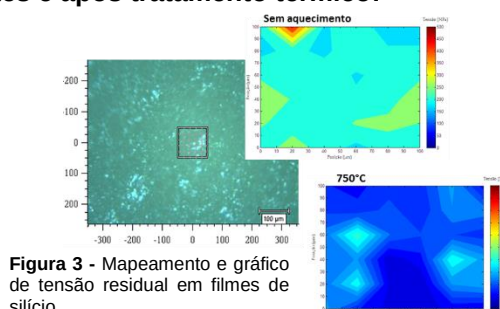
### Resultados e Discussão

#### - Identificação de cristais formados em emulsões:



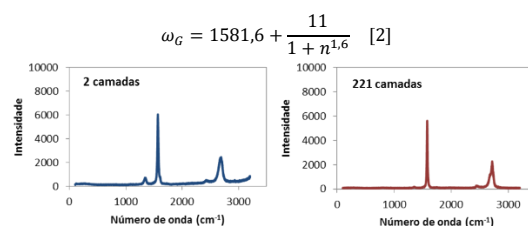
**Figura 2 -** Imagem e espectros Raman de cristais formados em emulsões.

#### - Avaliação da tensão residual em filmes de silício antes e após tratamento térmico:



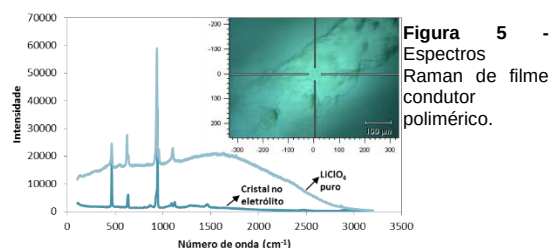
**Figura 3 -** Mapeamento e gráfico de tensão residual em filmes de silício.

#### - Quantificação de camadas de grafeno:



**Figura 4 -** Espectros Raman de amostras de Grafeno.

#### - Avaliação de processos de recristalização em filmes condutores poliméricos:



**Figura 5 -** Espectros Raman de filme condutor polimérico.

### Conclusões

A configuração do microscópio Raman presente no ISI em Eng. de Superfícies permite que o mesmo possa ser empregado de forma abrangente em diversos tipos de análises. O equipamento está disponível para dar suporte, tanto no atendimento à indústria, quanto em projetos científicos de PD&I em Institutos de pesquisa e nas Universidades.

L. Norris et al., Spectroscopy, v.27, n.6, 2012.

2 M. Wall. Application Note: 52252. Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA

**De vermelho à púrpura: a espectroscopia Raman na investigação do espectro eletrônico de pigmentos de hematita**

Isabela F. Sodré dos Santos\*, Dalva L. A. de Faria

**Pôster 090**

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

\* isafsodre@gmail.com

**Palavras Chave:** Raman ressonante, propriedades ópticas, hematita.**Introdução**

A atribuição do espectro eletrônico da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e os fatores que o afetam, levando à variação de cor (vermelho   púrpura) que esse óxido apresenta, são questões ainda incompletamente compreendidas na literatura. Especificamente no caso da investigação de bens culturais em que a hematita aparece frequentemente como pigmento, essa variação de coloração tem sido atribuída ao tamanho das partículas do óxido<sup>1</sup>, sem especificar qual ou quais aspectos relacionados ao tamanho são determinantes. Por outro lado, a revisão da literatura mostra significativa variação nos espectros Raman reportados para hematita<sup>2</sup> e apesar da relação entre essa variação e a coloração do óxido já ter sido objeto de estudo<sup>3</sup>, não foram explorados em profundidade os aspectos ligados à morfologia e presença de defeitos estruturais. Essa questão é muito importante porque atualmente na área de investigação de bens culturais, a espectroscopia Raman é a ferramenta analítica mais empregada. Neste trabalho, portanto, foram sintetizados diferentes tipos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos quais variou-se o tamanho das partículas e seu formato; tais óxidos foram processados termicamente e também comparados com óxidos naturais. As técnicas de investigação empregadas foram espectroscopia de absorção no VIS-NIR (400   1200 nm), espectroscopia Raman, XRD e SEM-EDS e o objetivo do trabalho foi compreender como as características morfológicas e de composição química do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afetam seu espectro eletrônico (e portanto sua cor), assim como seu espectro Raman.

**Resultados e Discussão**

Os espectros de absorção no VIS-NIR obtidos de hematitas de diferentes cores e grau de cristalinidade foram agrupados segundo seu perfil em três categorias. A razão entre a reflectância registrada em 450 nm e 750 nm ( $R_{450}/R_{750}$ ) foi usada na quantificação das cores, sendo que as hematitas vermelhas apresentam menor reflectância em 450 nm e menor valor na razão  $R_{450}/R_{750}$ . As hematitas vermelhas apresentam maior absorção no UV que se estende para a região do visível

e também maior intensidade relativa de uma banda localizada em 485 nm, atribuída na literatura a defeitos do tipo “goetita” (acoplamento magnético Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup> característico da geometria *edge-sharing*) em sua estrutura cristalina<sup>4</sup>. Os espectros Raman (532, 633 e 1064 nm) mostram a intensificação dos modos Raman relacionados a defeitos de desordem (660 cm<sup>-1</sup>)<sup>5</sup> e defeitos tetraédricos (690 cm<sup>-1</sup>)<sup>6</sup>   medida em que a excitação se aproxima da condição de ressonância (ca. 500 nm). Os resultados sugerem que os defeitos do tipo “goetita” estão relacionados com os defeitos de desordem e do tipo tetraédrico na estrutura cristalina da hematita.

A relação entre esses defeitos e a absorção que acontece no UV e estende-se   região visível do espectro ainda será investigada, uma vez que essas duas absorções colaboram para a coloração do óxido de ferro. O papel da absorção no NIR (ao redor de 900 nm, variando de óxido para óxido), atribuída a transição do campo cristalino ( ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ )<sup>7</sup>, também é objeto de estudos em andamento.

**Conclusões**

Os resultados demonstram a capacidade da espectroscopia Raman em refletir as variações na estrutura cristalina e nas propriedades ópticas da hematita, permitindo sua diferenciação. Variações em largura e intensidade relativa de bandas Raman deverão ser alvo de estudos futuros a fim de melhorar a compreensão sobre o espectro eletrônico da hematita.

**Agradecimentos**

CNPq processo número 249499/2013-4.  
Projeto temático FAPESP 12/13119-3.

<sup>1</sup> D. Bikiaris et al. Spectrochim Acta A. 2000, 56, 3–18.

<sup>2</sup> De Faria, D. L. A. et al. J. of Raman Spectrosc. 1997, 28, 873-878.

<sup>3</sup> De Oliveira L. F. C. et. al. Analyst. 2002, 127, 536–541.

<sup>4</sup> Torrent, J.; Barron, V. Clays and Clay Minerals. 2003, 51, 309-317.

<sup>5</sup> De Faria D.L.A.; F.N. Lopes. Vib Spectrosc. 2007, 45, 117–121.

<sup>6</sup> Chernyshova I.V. et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 1736–1750

<sup>7</sup> Cudahy T. J.; Ramanaidou R. Aust. J. Earth Sci. 1997. 44, 411-420.

## Estudo sobre a utilização de paligorsquitas não processadas na preparação de azul Maia, um pigmento pré-hispânico

Isabella L. Freire<sup>\*1</sup>, Nathália D. Bernardino<sup>1</sup>, Vera R. L. Constantino<sup>1</sup>, Luiz C. Bertolino<sup>2</sup> e Dalva L. A. de Faria<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (BR)

<sup>2</sup> Centro de Tecnologia Mineral, Coordenação de Análise Mineral, Rio de Janeiro (BR)

\*isabella.freire@usp.br

Pôster 091

**Palavras Chave:** azul Maia, paligorsquita, índigo

### Introdução

O azul Maia foi um pigmento largamente utilizado na América Central e está presente em murais, cerâmicas e códices. Sua composição consiste em um corante, o índigo, e uma argila, a paligorsquita, que é um filossilicato provido de microporos nos quais há moléculas de água fraca e fortemente ligadas (água zeolítica e coordenada, respectivamente), sendo esta última coordenada aos cátions metálicos (alumínio e magnésio) da estrutura da argila. Este trabalho tem por objetivos produzir simulantes do pigmento com seis diferentes paligorsquitas não processadas oriundas de Guadalupe – PI (nomeadas de CO1 a CO6) e investigar os fatores que influenciam a estabilidade do pigmento frente a diferentes condições, a fim de entender a relação entre as características da matriz inorgânica e a estabilidade química e física do pigmento.

### Resultados e Discussão

Os difratogramas apresentam perfil de paligorsquita<sup>1</sup>; o pico atribuído ao plano de reflexão (110), típico deste tipo de argila, está presente em todas, mas é mais intenso na CO5 e CO6. Ademais, é observável a presença de impurezas, em especial na CO1, CO2, CO3 e CO4, onde os picos característicos do quartzo apresentam maior intensidade se comparados aos das demais argilas. A análise termogravimétrica indica, na CO5 e CO6, duas perdas significativas de massa em cerca de 90°C e 215°, que correspondem às moléculas de água zeolítica e coordenada, respectivamente. Já as demais apresentam apenas uma perda de massa, em ca. 90°C, indicando que a concentração de água coordenada é muito baixa. Estes resultados concordam com o encontrado nos espectros FTIR, em que a banda em ca. 3545 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento O-H da água coordenada<sup>2</sup>, está presente apenas na CO5 e CO6. Atribui-se a notável estabilidade do azul Maia às interações do índigo com a superfície da argila, destacando-se as ligações de hidrogênio do corante com as moléculas

de água coordenadas presentes nos microporos da matriz inorgânica majoritariamente através dos grupos C=O do índigo<sup>3</sup>. Os espectros Raman (633 nm) das misturas iniciais de índigo e as paligorsquitas são bastante semelhantes ao espectro do índigo puro, indicando que a simples maceração não implica interação corante-argila significativa, em todos os sistemas. Apenas o perfil espectral das misturas aquecida com CO5 e CO6 corresponde ao atribuído ao azul Maia na literatura<sup>4</sup>. Testes foram conduzidos com as misturas aquecidas frente a HNO<sub>3</sub> e, ao contrário da CO5 e CO6, em que a mistura aquecida permanece inalterada após contato com o ácido, no composto formado pelas demais argilas houve degradação do índigo.

### Conclusões

As maiores diferenças entre as paligorsquitas estão na proporção das fases associadas. CO5 e CO6 apresentam maior quantidade de paligorsquita, menor proporção de quartzo e água coordenada em maior quantidade. As análises espectroscópicas, além de corroborarem os resultados de termoanálise, também indicam que apenas a CO5 e a CO6 são capazes de formar um pigmento estável, sugerindo uma relação entre a composição da argila e a formação de simulante de azul Maia. O fato de a argila ser classificada como paligorsquita não significa necessariamente que formará um pigmento estável.

### Agradecimentos

Ao Programa Unificado de Bolsas USP, CNPq (PIBIC USP), e FAPESP (12/13119-3) pelo apoio financeiro.

XAVIER, K. C. M. *et al.* Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície de atapulgita de Guadalupe – PI. Xavier *et al.*, 2012.

<sup>2</sup>HAYASHI, H. *et al.* Am. Mineral, 54: 1613- 1624, 1969.

<sup>3</sup>BERNARDINO, N. D. Impacto de aspectos nanoestruturais sobre a estabilidade de corantes e pigmentos de interesse arqueológico. Tese de Doutorado – Instituto de Química - USP. São Paulo, 2016.

<sup>4</sup>DEL RÍO, M. S. *et al.* On the Raman spectra of Maya Blue, J. Raman Spectrosc., 37: 1046-1053, 2006.



## Caracterização de vacâncias de oxigênio em $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> na ausência de transição de fase

Alice Cosenza Reinaldo<sup>1,\*</sup>, Isaías de Castro Silva<sup>1</sup>, Fernando A. Sigoli<sup>1</sup>, Italo Odone Mazali<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Campinas, Campinas – Brasil.

\*reinaldiali@gmail.com.

**Palavras Chave:** Óxido de molibdênio, não estequiometria, vacâncias de oxigênio.

Pôster 092

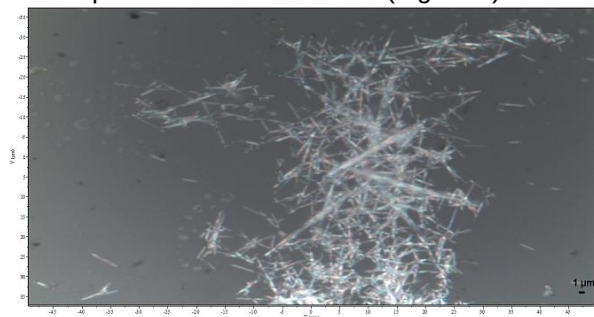
### Introdução

Dado que os íons de molibdênio podem apresentar vários estados de oxidação, os óxidos de molibdênio podem apresentar várias fases não estequiométricas, caracterizadas por uma razão oxigênio/molibdênio específica, que não pode ser expressa como um número inteiro.<sup>1</sup> Essas fases não estequiométricas possuem estruturas cristalinas muito bem definidas.<sup>1</sup> Por isso, podem ser distinguidas por espectroscopia Raman, principalmente pelo padrão de intensidades relativas entre as bandas.<sup>1</sup>

A geração de vacâncias de oxigênio nos óxidos de molibdênio é usualmente acompanhada de transição de fase.<sup>1</sup> Neste trabalho é apresentada uma caracterização de vacâncias de oxigênio nos óxidos de molibdênio sem a observação de transição de fase.

### Resultados e Discussão

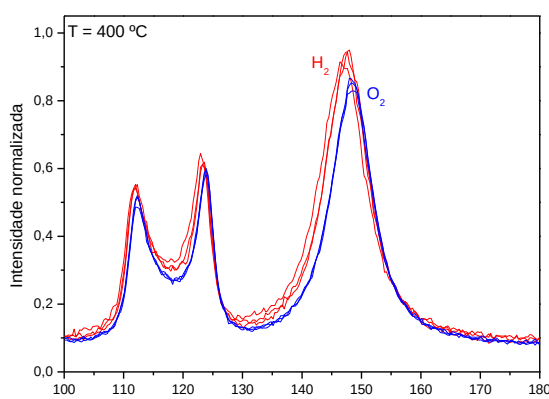
Cristais micrométricos aciculares de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> foram obtidos por síntese hidrotérmica (Figura 1).<sup>2</sup>



**Figura 1.** Micrografia ótica dos cristais de  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>.

Foi utilizado um espectrômetro Horiba Jobin Yvon T64000 com o acessório Linkam TS1500 para obtenção dos espectros Raman, com resolução espectral de 0,39 cm<sup>-1</sup> e controle *in situ* de temperatura e atmosfera. As vacâncias de oxigênio foram geradas de forma reversível, alternando-se a exposição durante 30 minutos do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> a atmosferas contendo H<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>, num total de três ciclos de redução e oxidação, respectivamente. A temperatura empregada foi de 400 °C. Em relação à banda em 159 cm<sup>-1</sup>, o aquecimento do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> a 400 °C resulta em seu deslocamento para menores números de onda, resultado da expansão térmica da rede. Com respeito à geração de vacâncias de oxigênio, foi observado um deslocamento médio de

1,12 cm<sup>-1</sup> dessa banda quando alternadas as atmosferas de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Não foi observada nenhuma mudança nas intensidades relativas das bandas quando comparados os espectros obtidos sob H<sub>2</sub> e sob O<sub>2</sub> (Figura 2).



**Figura 2.** Espectros Raman do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> obtidos a 400°C sob atmosferas contendo H<sub>2</sub> (vermelho) ou O<sub>2</sub> (azul).

A exposição a O<sub>2</sub> resulta em supressão de vacâncias de oxigênio geradas mediante exposição a H<sub>2</sub> e há uma diminuição do parâmetro de rede devido ao menor raio do íon molibdênio(VI) em relação às suas formas parcialmente reduzidas. Como consequência, é observado o deslocamento da banda para maiores números de onda quando as vacâncias de oxigênio são suprimidas.

### Conclusões

Por meio de uma metodologia que possibilita a geração e supressão de vacâncias de oxigênio de forma reversível no  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>, foi possível caracterizar essas vacâncias por espectroscopia Raman, de uma maneira na qual a geração de vacâncias de oxigênio não foi acompanhada de transição de fase não estequiométrica.

### Agradecimentos

UNICAMP, LMEOA - Fapesp, PIBIC – CNPq.

<sup>1</sup> M. Dieterle, G. Weinberg, G. Mestl, Phys. Chem. Chem. Phys., RSC, 2002, pp. 812-821.

<sup>2</sup> Y. Chen *et al.*, CrystEngComm, RSC, 2010, pp. 3740-3747.

## BaWO<sub>4</sub>:Er<sup>2+</sup> under extreme temperature conditions: A phase transitions study for Raman scattering.

Pôster 093

Isaias Plácido de Carvalho<sup>1,\*</sup>, Ricardo B. de Sousa<sup>2</sup>, José Milton E. de Matos<sup>2</sup>, João Victor B. Moura<sup>3</sup>, Paulo de Tarso C. Freire<sup>3</sup>, Bartolomeu Cruz V. Neto<sup>1</sup>, Gardênia de Sousa Pinheiro<sup>1</sup>, Cleânio da Luz Lima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella Bloco 03, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550 Teresina, PI, Brazil. (\*cleanio@ufpi.edu.br).

<sup>2</sup>Departamento de Química, Campus Ministro Petrônio Portella Bloco 02, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550 Teresina, PI, Brazil.

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, C. P. 6030, CEP 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil.

**keywords:** Barium tungstate, phase transitions, Raman spectroscopy.

### Introduction

The synthesis of the barium tungstates doped with rare earths has intensified in recent decades due to its interesting electrical and optical properties. This work the barium tungstate doped with erbium was synthesized by the coprecipitation method according to the concentration: Er<sub>x</sub>Ba<sub>(1-x)</sub>WO<sub>4</sub> (with x = 0.0, 0.01 and 0.02), and characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis, Raman spectroscopy and infrared spectroscopy. Subsequently the samples were submitted to temperature variation in the range of 120K to 818K and simultaneously their Raman spectrum was collected to observe possible transitions.

### Results and discussion

It is observed that at low temperatures there is no phase transition for pure tungstate (BaWO<sub>4</sub> - tetragonal phase) Figure 1a, the same does not occur for doped tungstates where spectra changes are observed, appearance of new peaks in ~ 258 K, characteristic of the monoclinic phase, Figure 1b. Similar to the pressure-variation study performed by Taketoshi Fujita et al (1974) [1] on pure tetragonal phase BaWO<sub>4</sub> compound, and obtained a monoclinic compound with 8 (BaWO<sub>4</sub>) molecules per unit cell. When returning to room temperature, the observed spectral changes are reversible and the initial spectrum is recovered. For high temperatures a phase transition between 518 and 533 K for the doped is observed, and irreversible.

### Conclusions

In general, what we can conclude in the study with temperature in the range of 123 to 818 K, is that the presence of the dopant in the barium tungstate structure causes a phase transition in low temperature and a phase transition in high temperature, being irreversible.

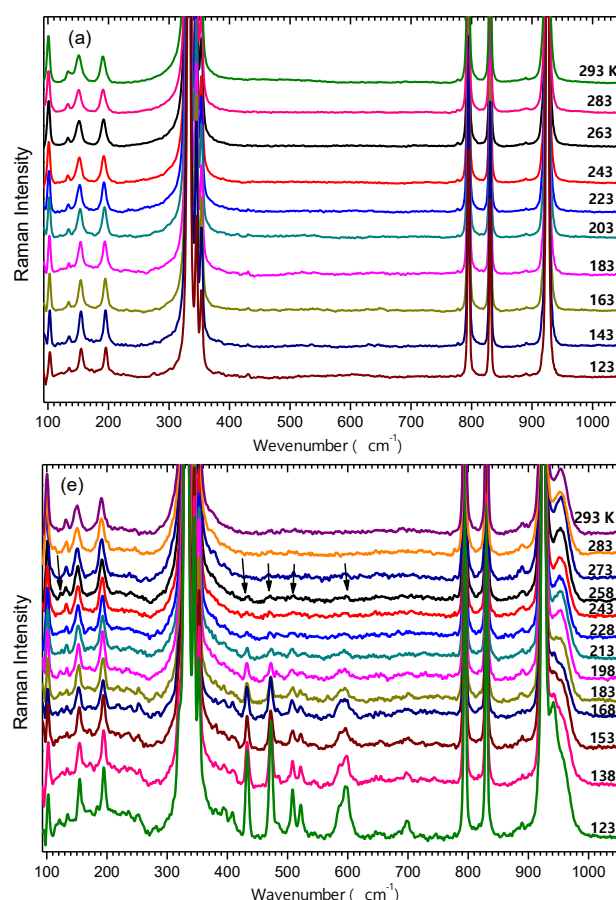


Figure 4 - Graphs of Raman spectra at low temperatures in the range of 100-300 K for ErBa<sub>(1-x)</sub>WO<sub>4</sub> samples, for x = 0.0 in (a) and 0.01 in (b).

### Acknowledgements

The authors thank CNPq, CAPES (Grant No. PROCAD 2013-183995) and FUNCAP for the financial support.

Taketoshi Fujita, Shinobu Yamaoka and Osamu Fukunaga. Pressure Induced Phase Transformation in BaWO<sub>4</sub>. *Mat. Res. Bull.* . 1974, Vol. 9, pp. 141-146.

## Aspectos atuais da espectroscopia Raman para análise de biofluidos corporais

Jaqueline Maria Brandão Rizzato, Leonardo Barbosa Leal, Alexandre Scherma, Luis Felipe CS Carvalho.

Departamento de Odontologia, Universidade de Taubaté

Pôster 094

\*jaquerizzato@hotmail.com

Palavras Chave: Biofluidos, Raman, espectroscopia.

### Introdução

Os biofluidos são fluidos corporais, como sangue, saliva e urina. A vantagem de analisar biofluidos é quantidade de informações relacionadas a saúde geral do paciente, entre outros vários aspectos, podendo então diagnosticar doenças e monitorar terapias a partir dos biofluidos avaliados<sup>1</sup>. De modo geral, os exames de sangue, urina e saliva necessitam de preparação; ainda, o tempo para obtenção do resultado final pode ser longo, sendo necessário o estudo de novas técnicas que forneçam resultados rápidos e com mínimo de preparo de amostra<sup>2</sup>.

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional que pode fornecer informações bioquímicas e moleculares da amostra em tempo real. Com esta técnica podemos observar características complexas de amostras bioquímicas como: hemoglobina, colesterol, fosfatase alcalina, y-globulinas, bandas de alongamento OH, entre outros. Portanto, a utilização da mesma para análises de biofluidos torna-se importante. O objetivo do presente trabalho é avaliar através de revisão de literatura os aspectos atuais da espectroscopia Raman para análise de biofluidos corporais.

### Resultados e Discussão

Nesta revisão de literatura foram usados artigos de 2013 a 2017, utilizando as palavras chaves biofluidos, Raman, saliva, sangue, forense. A base de dados PubMed foi utilizada para consulta.

O estudo dos biofluidos pela técnica de espectroscopia Raman está em crescente evolução. A saliva através da espectroscopia Raman foi capaz detectar o sexo dos doadores (Muro et al., 2016)<sup>3</sup>. Quando utilizadas em cena de crime para análise forense mostrou a importância da rapidez e da não destruição das amostras. Muro et al., 2016 citam que o fato da coleta da amostra no local pode manter a cena do crime intacta. O sangue contém uma grande variedade de componentes, a partir dele foi identificado

o sexo, raça, idade, entre outras características através da espectroscopia Raman (Sikirzhyskaya et al., 2016)<sup>4</sup>.

Com relação a análise forense, a espectroscopia Raman também vem se destacando. Uma das maneiras que está otimizando e facilitando a análise forense é espectroscópio portátil, no qual o mesmo auxilia a não destruição da cena do crime e obtém um diagnóstico rápido e em tempo real.

A urina também é considerada como um biofluido importante para diagnóstico, pois muitos metabólicos podem ser observados. No estudo analisado foram coletados urina de paciente com câncer bucal, comparando-se com a urina de pacientes normais, sendo então o espectro Raman avaliado. Houve então uma grande variação espectral entre a urina dos indivíduos normais e com câncer, foi observado que o paciente com câncer poderia ter alterações metabólicas tais como, ureia, ácido úrico, creatina, entre outros aspectos. (Elumalai, et al., 2014)<sup>5</sup>.

### Conclusões

Conclui-se que os estudos envolvendo espectroscopia Raman para análise de biofluidos corporais estão em progressão. As análises deste fluidos utilizando espectroscopia Raman não está tão sedimentada quanto a análise de amostras sólidas, mostrando deste modo que mais estudos devem ser realizados para sedimentação da técnica. Importante ressaltar que com a consolidação da espectroscopia Raman para análise de biofluidos o diagnóstico de doenças sistêmicas e o monitoramento de terapia medicamentosa poderá ser feito em tempo real.

### Referências

<sup>1</sup> A Subaihi et al., Anal Chem, 2016.

<sup>2</sup> Franck Bonnier et al., Analyst, 2016.

<sup>3</sup> Claire K. Muro, et al., Analytical Chemistry, 2016.

<sup>4</sup> Aliaksandra Sikirzhyskaya, et al., Analytical chemistry, 2016

<sup>5</sup> Brindha Elumalai, et al., Wileyonlinelibrary.com:10.002/ jrs.4601, 2014

## Efeito da adição do Na<sub>2</sub>O no sistema Vítreo TeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>.

Pôster 095

Jaqueline Valeski Gunha<sup>1\*</sup>, Anderson Gonçalves<sup>1</sup>, João Luis Gomes Junior<sup>1</sup>, Aloisi Somer<sup>1</sup>, Gerson Kniphoff da Cruz<sup>1</sup>, Andressa Novatski<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, PR, Brasil.

\*jaquegunha@gmail.com

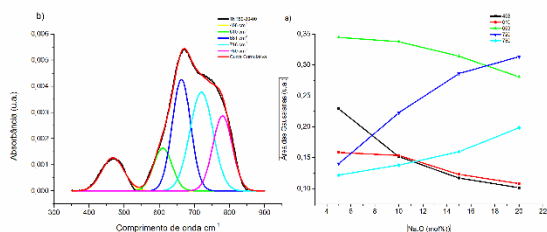
**Palavras Chave:** Raman, Sódio, Vidros Teluretos.

### Introdução

Vidros teluretos são denominados vidros que apresentam uma composição baseada em TeO<sub>2</sub>. Tais vidros têm despertado grande interesse científico e tecnológico porque possuem uma ampla janela de transmissão óptica, de 350-5000nm, boa estabilidade vítrea, baixa energia de fônon quando comparados com vidros baseados em silicatos e um alto valor de índice de refração linear (~ 2). Essas propriedades tornam esses materiais bons candidatos para aplicações em dispositivos ópticos e eletrônicos [1,2].

### Resultados e Discussão

De acordo com a figura 1. a) podemos verificar que as bandas em 468, 610 e 663 cm<sup>-1</sup> decrescem em área com a adição de Na<sub>2</sub>O enquanto que as regiões em 720-780 cm<sup>-1</sup> aumentam [3].



**Figura 1.a)** Deconvolução gaussiana para 80TeO<sub>2</sub>-20Na<sub>2</sub>O **b)** Área das bandas em função de Na<sub>2</sub>O.

Na figura 1.b) apresentamos as áreas das bandas das amostras analisadas. Na região de 610 cm<sup>-1</sup> temos uma diminuição na área o que já era esperado, pois essa região caracteriza o modo vibracional de Na<sub>2</sub>O, o que está de acordo com a literatura [4]. Levando em conta a diminuição nas bandas de 468, 610 e 630 cm<sup>-1</sup>. Também foi observado um evidente aumento na banda de 720 e 780 cm<sup>-1</sup>, o qual ocorre uma diminuição na composição de TiO<sub>2</sub>. [5,6]

Quando fixamos a largura das bandas Podemos observar que as áreas das bandas a 468, 610 e 663 cm<sup>-1</sup> diminuem com a adição de Na<sub>2</sub>O. Esta observação comprova o fator de que, ao adicionar a componente Na<sub>2</sub>O ao vidro TeO<sub>2</sub>, as ligações entre cadeias Te-O-Te são progressivamente substituídas por pontes Te-O-Na.

Observamos também que com o aumento na concentração de Na<sub>2</sub>O apenas na banda de 468 cm<sup>-1</sup> ocorre uma diminuição na largura. Já para as bandas de 610, 663, 720 e 780 cm<sup>-1</sup> levando em consideração o erro do aparelho 4cm<sup>-1</sup> a largura das bandas se mantém constante. No entanto, pode-se notar que a largura da banda em 468 cm<sup>-1</sup> aumenta após a adição de Na<sub>2</sub>O e o aumento é mais proeminente na amostra contendo 20% molar de Na<sub>2</sub>O.

Por fim, esses resultados também concordam com os valores de densidade obtidos para a amostra 80TeO<sub>2</sub>-20Na<sub>2</sub>O a qual está de acordo com o valor apresentado na literatura [6]. Através de medidas futuras iremos determinar a energia de *band gap* das amostras com a adição de Na<sub>2</sub>O, pelas medidas de absorção óptica no UV-Vis para observar a influencia destas variações estruturais nas propriedades ópticas.

### Conclusões

Os resultados de espectroscopia Raman mostram que para as amostras com concentração de Na<sub>2</sub>O maior ocorre uma diminuição na área das bandas de 468, 610, 663 cm<sup>-1</sup>, ou seja, nessa região temos o modo vibracional de Na<sub>2</sub>O. Com o aumento de Na<sub>2</sub>O o que comprova que ele é modificador de rede.

### Agradecimentos

Ao C-Labmu / UEPG e seus funcionários por disponibilizarem os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho e a CNPq.

El-Mallawany, R., *The optical properties of tellurite glasses*. Journal of Applied Physics, 72.1992. p. 1774-1777.

<sup>2</sup> J. E. Stanworth, *Oxide Glass Formation from the melt*. Journal of American Ceramic Society, 45.1971. p. 61-63.

<sup>3</sup>Y. Himei, A. Osaka, T. Nanba, Y. Miura. Coordination change of Te atoms in binary tellurite glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 177 (1994) 164-169.

<sup>4</sup>W. H. Zachariasen, *The atomic arrangement in glass*. The American Chemistry Society, 54. 1932. p. 3841-3851.

<sup>5</sup>ZHANG, J.J.; DAI, S.X.; WANG, G.N.; SUN, H.T.; ZHANG, L.Y.; HU, L.L. *Fabrication and emission properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped tellurite glass fiber for broadband optical amplification*. Journal of Luminescence, v.115, n.1-2, p.45-52, 2005.

<sup>6</sup>Giehl, Júlia Maria. Estudos das propriedades estruturais e ópticas de vidros teluretos. 214 p. Tese (Doutor em Ciências) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física- 2011.



## Uso de um Marcador Raman para Imageamento SERS de Complexos Oxindolímínicos de Cobre(II) em Células Vivas.

Jayr Henrique Marin<sup>1</sup>, Mónica B. Mamián-López, Rodrigo Bernardi Miguel, Daniel Rodrigues da Silva, Ana Maria da Costa Ferreira e Marcia L. Arruda Temperini\*.

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo 05508-000, SP, Brasil

\*mlatempa@iq.usp.br

Pôster 096

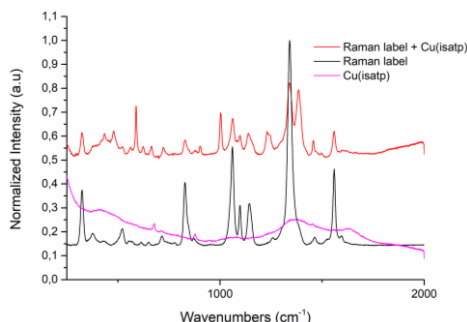
**Palavras Chave:** SERS, Imageamento, Compostos Antitumorais.

### Introdução

Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) provou ser uma excelente técnica para o estudo de biomoléculas em células vivas<sup>1</sup>. Esta técnica apresenta alta especificidade molecular e alta sensibilidade, chegando até detecção em regime de única molécula, permitindo a identificação de componentes no complexo meio intracelular. Nanopartículas de ouro (AuNP) com diferentes morfologias são usadas extensivamente em SERS para aplicações biomédicas devido a suas bem documentadas preparações, grande estabilidade e biocompatibilidade<sup>1</sup>. Foi reportado que complexos oxindolímínicos de cobre(II) são eficientes compostos antitumorais<sup>2</sup>; penetram nas células causando danos oxidativos ao DNA e nas mitocôndrias. Nesta comunicação, apresentamos o comportamento SERS de um complexo oxindolímínico de cobre(II) numa solução coloidal de AuNP e discutimos o comportamento do sistema Marcador Raman/Complexo/AuNP para localização dos alvos intracelulares em células *HeLa* vivas.

### Resultados e Discussão

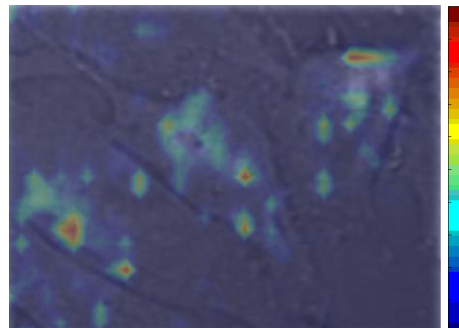
O espectro SERS do complexo apresenta bandas fracas, justificando assim o uso de um marcador, sendo este o ácido 5-5'-ditiobis-2-nitrobenzótico, com o propósito de monitorar a distribuição do complexo na região intracelular. A Fig.1 apresenta os espectros SERS do complexo, do marcador e do sistema Marcador/Complexo/AuNP, obtidos com um espectrômetro Raman *Renishaw InVia* confocal, em radiação de 785 nm.



**Figura 1.** Espectros SERS do complexo [Cu(isatp)] (magenta), marcador (preto) e sistema Marcador/Complexo/AuNP (vermelho).

O marcador apresenta uma banda muito intensa em 1340 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento simétrico do grupo nitro.

Tendo em vista que o marcador apresenta um espectro de alta relação Sinal/Ruído foram feitos experimentos de distribuição das AuNP adsorvidas somente com este para comprovar sua viabilidade. A imagem Raman foi obtida para um conjunto de células próximas e desta análise uma imagem química, relacionada à intensidade relativa da banda em 1340 cm<sup>-1</sup>, foi criada e sobreposta na imagem óptica da célula (Fig.2).



**Figura 2.** Imagem Raman da banda nitro sobreposta à imagem óptica das células analisadas.

### Conclusões

O marcador é uma ótima ferramenta para avaliar a distribuição de AuNP no meio intracelular. O comportamento SERS do sistema Marcador/Complexo/AuNP no meio intracelular está sendo avaliado e resultados preliminares promissores mostram uma distribuição diferente do sistema somente com o marcador.

### Agradecimentos

JHM agradece ao CNPq pela concessão da bolsa e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 2740-2779.

<sup>2</sup> Silveira, V.C., Luz, J.S., Oliveira, C.C., Graziani, I., Ciriolo, M.R., Da Costa Ferreira, A.M., *J. Inorg. Biochem.* 102 (2008) 1090–1103.

## Análise Por Espectroscopia Vibracional em Raízes Fósseis do Período Carbonífero, Formação Piauí, Bacia do Parnaíba, Nordeste do Brasil.

Sara Cristina Memória Campelo<sup>1</sup>, Gilberto Dantas Saraiva<sup>2</sup>, Paulo de Tarso C. Freire<sup>3</sup>, Bartolomeu Cruz Viana Neto<sup>4</sup>, Juan Carlos C. Martínez<sup>5</sup>, Ana Larissa, R. Domingos<sup>6</sup>, Jéssica Nogueira Bezerra<sup>7</sup>, Francisco Irineudo Bezerra<sup>8</sup>, João Hermínio da Silva<sup>9,6</sup>

<sup>1,5</sup>Centro de Ciências da Natureza – UFPI, 64049-550, Teresina-PI, <sup>2</sup>Departamento de Física – Feclesce - UECE, Quixadá-CE, <sup>3</sup>Departamento de Física, UFC, 60455-970, Fortaleza-CE, <sup>4</sup>Departamento de Física da UFPI/ Petrônio Portela, 64049-550, Teresina-PI, <sup>7</sup>Universidade Regional do Cariri – URCA, Crato-CE, <sup>8</sup>Pós-graduação em Geologia, UFC, 60440-554, Fortaleza-CE, <sup>9,6</sup>Universidade Federal do Cariri – UFCA, 63048080, Juazeiro do Norte-CE\*[herminio.silva@ufca.edu.br](mailto:herminio.silva@ufca.edu.br),

Pôster 097

**Palavras Chave:** Espectroscopia vibracional, fósseis, difração de raios-X.

### Introdução

Os fósseis são vestígios de seres vivos que existiram em outros períodos geológicos. Seu estudo é fundamental para revelar a diversidade biológica em tempos pretéritos e para documentar a evolução das espécies. A fossilização de um organismo, via de regra, acontece quando seus restos são sepultados rapidamente por uma cobertura de sedimentos. Este processo ocorre geralmente sob influência da água, em ambiente marinho, lacustre, planícies de inundação, dentre outros. As partes mais duras ou mineralizadas de um organismo tem maior potencial de preservação, mas este potencial aumenta se o processo ocorrer em ambientes com pouca energia e anoxia.

Durante a fossilização, minerais presentes no meio podem ser incorporados aos organismos ou substituir partes deles. Os fósseis analisados no presente trabalho constituem vestígios de raízes fossilizadas, conhecidos como rizólitos. Os rizólitos podem ser definidos mais precisamente como sendo estruturas organo-sedimentares que resultam da preservação de raízes e que aportem evidências de colonização de plantas<sup>1</sup>. O estudo de rizólitos tem o potencial de fornecer informações que auxiliem na caracterização de paleossolos e de paleoambientes como um todo.

Através das técnicas de espectroscopia vibracional e difração de raios-X é possível caracterizar esses fósseis<sup>2</sup>. Esta informação é útil para auxiliar na determinação dos processos que agiram nos restos de seres vivos e que culminaram na sua fossilização, além de auxiliar na interpretação das características paleoambientais prevalentes durante estes eventos.

### Resultados e Discussão

A análise por espectroscopia vibracional mostra uma grande quantidade de quartzo, visto que, esses rizólitos encontram-se imersos em arenitos avermelhados. A presença de alumínio e goethita (Al-Goethita)

encontrada no fóssil FG externo constituem produto de alteração intempérica sob condições quentes e úmidas, em regime eodiagenético oxidante, intensificado durante a decomposição das raízes. A caulinita encontrada no fóssil FG interno provavelmente resulta da alteração intempérica, constituída de feldspatos, e indica condições de lixiviação elevada. O anatásio, encontrado provavelmente é devido à presença de titânio, isso decorre da alteração do mineral pesado rutilo, ou constitui alguma impureza iônica proveniente da estrutura da caulinita.

### Conclusões

De acordo com os resultados obtidos podemos inferir que a gênese deste tipo de rocha é baseada na transformação de areia em rocha, consequentemente, a areia é constituída quase que totalmente por sílica (SiO<sub>2</sub>). Então, só são precisas as condições de temperatura e pressão ocorridas durante a diagênese para a sílica se transformar em quartzo. As rochas avermelhadas são com frequência associadas a climas tropicais (quente e úmido); Primeiro, porque é necessário regime hídrico positivo para remobilização dos óxidos; Segundo, a coloração vermelha da rocha/solo ocorre devida a uma reação rápida entre o ferro e a água resultando na ferrihidrita FeO(H<sub>2</sub>O) que é um mineral precursor de outros óxidos, principalmente da hematita.

### Agradecimentos

J.H.Silva agradece ao suporte financeiro dado pelo CNPq na chamada universal edital 14/2015 e a FUNCAP pelo programa BPI, edital nº 09/2015.

<sup>1</sup>C.F. Klapa, Sedimentology, 1980, [v. 27](#), pages 613–629.

<sup>2</sup>J.H. Silva, Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy (Print), 2013, v. 115, p. 324-329.

## Caracterização de complexos de inclusão Nistatina - $\beta$ -ciclodextrina obtidos por diferentes métodos

João R. Roik<sup>1</sup>, Amanda M. Urban<sup>2</sup>, Amanda Schoeffel<sup>2</sup>, Vanessa M. Urban<sup>2</sup>, Paulo V. Farago<sup>2</sup>, Karin H. Neppelenbroek<sup>3</sup>, Francielle Sato<sup>4</sup>, Nelson G. C. Astrath<sup>4</sup>, Andressa Novatski<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - Ponta Grossa, PR, Brasil

<sup>2</sup> Departamento de Ciências Farmacêuticas - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - 84030-900 Ponta Grossa, PR, Brasil

<sup>3</sup> Departamento de Prótese e Periodontia – Faculdade de Odontologia de Bauru - Universidade de São Paulo Al Octávio Pinheiro Brisola 9-75, 17012-901, Bauru, São Paulo, Brazil

<sup>4</sup> Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, Maringá, PR, Brazil

\*anovatski2@gmail.com

Pôster 098

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, Nistatina

### Introdução

A nistatina é considerada um antifúngico bucal e apresenta uma ação de amplo espectro. Possui alta efetividade na inibição de *Candida albicans* e estomatite protética<sup>1,2</sup>. Entretanto, este fármaco é praticamente insolúvel em água e devido ao seu sabor amargo esse medicamento pode produzir efeitos colaterais como náuseas, vômitos e intolerância<sup>3</sup>. Neste sentido, uma estratégia é a formação de complexos de inclusão com ciclodextrinas com a finalidade de superar os problemas de solubilidade com excelente atividade antimicrobiana e poucos efeitos adversos<sup>4</sup>.

Sendo assim, neste trabalho foram preparados complexos de inclusão de nistatina- $\beta$ -ciclodextrina obtidos por meio de suspensão seguida por dois métodos de secagem: liofilização ou spray drying.

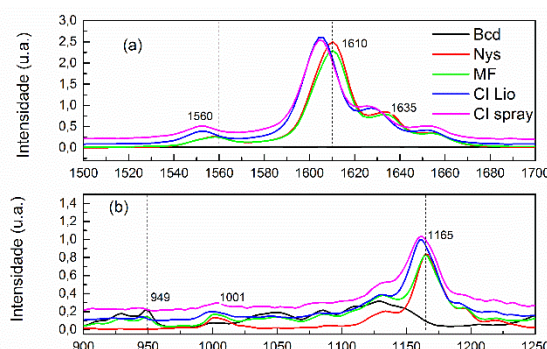
Esses complexos foram caracterizados por Espectroscopia Raman utilizando um espectrômetro FT-Raman (modelo Vertex 70v com módulo Ram II, Bruker) com laser de Nd: YAG em 1064 nm.

### Resultados e Discussão

A nistatina, que possui uma cadeia de polieno com comprimento bem definido e grupos metil no final, os quais possuem bandas de Raman características, associadas a três modos vibracionais principais: o estiramento  $-C=C-$ , as deformações angulares assimétricas no plano do  $-C=C-H$  e a deformação  $-C-CH_3$ <sup>5</sup>.

Na figura 1 apresentamos os espectros Raman dos compostos puros (Nys e  $\beta$ CD), da mistura física (MF) e dos complexos de inclusão obtidos por: liofilização (CI Lio) e spray drying (CI spray) nos intervalos de 900 a 1200  $cm^{-1}$ (a) e de 1500 a 1700  $cm^{-1}$ . Observamos um deslocamento de  $-5cm^{-1}$  quando comparamos a mistura física com os complexos de inclusão para os modos associados a: o estiramento  $C=O$  misturado com  $C=C$  (1635 e 1610  $cm^{-1}$ ) e o estiramento  $-C=C-$  (1559  $cm^{-1}$ ). Na figura 1b observamos também o deslocamento dos

modos vibracionais atribuídos as deformações angulares assimétricas no plano do  $-C=C-H$  (1165 $cm^{-1}$ ). Para a deformação  $-C-CH_3$  (1000 $cm^{-1}$ ) observamos que a forma de secagem afeta os complexos no que diz respeito a deformação  $-C-CH_3$ , pois observamos uma maior intensidade em 997  $cm^{-1}$  para o CI Lio e em 1004  $cm^{-1}$  para o CI Spray.



**Figura 1.** Espectros Raman da Nistatina (Nys),  $\beta$ CD ( $\beta$ -Ciclodextrina), mistura física, e complexos obtidos por liofilização (CI Lio) e Spray Drier (CI Spray)

### Conclusões

A partir da espectroscopia Raman foi possível observar a complexação do fármaco Nistatina em  $\beta$ -ciclodextrina. Notamos que a forma de secagem afeta a forma de complexação pelas ligações  $-C-CH_3$  do fármaco.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq e Fundação Araucária.

<sup>1</sup> W.H. Douglas and D.A. Clarke, J. Prosthet. Dent. **34**, 428 (1975).

<sup>2</sup> G. Geerts, M.E. Stuhlinger, and N.J. Basson, J. Oral Rehabil. **35**, 664 (2008).

<sup>3</sup> T. Lombardi and E. Budtz-Jørgensen, Eur. J. Prosthodont. Restor. Dent. **2**, 17 (1993).

<sup>4</sup> A. Rasheed, S.S. VVNS, and others, Sci. Pharm. **76**, 567 (2008).

<sup>5</sup> E.N. Lewis, V.F. Kalasinsky, and I.W. Levin, Anal. Chem. **60**, 2306 (1988).

## Pressure- and temperature-dependent behavior of $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ microcrystals: A Raman scattering study.

João Victor Barbosa Moura<sup>1\*</sup>, Cleânio da Luz Lima<sup>2</sup>, Gardênia de Sousa Pinheiro<sup>2</sup>, Paulo de Tarso Cavalcante Freire<sup>1</sup>

**Pôster 099**

<sup>1</sup>Departamento de Física, Campus do Pici, Universidade Federal do Ceará, P. O. Box 6030, CEP 60.455-970, Fortaleza - CE, Brazil.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64.049-550, Teresina - PI, Brazil.

\*victor.moura@fisica.ufc.br

**Palavras Chave:** Sodium-cerium molybdate, Raman Scattering, Phase Transformation.

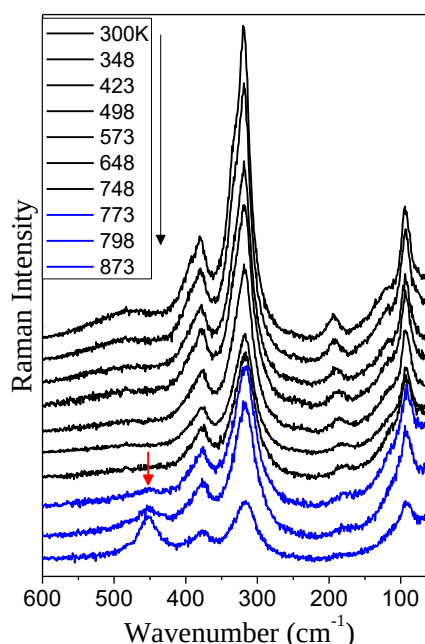
### Introduction

The sodium-cerium molybdate -  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  - have attracted widespread scientific and technological interest, especially regarding their functional applications in photocatalysis and photoluminescence [1-2]. In this work, we presented a pressure- and temperature-dependent behavior of  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  microcrystals using *in situ* Raman spectroscopy. The  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  was obtained by the conventional hydrothermal method at 150°C for 2 h. The structural characterization of the sample has been done by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement. A membrane diamond-anvil cell (MDAC) and a Linkam thermal stage were used to investigate the effect of high-pressure and temperature in  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ , respectively.

### Results and Discussion

At ambient conditions, the sodium-cerium molybdate crystallizes in tetragonal structure scheelite-type ( $I4_1/a$  space group;  $Z=2$ ; lattice parameters of  $a=b=5.3167(4)$  Å,  $c=11.6600(1)$  Å). Temperature-dependent studies of Raman scattering were performed on scheelite-type sodium-cerium molybdate at 113-873K temperature range. The vibrational spectra of the  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  system at high-temperature showed overlaps of some bands and appearance of a peak at 458  $\text{cm}^{-1}$  above 748K, which were attributed to the structural phase transformation associated with deformations of the polyhedral into a unit cell (See Figure 1), confirmed by differential scanning calorimetry experiments.

In the high-pressure experiments by *in situ* Raman scattering was used nujol mineral oil as the pressure-transmitting medium. The ambient pressure tetragonal scheelite-type phase remains stable in a remarkable large pressure range. There is no significative evolution of the tetragonal phase up to 7.0 GPa, the maximum pressure achieved. Therefore, these results corroborate with the low temperature experiments, which show structural stability of the  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  microcrystals.



**Figure 1.** Raman spectra of the  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  microcrystals recorded in the different temperature from 300K to 873K between 600-50  $\text{cm}^{-1}$ .

### Conclusions

This study described the effects of the pressure and temperature-dependent Raman scattering in the vibrational and the structural properties of  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  system. The reversible phase transformation at high-temperature (748K) was observed in this material. The  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  also presented high structural stability under both high-pressure and low-temperature conditions.

### Acknowledgements

This work was supported by CNPq, CAPES and FUNCAP.

<sup>1</sup>Y. Li et al. *Controlled synthesis and luminescence properties of rhombic  $\text{NaLn}(\text{MoO}_4)_2$  submicrocrystals*, CrystEngComm, 14, 2012, pp. 5015.

<sup>2</sup>J.V.B. Moura et al.  *$\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  microcrystals: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance*, Journal of Physics and chemistry of solids, 111, 2017, pp. 258-265.



## Efeito dos agentes de revestimento na conjugação de biomoléculas a nanopartículas de ouro.

Raísa Lacerda Silveira,<sup>1</sup> Mónica Mamián-López,<sup>1</sup> Joel C. Rubim,<sup>2</sup> Márcia L. A. Temperini,<sup>1</sup> Jonnatan J. Santos,\*  
<sup>1</sup> Paola Corio<sup>1</sup>

1 – Instituto de Química – Universidade de São Paulo; 2 – Instituto de Química – Universidade de Brasília

\*jonnatan@iq.usp.br

**Palavras Chave:** nanopartículas de ouro, mercapto alquil ácidos, biomoléculas.

Pôster 100

### Introdução

A espectroscopia Raman intensificada por superfícies (SERS) é uma ferramenta espectroscópica poderosa capaz de combinar o recente campo de pesquisa em nanotecnologia e a espectroscopia Raman, fornecendo a possibilidade de detectar traços de moléculas adsorvidas nas proximidades de estruturas plasmônicas (normalmente ouro e prata).<sup>1</sup>

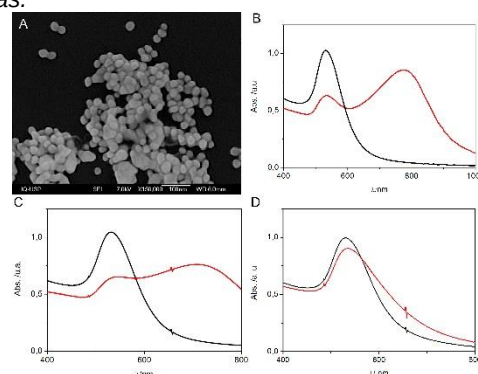
Um dos requisitos fundamentais no desenvolvimento de materiais bioconjugados para imagem, diagnóstico e fins terapêuticos é a compreensão de como os vários elementos presentes neste processo interagem entre eles. Desta forma, estruturas conjugadas de nanopartículas (NPs) e proteínas têm se tornado extremamente relevante para uma variedade de aplicações biológicas.

Este trabalho tem como propósito utilizar o efeito SERS e propriedades plasmônicas presentes em nanopartículas de ouro, a fim de compreender o efeito de diferentes modificadores de superfície, caracterizando-os, na presença da proteína de referência Albumina de Soro Bovina (BSA). Para tal, três moléculas similares (ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), ácido 6-mercaptotetranóico (MHA) e ácido 11-undecanóico (MUA)) foram utilizadas, variando a concentração destas e de BSA.

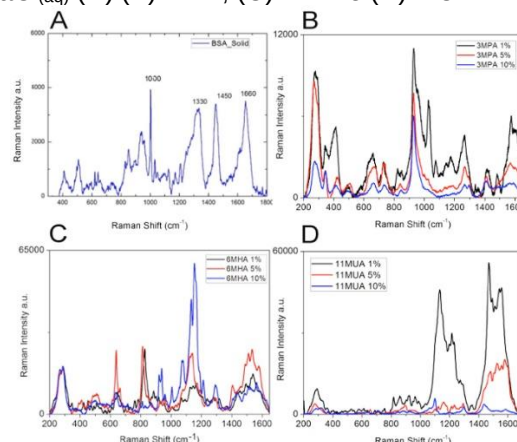
### Resultados e Discussão

As amostras preparadas foram caracterizadas por espectroscopia eletrônica, como é apresentado na Figura 1. Embora as amostras pareçam semelhantes (espectro preto), com a adição de sal ( $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ ), espectro vermelho surge em energia maior com o aumento do tamanho do ligante/estabilizante ( $\text{MUA} > \text{MHA} > \text{MPA}$ ).

Por espectroscopia Raman/SERS (Figura 2) nota-se a presença de espectros complexos para as amostras, especialmente para concentrações altas dos mercaptos-ácidos. Porém em baixas concentrações de moléculas modificadoras é possível notar a presença de bandas relativas à BSA, tal como em 500 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 1.** (A) Microscopia das AuNPs e espectros de extinção das AuNPs modificadas com diferentes ácidos carboxílicos tiolados (a 10%) antes (—) e após a adição de  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  (—) (B) MPA, (C) MHA e (D) MUA



**Figura 2.** Espectros Raman/SERS obtidos da BSA em (A) sólido e ligadas a nanopartículas de ouro modificadas com diferentes concentrações de ácidos carboxílicos tiolados: (B) MPA, (C) MHA e (D) MUA.

### Conclusões

Espectroscopia Raman/SERS é capaz de distinguir não apenas os agentes de recobrimento, como a sua concentração, o que torna uma ferramenta especialmente importante para a caracterização e desenvolvimento de bionanoconjugados.

### Agradecimentos

Fapesp, Capes e CNPq.

## Espectroscopia Raman de Modelo de Osteoporose em Tíbia de Ratos in Vivo.

Samuel Monzem<sup>1</sup>; Dábila Araújo Sônego<sup>1</sup>; Andresa de Cássia Martini<sup>1</sup>; Ana Paula Bispo Dantas Moura<sup>1</sup>; Felipe Gomes da Silva<sup>1</sup>; Jorge Luiz Brito de Faria<sup>2</sup>; Roberto Lopes de Souza<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Mato Grosso – Faculdade de Medicina Veterinária

<sup>2</sup>Universidade Federal de Mato Grosso – Instituto de Física

\*hulk@fisica.ufmt.br.

**Palavras Chave:** Raman In Vivo, Osteoporose.

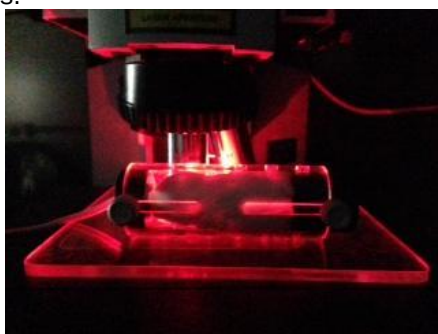
Pôster 101

### Introdução

A osteoporose é uma condição médica caracterizada pela perda de massa óssea, devido a dificuldade de retenção de minerais. A espectroscopia Raman tem sido usada para caracterizar e quantificar os constituintes minerais e orgânicos presentes em tecido ósseo. Este trabalho apresenta uma técnica de obtenção de sinal Raman *in Vivo* na tíbia de ratos, usando um Espectrômetro micro-Raman Dispersivo, expondo cirurgicamente o osso sob a objetiva (Fig. 1). As medidas são avaliadas estatisticamente e é feita a correlação entre as intensidades das bandas com a razão entre material mineral e orgânico.

### Resultados e Discussão

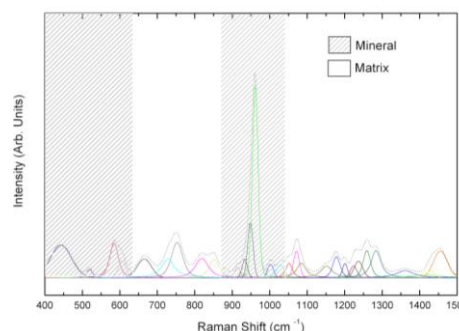
Foi utilizado um Espectrômetro Micro-Raman modelo LabRam HR-800 (Horiba Inc.) com linha de excitação He-Ne 633nm, com potência de saída de 15mW. Ajustou-se a resolução espectral com um pinhole de 100mm, para uma varredura de 20 vezes por 3 segundos.



**Figura 1.** disposição do espécime, fixado por um contêdor de acrílico, expondo somente a área da tíbia a ser explorada.

As linhas de base foram corrigidas e os picos deconvoluçionados. Os centros das bandas e suas respectivas intensidades foram registradas e normalizadas pela área total integrada da região espectral (Fig. 2).

Dois grupos de 6 ratos cada foram comparados (ratos com uterectomia, OXV e grupo controle, Sham).



**Figura 2.** Espectro Raman típico da superfície da tíbia de um rato.

**Tabela 1.** Assinalamentos dos componentes do osso pela Espectroscopia Raman<sup>1</sup>.

| Raman shift (cm <sup>-1</sup> ) | Assinalamento | Comentário                                    |
|---------------------------------|---------------|-----------------------------------------------|
| 450                             | v2 PO43       | Shoulder na banda 430 cm <sup>-1</sup>        |
| 959–962                         | v1 PO43       | Parte mineral                                 |
| 1242                            | Amide III     | Proteína, fita-b e espirais                   |
| 1272                            | Amide III     | Proteína, hélice-α                            |
| 1293–1305                       | d(¼CH)        | Banda lipídica, visto à vezes em ossos novos. |
| 1375                            | Proteoglicano | Representativo dos glicosaminoglicanos        |

### Conclusões

A razão mineral/base orgânica referentes aos elementos constituintes do osso da tíbia foi menor para o grupo OXV comparado ao grupo controle. Isso indica que a técnica observou a perda de elementos minerais, como a hidroxiapatita, esperado para ratos uterectomizados.

### Agradecimentos

Ao Instituto de Física e Faculdade de Medicina Veterinária da UFMT.

Mandair, G. S., Morris, M.D., 2015. Contributions of Raman spectroscopy to the understanding of bone strength. BoneKey Reports. 4, 620 (2014)

## Transição de fase em altas temperaturas sobre cristal monoclóridrato de L- lisina dihidratada

José Cardoso Batista<sup>1\*</sup>, Paulo de Tarso Cavalcante Freire<sup>2</sup>, José Alves de Lima Júnior<sup>2</sup>.

1. Instituto Federal do Piauí, CEP 64.605-500, Picos, PI, Brasil. 2. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, C.P. 6030, Campus do Pici, CEP 60.455-760, Fortaleza, CE, Brasil.

\*cardoso@fisica.ufc.br

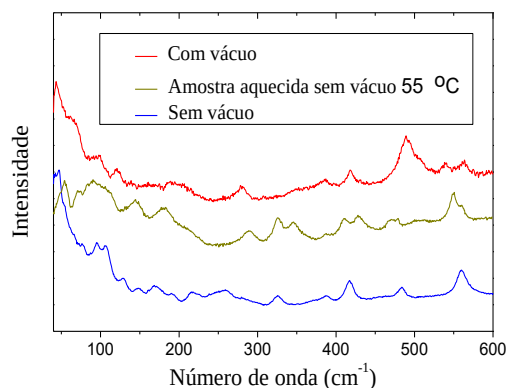
Palavras Chave: Lisina, temperatura, Raman.

Pôster 102

### Introdução

A estrutura dos cristais orgânicos é mantida principalmente por ligações de hidrogênio, que são responsáveis tanto pelo polimorfismo como pela possibilidade de transições de fase em amostras. Neste trabalho apresentamos resultados de pesquisas realizada, principalmente, com uso da espectroscopia Raman sobre o cristal do aminoácido L-lisina dihidratada (L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O).

Figura 5. Espectros Raman na região de 50 a 600 cm<sup>-1</sup>.



### Resultados e Discussão

Cristais de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O crescidos por difusão de vapor tem simetria monoclínica, grupo espacial C<sub>2</sub><sup>2</sup>, Z = 2 e parâmetros de rede a = 7,4936 Å, b = 13,3319 Å, c = 5,8789 Å e β = 97,7558° [1,2]. [2, 3, 4].

Figura 2. (a) Termogramas TG e DSC. (b) DRX em função de altas temperaturas.

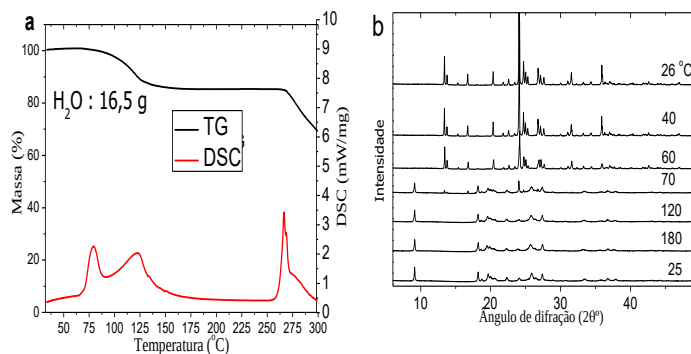
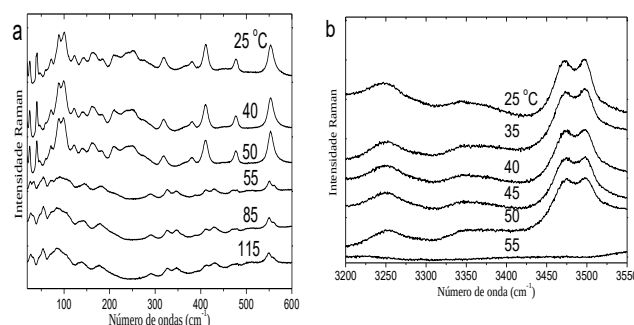


Figura 3. Espectros Raman em função de altas temperaturas na região de baixos números de ondas (a) região de altos números de ondas (b).



### Conclusões

Cristal de L-lisina.HCl.2H<sub>2</sub>O foi identificado e classificado neste trabalho como também seu comportamento foi investigado em função de altas temperaturas. Uma transição de fase a temperatura de 55 °C foi observada por espectroscopia Raman e associada a desidratação da amostra. Essa transição foi confirmada através de experimentos de difração de raios-X, DSC e TG. A diferença da temperatura de transição observada nos experimentos DRX com início em 70,3 °C e DSC em 65 °C, atribuímos a taxa de aquecimento usada ter sido de 10 °C, enquanto nos experimentos Raman foi de 5 °C.

### Agradecimentos



Física | Universidade Federal do Ceará



<sup>1</sup> Petrosyan, A. M., Ghazaryan, V. V., in: Journal of Molecular Structure. 917,2009, pp.56-62.

<sup>2</sup> Babu et al.in: Cryst. Res. Technol. 41 ,2006, pp.405 – 410.

<sup>3</sup> Kalaiselvi et al. in: Materials Research Bulletin, 43 ,2008, pp.1829–1835.

<sup>4</sup> Rani et al. in: Optik,124, 2013, pp. 1550 - 1554.

## Espalhamento Raman polarizado em cristais de L,L-difenilalanina sob altas temperaturas.

José Gadelha da Silva Filho<sup>1\*</sup>, Francisco Erivan de Abreu Melo<sup>1</sup>, José Alves de Lima Junior<sup>1</sup>, Gardênia de Sousa Pinheiro<sup>1</sup>, Paulo de Tarso Cavalcante Freire<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P. O. Box 6030, CEP 60.455-970, Fortaleza - CE, Brasil.

\*gadelha@fisica.ufc.br

Palavras Chave: Dipeptídeo, Raman, Transição de fase.

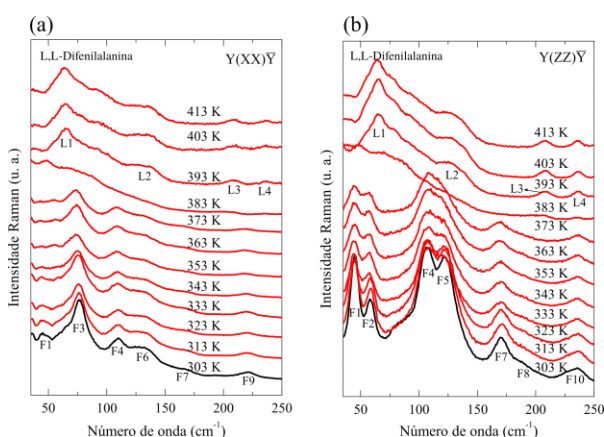
Pôster 103

### Introdução

A L,L-difenilalanina é um pequeno peptídeo alifático capaz de se cristalizar em nanotubos com diversas propriedades físicas importantes, incluindo alta rigidez, piezoelectricidade e efeitos óticos não-lineares<sup>1</sup>. Contudo, estudos experimentais revelaram uma transição de fase irreversível deste material por volta de 390 e 410 K, modificando profundamente suas propriedades físicas<sup>2</sup>. Neste trabalho, reportamos uma análise dos espectros Raman do cristal L,L-difenilalanina sob altas temperaturas a fim de caracterizar as evidências locais da transição de fase sob o ponto de vista vibracional.

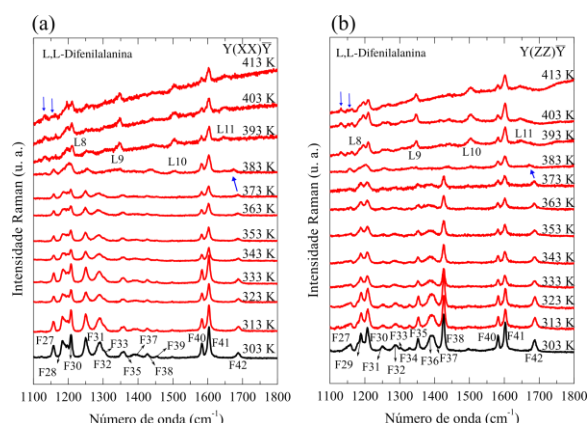
### Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os espectros obtidos para altas temperaturas na região de baixas frequências. A medida que a temperatura aumenta, os modos de rede (abaixo de 200 cm<sup>-1</sup>) sofrem profundas modificações. Após a transição de fase, que ocorre entre 385 e 395 K, todos os modos vibracionais associados a nova fase cristalina são claramente observados em ambas as configurações de espalhamento Y(XX)Y e Y(ZZ)Y.



**Figura 1.** (a) e (b) Espectros Raman da L,L-difenilalanina coletados para altas temperaturas na região espectral de 35 a 250 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros Raman apresentados na Figura 2 fornecem informações adicionais sobre a transição de fase. A banda em 1249 cm<sup>-1</sup> (F31) foi atribuída ao modo normal amida II e desaparece com o aumento da temperatura, revelando modificações estruturais no esqueleto do dipeptídeo ao longo da transição de fase. Um comportamento similar foi observado para a banda em 1353 cm<sup>-1</sup> (F35), associada a movimentos de estiramento C=C dos anéis fenil e deformações fora do plano no carbono  $\beta$  do dipeptídeo.



**Figura 2.** (a) e (b) Espectros Raman da L,L-difenilalanina coletados para altas temperaturas na região espectral de 1100 a 1800 cm<sup>-1</sup>.

### Conclusões

Entre as modificações vibracionais associadas a transição de fase, destacam-se as mudanças na região espectral abaixo de 200 cm<sup>-1</sup>, acompanhadas do deslocamento da banda amida I e o alargamento de bandas associadas aos movimentos vibracionais dos radicais que compõem o dipeptídeo.

### Agradecimentos

À CAPES-PNPD, FUNCAP e LEVM (UFC).

<sup>1</sup>A. Handelman, G. Shalev, G. Rosenman, J. Chem. 55 (2015) 637–644.

<sup>2</sup>a Heredia, I. Bdiqin, S. Kopyl, E. Mishina, S. Semin, A. Sigov, K. German, V. Bystrov, J. Gracio, a L. Kholkin, J. Phys. D. Appl. Phys. 43 (2010) 462001.



## ESPECTROSCOPIA RAMAN DE MICROBIALITOS DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO (PERMIANO, BACIA DO PARNAÍBA) NO MUNICÍPIO DE TERESINA, PIAUÍ.

**Juliani Penha Caland** <sup>(1)</sup>, **Naide de Lucas da Silva Neta**, Ingrid Rhany do Amaral Coêlho, Willian Mikio Kurita Matsumura, Francisco Eroni Paz dos Santos, Marleane Maria Félix de Azevedo.

[julianicaland@hotmail.com](mailto:julianicaland@hotmail.com); [naide.silva.neta@gmail.com](mailto:naide.silva.neta@gmail.com); [i.rhany17@hotmail.com](mailto:i.rhany17@hotmail.com); [eroni@ufpi.edu.br](mailto:eroni@ufpi.edu.br); [william.matsumura@ufpi.edu.br](mailto:william.matsumura@ufpi.edu.br);

Pôster 104

\*[julianicaland@hotmail.com](mailto:julianicaland@hotmail.com)

**Palavras Chave:** Microbialitos, Espectroscopia Raman, Pedra do Fogo

### Introdução

Microbialitos são depósitos biossedimentares que se desenvolvem em substratos geológicos e crescem pela associação de comunidades microbianas bentônicas, geralmente as cianobactérias. Estes foram os primeiros a conseguir registrar a sua marca e são importantes para se entender o passado e a evolução da vida na terra. Este trabalho tem por objetivo, caracterização por Espectroscopia Raman dos morfotipos de microbialitos, encontrados na Formação Pedra de Fogo (Permiano), no município de Teresina, Piauí. As amostras foram coletadas às margens do Rio Poti na zona sul do município e estão depositadas na Coleção de Paleocnologia do Museu de Arqueologia e Paleontologia da Universidade Federal do Piauí. Das 141 amostras que foram triadas 47 que dividem-se em cinco morfotipos (estratiforme, pseudocolunar, colunar, domal e oncóide). 13 amostras foram polidas em tablets, dos quais, 5(UFPI/PIC 076.1; 076.12; 076.14; 076.39; 081.1). As amostras foram realizadas com espectrômetro Raman **Bruker**, modelo **Senterra** com comprimento de onda de 785 nm.

### Resultados e Discussão

Figura A representa a amostra PIC 076.1 e a Figura B representa PIC 076.39

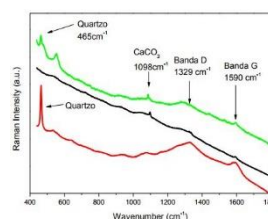
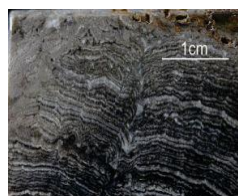


Gráfico 1

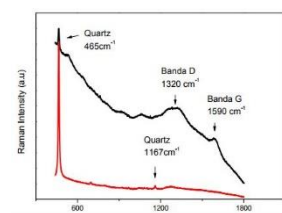


Gráfico 2

Gráfico 1 representa a amostra PIC 076.1 e Gráfico 2 representa PIC 076.39.

Em cada amostra foram analisados 2 pontos distintos, totalizando 10 análises. Foram encontradas bandas de frequências nos números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) 465, que representam estiramento da ligação Si-O (atribuído ao quartzo), associado ao estiramento C-O (atribuído ao íon  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e matéria orgânica carbonosa representado pelas Bandas D e G devido à presença dos picos ao redor de 1350 e 1600, respectivamente.

### Conclusões

A composição do material ajuda a comprovar a origem organossedimentar destas estruturas onde houve precipitação do carbonato de cálcio e sucessiva permineralização por sílica. A escassez de estudo sobre este tipo de fóssil torna importante este tipo de análise ajudando na compreensão da gênese e preservação dos microbialitos, além de fornecer dados para futuros trabalhos.

### Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Naide de Lucas da Silva Neta e Willian Mikio Kurita Matsumura pelas amostras, Ao departamento de física e ao Laboratório de Física dos Materiais (FISMAT) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), pelo suporte.

## Estudo teórico experimental de nanocompósitos de grafeno/ materiais biológicos para aplicações biotecnológicas

Julio. C. Silva<sup>1\*</sup>, Raigna A. da Silva<sup>1,2</sup>, Tome. M. Schmidt<sup>1</sup>.

Pôster 105

1 – Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia

2 – Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais

[juliofisi@gmail.com](mailto:juliofisi@gmail.com)\*

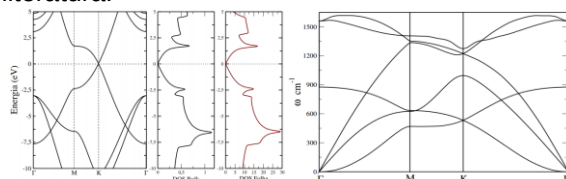
**Palavras Chave:** Grafeno , DFT , Materiais Biológicos.

### Introdução

O grafeno vem sendo altamente estudado nos últimos tempos devido as suas inúmeras aplicações tecnológicas. Utilizando métodos computacionais, o objetivo é realizar um estudo ab initio, com base na teoria do funcional da densidade (DFT), por meio do código computacional Quantum Espresso®, no qual avaliamos a estrutura molecular, densidade de estados, estrutura de bandas e a dispersão de fônons para folhas de grafeno interagindo com materiais biológicos. Buscamos investigar esse material para comparação com dados experimentais obtidos através de análises espectroscópicas, como, fotoluminescência e raman..

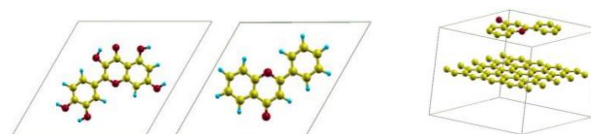
### Resultados e Discussão

Os primeiros resultados para a estrutura base e a folha de grafeno composta de 50 átomos estão de acordo com os encontrados na literatura. Foram calculados parâmetros de rede, estruturas de bandas, densidade de estados[Fig. 1] e dispersão de fônons[Fig. 2] da estrutura base do grafeno. Esses resultados são necessários para se ter confiabilidade nos cálculos através da comparação com os resultados encontrados na literatura.



**Figura 1.** Estrutura de bandas e densidade de estados para a base e folha de grafeno 5x5 e dispersão de fônons da base de grafeno.

Na continuação do trabalho foi dado início ao estudo das moléculas. Segue em andamento os cálculos para as moléculas de flavona e quercetina. O entendimento do que ocorre nestas moléculas isoladas é de extrema importância para comparação com os resultados do sistema final proposto para estudo[Fig.2].



**Figura 2.** Moléculas de flavona, quercetina e sistema proposto pra estudo formado de material biológico e grafeno.

### Conclusões

As propriedades estruturais e eletrônicas obtidas dos nossos primeiros resultados teóricos para os sistemas isolados estão de acordo com a literatura. Apresentando um parâmetro de rede de  $a=2,4619\text{\AA}$ . A estrutura de bandas mostra o cone de Dirac para o ponto K da zona de Brillouin, uma característica do grafeno.

No estudo das densidades de estado verificamos que esta não mudou mesmo quando aumentamos o número de átomos no nosso sistema e a dispersão de fônons para base de grafeno está de acordo com os dados encontrados na literatura.

Essa caracterização dos sistemas isolados se faz de suma importância para se dar prosseguimento no trabalho.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CNPQ, CAPES

<sup>1</sup> P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (3B), 864 (1964).

<sup>2</sup> W. Kohn and L. J. Shan, Phys. Rev. 140 (4A), 1133 (1965).

<sup>3</sup> P. Giannozzi et al., J. Phys.: Condens. Matter 21, 395502 (2009).

<sup>4</sup> A. M. Rappe et al., Phys. Rev. B 41, 1227 (1990).

<sup>5</sup> K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, I. V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A. A. Firsov. Science, 306:666, (2004).

<sup>6</sup> K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Nature, 438:197, (2005).

Distribuição média dos ângulos intertetraédricos e força das ligações T-O-T (T= Si ou Al) formadores de rede de vidros aluminosilicato de cálcio

Pôster 106

Robson Ferrari Muniz, Jurandir Hillmann Rohling\*

1-Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020900, Maringá, PR, Brasil

\*rohlingjh@gmail.com

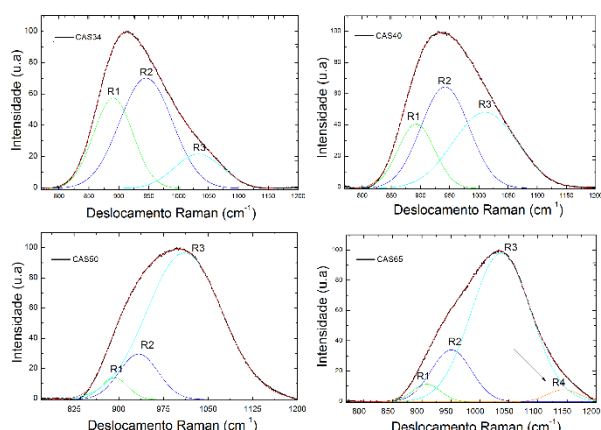
Palavras Chave: Vidros Aluminosilicatos, Modelo de Força Central.

## Introdução

Em sistemas vítreos nenhuma ordem estrutural é observada à longa distância. No entanto, certa periodicidade, numa escala de primeiros vizinhos, deve ser considerada. Nessa perspectiva, duas escalas de ordem são definidas; curta (1 - 5 Å) e média (5 - 20 Å) distância. O átomo de silício é do tipo tetracoordenado, sendo caracterizado como formador de rede e, por isso, é um dos principais componentes utilizados na síntese de sistemas vítreos. As conexões entre o conjunto desses tetraedros são caracterizadas pelo ângulo intertetraédrico ( $\theta$ ). Nesse trabalho determinamos os ângulos intertetraédricos e a força das ligações T-O-T em vidros aluminosilicatos de cálcio a partir dos espectros Raman desses materiais.

## Resultados e Discussão

Espectros Raman de amostras vítreas com 34, 40, 50, e 65 % de  $\text{SiO}_2$ , foram obtidos. Figura 1 mostra o domínio espectral 800-1200  $\text{cm}^{-1}$ , ao qual o modelo foi, inicialmente, aplicado.



**Figura 1.** Deconvolução da região de alta frequência do espectro Raman das amostras CAS34, CAS40, CAS50 e CAS65.

O modelo foi implementado via deconvoluções sistemáticas dos espectros Raman por meio de ajustes gaussianos.

A tabela 1 apresenta os valores da constante de força de estiramento e ângulo intertetraédrico das ligações T-O-T (T = Si ou Al).

**Tabela 1.** Valores da constante de força de estiramento, ângulo intertetraédrico.

| Amostra           | $\alpha$ (N/m) | $\theta$ (°) |
|-------------------|----------------|--------------|
| CAS34             | 429            | 126,3        |
| CAS40             | 447            | 127,1        |
| CAS50             | 478            | 128,4        |
| CAS65             | 512            | 130,4        |
| v- $\text{SiO}_2$ | 569            | 132,0        |

O ângulo intertetraédrico e a constante de força das amostras aumentam com a quantidade de  $\text{SiO}_2$  e atingem um máximo para o vidro de sílica pura (v- $\text{SiO}_2$ ). Isto significa que a força central dos vizinhos mais próximos entre os átomos T e O nas matrizes com menos óxido de silício é mais fraca. O que é compreensível, uma vez que menor a quantidade de  $\text{SiO}_2$ , maior a de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o fato que ligações Al-O são mais fracas que Si-O. Como a amostra CAS34 é abundante em Al, podemos atribuir o baixo valor de  $\alpha$  a maior contribuição das ligações Al-O. Medimos, também, os valores de  $\alpha$  e  $\theta$  para a amostra com a menor quantidade de sílica possível, vidro denominado LSCAS. Os valores encontrados foram 391 N/m e 115°, respectivamente. Boa concordância foi verificada com os valores determinados por ressonância magnética nuclear (NMR) para sítios das redes de tetraedros de  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  e por simulações de dinâmica molecular (AIMD).

## Conclusões

Dados provenientes da espectroscopia Raman permitiram estudar a estrutura de vidros a curta distância, determinar o ângulo intertetraédrico e força das ligações nas redes de aluminosilicatos de cálcio. Os resultados foram discutidos em função da concentração de  $\text{SiO}_2$  e concordaram como valores reportados por diferentes técnicas.

## Agradecimentos

CAPES/COFECUB (Brazil/ France) cooperation Grant No. 565/07, CNPq e FINEP.

<sup>1</sup>J. F. Stebbins, S. K. Lee, J. V. Oglesby. American Mineralogist. 1999, 983-986.

<sup>2</sup>J. Fornell, S. González, E. Rossinyol, S. Suriñach, M. D. Baró, D. V. Louzguine. Luzgin, J. H. Perepezko, J. Sort, and A. Inoue. Acta Materialia, 2010, 6256-6266.

## Emprego de Espectroscopia Raman e Métodos Quimiométricos na Detecção e Caracterização de Fraudes em Carnes Bovinas *in natura*

Karen Monique Nunes<sup>1\*</sup>, Marcus Vinícius de Oliveira Andrade<sup>2</sup>, Cristiano Fantini Leite<sup>3</sup>, Mariana Ramos Almeida<sup>1</sup>, Marcelo Martins de Sena<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Química, ICEx, UFMG, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte/MG, 31270-901

<sup>2</sup>Polícia Federal, S. R. de Minas Gerais, R. Nascimento Gurgel 30, Belo Horizonte/MG, 30430-340

<sup>3</sup>Depto. de Física, ICEx, UFMG, Av. Antônio Carlos 6627, Belo Horizonte/MG, 31270-901

<sup>4</sup>Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica (INCT Bio), Campinas/SP, 13083-970.

\*quim.karen@gmail.com

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, Fraude em carne, Quimiometria.

Pôster 107

### Introdução

A bovinocultura é uma atividade importante no agronegócio nacional.<sup>1</sup> A adição de substâncias químicas com o intuito comercial de aumentar lucros é um processo conhecido como fraude ou adulteração.<sup>2</sup> O controle de qualidade da carne bovina é baseado, principalmente, em análises físico-químicas. Entretanto, diversas técnicas espectroscópicas, aliadas ao uso de métodos quimiométricos, têm sido utilizadas com êxito na identificação, quantificação de componentes e controle de qualidade da carne. O objetivo deste trabalho é a detecção de fraudes em amostras de carnes bovinas *in natura* a partir da análise de espectros Raman pelo modelo quimiométrico de classificação supervisionada PLS-DA (*Partial Least Squares – Discriminant Analysis*).

### Resultados e Discussão

Um total de 16 peças de lagarto bovino *in natura* foram compradas em mercado local. Cada peça foi dividida em quatro frações: uma fração foi escolhida como controle e as demais foram injetadas com soluções adulterantes de cloreto de sódio (NaCl), tripolifosfato de sódio (TPFS) e carragena (polissacarídeo derivado de algas). A análise espectroscópica foi realizada na purga (líquido exsudado da carne) obtida após descongelamento controlado entre 4-10°C por 48 horas e posterior centrifugação a 10.000 rpm por 10 minutos. Os espectros Raman (Fig. 1) foram obtidos de 3600 a 500 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 512 varreduras em um espectrotômetro FT-Raman Vertex 70 - RAM II (Bruker, Massachusetts, EUA). Os dados obtidos foram processados com o programa MATLAB, versão 7.13 (The MathWorks, Natick, EUA), utilizando o pacote PLS Toolbox, versão 6.7.1 (Eigenvector Technologies, Manson, EUA). Para a construção do modelo PLS-DA (Fig. 2) foram utilizadas as regiões de estiramento das ligações OH, NH e CH (3589 a 2736 cm<sup>-1</sup>) e de deformações angulares das ligações CH<sub>2</sub> e modos Amidas (I e III) – na região de *fingerprint* (1868 a 712 cm<sup>-1</sup>). O melhor modelo foi construído com 4 VLs, as quais explicam 97,08% da variância em X e 67,07% em Y. A capacidade preditiva do modelo apresenta valores de sensibilidade (verdadeiro positivo) e seletividade

(verdadeiro negativo) superiores a 90% e apenas 2 amostras falso-negativas para o conjunto de treinamento.

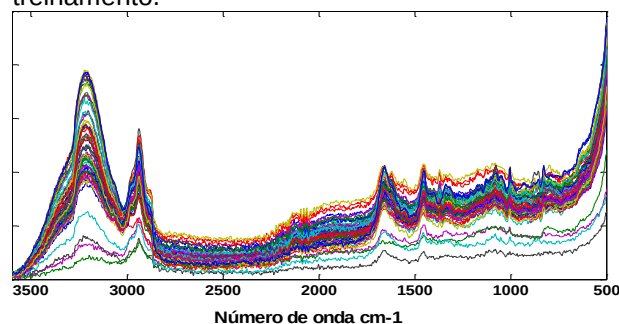


Figura 1. Espectros Raman para as amostras.

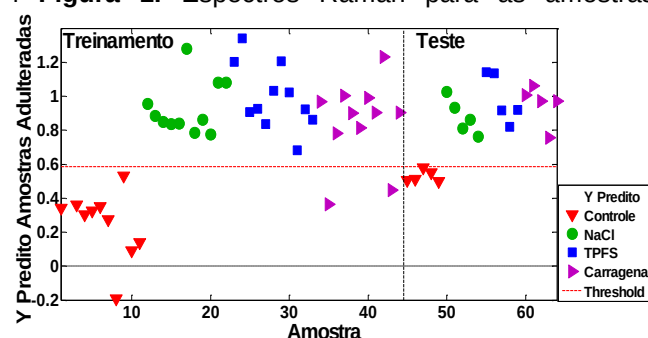


Figura 2. Previsões do modelo PLS-DA.

### Conclusões

As informações obtidas pelos espectros Raman permitiram a detecção e caracterização de fraudes em carne bovina *in natura* apresentando eficiência de previsão de 94% para o conjunto treinamento e de 100% para o conjunto teste. Portanto, o emprego de espectroscopia Raman aliada ao modelo de classificação PLS-DA foi eficiente para a identificação de amostras de carne adulteradas com injeção de soluções salinas e gelificantes.

### Agradecimentos

INCT-Bio; UFMG; FAPEMIG, CAPES; Programa Ciências Forenses - Edital 25/2014.

MAPA. Bovinos e bubalinos. Brasil 2015.

<sup>2</sup> EVANGELISTA, J. Tecnologia de Alimentos. São Paulo: Editora Atheneu, 2005. 652 p.



## Lançando luz em um inseto fóssil do Período do Cretáceo, Bacia do Araripe, através de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura

Francisco Irineudo Bezerra<sup>1</sup>, Lara Nágela Lopes C. Barros<sup>2\*</sup> [laranagela1@gmail.com](mailto:laranagela1@gmail.com), Taysa Siébra Ribeiro<sup>3</sup>, Alexandre Rocha Paschoal<sup>4</sup>, Paulo de Tarso C. Freire<sup>5</sup>, Bartolomeu C. Viana Neto<sup>6</sup>, Márcio Mendes<sup>7</sup>, João Hermínio da Silva<sup>8</sup>

<sup>1,7</sup>Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Ceará – UFC, <sup>2,3,8</sup>Universidade Federal do Cariri – UFCA, Juazeiro do Norte, 63048-080, CE, <sup>4,5</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 60455-970, CE, <sup>6</sup>Departamento de Física da UFPI/Petrônio Portela, 64049-550, Teresina, PI

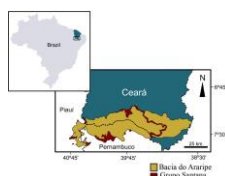
Pôster 108

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, fósseis, difração de raios-X.

### Introdução

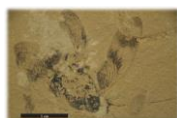
Os processos de fossilização são os resultados de processos físico-químico-geológicos de longo prazo que se correlacionam com a morfologia de organismos vivos. Raramente, as estruturas orgânicas originais do corpo resistem ao processo de fossilização. A preservação dos tecidos moles é um aspecto importante relacionado à qualidade dos fósseis. Além disso, a presença de tecidos moles preservados pode levar à avaliação de aspectos bioquímicos e biológicos além da morfologia. Neste contexto, utilizamos o microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado ao espectrômetro dispersivo de energia (EDS) e a espectroscopia Raman para analisar a microestrutura de um fóssil de 112 milhões de anos da Formação Crato, Bacia de Araripe, sul do Ceará (Figura 1).

**Figura 1** – Localização da Bacia do Araripe no contexto nacional e estadual.



Os insetos fósseis da Formação Crato apresentam um excepcional estado de preservação (Figura 2).

**Figura 2** – Imagem óptica de uma barata fóssil mostrando as asas abertas.

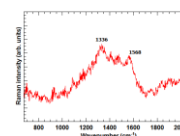


### Resultados e Discussão

Conforme observado na imagem óptica, o espécime mostra uma morfologia bem preservada, com três segmentos do corpo: (cabeça, tórax e abdômen) e apêndices. O mapeamento elementar do espécime LPCRT 847 através de microscopia eletrônica de

varredura e EDS mostram que certos elementos estão relacionados a estruturas biológicas no corpo, enquanto outros ocorrem como uma distribuição dispersa consistente com processos geoquímicos. O espectro Raman do fóssil é observado na Figura 3. Os picos característicos de primeira ordem na região são identificados como bandas D e G, observadas respectivamente em 1331 e 1555 cm<sup>-1</sup> (SILVA, 2013). Essas bandas devem aparecer em sistemas desordenados e carbonetos amorfos e está confirmando a presença de carbono na estrutura amorfa.

**Figura 3.** Espectro Raman da barata fóssil.



### Conclusões

A conservação do fóssil em calcário da Formação Crato foi o resultado de uma combinação de diferentes processos particulares, devido às condições físico-químicas do meio ambiente. Este estudo nos permitiu diferenciar os restos orgânicos daqueles originados principalmente por precipitação química. Além disso, foi possível mostrar que o processo de substituição - onde há uma remineralização completa do indivíduo - não foi o único processo que atua sobre os fósseis dessa unidade. Nossos resultados mostram que o carbono confirmado pelas medidas Raman, são restritos à impressão do espécime, indicando a retenção dos restos orgânicos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq e Funcap pelo financiamento dos projetos.

<sup>1</sup>J.H.Silva, Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy (Print), v. 115, 2013, pp. 324-329.

## Study of penetration mechanism of the cosmetic compounds into the stratum corneum using *in vivo* confocal Raman spectroscopy and *in silico* simulation

Laurita dos Santos<sup>1\*</sup>, Vamshi Krishna Tippavajhala<sup>2</sup>, Thiago Oliveira Mendes<sup>1</sup>, Claudio A. Téllez Soto<sup>1</sup>, Michely G. Pereira da Silva<sup>3</sup>, Priscila P. Fávero<sup>1</sup>, Airton A. Martin<sup>1</sup>

Pôster 109

<sup>1</sup>Department of Biomedical Engineering, Universidade Brasil, São Paulo – SP, 08230-030, Brazil

<sup>2</sup>Department of Pharmaceutics, Manipal College of Pharmaceutical Sciences, Manipal University, Manipal, Karnataka, India

<sup>3</sup>Research and Development Institute, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos – SP, 12.244-000, Brazil

\*Corresponding author: [laurita.santos@universidadebrasil.edu.br](mailto:laurita.santos@universidadebrasil.edu.br)

**Keywords:** Human stratum corneum, *in vivo* confocal Raman spectroscopy, molecular dynamics.

### Introduction

Stratum corneum (SC) is the external physical barrier of the human body against water loss and microorganisms. This structure is considered to be the most important route of the penetration of the cosmetic compounds. The signs of ageing cause many changes in the human body with different demands, especially in the skin. Elucidating the mechanism of penetration of the compounds in the stratum corneum of the young and elderly participants can contribute to the personalization and suitability of cosmetic products targeting different consumer demands.

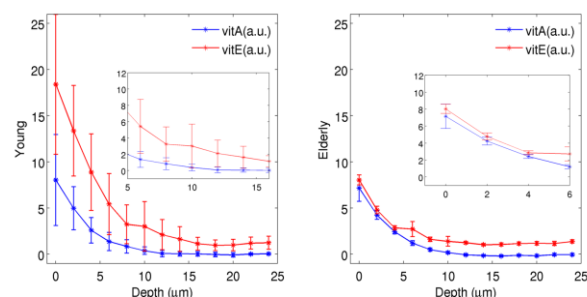
Confocal Raman spectroscopy is a noninvasive *in vivo* technique that allows the detection of the compound in SC and its penetration in terms of depth in the skin<sup>1</sup>. Molecular dynamics is an *in silico* technique that analyzes the mechanism of interaction between the skin and the compound<sup>2</sup>.

The interaction of the two vitamin derivatives: retinyl acetate (vitA) and alpha-tocopheryl acetate (vitE) with the skin in the young and senescent participants to elucidate the mechanism of penetration into the stratum corneum is studied.

### Results and discussion

The results showed that the penetration processes of the two vitamin derivatives were different according the participants group (young and elderly). Figure 1 displays the profile of penetration of the vitamin derivatives into stratum corneum considering surface up to 24  $\mu\text{m}$  of depth.

Molecular dynamics gave information about the molecular mechanism of the penetration of vitamin derivatives into the SC. Retinyl acetate ( $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ) penetrated into SC by tail-group whereas tocopheryl acetate ( $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_3$ ) penetrated by head-group.



**Figure 1.** Penetration profiles of the vitamin derivatives: retinyl acetate (vitA) and alpha-tocopheryl acetate (vitE) into stratum corneum of young and elderly participants.

### Conclusion

The combination of the Raman spectroscopy and molecular dynamics techniques were adequate to elucidate the mechanism of penetration of the vitamin derivatives in the SC. The differences in the penetration profiles between the young and elderly groups were mainly observed with respect to the penetration of tocopheryl acetate. These results suggested that the demand by SC was different with different ages.

### Acknowledgment

Authors thank the cluster of computers (FINEP number 01.10.0661-00, Fapesp numbers 2011/13250-0 and 2013/17247-9). L. dos Santos would like to thank Capes/Brazil (88887.068264/ 2014-00 and 88881.062862/2014-01) for their funding.

L. dos Santos *et al.* Vibrational Spectroscopy 87 (2016) 199–206

<sup>2</sup> L. dos Santos *et al.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 174 (2017) 279–285

## Espectroscopia Raman *in vivo* na avaliação de tecidos biológicos.

Lázaro PM Neto<sup>1\*</sup>, Maurílio J Chagas<sup>2</sup>, Cláudio AT Soto<sup>1</sup>, Aírton A Martin<sup>1</sup>.

Pôster 110

<sup>1</sup>Universidade Brasil, Rua Carolina Fonseca, 584, Itaquera, 08230-030, São Paulo – SP, Brasil.

<sup>2</sup>Av. Barão do Rio Branco, 508 - Jardim Esplanada – São José dos Campos – SP, Brasil.

\*lpmn\_777@yahoo.com.br

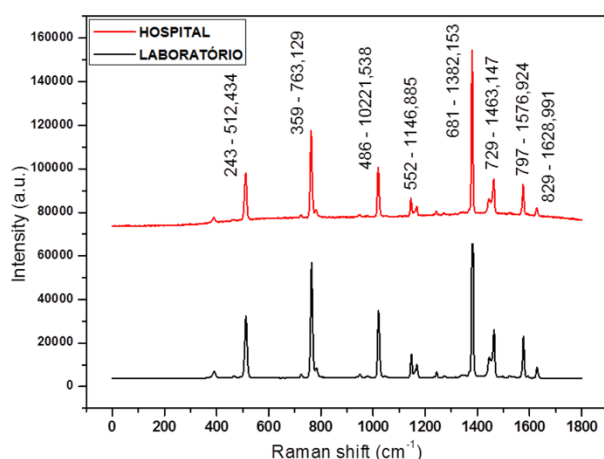
**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, Calibração, Tecidos biológicos.

### Introdução

A caracterização de tecidos normais e lesionados por meio da espectroscopia Raman contribui para o entendimento dos processos patológicos<sup>1-3</sup>. No entanto, a aplicação desta técnica *in vivo* traz informações sobre o estado do tecido em funcionamento com todos os processos fisiológicos do corpo. Portanto, objetivou-se desenvolver um protocolo de calibração para a inserção de um sistema Raman portátil no centro cirúrgico. Foi utilizado um espectrômetro Raman dispersivo (HOLOSPEC f/1.8i - Kaiser Optical Systems - USA), um laser de diodo com comprimento de onda de 785 nm acoplado a uma fibra óptica, com uma potência de 70 mW. Comitê de ética: 1.301.833/CEP/2015.

### Resultados e Discussão

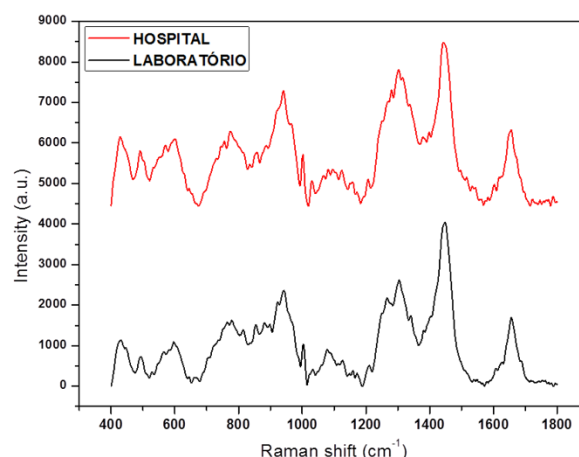
O processo de calibração no laboratório de pesquisa foi realizado sobre condições favoráveis para a aquisição de um bom sinal Raman, ou seja, na ausência de luz, temperatura controlada e sem a presença de vibrações no sistema. Os componentes utilizados foram a naftalina e da pele humana.



**Figura 1.** Espectros da naftalina obtidos no laboratório de pesquisa e no hospital.

Embora o hospital não seja o ambiente ideal pela intensa presença de luz, foram observados espectros semelhantes aos obtidos no laboratório de pesquisa,

comprovando assim que o sistema estava apto para ser utilizado (Figura 1 e 2).



**Figura 2.** Espectros da pele humana obtidos pelas calibrações no laboratório e no hospital.

Tais procedimentos foram realizados antes de todo procedimento do estudo, a fim de garantir a calibração do sistema. Vale ressaltar a importância dos espectros da naftalina, pois, qualquer alteração no posicionamento dos picos determinava que uma nova calibração deveria ser feita antes de dar prosseguimento as outras avaliações.

### Conclusões

A avaliação da calibração do sistema foi de extrema importância para entender as alterações que poderiam surgir pela utilização do sistema em um ambiente com a presença da luz. Não foi observada importantes alterações nos espectros, garantindo que o sistema poderia ser utilizado nas avaliações de tecidos biológicos *in vivo*.

### Agradecimentos

Agradecemos a CAPES pelo suporte ao estudo.

<sup>1</sup>Huang, Z., et al. Biosensors and Bioelectronics, v. 26, n. 2, p. 383-389, 2010.

<sup>2</sup>Julietta, V., et al. Scientific Reports, v. 6, n. 35117, 2016.

<sup>3</sup>Medeiros-Neto, L.P., et al. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, v. 17, p. 164-172, 2017.

Leandro A. Machado<sup>1\*</sup>, Marcelo B. Andrade<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-Carlense 400, Pq. Arnold Schmidt, CEP: 13566-590, São Carlos, SP, Brasil.

\*leandro\_bool@hotmail.com

**Palavras Chave:** Espectro, Raman, Minerais.

## Introdução

Técnicas, inovações e aspectos econômicos, muitas vezes provêm da aplicação dos minerais. As propriedades físicas e químicas bem como as estruturas cristalinas de um determinado mineral, fornecem diversas vantagens em prol da melhora na qualidade de vida. O Brasil, que possui um imenso território, contém uma ampla variedade de reservas minerais. Todavia, há uma pequena quantidade de espécies de minerais caracterizados e aprovadas pela Associação Mineralógica Internacional (IMA).

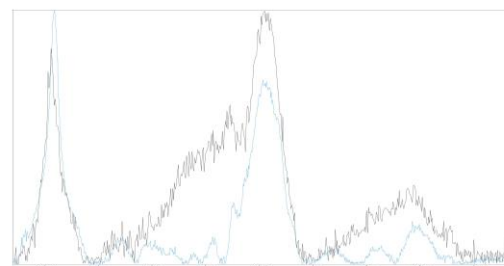
Em linhas gerais a caracterização mineralógica possibilita o uso otimizado dos recursos naturais, assim como o aumento dos ganhos financeiros para todos os envolvidos nas etapas, desde a mineralogia até a transformação produtiva das propriedades do minério<sup>1</sup>.

## Resultados e Discussão

Através da técnica de espectroscopia Raman e uma base de dados de espectros característicos, torna-se possível a análise e a caracterização de amostras de minerais de Perus-SP providas do Museu de Geociências da USP.



**Figura 1.** Rocha de Perus contendo diversos minerais em sua composição.



**Figura 2.** Comparação dos espectros Raman medidos utilizando o Laser 532nm no sistema LabRam HR UV-Visível-NIR. Em azul escuro, o espectro Raman da amostra comparado com o espectro Raman de dravita (azul claro) contido na base de dados do RRUFF R060534 da Universidade do Arizona (<http://rruff.info/>).

A interpretação dos espectros Raman característicos permitiu a identificação de quartzo, muscovita e dravita. Os outros minerais associados estão sendo investigados em combinação com outras técnicas tais como difração de raios X.

## Conclusões

Através da técnica de espectroscopia Raman e seus respectivos dados fornecidos, é possível a microanálise e consequentemente a caracterização/identificação de uma determinada amostra de mineral de maneira não destrutiva.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (2017/14528-8 e 2013/03487-8) pelo financiamento parcial deste trabalho.

Lopes, M. (2013). O que é caracterização mineralógica e sua importância na mineração. Fonte: Técnico em Mineração: <https://tecnicoemineração.com.br/caracterizacao-mineralogica/>



## Synthesis and characterization of bilayer films of $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$

Pôster 112

Lianet Aguilera Domínguez<sup>1</sup>, Raimundo Passos<sup>1</sup>, Yurimiler Leyet Ruiz<sup>2</sup>, Joaquim Agostinho Moreira<sup>3</sup>, Leandro Aparecido Pocrifka<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>University Federal of Amazonas, Department of Chemistry, Laboratory of Electrochemistry and Energy, Manaus- AM – Brazil

<sup>2</sup>University Federal of Amazonas, Department of Materials Engineering, Manaus- AM – Brazil

<sup>3</sup>University of Porto, Faculty of Sciences, Porto, Portugal

\*E-mail: pocrifka@gmail.com

**Palavras Chave:** bilayer films, spectroscopy Raman, supercapacitors

### Introdução

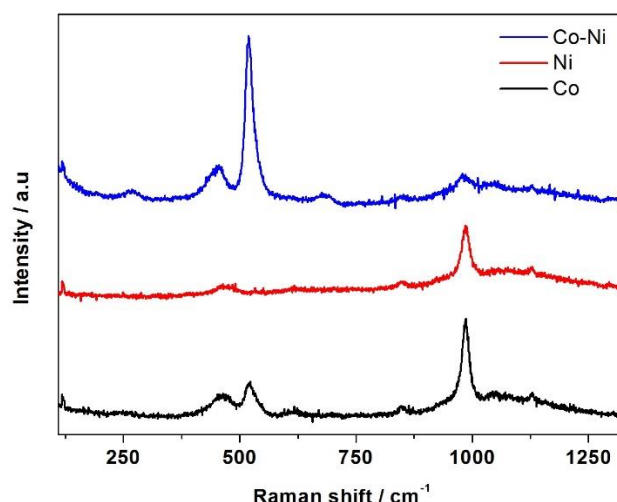
In recent years, binary metal oxides and hydroxides have become an interesting field for researchers to exploit due to their low cost, larger electrical conductivity and higher electrochemical activity than the individual components and are considered as the most promising double ones for preparing charge storage materials for hybrid supercapacitor electrodes [1]. In the present work, films are obtained layer by layer of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  and  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , obtaining a superior response to that of the individual components.

### Resultados e Discussão

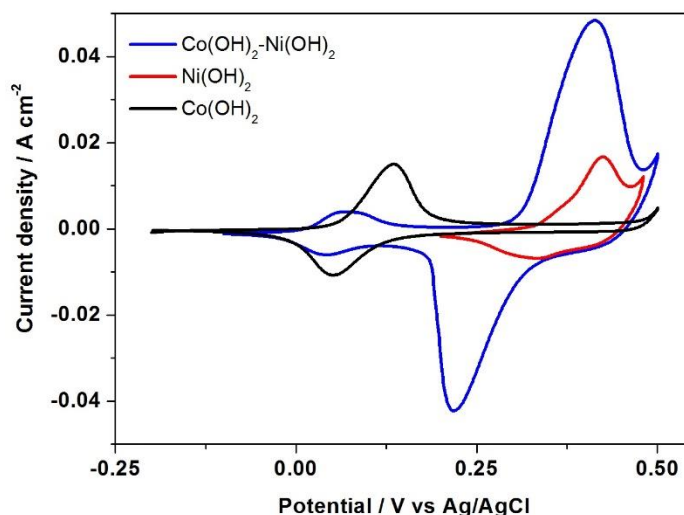
Figure 1 shows the Raman spectra obtained for the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$  films. Two main peaks are present for the three materials, at approximately  $452\text{cm}^{-1}$  and an intense band at  $520\text{cm}^{-1}$ . These values may be associated to O-M-O bending and M-O Ag vibrations respectively. The fact that the two main peaks are located at  $473\text{cm}^{-1}$  and  $519\text{cm}^{-1}$  would suggest a majority of  $\alpha$  phase in the composite. Also, a broad band at  $1066\text{cm}^{-1}$  is associated to the presence of residual nitrates or hydroxyl deformation modes. An increase in the intensity and the presence of another band at  $676\text{cm}^{-1}$  related to the Ag mode in the bilayer films  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , may be related to an increase in the structural defects of the material [1,2]. Figure 2 shows the CV for the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$  films. A significant increase in the electrochemical response can be observed for bilayer films when compared to the individual components that may be related to the synergistic effect between them. The specific capacitance values calculated at  $5\text{mV s}^{-1}$  were  $2260\text{F g}^{-1}$ .

### Agradecimentos

CAPES, FAPEAM, CNPQ



**Figura 1.** Raman Spectra for  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$  films electrodeposited on Stainless Steel.



**Figura 2.** Cyclic voltammetry at  $5\text{mV s}^{-1}$ .

### Conclusões

Two-layer films of  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$  were satisfactorily electrodeposited on steel substrate. They showed superior electrochemical performance than the individual components, making them a promissory material for application in energy storage devices.

<sup>1</sup> A. Adáns-Más, Electrochim Acta, 2017, p 323–340

<sup>2</sup> Y. Chau Liu., Electrochim Acta, 2014, p 359–365

## Espectroscopia Raman aplicada à ecologia química marinha: Relação entre pressão ambiental e produção de polienais conjugados pelo coral *P. dilatata*

Lenize F. Maia<sup>1\*</sup>, Juliana M. Araujo<sup>2</sup>, Rafaella F. Fernandes<sup>1</sup>, Joel C. Creed<sup>3</sup>, Beatriz G. Fleury<sup>3</sup>, Luiz F. C. de Oliveira<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora-MG, Brazil; <sup>2</sup>Programa de Pós Graduação em Ecologia e Evolução, IBRAG, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, CEP: 20550-013, <sup>3</sup>Departamento de Ecologia, IBRAG, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 20559-900, Rio de Janeiro-RJ, Brazil;

\*lenmaia@uol.com.br.

**Palavras Chave:** pigmento, indicador de impacto ambiental, microespectroscopia Raman

Pôster 113

### Introdução

*Phyllogorgia dilatata* é um octocoral endêmico do litoral brasileiro com coloração predominantemente creme. Entretanto, colônias violáceas ou com halos de cor púrpura também ocorrem devido a uma resposta imunológica inflamatória, induzida por fatores bióticos e/ou abióticos. O pigmento é composto por polienais conjugados armazenados dentro das espículas calcárias<sup>1</sup>. Essa espécie vem sendo ameaçada de extinção, principalmente devido às pressões ambientais produzidas pela ação humana. O impacto causado por agentes físicos e químicos nesses organismos tem sido investigado no litoral costeiro de Búzios-RJ. Nesse trabalho avaliou-se a relação entre impacto ambiental e a produção dos pigmentos como indicadores de saúde desse coral através da microespectroscopia Raman por imagem. Esse estudo pioneiro visa utilizar a ER como uma ferramenta de análise química em estudos ecológicos.

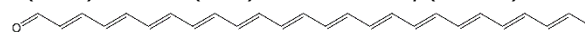
### Resultados e Discussão

Os espectros Raman *in situ* foram registrados em equipamento Bruker (RFS100) com linha de excitação em 1064 nm, 4 cm<sup>-1</sup>, 100mW e 512 varreduras. Microimagens foram obtidas no Renishaw (inVia Reflex), 532 nm, objetiva de 20x, potência do laser variando entre 1 e 5% e tempo de exposição entre 1 e 1,5 s.

As amostras foram coletadas em 7 localidades em Armação de Búzios-RJ e classificadas de acordo com o grau de impacto ambiental <sup>2</sup>: Praia da Tartaruga (parque-0,1), Praia do Canto (0,22), Praia Azeda (0,3) Praia da Tartaruga (centro-0,39), Praia João Fernandes (0,56), Praia João Fernandinho (0,68) e Praia dos Ossos (0,95).

As análises feitas por ER das colônias com coloração púrpura revelaram a presença de bandas correspondentes aos polienais conjugados em torno de 1504  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1118  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , 1020 cm<sup>-1</sup>  $\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$  (**1**). As amostras de cor creme (saudáveis) apresentaram bandas atribuídas à mistura dos carotenoides

peridinina 1616  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1525  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1184  $\delta(\text{C}-\text{H})$ , 1145  $\delta(\text{C}-\text{H})$ , 1021  $\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$  e diadinoxantina 1537  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1159  $\nu(\text{C}-\text{C})$  e 1018 cm<sup>-1</sup>  $\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$ .



**1**

O mapeamento químico foi realizado com os espécimes que apresentaram pigmentação nos tecidos. A imagem Raman foi obtida a partir do monitoramento das bandas marcadoras em torno de 1504 e 1118 cm<sup>-1</sup>. A amostra coletada em local controle com índice de impacto igual 0,1 mostrou a ocorrência de apenas uma espícula púrpura na área investigada. Em ordem crescente do grau de impacto as amostras com índice 0,22 e 0,3 (baixo) mostraram um aumento gradativo na quantidade de espículas pigmentadas, porém com baixa dispersão das mesmas. Nas amostras com índice de impacto médio (0,3 e 0,56) observou-se um aumento da região pigmentada com espículas mais agrupadas e distribuídas de forma mais difusa. Nos locais de médio-alto impacto (0,68) e alto impacto (0,95) houve um aumento acentuado de espículas, dispersas em uma área mais extensa do que a área observada nas demais localidades.

### Conclusões

As análises feitas por ER foram capazes de mostrar a variação na quantidade e na dispersão das espículas características de organismos lesionados e correlacionar essas variações com o grau de impacto causado por poluentes e outros estressores. Esses resultados poderiam sugerir *P. dilatata* como um indicador de impacto ambiental.

### Agradecimentos

CAPES, Prociência/UERJ, FAPERJ, CNPq. Renishaw pela cessão do equipamento.

Maia, L.F., Oliveira, V.E., Oliveira, M.E. R. et al. *J. Raman Spectrosc.* 2012, 43, 161-164.

<sup>2</sup>Oigman-Pszczol, S.S.; Creed, J. C. *Mar. Pollut. Bull.* 2011, 62, 2181-2189.

## Espectroscopia vibracional para análise de urina – estudos preliminares

Leonardo Barbosa Leal<sup>1\*</sup>, Jaqueline Maria Brandão Rizzato<sup>2</sup>, Tanmoy Bhattacharjee<sup>1</sup>, Alexandre Scherma<sup>2</sup>, Luis Felipe das Chagas e Silva de Carvalho<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento

<sup>2</sup> Universidade de Taubaté, Programa de Pós-Graduação em Odontologia

\*leal.leob@gmail.com

Pôster 114

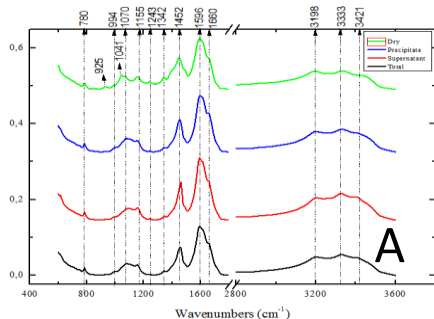
**Palavras Chave:** Biofluidos, Raman e FT-IR

### Introdução

Técnicas de espectroscopia vibracional, tais como o Raman e o FT-IR têm sido aprimoradas e estão sendo utilizadas como importante ferramenta de diagnósticos de diversas doenças com a análise de tecidos e biofluidos, devido à rapidez e precisão da análise de amostras, (Maquelin *et al.*, 2003; Baker, 2016).

### Resultados e Discussão

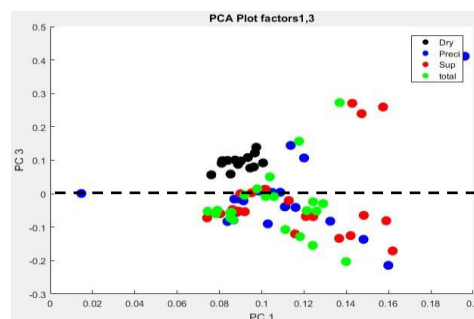
Na comparação dos espectros de diferentes estados físicos da urina, pode-se observar que os espectros de urina seca mostram mais picos em número e com maior intensidade.



| Bands (cm <sup>-1</sup> ) | Vibrational mode                                              | Group        |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------|
| 780                       | Out-of-plane bending vibrations                               |              |
| 925                       | Left-handed helix DNA (Z form)                                | Nucleic acid |
| 994                       | C-O ribose, C-C                                               | Nucleic acid |
| 1041                      | Stretching C-O ribose                                         | Nucleic acid |
|                           | Symmetric PO2 2 stretching in RNA and DNA                     |              |
| 1070                      | Mannose & mannose-6-phosphate Nucleic acid band               | Nucleic acid |
| 1155                      | C-O stretching vibration                                      | Protein      |
| 1243                      | PO2 asymmetric stretching of phosphodiester                   | Nucleic acid |
|                           | Collagen (type I)                                             | Protein      |
| 1342                      | CH2 wagging Collagen                                          | Lipids       |
| 1452                      | Asymmetric CH3 bending modes of the methyl groups of proteins | Protein      |
|                           | CH3 asymmetric                                                |              |
| 1596                      | Methylated nucleotides                                        | Nucleic acid |
| 1660                      | Amide I band                                                  | Amida I      |
| 3198                      | Stretching N-H symmetric                                      | Amida II     |
| 3333                      | Stretching N-H asymmetric                                     | Amida II     |
| 3421                      | Stretching O-H asymmetric                                     | Protein      |

**Fig. 1.** A- Espectros de ATR FTIR em 600 - 3600 cm<sup>-1</sup> para diferentes urina de estado físico: seco (verde); precipitado (azul) sobrenadante (vermelho) e total (preto). B – Tabela de picos encontrados na análise de urina por FT-IR.

Em relação ao componente principal 3 (PC 3) observa-se que a diferenciação principal é entre a amostra seca (preto) e os outros estados físicos (azul, verde e vermelho).



**Fig. 2.** Scattering plot de PC1 x PC3: seco (preto); precipitado (azul); sobrenadante (vermelho) e total (verde).

Os dados da espectroscopia Raman serão demonstrados posteriormente com as mesmas análises realizadas com a espectroscopia FT-IR, comparando os espectros médios e a análise dos componentes principais (PCA).

### Conclusões

Neste estudo preliminar, podemos concluir que a amostra seca se destaca em relação aos outros modos de análise, diferindo nos modos vibracionais de lipídios, ácidos nucleicos e proteínas.

### Agradecimentos

A Universidade do Vale do Paraíba e Universidade Federal do ABC, equipamentos de Raman e FT-IR para as análises.

<sup>1</sup>Baker, M. J. *et al.* Developing and Understanding Biofluid Vibrational Spectroscopy: A Critical Review, 2016; 45: 803–1808.

<sup>2</sup>Maquelin, K. *et al.* Prospective Study of the Performance of Vibrational Spectroscopies for Rapid Identification of Bacterial and Fungal Pathogens Recovered from Blood Cultures. Journal of Clinical Microbiology, 2003; 41: 324–329.

**Caracterização de resíduos industriais das Indústrias Nucleares do Brasil - SA, (INB) utilizando a técnica de espectroscopia Raman.**

Leonardo Henrique Paulucci <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Indústrias Nucleares do Brasil - SA.

\* paulucci@inb.gov.br

**Palavras Chave:** bifluoreto de amônio, rejeitos industriais, sulfato de amônio.

**Pôster 115**

### Introdução

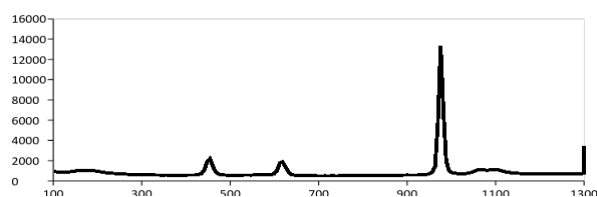
Resíduos industriais podem ser nocivos para o meio ambiente se não forem destinados para locais adequados. Por outro lado, estes resíduos podem ser reutilizados como matéria-prima por outra instituição. Com este intuito, está se estudando na INB o emprego da espectroscopia Raman para a caracterização de bifluoreto de amônio, lama de cal e sulfato de amônio.

### Resultados e Discussão

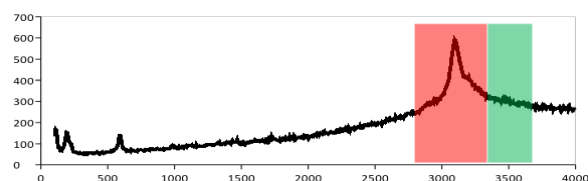
Foi comparado o espectro da amostra de sulfato de amônio com o espectro do mineral mascagnita. Os picos de ambos os espectros coincidiram entre si.

Com relação à amostra de bifluoreto de amônio foi possível verificar a variação do espectro na região da banda da água com relação à concentração de fluoreto através de mapeamento bidimensional da superfície da amostra.

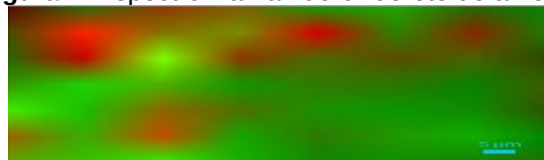
A lama de cal é uma mistura cujos componentes não possuem uma previsibilidade definida, pois é gerado no processo de tratamento de efluentes. O seu espectro gera informações para a compreensão de como seu processo de produção está sendo desempenhado.



**Figura 1.** Espectro Raman de sulfato de amônio.



**Figura 2.** Espectro Raman de bifluoreto de amônio.



**Figura 3.** Mapeamento da variação do espectro do bifluoreto na região da banda da água.

### Conclusões

O próximo passo será o desenvolvimento de uma curva de calibração para determinar os limites de detecção desta técnica relativo a cada composto de interesse e será relevante para a INB por permitir uma análise simples, rápida e sem preparo da amostra para fins de certificar a qualidade destes produtos para fins comerciais ou destinação adequada.

### Agradecimentos

Agradeço a gerência de análise técnica do combustível nuclear por permitir a realização das pesquisas. Agradeço à Horiba pelo apoio prestado e também ao laboratório de mecânica da USP-SP.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Reutilização Do Fluoreto De Amônio Gerado Na Reconversão Do Hexafluoreto De Urânio. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil

Marc D. Fontana,\* Kawther Ben Mabrouk and Thomas H. Kauffmann, Raman spectroscopic sensors for inorganic salts January 2013



## Espectroscopia Raman na avaliação do exercício físico através da creatina excretada na urina

Letícia Parada Moreira<sup>1\*</sup>, Débora Dias Ferraretto Moura Rocco<sup>1</sup>, Alexandre Galvão da Silva<sup>1</sup>, Marcos Tadeu Tavares Pacheco<sup>1,2</sup>, Landulfo Silveira Jr.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Santa Cecília - UNISANTA, Santos, SP, Brasil.

<sup>2</sup>Centro de Inovação, Tecnologia e Educação – CITE, Universidade Anhembi Morumbi – UAM, São José dos Campos, SP, Brasil.

\*l\_parada\_m@hotmail.com

**Palavras Chave:** espectroscopia Raman, creatina; atletas

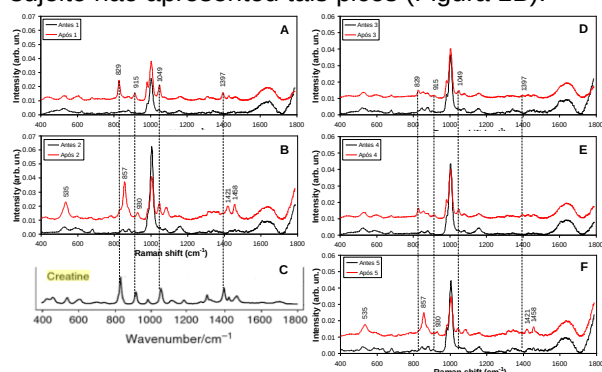
**Pôster 116**

### Introdução

Embora a creatina seja encontrada em maior quantidade no músculo esquelético e em menores quantidades no cérebro<sup>1</sup>, a suplementação deste aminoácido é uma prática muito comum por atletas como recurso ergogênico para melhora do desempenho<sup>2</sup>. A espectroscopia Raman é uma técnica óptica que tem potencial para ser utilizada na análise de urina pelo fato de não ser destrutiva e não invasiva, sem a necessidade de preparação da amostra ou uso de reagentes<sup>3</sup>. Nesse sentido, pesquisadores têm aplicado a espectroscopia Raman em diferentes estudos de metabólitos na urina<sup>3,4</sup>. O objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica de espectroscopia Raman para avaliar o exercício físico através da creatina excretada na urina de atletas.

### Resultados e Discussão

Os espectros revelaram que um dos dois sujeitos que ingeriram creatina apresentou picos característicos deste aminoácido na urina, como os picos em 829, 915, 1049 e 1397  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 1A), enquanto que o outro sujeito não apresentou tais picos (Figura 1B).



**Figura 1.** Espectros Raman de urina de indivíduos: (A) e (B) que ingeriram creatina, (D), (E) e (F) que não ingeriram creatina e (C) espectro de creatina da literatura<sup>5</sup>.

De acordo com pesquisadores<sup>6</sup>, a creatina tem absorção limitada e seu excesso é excretado sem

metabolização na urina. Portanto, é possível que o indivíduo que apresentou picos de creatina na urina esteja consumindo quantidades excessivas deste aminoácido, o que em longo prazo pode gerar sobrecargas na função hepática e renal<sup>7</sup>. Outros dois atletas que relataram não ingerir o suplemento creatina apresentaram picos característicos deste aminoácido na urina, sugerindo uma concentração de creatina basal, corroborando com os achados da literatura<sup>8</sup>.

### Conclusões

Foram detectados picos característicos de creatina na urina dos atletas de natação antes e após a sessão de treinamento através da espectroscopia Raman. Sendo assim, a suplementação de creatina pode ser prescrita e ajustada de acordo com a necessidade individual de cada atleta, o que é essencial para a melhora do desempenho esportivo.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da CAPES, parcial da FAPESP, e a equipe de natação da UNISANTA pela colaboração.

<sup>1</sup> Kreider RB, Jung YP. Creatine supplementation in exercise, sport, and medicine. *J Exerc Nutr Biochem*, 15 (2): 53-69. 2011.

<sup>2</sup> Kreider et al. International Society of Sports Nutrition position stand: safety and efficacy of creatine supplementation in exercise, sport, and medicine. *J Int Soc Sports Nutr*, 14 (1): 18. 2017.

<sup>3</sup> Bispo et al. Correlating the amount of urea, creatinine, and glucose in urine from patients with diabetes mellitus and hypertension with the risk of developing renal lesions by means of Raman spectroscopy and principal component analysis. *J Biomed Opt*, 18 (8): 087004-087004. 2013.

<sup>4</sup> Moreira et al. Raman spectroscopy applied to identify metabolites in urine of physically active subjects. *J Photochem Photobiol B*, 176: 92-99. 2017.

<sup>5</sup> Bell et al. Raman Spectroscopy of Drugs of Abuse, in: *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*, John Wiley & Sons, 2012, pp. 315-337.

<sup>6</sup> Burke LM. Energy needs of athletes. *Can J Appl Physiol*, 26 (Suppl.): S202-S219. 2001.

<sup>7</sup> McArdle et al, *Fisiologia do exercício: Nutrição, energia e desempenho humano*, Guanabara Koogan, 2011, 1172p.

<sup>8</sup> Bouatra et al. The human urine metabolome. *PloS One*, 8 (9): e73076. 2013.

## Estudo de Lesão de Cárie Experimental via Espectroscopia Fotoacústica e Raman

\*Lidiane Vizioli de Castro-Hoshino<sup>1</sup>, Ingrid Gomes Perez Occhi-Alexandre<sup>2</sup>, Mitsue Fujimaki<sup>2</sup>, Antonio Medina Neto<sup>1</sup>, Mauro Luciano Baesso<sup>1</sup>, Francielle Sato<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Odontologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, Brasil.

\*lidyvizioli@gmail.com

**Palavras Chave:** Cárie dental, espectroscopia fotoacústica e Raman.

Pôster 117

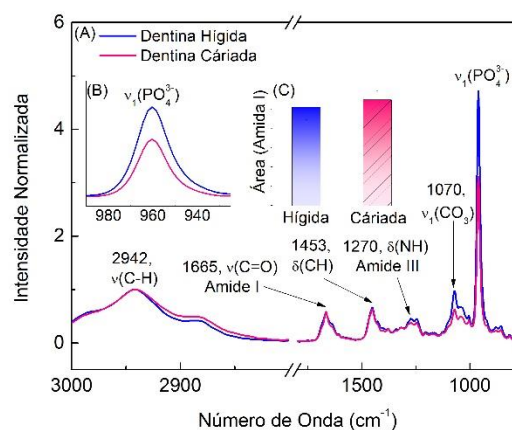
### Introdução

A cárie dental é um processo químico-parasitário, no qual as bactérias presentes na cavidade bucal metabolizam açúcares da dieta e produzem ácidos fracos que desmineralizam e degradam os tecidos dentais [1]. Em clínica, os principais métodos utilizados para a detecção de lesões de cárie por cirurgiões dentistas são exames clínicos visual-táteis e radiográficos. A busca por métodos de detecção da lesão de cárie precoce visa à ampliação da confiabilidade do diagnóstico e preservação do tecido natural no tratamento. Nesse aspecto, técnicas espectroscópicas podem ser empregadas para detecção e análise do processo da cárie dentária, fornecendo informações sobre as mudanças estruturais dos tecidos cariados [2]. Este trabalho tem como objetivo avaliar *in vitro*, por meio das espectroscopias fotoacústica e Raman, mudanças moleculares e estruturais da dentina cariada experimentalmente em comparação com a dentina hígida.

### Resultados e Discussão

A espectroscopia fotoacústica permitiu detectar a ocorrência da desmineralização no processo inicial da cárie de dentina com lesão de cárie induzida. Os resultados indicaram exposição da matriz orgânica, composta majoritariamente por colágeno. A espectroscopia Raman foi utilizada para estudar possíveis mudanças estruturais no colágeno da dentina (Fig. 1A). Os resultados também indicaram desmineralização da dentina cariada, monitorada pela redução do pico Raman atribuído ao grupamento fosfato dos cristais de hidroxiapatita da porção mineral da dentina (Fig. 1B) [3]. A técnica mostrou ainda que o colágeno não atingiu processos de desnaturação, comuns em cáries de estágio avançado. Isto foi feito a partir da análise da razão da ligação cruzada na qual se avalia a razão entre as bandas de 1660 e 1690  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à amida I (Fig. 1C). Além da desmineralização, a espectroscopia Raman também mostrou exposição da matriz orgânica a partir das bandas de colágeno, observando-se aumento da área da banda correlacionada com a amida I, da mesma

forma como mostrado nos resultados da espectroscopia fotoacústica.



**Figura 1.** (A) Espectros Raman dos fragmentos de dentina. (B) Variação de intensidade do pico referente ao grupamento  $\text{PO}_4^{3-}$  representando o conteúdo mineral da dentina. (C) Média das áreas na região da amida I (1720 – 1550  $\text{cm}^{-1}$ ), das dentinas híginas e cariadas representando o conteúdo orgânico da dentina.

### Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que em estágios iniciais da lesão de cárie em dentina foi possível caracterizar a desmineralização e aumento da exposição da matriz orgânica, mostrando que as técnicas de espectroscopia fotoacústica e Raman são promissoras para o estudo *in vitro* do estágio inicial da cárie dentinária.

### Agradecimentos

Os autores agradecem as agências brasileiras CAPES, CNPQ, Fundação Araucária e Finep pelo apoio financeiro deste trabalho.

J. D. Featherstone, Dental caries: a dynamic disease process, Aust Dent J., 2008 pp. 286–291.

<sup>2</sup> O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, 2. Ed, [S.l.]: Unesp, 2008.

<sup>3</sup> B. Coello, M. López-Álvarez, M. Rodríguez-Domínguez, J. Serra, P. González, Quantitative evaluation of the mineralization level of dental tissues by Raman spectroscopy, Biomed. Phys. Eng. Express, 2015 pp 1-10.

## Controle de polimorfismo do insumo farmacêutico ativo Tibolona através da técnica de espectroscopia Raman

Lorena da S. Ballerini de Lima<sup>1\*</sup>, Erlon H. Martins Ferreira<sup>2</sup>, Lorenzo Visentin<sup>1</sup>, Ronaldo da Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nanobusiness, informação e inovação, Prédio 32, Av. N. Sra das Graças, 50, Xerém, Duque de Caxias – RJ

<sup>2</sup> Divisão de Metrologia de Materiais, Inmetro. Av. N. Sra das Graças, 50, Xerém, Duque de Caxias – RJ

\*lorena.ballerini@hotmail.com

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, Tibolona, polimorfismo.

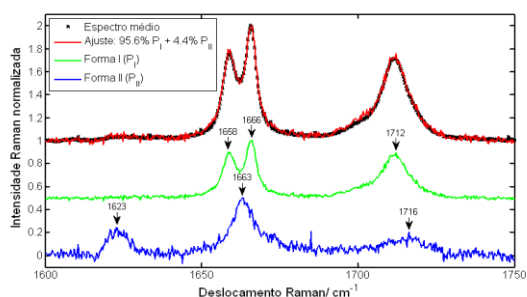
Pôster 118

### Introdução

Determinadas conformações estruturais (polimorfos) adotadas por moléculas de fármacos não são as desejáveis, podendo ser estruturas inativas ou mesmo causadoras de efeitos danosos aos usuários. Neste sentido o controle dos medicamentos é de suma importância. A capacidade de um composto existir em mais do que uma forma cristalina é designada como polimorfismo, e é um fator importante que afeta propriedades físicas, químicas e biológicas de um composto. A diferença entre essas propriedades podem ocasionar inúmeros problemas em sistemas farmacêuticos, variando de características de processamento e de estabilidade à biodisponibilidade do fármaco[1]. A espectroscopia Raman, é uma técnica que possibilita uma análise rápida e não destrutiva do composto durante as medições, é a ferramenta mais promissora de caracterização para monitoramento de processos em tempo real e análises na indústria farmacêutica[2-5].

### Resultados e Discussão

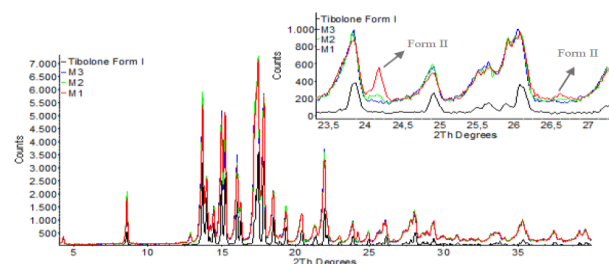
A tibolona foi caracterizada por espectroscopia Raman observando-se para a forma polimorfa II (triclínica) duas bandas vibracionais características em  $1715\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), e outra em  $1661\text{ cm}^{-1}$  referente à dupla ligação carbono-carbono ( $\text{C}=\text{C}$ )[6]. A forma polimorfa I (monoclínica) mostra modos vibracionais distintos ao da forma II com um desdobramento da banda da dupla ligação ( $\text{C}=\text{C}$ ) em  $1664\text{ cm}^{-1}$  e  $1657\text{ cm}^{-1}$  (ver Figura1).



**Figura 1.** O espectro médio representa a mistura real das duas formas na amostragem (em preto). O

espectro vermelho é a soma do espectro azul e o verde. O espectro verde forma I pura e o espectro azul é a forma II pura.

Neste caso da Tibolona a difração de Raios-X não é uma técnica sensível ao ponto de distinguir as duas formas para misturas com baixa concentração da forma II (menor do que 5%). Vimos no entanto, que o Raman é mais sensível, neste caso, como mostrado no gráfico da Figura 1, onde conseguimos modelar uma mistura com uma concentração de 4.4%, e é portanto uma técnica promissora para este tipo de quantificação em misturas com baixas concentrações.(ver Figura 2)



**Figura 2.** Padrões de difração para a Forma I pura e três misturas M1, M2 e M3 contendo 10%, 5% e 1% de Forma I, respectivamente.

Uma peculiaridade não vista em outros trabalhos na literatura, apresentou-se uma banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$ , sua representação será estudada futuramente na forma triclínica.

### Conclusões

A análise por Raman das amostras de Tibolona possibilitou uma caracterização qualitativa das formas polimórficas, o que por difração de Raios-X torna-se mais difícil. Os espectros de M1 e M2 estão puros isentos de contaminação polimórfica. Sendo estes espectros constituídos como padrões puros das formas I e II da Tibolona via Raman, sendo incorporados ao banco de dados desenvolvido.

### Agradecimentos

Ao Inmetro pela disponibilidade dos equipamentos e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

<sup>1</sup> Hassan Refat H. Ali, et al., Analytica chimica acta, Vol. 6 2 0; pp:103–112, 2008.

<sup>2</sup>Sana Tfali et al, International Journal of Spectroscopy; Volume 2012, Article ID 959235, 5 pages, 2012;

<sup>3</sup> Alejandro Pedro Ayala Vibrational Spectroscopy, Vol. 45; pp:112–116, 2007; Y.

<sup>4</sup> Roggo et al, Talanta, Vol. 81, pp: 988–995, 2010;

<sup>5</sup>T. Vankeirsbilck et al, trends in analytical chemistry, Vol. 21, no. 12, pp: 869–877, 2002.

<sup>6</sup>Gabrie L. B. Araujo et al, J Therm Anal Calorim (2010) 102:233–241

## Caracterização espectroscópica das espécies formadas pela interação do benzeno com o sólido superácido óxido de titânio sulfatado

Pôster 119

Norberto S. Gonçalves<sup>1</sup>, Daniel Rettori<sup>2</sup>, Oswaldo Sala<sup>3</sup>, Lucia K. Noda<sup>1\*</sup>

(1) LQCEMC, ICAQF, UNIFESP Campus Diadema, Rua Prof. Artur Riedel, 275, CEP 09972-270; (2) LQBEAR, ICAQF (3) LEM, Instituto de Química, USP campus São Paulo

\* [luciakin@gmail.com](mailto:luciakin@gmail.com)

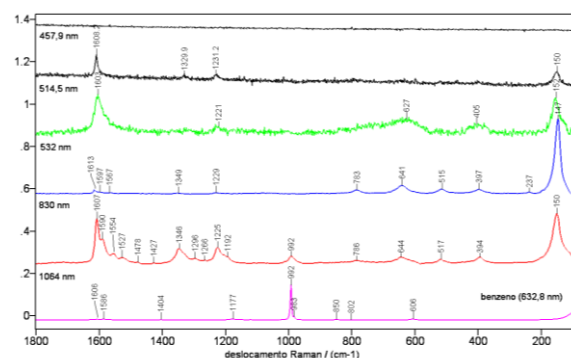
**Palavras Chave:** óxido de titânio sulfatado, benzeno, Raman ressonante.

### Introdução

O óxido de titânio sulfatado ( $\text{TiO}_2\text{S}$ ) é uma substância de grande importância na Química devido à sua superacidez, utilizada na catálise de diversas reações. Investigou-se a interação do benzeno com esta substância, com o propósito de identificar as espécies formadas na superfície, permitindo entender mecanismos de reação.

### Resultados e Discussão

As amostras de  $\text{TiO}_2\text{S}$  foram ativadas por aquecimento a vácuo e após inserção do benzeno foram então seladas a vácuo. A cor branca do  $\text{TiO}_2\text{S}$  muda para bege (banda na região de 400 nm). Foram obtidos os espectros EPR (JEOL), UV-Vis por reflectância difusa (Shimadzu UV-2600) e os espectros Raman (Renishaw Invia e Jobin-Yvon T64000) em diversas radiações, vide Figura 1, e na Tabela 1 estão os números de onda observados.



**Figura 1.** Espectros Raman da amostra de  $\text{TiO}_2\text{S}$  com benzeno, excitados nas radiações indicadas.

**Tabela 1.** Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) das amostra  $\text{TiO}_2\text{S}$ /benzeno, benzeno puro e bifenila.

| bz   | bz cr [1] | bifenila | bifenila cr | $\text{TiO}_2\text{S}/\text{bz}$ |
|------|-----------|----------|-------------|----------------------------------|
|      |           | 741      | 737         |                                  |
| 992  | 955       | 1005     | 989         | 992                              |
|      |           | 1039     |             |                                  |
| 1117 | 1188      |          |             |                                  |
|      |           | 1168     |             |                                  |
|      |           |          | 1224        | 1225                             |
|      |           | 1279     |             |                                  |
|      |           |          | 1342        | 1346                             |
| 1586 | 1499      | 1593     |             | 1590                             |
| 1606 | 1622      | 1612     | 1615        | 1607                             |

Considerando os números de onda observados, pode-se inferir a presença de duas substâncias, uma sendo o próprio benzeno adsorvido na superfície do óxido e a outra sendo o bifenila, com deslocamentos nos números de onda devido à interação com a superfície. Observou-se nos espectros de EPR a presença de um sinal alargado sem estrutura, que, pelo valor de g estimado pode ser tentativamente atribuído ao cátion radical do benzeno. Porém, devido à quantidade estimada da concentração de spins [ $10^{14}$  spins/g], não se acredita que esta espécie possa originar bandas Raman de intensidade apreciável. Também contribui para isso o baixo valor (ca.  $10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) de absorvidade molar obtido através do cálculo TDDFT B3LYP/6-31+G(d,p), bem como a posição calculada (ca. 394 nm) para a primeira banda de absorção permitida do benzeno cátion radical. O comportamento RR desta amostra foi distinto do que se observou anteriormente na interação de outro tipo de  $\text{TiO}_2$  sulfatado com benzeno [4]. Na medida em que a excitação vai para o azul, o espectro diminui de intensidade e de número de bandas observadas, sendo que a banda que mais se intensifica é a  $1603 \text{ cm}^{-1}$ , na região de 530 nm, muito embora o espectro mais característico foi justamente o obtido com excitação em 1064 nm. Tal pode ser devido à diminuição da emissão fluorescente vista em outras excitações

### Conclusões

- há benzeno livre na superfície do  $\text{TiO}_2\text{S}$ ;
- a interação do benzeno com o  $\text{TiO}_2\text{S}$  leva à formação de benzeno cátion radical e de bifenila;
- a espécie formada apresenta efeito RR mais pronunciado na região de 530 nm, embora o máximo de absorção esteja na região do azul;

### Agradecimentos

(MSc Fernanda Carli, MSc Natália Monezi e Prof.Dr. Rômulo Ando pela obtenção dos espectros Raman no J.-Y. T64000 (LEM-IQUSP).

1. M. Kumar, Mayuri Srivastava, R.A. Yadav, Spectrochim. Acta A 111 (2013) 242–251.
2. G. Buntinx, O. Poizat, J.Chem.Phys.91 (1989) 2153.
3. Y. Soma, M. Soma, I. Harada, J.Phys.Chem. 88 (1984) 3034.
4. L.K.Noda, R.Rosales, N.S.Gonçalves, O.Sala, J.Raman Spectr. 39(3) (2008) 415.



## Análise do colágeno da dentina bovina por Espectroscopia Raman após a interação com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT-Go).

Luís Eduardo Silva Soares<sup>1\*</sup>, Sídnei Nahorny<sup>1</sup>, Raimundo Nonato Silva Gomes<sup>1</sup>, Fernanda Roberta Marciano<sup>2</sup>, Anderson Oliveira Lobo<sup>2</sup>, Ailton Abrahão Martin<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Laboratório de Odontologia e Materiais Aplicados, LOMA, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, IP&D, Universidade do Vale do Paraíba, UNIVAP, 12244-000, São José dos Campos, SP, Brasil. \*lesoares@univap.br

<sup>2</sup>Laboratório de Nanotecnologia Biomédica, Universidade Brasil, 08230-030, Itaqueria, São Paulo, Brasil.

<sup>3</sup>Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica, Universidade Brasil, 08230-030, Itaqueria, São Paulo, Brasil.

**Palavras Chave:** dentina, nanotubos de carbono, espectroscopia Raman.

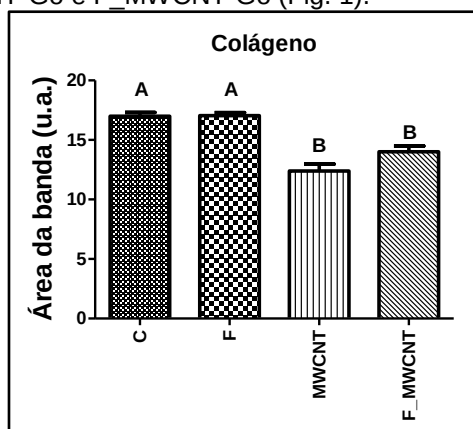
Pôster 120

### Introdução

O flúor é uma opção atual de tratamento empregado pelo cirurgião dentista para favorecer o processo de remineralização nas lesões de erosão dental.<sup>1</sup> Na busca por alternativas aos materiais existentes para a proteção ou remineralização da dentina, novos materiais são pesquisados como agentes de proteção dental em processos erosivos/abrasivos. Dentre os materiais temos os compósitos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e grafeno (MWCNT-Go) os quais foram recentemente aplicados em odontologia.<sup>1,2</sup> Informações sobre a interação dos MWCNTs com a estrutura dental em processos de erosão e abrasão são inexistentes. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar, através da espectroscopia Raman, o conteúdo orgânico da dentina submetida à interação com flúor gel, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT-Go), em processos de erosão e abrasão.

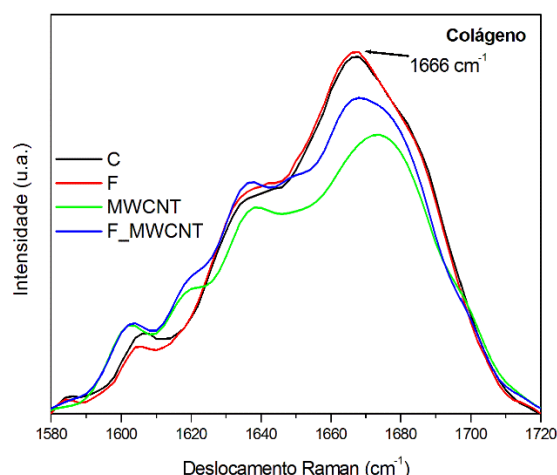
### Resultados e Discussão

Na dentina submetida aos tratamentos com flúor e MWCNT-Go, foram observadas diferenças estatísticas significantes na área da banda de colágeno entre os grupos controle negativo (C – saliva artificial), controle positivo (F – flúor fosfato acidulado e os dois grupos de MWCNT-Go e F\_MWCNT-Go (Fig. 1).



**Figura 1.** Áreas relativas da banda de colágeno tipo I nas comparações estatísticas entre grupos.

Estas alterações no colágeno podem também ser observadas diretamente nos espectros Raman (Fig. 2).



**Figura 2.** Espectro Raman médio da dentina após aplicação dos biomateriais, erosão/abrasão dental. C – saliva; F – flúor fosfato acidulado; MWCNT-Go – nanotubo de carbono de paredes múltiplas; F\_MWCNT-Go – flúor + MWCNT-Go.

### Conclusões

A análise por espectroscopia Raman indicou ligação química entre o MWCNT-Go e o colágeno da dentina nos grupos MWCNT-Go e F\_MWCNT-Go, comprovando a formação de barreira de proteção para a dentina e para o colágeno.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo nº 2013/11192-8) e à FINEP (Processo nº 01.10.0661.02).

S. Nahorny, H. Zanin, V.A. Christino, F.R. Marciano, A.O. Lobo, L.E.S. Soares, Materials Science and Engineering C 79, 2017, pp. 199–208.

<sup>2</sup> T. Akasaka, K. Nakata, M. Uo, F. Watari, Biomed. Mater. Eng. 19, 2009, pp. 179–185.

## MOLECULAR MODELLING AND RAMAN SPECTROSCOPIC EVALUATION OF LIPID CONTENT IN ORAL CELL LINES AFTER ETHANOL EXPOSURE

Luis Felipe C.S. Carvalho<sup>1,2\*</sup>, Franck Bonnier<sup>3</sup>, Alexandre Scherma<sup>2</sup>, Laurita dos Santos<sup>4</sup>, Kate O'Callaghan<sup>5</sup>, Jeff O'Sullivan<sup>5</sup>, Lázaro PM Neto<sup>4</sup>, Stephen Flint<sup>5</sup>, Airton A. Martin<sup>4</sup>, Fiona M. Lyng<sup>6,7</sup>, Hugh J. Byrne<sup>1</sup>

Pôster 121

<sup>1</sup>Focas Research Institute, Dublin Institute Of Technology, Kevin Street, Dublin 8, Ireland

<sup>2</sup>Faculdade De Odontologia Da Universidade De Taubaté (Unitau)

<sup>3</sup>Universite François-Rabelais De Tours, Faculte De Pharmacie, Ea 6295 Nanomedicaments Et Nanosondes, 31 Avenue Monge, 37200 Tours, France.

<sup>4</sup>Biomedical Engineering Innovation Center - Biomedical Vibrational Spectroscopy Group. Universidade Brasil - Unbr - Rua Carolina Fonseca, 235 - 08230-030 - Itaquera • São Paulo/Sp

<sup>5</sup>Dublin Dental University Hospital, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland

<sup>6</sup>Radiation And Environmental Science Centre, Focas Research Institute, Dublin Institute Of Technology, Kevin Street, Dublin 8, Ireland

<sup>7</sup>School Of Physics, Dublin Institute Of Technology, Kevin Street, Dublin 8, Ireland

\*luisfelipecarvalho@hotmail.com.

**Palavras Chave:** Raman, Molecular Modelling, Lipids

### Introduction

The main purpose of the present work was to assess biochemical changes related to lipid content, in oral mucosa cells after exposure to ethanol (1% v/v). The techniques employed are simulations of the interactions using dynamic molecular modelling to elucidate the mechanisms and extent of interaction of ethanol with the cell membranes and Raman spectroscopy as a complementary spectroscopic technique to verify the predicted biochemical changes in the cells, mainly related to lipid content. A selection of cell lines representative of varying pathologies; SCC4 (malignant cell line) and Ca9.22 (malignant cell line), DOK (dysplastic cell line) and primary cells (normal oral epithelial cells), were treated with 1% ethanol. The level of ethanol exposure was chosen such that it would have limited effect on cellular metabolic function and viability (in the short term) but would still illicit a response<sup>1</sup>. Although the objective of the work was primarily to explore the effect of ethanol exposure on normal cells, the range of different cell lines were employed to demonstrate that the ethanol exposure can effect cells of different representative pathologies.

### Results and Discussion

**Methodology:** The study was conducted with a Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 instrument using a 532 nm laser as the source in a backscattering geometry, and a 300 lines/mm grating, providing a dispersion of ~1.5cm<sup>-1</sup> per pixel. In this study, dynamic molecular modelling simulations provide evidence for a significant direct effect of ethanol exposure (1%) with the lipidic structures of the cell membranes. The well structured lipid bilayer before exposure (t=0), is significantly

perturbed by the ethanol exposure, resulting in changes in membrane structure and thickness, and by t=100nsec, ethanol molecules can be seen to penetrate the membrane, compromising its barrier function. Raman spectroscopy, through the analyses of the effect of ethanol exposure on the cell cytoplasm, confirms that the lipid content is strongly affected, and correlates to the dynamic molecular simulation demonstrating the potential effect on the plasma membrane structure. When compared to the control cells, the ethanol treated cell cultures showed significant variation in their spectra. Interestingly, the discrimination was observed in the CH<sub>3</sub> vibrational modes, which are mainly related to the lipids and/or membrane phospholipids conformation<sup>2</sup>.

### Conclusions

We demonstrate for the first time, using a combination of dynamic molecular modelling and Raman spectroscopy, that ethanol has a significant effect on oral cells *in vitro*, mainly interacting with the lipids of the cell membrane, changing their conformation. Thus, it is possible to conclude that ethanol can affect the cell permeability, lipids content/structure and by consequence serve as a possible trigger in oral carcinogenesis.

### Acknowledgments

FAPESP, CAPES and CNPq

O'Callaghan, K., O'Sullivan J. Ethanol Directly Modulates Reactive Oxygen Species Generation in Oral Squamous Cell Carcinoma Cell Lines..European Journal of Cancer, Volume 48 , S102 (2015).

2 Carvalho, L.F., Sato, E. T., Almeida, J.D., Martinho, H.S. Diagnosis of inflammatory lesions by highwavenumber Raman spectroscopy. *Theor. Chem Acc.* (2011).

## Transições de fase de um líquido iônico em altas pressões: um estudo por microscopia Raman e difração de raios X

Pôster 122

Luiz F. O. Faria\*, Thamires A. Lima, Mauro C. C. Ribeiro

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-000, Brazil.

\*lfofaria@yahoo.com.br

**Palavras Chave:** líquido iônico, cristalização, alta pressão.

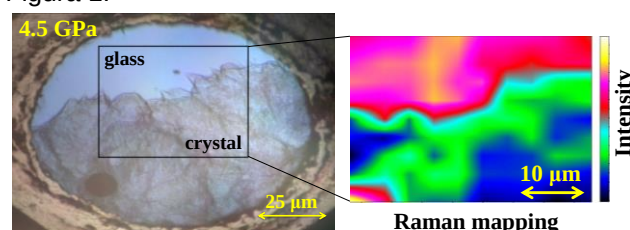
### Introdução

Líquidos iônicos (LIs) são sais fundidos em baixas temperaturas (abaixo de 100 °C por definição). Muitos destes sais são líquidos em temperatura ambiente sendo utilizados em aplicações como solventes para extração, catálise de reações químicas, lubrificantes e eletrólitos para baterias. São considerados os “solventes do futuro” por muitos autores devido a grande possibilidade de combinações de cátions e ânions distintos e suas propriedades únicas como pressão de vapor negligenciável e condutividade elétrica intrínseca. Portanto, entender a estrutura e o comportamento de fases destes compostos se torna extremamente relevante para suas aplicações. A variável pressão tem sido pouco explorada no estudo das transições de fase de materiais quando comparada à temperatura. Neste estudo utilizamos espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX) com radiação síncrotron para investigar um LI típico, bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio, [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>], até pressões de 12 GPa (120000 atm) com auxílio de uma cela de pressão de diamantes (DAC).<sup>1</sup>

### Resultados e Discussão

O LI [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] possui um comportamento de fases em altas pressões extremamente complexo, podendo cristalizar ou vitrificar dependendo da taxa de compressão. As fases formadas foram caracterizadas por espectroscopia Raman, através dos modos vibracionais intramoleculares e intermoleculares (na região de baixas frequências do espectro, < 200 cm<sup>-1</sup>) e pelo padrão de difração de raios X. Dependendo do histórico de variação da pressão se observa nucleação homogênea ou heterogênea na cristalização da amostra na DAC. Além disso, uma vez formada a fase cristalina, com o aumento da pressão não se verifica a ocorrência de transições sólido-sólido como para outros LIs. A fase cristalina torna-se amorfa em torno de ~ 10 GPa. Um resultado relevante deste trabalho obtido através das análises por mapeamento Raman é a cristalização microscopicamente heterogênea da amostra, ou seja, regiões diferentes apresentaram perfis espectrais distintos. Além disso, um experimento

com aumento abrupto da pressão durante o processo de cristalização permitiu revelar a evolução ordem-desordem na transição de fase como mostrado na Figura 1.



**Figura 1:** Fotografia do compartimento com a amostra na DAC obtida após a compressão rápida até 4,5 GPa com a supressão do processo de cristalização de [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>]. A região demarcada pelo quadrado foi utilizada para a análise por mapeamento Raman usando um modo de vibração típico do ânion [NTf<sub>2</sub>].

As análises por Raman e DRX revelaram que a fase cristalina formada em alta pressão e temperatura ambiente é a mesma que a fase obtida em baixa temperatura (-130 °C) e pressão ambiente.<sup>2</sup> Assim, pode-se concluir que a densidade ou o empacotamento dos íons é o principal fator que controla a cristalização ou transição vítrea desta classe de LIs.

### Conclusões

Os resultados deste trabalho contribuem para o entendimento do comportamento de fases complexo de LIs em altas pressões. Além disso, também evidenciam o potencial de LIs como modelos para a investigação de questões fundamentais ainda em aberto relacionadas aos processos de cristalização e transição vítrea.

### Agradecimentos

FAPESP (projetos: 2015/05803-0, 2014/15049-8, 2012/13119-3), CNPq e LNLS (Proposal 201518685).

<sup>1</sup> Faria, L. F. O. *et al.* Phase Transitions of the Ionic Liquid [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] under High Pressure: A Synchrotron X-ray Diffraction and Raman Microscopy Study. *Crystal Growth & Design* **2017**, 17 (10), 5384-5392.

<sup>2</sup> Choudhury, A. R. *et al.* In situ crystallization of ionic liquids with melting points below -25 °C. *Crystengcomm* **2006**, 8 (10), 742-745.

## Uso do Mapeamento e Imagem Raman para Caracterização de Carotenoides Liquênicos

Rafaella F. Fernandes e Luiz Fernando C. de Oliveira (\*)

Pôster 123

NEEM – Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brasil

\* luiz.oliveira@ufjf.edu.br

**Palavras Chave:** carotenoides, líquens, espectroscopia Raman.

### Introdução

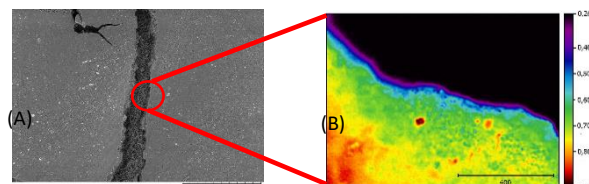
Líquens são considerados associações mutualísticas entre fungos (micobionte) e algas (fotobionte)<sup>1,2</sup>. Os pigmentos aromáticos encontrados em espécies de líquens exercem importantes funções, tais como, relacionadas à habilidade de absorver e filtrar radiação solar. Carotenoides também são conhecidos por sua capacidade de proteção contra o fotoestresse e oxidação<sup>3</sup>.

A espectroscopia Raman tem sido utilizada na química dos produtos naturais para a caracterização de compostos contendo moléculas coloridas e uma rede de elétrons  $\pi$  deslocalizados<sup>4</sup>. Dessa forma, objetiva-se, a partir do mapeamento Raman, a caracterização de carotenoides presentes no líquen *Crocodia aurata* e o entendimento sobre o seu papel na relação entre os parceiros simbióticos.

### Resultados e Discussão

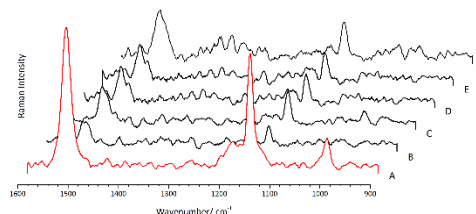
O espectro Raman de carotenoides é bastante característico, apresentando como bandas mais intensas aquelas relacionadas aos modos de estiramento das ligações C=C ( $\nu_1$ ; 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ ), C-C ( $\nu_2$ ; 1200-1100  $\text{cm}^{-1}$ ) da cadeia poliênica principal, assim como, uma banda proveniente da deformação angular  $\nu_3$  (C-CH<sub>3</sub>). Bandas estas que podem ser consideradas biomarcadoras mesmo em matrizes químicas extremamente complexas.

Um corte transversal na superfície do líquen *Crocodia aurata* (Figura 1A) foi feito para avaliar a distribuição do pigmento carotenóide ao longo dos diferentes níveis estruturais. A imagem Raman (Figura 1B) foi obtida com monitoramento da banda  $\nu_1$  em 1520  $\text{cm}^{-1}$ . Dessa forma, observa-se a presença homogênea do pigmento carotenóide apenas na superfície líquênica, e não no interior da sua estrutura, corroborando com a ideia de que o composto atua como poderoso protetor da radiação UV. A produção de pigmentos para fotoproteção é uma estratégia desenvolvida pelos líquens para a sua sobrevivência em habitats hostis e, por isso, vem recebendo grande atenção em estudos envolvendo Astrobiologia<sup>5</sup>.



**Figura 1.** Imagem: (A) da superfície do líquen *Crocodia aurata* em um aumento de 120x; (B) Raman com monitoramento da banda  $\nu_1$ .

Contudo, a Figura 2A exibe um único espectro da região mais intensa para monitoramento do pigmento (A), e, a análise dos demais pontos aleatórios do mapeamento indica a possibilidade da presença de diferentes carotenoides na estrutura líquênica ou ainda demonstra o efeito da matriz biológica<sup>5</sup>.



**Figura 2:** Espectros Raman de regiões aleatórias da superfície do líquen onde "A" é o ponto mais intenso.

### Conclusões

Os resultados citados mostram que a técnica é uma boa escolha para a investigação desta classe de pigmentos encontrada em líquens, e uma pesquisa relacionada a este tipo de moléculas pode ser útil na compreensão do papel destes compostos na relação entre os organismos simbióticos líquênicos.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG

V. Ahmadian, The Lichen Symbiosis, in: Wiley (Ed.), Chichester, 1993.

<sup>2</sup>D.C.D. Smith, A. E., The Biology of Symbiosis, 1987.

<sup>3</sup>D.D. Wynn-Williams, H.G.M. Edwards, E.M. Newton, J.M. Holder, International Journal of Astrobiology, 2002, **1**, 39-49

<sup>4</sup>V. E. de Oliveira, H. V. Castro, H. G. M. Edwards, L. F. C. de Oliveira, J. Raman Spectroscopy. **2010**, 41, 642.

<sup>5</sup>V.E. de Oliveira, E.W.C. Almeida, H.V. Castro, H.G.M. Edwards, H.F. Dos Santos, L.F.C. de Oliveira, The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115, 8511-8519.



## Espectroscopia vibracional Raman e infravermelho de naftoquinonas substituídas contendo ésteres graxos: elucidação teórico/experimental

Maicon Delarmelina\* (PG),<sup>1</sup> Bárbara Costa Lemos (PG),<sup>2</sup> Regina Westphal (PG),<sup>2</sup> Sandro J. Greco (PQ),<sup>2</sup> Gláucio B. Ferreira (PQ),<sup>1</sup> José W. de M. Carneiro (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Pós-Graduação em Química, IQ, UFF, Outeiro de São João Batista s/n, Niterói, RJ.

<sup>2</sup>Laboratório de Síntese Orgânica Aplicada, Departamento de Química, UFES, Vitória, ES.

\*mdelarmelina@hotmail.com

**Palavras Chave:** Naftoquinonas, Raman, inibidor de deposição de parafinas

Pôster 124

### Introdução

Derivados naftoquinônicos substituídos com ésteres graxos foram recentemente sintetizados como potenciais inibidores não-poliméricos de deposição de parafina.<sup>1</sup> Os compostos **1-6** (Figura 1) foram preparados com o objetivo de avaliar a influência de quatro descritores moleculares sobre a atividade inibitória: (i) o comprimento da cadeia alquílica do grupo éster, (ii) o comprimento da cadeia alquílica separando as porções polar e apolar da molécula, (iii) a presença de heteroátomos ligados ao núcleo polar e (iv) a importância do núcleo naftoquinônico.

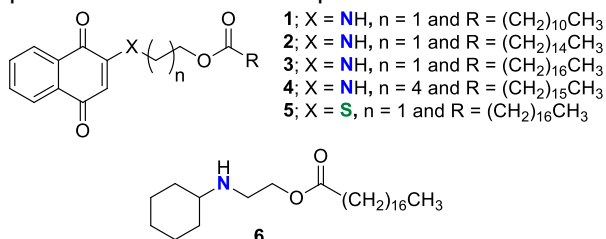


Figura 1. Derivados naftoquinônicos estudados.

Neste trabalho foi realizada a caracterização completa dos compostos **1-6** por espectroscopia vibracional Raman e infravermelho.

### Resultados e Discussão

Os espectros Raman no estado sólido foram adquiridos no Espectrômetro FT-Raman Bruker com laser de 1064 nm. Os espectros de infravermelho foram adquiridos no Espectrômetro Varian 660 utilizando ATR. A otimização estrutural e cálculo dos modos vibracionais foram realizados empregando o método B3LYP/6-311+G(d,p), disponível no pacote Gaussian09.

Os espectros vibracionais experimentais para o composto **1** são mostrado na Figura 2. Na região referente às bandas do núcleo naftoquinônico (entre 1750 e 1500 cm<sup>-1</sup>),<sup>2</sup> os derivados **1-5** apresentam espectros análogos. A atribuição detalhada nesta região (Tabela 1) foi realizada por comparação com as frequências e modos vibracionais calculados para as estruturas otimizadas. As principais bandas vibracionais atribuídas ao núcleo naftoquinônico

(VC=O, Quin., VC=C, Quin., VCC, Arom. e δCCC, Arom.), ao grupo éster (VC=O, Ester) e ao grupo amina (δCN-H) foram identificadas. Para o composto **6**, apenas as bandas referentes ao VC=O do grupo éster foram observadas (Tabela 1).

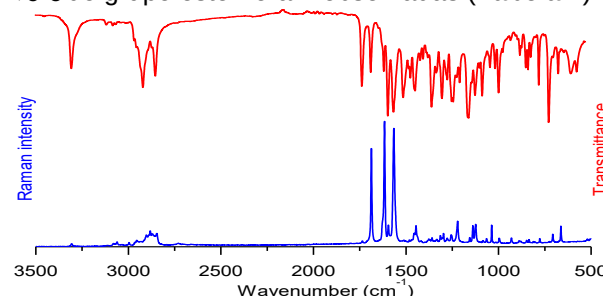


Figura 2. Espectros vibracional Raman (em azul) e IV (em vermelho) experimentais do composto **1**.

Tabela 1. Principais bandas vibracionais experimentais dos compostos **1-6** na região entre 1750 e 1500 cm<sup>-1</sup>.

| Frequência (cm <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      |      | Atribuições      |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------------------|
| 1                              | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                  |
| 1736                           | 1734 | 1739 | 1740 | 1739 | 1732 | VC=O, Éster      |
|                                |      |      | 1727 |      |      |                  |
|                                | 1703 |      | 1673 | 1667 |      | VC(1)=O, Quin    |
| 1688                           | 1684 | 1685 |      | 1659 |      |                  |
|                                |      | 1658 | 1656 |      | 1646 | VC=O, Éster      |
| 1627                           | 1623 | 1624 | 1622 | 1648 |      | VC(4)=O, Quin    |
| 1617                           | 1615 | 1616 |      | 1641 |      |                  |
|                                |      |      | 1603 |      |      | VC(2)=C(3), Quin |
| 1593                           | 1594 | 1594 | 1593 | 1595 |      |                  |
|                                |      |      |      | 1585 |      | VCC, Arom +      |
| 1566                           | 1565 | 1564 | 1570 | 1561 |      |                  |
| 1552                           | 1562 |      | 1565 | 1553 |      | δCCC, Arom       |
| 1512                           | 1510 | 1508 | 1518 |      |      | δCN-H            |

### Conclusões

Os espectros vibracionais experimentais dos compostos **1-6** foram completamente caracterizados. Bandas características como VC=O, Quin., VC=C, Quin., VC=O, Ester e δCN-H foram precisamente assinaladas para todos os compostos na região entre 1750 e 1500 cm<sup>-1</sup>.

### Agradecimentos

FAPERJ, CAPES, CNPq e LAME-UFF.

<sup>1</sup>Vitor Gilles, Dissertação de Mestrado, UFES, 2014.

<sup>2</sup>Delarmelina, M. et al, *Vib. Spectrosc.*, 2016, 86, 311-323.

**Vibrational Modes and DFT calculations of Schiff Base (4E)-4-(4-ethoxybenzylideneamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-phenylpyrazole-5-one**

M.J.M. Campelo<sup>1, 2,\*</sup>, G.O.M. Gusmão<sup>2</sup>, G.M.B. Castro<sup>2</sup>, C.B. Silva<sup>1</sup>, K. Pereira da Silva<sup>3</sup>, P.T.C. Freire<sup>1</sup>, A.M.R. Teixeira<sup>4</sup>, L.E. da Silva<sup>5</sup>, R.R.F. Bento<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brazil,

<sup>2</sup>Universidade Estadual do Piauí, Teresina-PI, Brazil,

<sup>3</sup>Universidade Federal do Pará, Belém-Pará, Brazil,

<sup>4</sup>Universidade Regional do Cariri, Juazeiro do Norte-CE, Brazil,

<sup>5</sup>Universidade Federal do Paraná, Setor Litoral – Matinhos-PR, Brazil,

<sup>6</sup>Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT, Brazil.

(\*[mmemoria@yahoo.com.br](mailto:mmemoria@yahoo.com.br)),

**Keywords:** (Raman scattering, IR spectroscopy, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> crystal).

Pôster 125

## Introduction

In recent years, there has been a growing interest in the study of spectroscopic properties of Schiff bases due to their uses and applications in many fields, e.g., biology, inorganic and analytical chemistries and pharmacology, among others. In particular, Schiff bases of 4-aminoantipyrine and its complexes have a variety of applications in biological, clinical, pharmacological and analytical areas [1-3]. This work presents through X-ray diffraction measurements the crystal structure of (4E)-4-(4-ethoxybenzylideneamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-phenylpyrazole-5-one (C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), as well as its vibrational properties performed through Fourier Transform infrared attenuated total reflectance (FTIR-ATR) and Fourier Transform Raman (FT-Raman) spectroscopy as well as Density Functional Theory (DFT) calculations.

## Results and Discussion

The identification of the modes with the The FTIR-ATR and FT-Raman spectra of the crystal were recorded at 300 K in the spectral ranges 600 cm<sup>-1</sup> to 3500 cm<sup>-1</sup> and 100 cm<sup>-1</sup> to 3500 cm<sup>-1</sup>, respectively. Vibrational wavenumber and wave vector have been predicted using density functional theory (B3LYP) calculations with the 6-31 G(d,p) basis set. The assignments of the molecular vibrations were based on the potential energy distribution. This procedure and a comparison with experiment allowed us to assign more precisely the molecular vibrations present in both the Raman and in the infrared spectra of the Schiff base C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Additionally, in this work we report the results of high pressure Raman scattering measurements through a diamond anvil cell in the 0.0 – 2.4 GPa range of the Schiff base C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Through the analysis of the Raman spectra of the material under diverse pressure conditions we have observed one structural phases transition between 0.6 – 1.2 GPa with modes related to lattice vibrations.

## Conclusions

A study investigating the vibrational properties of crystal (4E)-4-(4-ethoxybenzylideneamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-phenylpyrazole-5-one (C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) was carried out, where normal modes observed in infrared and Raman spectroscopies were assigned with help of quantum chemical theoretical calculations using Density Functional Theory. The calculated spectrum was adjusted to experimental data, reproducing the experiments with good agreement. This agreement allowed us to assign the normal modes present in the FTIR-ATR and Raman spectra of this new synthetic substance

## Acknowledgments

We acknowledge to CNPq and CAPES for their support.

[1] N. Sarri et. al, G.U. Journal of Science, 283 2003.

[2] A. Echevarria et. al, J. Braz. Chem. Soc. 10, 60 1999.

[3] I. Sakyan et. al, Biometals, 115, 2004.

## Espectroscopia FTIR e Raman combinados com estudos Teóricos usando DFT em filmes de PVC

Marcela R. Medeiros<sup>1</sup>, Zélia M. Da Costa Ludwig<sup>1\*</sup>, Victor Rocha<sup>1</sup>, Victor Hugo de Oliveira<sup>1</sup>, Valdemir Ludwig<sup>1</sup>, Diogo R. S. Das Dores<sup>1</sup>, Maria J. V. Bell<sup>1</sup>, Virgílio C. de Anjos<sup>1</sup>, Célia R. da Costa<sup>2</sup>, Felipe Soares<sup>1</sup>.

1. Universidade Federal de Juiz de Fora. 2. Instituto Politécnico de Milano.

\*zamadaludwig@gmail.com.

Palavras Chave: PVC, FT-IR, Raman, DFT.

Pôster 126

### Introdução

O objetivo do presente estudo foi aplicar as espectroscopias vibracionais de absorção no infravermelho e espalhamento Raman na identificação e quantificação dos plastificantes em alguns filmes comerciais de PVC. Neste trabalho, o filme de PVC, usado para conservar alimentos adquiridos em supermercados, foi tratado termicamente, analisado através da espectrofotometria de infravermelho (FTIR-ATR), Raman e DFT<sup>1</sup>.

As bandas FT-Raman foram identificadas para adipato de di-2-etil-hexilo (DEHA) e ftalato de di-2-etil-hexilo (DEHP), permitindo a identificação rápida destas espécies no filme comercial. Considerando a simplicidade da metodologia para a preparação da amostra e o baixo custo das técnicas, FT-IR e FT-Raman combinadas com DFT são técnicas viáveis para uma primeira avaliação de plastificantes em amostras comerciais.

### Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros do PVC (puro e tratado por 2 horas, em diferentes temperaturas). Mudanças significativas na intensidade foram observadas para as amostras tratadas em temperaturas entre 100-150 °C.

Todos os cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade DFT para o PVC e seus possíveis dimers estáveis foram realizados usando o software Orca. Os parâmetros geométricos utilizados nesses cálculos foram obtidos dos cálculos de minimização de energia realizados usando o método da mecânica molecular (MM) com campo de força universal (UFF). Os principais cálculos foram realizados com padrão técnicas com o conjunto B3LYP funcional e 6-31+G(d). As Frequências vibratórias foram verificadas para cada estrutura otimizada a fim de confirmar a estabilidade das referidas estruturas. O espectro vibracional teórico foi obtido com uma convolução das frequências comparado com os valores experimentais medidos.

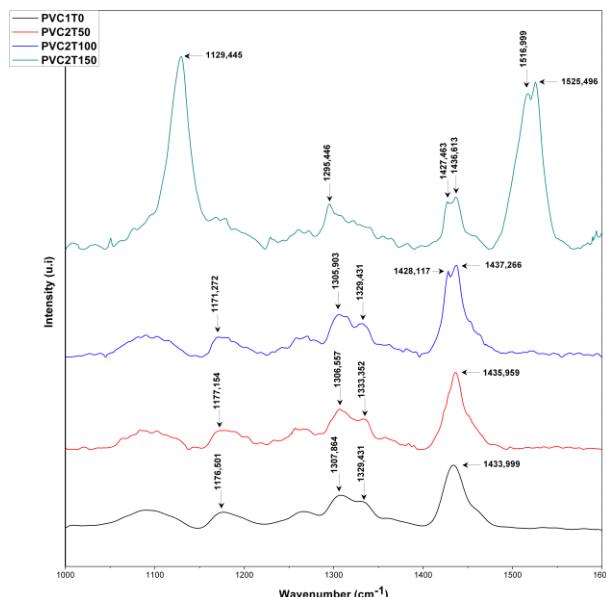


Figura 1. Espectros Raman do PVC tratado termicamente durante 2 horas.

### Conclusões

Este trabalho mostrou que a aplicação das espectroscopias Raman e FT-IR para identificação e quantificação dos plastificantes no filme de PVC comercial. Considerando a praticidade e o baixo custo da análise utilizando a técnica FT-IR, os resultados obtidos indicam que esta técnica possa ser usada para uma primeira avaliação dos plastificantes existentes em filmes comerciais de PVC. Os espectros FTIR do filme de PVC não foram conclusivos para determinar se há ou não a liberação de HCl quando aquecido. Para que isso seja possível determinar a presença de ácido clorídrico no aquecimento do PVC, iniciaremos a queima do PVC no calorímetro DTA causando a liberação do ácido clorídrico que será analisado por FT-IR.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG, CNPq, UFJF, Netzsch, Bruker, Horiba.

M. Talu, E.U. Demiroglu, S. Yurdarkul, S. Badoglu, Spectrochimica Acta A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy 134 (2015), pp. 267-275.

## Raman spectroscopy analysis for the mineral identification of pyrochlore supergroup

Marcelo Barbosa de Andrade<sup>1\*</sup>, Leonardo Augusto Corinta Trinta<sup>1</sup>, Daniel Atencio<sup>2</sup>

<sup>1</sup>São Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, PO Box 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

<sup>2</sup>Geosciences Institute, University of São Paulo, Rua do Lago, 562, 05508-080, São Paulo, SP, Brazil

\*mabadean@usp.br

Pôster 127

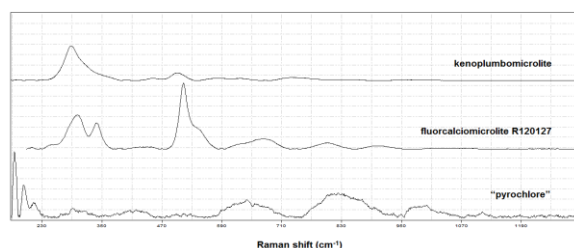
**Palavras Chave** pyrochlore supergroup, mineral identification, characteristic spectra falta isso

### Introduction

Pyrochlore supergroup minerals<sup>1</sup>,  $A_2B_2X_6Y$ , are found in carbonatites and pegmatites and are the major niobium minerals. The group classification is based on the cation dominance at the *B-site*<sup>2</sup>, i.e. Nb<sup>5+</sup> (pyrochlore), Ta<sup>5+</sup> (microlite), Ti<sup>4+</sup> (betafite), Sb<sup>5+</sup> (roméite), W<sup>6+</sup> (elsmoreite), Al<sup>3+</sup> (ralstonite) and Mg<sup>2+</sup> (coulsellite). Brazil is the world's leading supplier of niobium used in alloys for high-tech applications, such as jet engines and superconducting materials. Micro-Raman spectroscopy provides a valuable and non-destructive tool for the identification, investigation and characterization of possible new mineral species. Here we present our recent investigations into pyrochlore supergroup mineral species.

### Results and Discussion

The samples were analyzed under a LabRAM HR Evolution Raman microscope (Horiba-Jobin Yvon) with a 532 nm excitation wavelength generated by a diode-pumped solid-state laser source and equipped with a deep thermoelectrically cooled CCD detector. Despite the complex chemical composition, mineral species can be distinguished by their characteristic spectra. As an example (Fig. 1), we present the characteristic spectra of kenoplumbomicrolite (Ploskaya Mountain, Russia), and "pyrochlore" (Mont Saint-Hilaire, Canada) compared to fluorcalciomicrolite from the RRUFF database (<http://rruff.info/R120127>).



**Figure 1.** Characteristic spectra of pyrochlore supergroup minerals.

Despite the importance of pyrochlore supergroup minerals in the study of geological processes and the development of new niobium compounds, only eight pyrochlore mineral species (Table 1) have been totally characterized and approved by the International Mineralogical Association (IMA).

**Table 1.** Mineral species from the pyrochlore group approved by IMA (<http://rruff.info/ima/>).

|                          | Chemical formula                                                                                          |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| cesiokenopyrochlore      | $\square \text{Nb}_2(\text{O}, \text{OH})_6 \text{Cs}_{1-x} \text{ (} x \sim 0.20 \text{)}$               |
| fluorcalciopyrochlore    | $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6\text{F}$                                      |
| fluornatopyrochlore      | $(\text{Na}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{REE}, \text{U})_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$                  |
| hydrokenopyrochlore      | $\square_2\text{Nb}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$                                         |
| hydropyrochlore          | $(\text{H}_2\text{O}, \square)_2\text{Nb}_2(\text{O}, \text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$                   |
| hydroxycalcipyrochlore   | $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{U}, \square)_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH})$                |
| hydroxymanganopyrochlore | $(\text{Mn}, \text{Th}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{REE})_2(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH})$ |
| oxycalcipyrochlore       | $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{O}$                                                                |

### Conclusions

Raman spectroscopy is a powerful technique for the differentiation of mineral species from the pyrochlore supergroup with no special preparation. Promising new minerals can be investigated and fully characterized by Raman spectroscopy in association with microprobe analysis, X-ray and neutron diffraction.

### Acknowledgments

We acknowledge Sao Paulo Research Foundation - FAPESP (Grant numbers 2013/03487-8 and 2014/50819-9) for the financial support.

D. Atencio et al., Can. Mineral. 48(3) (2010) 673-698.

<sup>2</sup> D. Atencio et al., Can. Mineral. 55(1) (2017) 115-120.



## Estudo Vibracional do Cocrystal de Efavirenz-Prolina

Pôster 128

Marcelo M. Marques<sup>1</sup>(\*), Walkiria B.S. Braga<sup>2</sup>, José.M.S. Junior<sup>2</sup>, Glaucio B. Ferreira<sup>2</sup>, Fabio F. Ferreira<sup>3</sup>, Jackson.A.L.C. Resende<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.

<sup>3</sup>Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, Brasil.

<sup>4</sup>Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Mato Grosso, Barra do Garças, Brasil.

\*mmmarques@id.uff.br

**Palavras Chave:** Efavirenz, Cocrystal, Estudo Vibracional

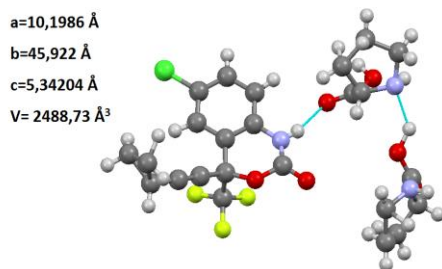
### Introdução

O efavirenz é um fármaco antiviral da classe dos inibidores não-nucleosídicos da enzima transcriptase reversa, é um dos mais utilizados no tratamento da Síndrome da Imunodeficiência Adquirida (SIDA), é classificado como um fármaco de classe II, ou seja, apresenta baixa solubilidade e permeabilidade sendo sua solubilidade controlada através da solubilidade ou velocidade de dissolução do medicamento<sup>[1]</sup>.

Uma alternativa para melhorar a solubilidade de fármacos é a formação de cocrystalos que segundo Aakeröy e Salmon são estruturas que podem ser formados por um insumo farmacêutico ativo (API) e um coformador, ambos em proporções fixas e no estado sólido à temperatura ambiente.<sup>[2]</sup>

### Resultados e Discussão

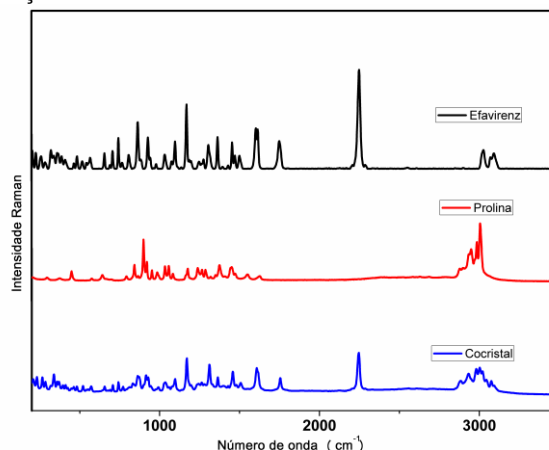
O presente trabalho apresenta a caracterização vibracional do cocrystal de efavirenz-prolina (Figura 1) que foi sintetizado e teve sua estrutura determinada por difração de raios-x de pó por Marques e colaboradores<sup>[3]</sup>. As técnicas escolhidas para tal análise, foram a espectroscopia na região do Infravermelho, utilizando um FT-IR is50 em ATR de 4000 até 100 cm<sup>-1</sup>, espectroscopia Raman com laser de 1064 nm, de 3600 até 70 cm<sup>-1</sup>. Cálculos computacionais foram utilizados na atribuição espectroscópica utilizando o método DFT/CAM-B3LYP com funções de base 6-31G\*\*+++, análise PED com programa VEDA4, além de cálculos PBC/CP2K.



**Figura 1.** Estrutura do Cocrystal Efavirenz-Prolina

(legenda: Carbono=preto, hidrogênio=branco, oxigênio=vermelho, nitrogênio=azul, cloro=verde e flúor=amarelo)

A figura 2 apresenta uma comparação entre os espectros Raman do Efavirenz, Prolina e do Cocrystal produzido, indicando claramente a formação de um novo composto, como observado nos padrões de difração, pois no espectro do cocrystal é possível observar uma banda em 1330cm<sup>-1</sup> devido a deformação  $\nu(\text{COO})$  da carbonila da prolina. Além disso, houve uma modificação na região de 3000 cm<sup>-1</sup>, provocada pela interação intermolecular entre o Efavirenz e a Prolina.



**Figura 2.** Espectro Raman comparativo do Efavirenz, Prolina e Cocrystal

### Conclusões

A comparação de resultados de difração de raio-X e espectroscopia vibracional, pode-se concluir que um novo cocrystal do efavirenz foi sintetizado e caracterizado corretamente. Estudos iniciais de solubilidade, revelam que o cocrystal apresenta um ganho de solubilidade em torno de 15% quando comparado com o fármaco original.

### Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, LDRX-UFF e FAPESP e PPG-Nano-UFABC.

Costa, M.A., Seiceira, R.C., Rodrigues, C.R., Hoffmeister, C.R.D., Cabral, L.M., Rocha, H.V.A., in: *Pharmaceutics*, 5, MPDI, 2013, pp.1-22.

<sup>2</sup>Aakeröy, C.B. in: *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 62, IUCR, 2006, pp.75.

<sup>3</sup> Marques, M.M., W. B. S. Braga, J.M.S. Junior, G.B. Ferreira, F.F. Ferreira, J. A. L. C. Resende in: *23ª Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia, Vitória-ES*, 2017.

## Investigação espectroscópica de anticorpo comercial

Márcia D. D. Costa<sup>\*1,2</sup>, Virgínia C. S. Cruz<sup>2</sup>, Flávio G. da Fonseca<sup>3</sup>, Ado Jorio<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro);

<sup>2</sup>Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);

<sup>3</sup>Departamento de Microbiologia – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG);

\*mdcosta@inmetro.gov.br

**Palavras Chave:** anticorpo, biomoléculas, estado sólido.

Pôster 129

### Introdução

Anticorpos são glicoproteínas presentes no corpo que auxiliam na identificação e na eliminação de patógenos e antígenos. A estrutura básica dos anticorpos é uma unidade que consiste de duas cadeias polipeptídicas leves idênticas e duas pesadas também idênticas, ligadas entre si por ligações di-sulfeto<sup>1</sup>.

Anticorpos em solução e liofilizados já foram estudados por Espectroscopia Raman (ER)<sup>2,3</sup>. Fragmentos de anticorpo complexado a antígeno já foram estudados por cristalografia de raios X<sup>4</sup>. Entretanto, estudos de ER em anticorpos em estado sólido não são frequentes.

Um dos objetivos das investigações de materiais biológicos por ER é propor métodos diagnósticos e de caracterização alternativos aos atuais, mostrando o potencial e a viabilidade das técnicas da ER como sonda para tais materiais.

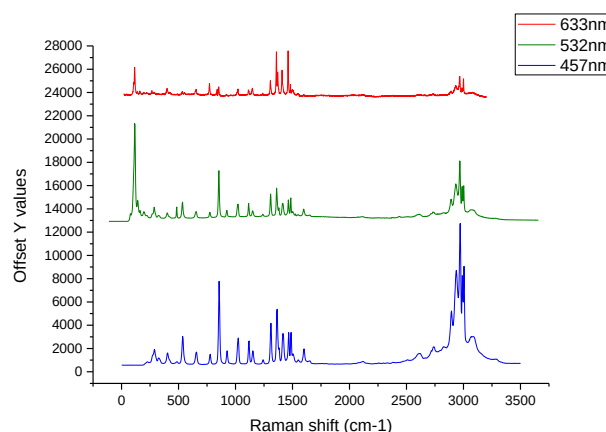
Neste trabalho apresentamos os resultados preliminares de medidas espectroscópicas de um anticorpo comercial monoclonal, como primeira etapa de estabelecimento de protocolos para utilização de sonda Raman na detecção de antígenos e anticorpos, parte de um projeto de desenvolvimento de novas vacinas.

### Resultados e Discussão

5 µL de solução do anticorpo comercial anti-His (GE®) conservada em temperatura de 4°C foram pipetados para uma lamínula de vidro. Após secagem da amostra, os espectros Raman do sólido resultante foram obtidos utilizando-se laser incidente em comprimentos de onda de 457 e 532 nm, a uma potência de 5,3 mW, objetiva de 50x (em equipamento comercial) e 633nm, a uma potência de 5,5 mW, objetiva de 60x (em montagem de bancada – microscópio invertido), em todos os casos obtendo-se 3 acumulações de 60 segundos (Figura 1).

No geral, a assinatura Raman da amostra se reproduziu nos espectros. Quando utilizado o mesmo equipamento, a intensidade relativa dos picos se manteve, exceto pela diminuição relativa de intensidade do pico em 485 cm<sup>-1</sup> (457nm em comparação ao 532nm). Pode-se observar mudanças

nas intensidades relativas quando se utiliza o laser em 633nm. Tais diferenças estão sendo investigadas.



**Figura 1.** Espectros Raman de sólido de anti-His comercial em 457nm (linha azul), 532nm (linha verde) e 633nm (linha vermelha).

A amostra também foi caracterizada por espectroscopia no IV (equipamento comercial FT-IR).

### Conclusões

Os experimentos iniciais de ER em amostra isolada do anticorpo comercial no estado sólido indicaram a viabilidade da técnica para o presente caso. Próximas etapas serão o estudo desse e outros anticorpos em solução e sua identificação em meio sorológico.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Inmetro, à Fapemig, ao CNPq, à Finep, à Capes; e ao Laboratório de Química Farmacêutica – Faculdade de Farmácia/UFMG.

<sup>1</sup>M. Picquart, et al. Low frequency vibrations and structural characterization of a murine IgG2a monoclonal antibody studied by Raman and IR spectroscopies. *Biopolymers*, vol. 53, 342-349, 2000.

<sup>2</sup>P.C. Painter, J.L. Koenig. Raman spectroscopic study of the structure of antibodies. *Biopolymers*, vol. 14, 457-468, 1975.

<sup>3</sup>C. Fagnano, G. Fini. Antibody-antigen interactions studied by means of Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* vol. 23, 637-639, 1992.

<sup>4</sup>M. Kaufmann, et al. Crystal structure of the anti-his tag antibody 3D5 single-chain fragment complexed to its antigen. *J. Mol. Biol.* Vol. 318, 135-147, 2002.

## Método Analítico para a Detecção de Substâncias Simpatomiméticas (Anfetaminas) utilizando Efeito SERS

Marco Antonio de Souza<sup>1\*</sup>, Karoline V. de Oliveira<sup>2</sup>, Joel C. Rubim<sup>2</sup>, Luciano P. Silva<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Identificação, Polícia Federal

<sup>2</sup>Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, Universidade de Brasília.

<sup>3</sup>Laboratório de Nanobiotecnologia, Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia.

\*desouza.mas@outlook.com.

**Palavras Chave:** metanfetamina, SERS, nanopartículas de prata, Raman

Pôster 130

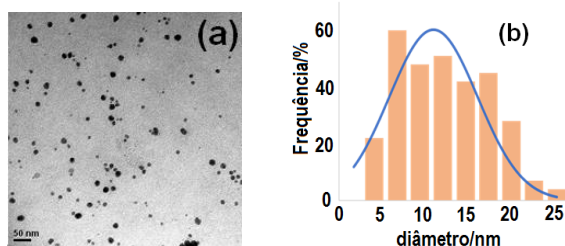
### Introdução

Nos últimos anos, o uso de drogas sintéticas, em especial a metanfetamina (MA), ganhou volume e ultrapassou psicotrópicos tradicionais.<sup>1</sup> Entretanto, os métodos convencionais empregados na área forense são demorados,<sup>2</sup> tornando necessário o desenvolvimento de metodologias inovadoras mais rápidas e versáteis para a detecção desse tipo de droga. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é elaborar uma metodologia para detecção de MA, via efeito SERS (*surface-enhanced Raman scattering* - espalhamento Raman intensificado por superfície), em diferentes matrizes, incluindo digitais de usuários da droga. A estratégia adotada envolve o uso de filmes de nanopartículas de prata dispersas em gel de agarose (AgNPs/Ágar) depositados sobre lâminas de alumínio (Al).

### Resultados e Discussão

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET, Fig.1) mostram que as AgNPs/Ágar apresentam diâmetro médio de aproximadamente 11 nm.

**Figura 1.** (a) Imagens MET das AgNPs/Ágar; e (b)

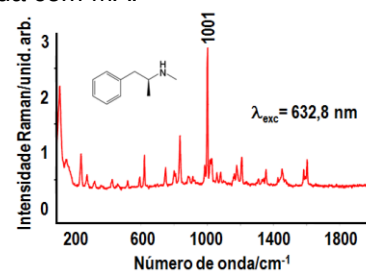


histograma de distribuição de classes de diâmetros correspondente.

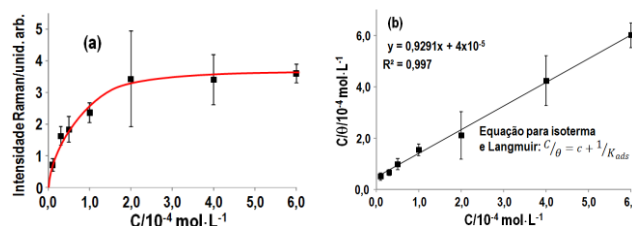
O espectro Raman de uma amostra de MA é apresentado na Fig.2. Para o desenvolvimento da metodologia foi escolhido o sinal Raman mais intenso, em 1001  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao modo de respiração do anel da MA.

A partir de medidas SERS em triplicata foram construídas curvas de intensidade (em 1001  $\text{cm}^{-1}$ ) vs. concentração e a isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir (ver Fig.3). Os filmes de AgNPs/Ágar depositados sobre Al foram também

utilizados para o registro de impressão digital contaminada com MA.



**Figura 2.** Espectro Raman de cristais de MA.



**Figura 3.** (a) Curva de intensidade vs. concentração e (b) Isotherma de Langmuir para a adsorção de MA em AgNPs/Ágar.

### Conclusões

Os resultados mostram que a adsorção de MA sobre as AgNPs/Ágar segue uma isoterma de Langmuir com constante de adsorção de  $2,5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ . Nas condições empregadas o limite de detecção é da ordem de  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , mostrando que o substrato SERS-ativo pode ser empregado em matrizes aquosas para detecção de MA. Finalmente, utilizando o filme de AgNPs/Ágar sobre lâmina de Al foi possível também obter espectros SERS de uma amostra marcada por impressão digital que esteve em contato com solução aquosa de MA  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Agradecimentos

FAPDF, CNPq, Capes, Embrapa, UnB e Polícia Federal.

United Nations Office on Drugs and Crime, "World Drug Report 2016," United Nations publication, Vienna, 2016.

<sup>2</sup>A. Chasin et al., Estimulantes do sistema nervoso central. In Fundamentos de toxicologia, Atheneu, 1996.

Maria José Valenzuela Bell<sup>1</sup>, Virgílio de Carvalho dos Anjos<sup>1\*</sup>

*Grupo de Espectroscopia e Engenharia de Materiais,*

*Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora Juiz de Fora, MG, Brazil*

\*virgilio.anjos@gmail.com

**Palavras Chave:** Raman, goat, milk

## Introduction

The demand of goat milk have increased due to the interest in organic products, fine cheeses and yogurts. Moreover, there is also a demand goat milk product from people with allergies to cow's milk and other gastrointestinal diseases.

In this way, the authenticity of goat milk is important and has financial implications. Current analytical methods for the detection of goat milk adulteration are slow, laborious, and therefore impractical for use in routine milk screening by the dairy industry. The present paper reports on the use of confocal Raman spectroscopy to investigate the authenticity of goat milk. Comparison with bovine milk is also performed and we investigated the spectral features of goat milk.

## Results and Discussion

Figure 1 show a comparison of raw bovine milk with raw goat milk. No shift in the Raman wavelength was observed for the two kinds of milk. The most prominent differences are concerned with the Raman intensity of each structure and were labeled from 1 to 8. Peaks 1, 5 and 8 are associated with carotenoids and are absent in the case of goat milk. Peaks 2, 3 and 4 are related to fatty acids. The fat bands are reduced in the case of goat milk and such a result is reasonable if one considers that the average size of fat globules are up to 3.49  $\mu\text{m}$  for goat milk, while those of bovine milk are about 4.55  $\mu\text{m}$ <sup>i</sup>. Peak 7, originated from cholesterol, is also weaker for goat milk. This result is in agreement with the literature that reports that the cholesterol content of goat milk is in the range of 10-20 mg/100 ml<sup>ii</sup>. For comparison, cholesterol contents of goat and cow milks are reported as 11 and 14 mg/100 g,

respectively<sup>1,iii</sup>. The bands centered at 1650  $\text{cm}^{-1}$  and 1747  $\text{cm}^{-1}$  (Amide I, Triacylglycerol and triglyceride) did not present any differences even in intensity or lineshape.

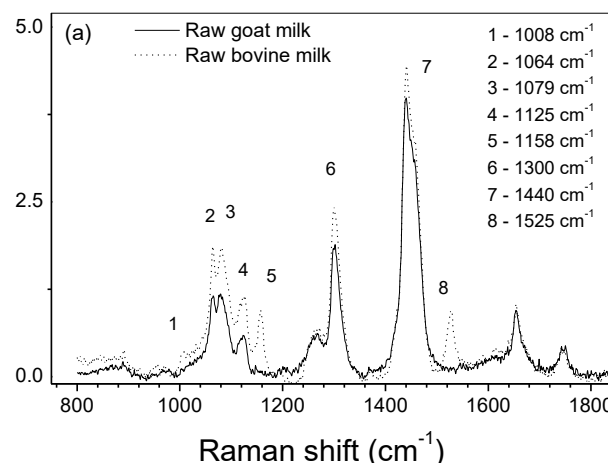


Figure 1: Raman spectra of Raw goat and bovine milk.

## Conclusions

The results revealed that Raman spectra can be used to discriminate bovine and goat milk, especially those bands concerning carotenoids. We believe that Raman spectroscopy can be used as a rapid method of detection and quantification of milk adulteration, especially when considering adulteration of goat milk with raw bovine milk.

## Acknowledgements

The authors thank the Brazilian agencies CAPES, FAPEMIG and CNPq.



## Estudo Vibracional do CeO<sub>2</sub> dopado com metais de transição (Ni e Mn)

Mariana dos Santos Tavares<sup>1</sup>, José M. Siqueira Jr<sup>1(\*)</sup>, Glaucio B. Ferreira<sup>1</sup>

Pôster 132

<sup>1</sup>Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil.

\*jmsiqueirajunior@id.uff.br

**Palavras Chave:** Óxido de Cério, Dopagem, Nanomateriais

### Introdução

Óxido de cério (IV) tem a estrutura da fluorita, em que os oxigênios são situados ao longo de um mesmo plano. Isso confere uma alta mobilidade de oxigênio na sua rede cristalina graças ao aumento do número de vacâncias de oxigênio criadas, uma vez que os íons de cério sofrem mudança de estado de oxidação de Ce<sup>4+</sup> para Ce<sup>3+</sup> aumentando a propensão para a química redox. A capacidade do CeO<sub>2</sub> de desenvolver prontamente vacâncias de oxigênio é a chave para a sua eficácia como uma matriz dopante<sup>[1]</sup>. Vários metais de transição (Mn<sup>[2]</sup>, Co<sup>[3]</sup>, Ni<sup>[4]</sup>) e lantanídeos foram usados para dopar o CeO<sub>2</sub> e assim aumentar a sua atividade catalítica<sup>[5]</sup>, o desempenho em células de combustível de óxido sólido<sup>[6]</sup> bem como desenvolver propriedades magnéticas<sup>[7, 8]</sup>.

O objetivo do trabalho foi realizar o estudo vibracional da fase do CeO<sub>2</sub> dopado com Níquel e Manganês. O Ce<sub>1-(x+y)</sub>M<sub>x+y</sub>O<sub>2-δ</sub> (com x=0,10 para o Mn<sup>2+</sup> e y=0 para Ni<sup>2+</sup>, e x=0,025 para Mn<sup>2+</sup> e y=0,025 para Ni<sup>2+</sup>) foi sintetizado pelo método de precipitação com amônia. Foi realizada a caracterização vibracional em fase sólida no espectrofotômetro FT-Raman Bruker MultiRam com laser de 1064 nm.

### Resultados e Discussão

Os dados dos espectros Raman (Figura 1) mostram que o modo F<sub>2g</sub> apresentam uma banda centrada em torno de 463 cm<sup>-1</sup>. No entanto percebe-se uma grande assimetria nas bandas, indicando que essa metodologia empregada gera vacâncias de oxigênio.

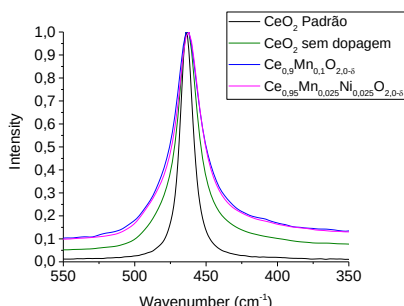


Figura 1. Espectros Raman normalizados das amostras com diferentes taxas percentuais nominais em mol de níquel e manganês.

O alargamento da linha do espectro Raman do CeO<sub>2</sub> pode ser descrito pela dependência da largura à meia altura sobre o inverso do tamanho do grão e segue um

comportamento linear com a relação:  $I(\text{cm}^{-1}) = 10 + 124,7/d_g(\text{nm})$ .<sup>[9]</sup>

Tabela 1. Valores de largura a meia altura e de grãos calculados a partir dos espectros Raman das amostras com diferentes taxas percentuais nominais em mol de níquel e manganês.

| Amostra                                                                     | Largura (cm <sup>-1</sup> ) | dg (nm) |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------|
| CeO <sub>2</sub> padrão                                                     | 10,0                        | 4590*   |
| CeO <sub>2</sub> sem dopagem                                                | 17,8                        | 15,9    |
| Ce <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,025</sub> Ni <sub>0,025</sub> O <sub>2-δ</sub> | 21,8                        | 10,5    |
| Ce <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>                        | 22,8                        | 9,7     |

\*Dado retirado do padrão de CeO<sub>2</sub> (DRX)

### Conclusões

Os resultados obtidos indicam que o alargamento da banda Raman pode ser relacionado ao aumento de vacâncias de oxigênio, o que está ligado aos defeitos estruturais que são compensados pela incorporação parcial dos metais de transição gerando uma transformação de Ce (IV) para Ce (III) no retículo do CeO<sub>2</sub>.

### Agradecimentos

LAME-UFF

A. Trovarelli, *Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials* in: Catal. Rev., 1996, 38, pp. 439–520.

<sup>2</sup> C. Xia, C. Hu, P. Chen, B. Wan, X. He, Y. Tian, *Magnetic properties and photoabsorption of the Mn doped CeO<sub>2</sub> nanorods* in: Mater. Res. Bull., 2010, 45, pp. 794–798.

<sup>3</sup> M.S. Tavares, M.G.F. Vaz, G.B. Ferreira, J.M. Siqueira Jr, *Análise Microestrutural do CeO<sub>2</sub> Dopado com Cobalto* in: 23ª Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia, Vitória-ES, 2017.

<sup>4</sup> A. Thurber, K.M. Reddy, *High-temperature magnetic-field-induced activation of room-temperature ferromagnetism in Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>* in: J. Appl. Phys., 2007, 101, pp. 09N506.

<sup>5</sup> Z. Tao, G. Hou, N. Xu, Q. Zhang, *A highly coking-resistant solid oxide fuel cell with a nickel doped ceria: Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>-y reformation layer* in: Int. J. Hydrog. Energy, 2014, 39, pp. 5113–5120.

<sup>6</sup> C. Sun, H. Li, L. Chen, *Nanostructured ceria based materials: Synthesis, properties, and application* in: Energy Environ. Sci., 2012, 5, pp. 8475–8505.

<sup>7</sup> Z.D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, M. Radović, Z.V. Popović, B. Matović, B. Cekić, V. Ivanovski, *Valence state dependent room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ceria nanocrystals* in: Appl. Phys. Lett., 2010, 96, pp. 203104.

<sup>8</sup> A. Thurber, K.M. Reddy, V. Shutthanandan, M.H. Engelhard, C. Wang, J. Hays, A. Punnoose, *Ferromagnetism in chemically synthesized CeO<sub>2</sub> nanoparticles by Ni doping* in: Phys. Rev. B, 2007, 76, pp. 165206.

<sup>9</sup> I. Kosacki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, P. Colomban, *Raman Spectroscopy of Nanocrystalline Ceria and Zirconia Thin Films* in: Am. Ceram. Soc., 2002, 85 [11], pp. 2646–2650.

## Estabilidade da Talidomida sobre condições de estresse radioativo: um estudo teórico e experimental

Valner A. F. S. N. Mussel<sup>1</sup> (IC), Max P. Ferreira<sup>2</sup>(PQ), Mariana R. Almeida<sup>1\*</sup>(PQ), Wagner N. Mussel<sup>1</sup>(PQ)

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG

<sup>2</sup>Laboratório de Irradiação Gama, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN)

\*mariramos@ufmg.br

**Palavras Chave:** talidomida, radiação gama, espectroscopia Raman

**Pôster 133**

### Introdução

Desde a descoberta dos efeitos teratogênicos, antiangiogênicos e anti-inflamatórios, a talidomida tem sido alvo de diversos estudos de estabilidade, principalmente na investigação das suas formas polimórficas. Em vista das diferentes possibilidades do uso da talidomida, o objetivo desse estudo foi avaliar o comportamento desse fármaco frente aos efeitos provocados pela radiação gama em doses usualmente utilizadas na esterilização de formulações farmacêuticas.

Uma das etapas cruciais na indústria farmacêutica é a esterilização, feita para garantir o controle da qualidade microbiológica dos medicamentos e insumos. Entre os procedimentos de esterilização, a radiação gama oferece uma série de vantagens como alta penetração, homogeneidade de eficácia e ausência de resíduos tóxicos.

A espectroscopia Raman foi empregada para acompanhamento das mudanças relacionadas à estrutura cristalina da Talidomida quando exposta a radiação gama.

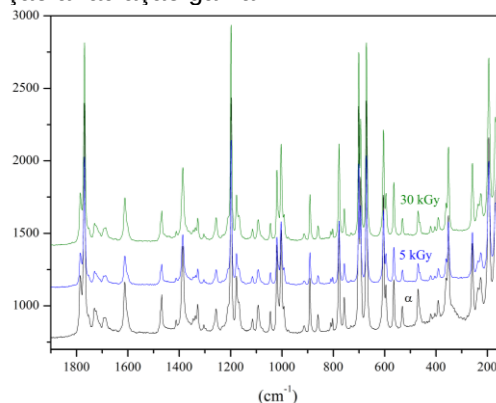
### Resultados e Discussão

Os espectros Raman foram obtidos em espectrômetro dispersivo Senterra (Bruker) utilizando laser de excitação em 785 nm e 25 mW de potência (nominal). Os cálculos teóricos foram realizados utilizando o modelo DFT-B3LYP/6-31G\* e as estruturas dos polimorfos publicadas no centro de dados cristalográficos de Cambridge com o programa Spartan'14. As irradiações com raios gama foram obtidas por exposição à GammaCell, <sup>60</sup>Co, sendo as amostras expostas ao tempo necessário para atingir as doses de 2, 5, 10, 15, 20, 30 e 100 kGy/h.

A figura 1 mostra o espectro Raman obtido para a forma polimórfica  $\alpha$  da talidomida. A partir do resultado do cálculo teórico foi possível fazer a atribuição completa dos modos vibracionais e observar as diferenças espectrais entre os polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$ . As principais diferenças entre os espectros ocorrem na região de estiramento do grupo carbonila ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ). Para a região de estiramento da ligação  $\text{CH}_2\text{-CH}$  do anel glutarimida observa-se para a forma  $\alpha$  as bandas em  $1166$  e  $1176\text{ cm}^{-1}$  e para a forma  $\beta$  em  $1152$  e  $1170$

$\text{cm}^{-1}$ , apresentando diferenças entre proporção e deslocamento. Diferenças relacionadas aos modos vibracionais para deformações de anel fora do plano na região de  $700\text{ cm}^{-1}$  também foram observadas entre as duas formas polimórficas. Abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$  foram observadas significativas diferenças entre as formas  $\alpha$  e  $\beta$ , essa região é atribuída a vibrações da rede cristalina e pode ser considerada uma segunda impressão digital dos espectros Raman para estudo de estruturas polimórficas<sup>1</sup>.

A forma polimórfica  $\alpha$  da talidomida foi submetida a diferentes doses de radiação gama, não sendo observada a sua radiólise. Na figura 1 é apresentada uma comparação entre os espectros experimentais das amostras irradiadas com 0, 5 e 30 kGy. Não foram observadas alterações nos modos vibracionais do polimorfo  $\alpha$  da talidomida após exposição a radiação gama.



**Figura 1.** Espectros Raman experimentais do polimorfo  $\alpha$  da talidomida após as doses de 5 e 30 kGy de radiação gama.

### Conclusões

Após as irradiações da forma polimórfica  $\alpha$ , os espectros Raman não evidenciaram mudanças relacionadas a transição de fases, decomposição ou radiólise da talidomida, até a dose de 100 KGy.

### Agradecimentos

CDTN, FAPEMIG, CNPq, PRPq-UFMG

## Alterações moleculares influenciadas por pH em soluções aquosas de L-Alanina e Glicina por Espectroscopia Raman.

\*Mariana Sversut Gibin<sup>1</sup>, Raquel da Silva Palácios<sup>1</sup>, Francielle Sato<sup>1</sup>, Antonio Medina Neto<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.

\* [marigibin32@gmail.com](mailto:marigibin32@gmail.com)

**Palavras Chave:** L-Alanina, Glicina, pH.

**Pôster 134**

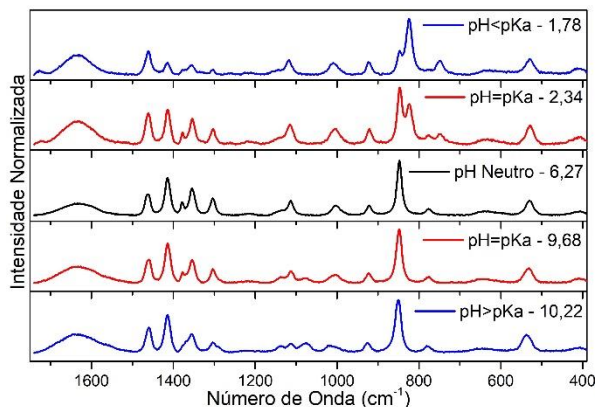
### Introdução

A espectroscopia Raman foi utilizada como ferramenta principal deste estudo, por fornecer informações dos estados vibracionais moleculares dos compostos. Desta forma foi possível o monitoramento das interações moleculares dos aminoácidos L-Alanina (L-Ala) e o L-Glicina (Gly) quando inseridos em soluções ácidas, neutras e básicas. O estudo de aminoácidos auxiliam na compreensão de funções biológicas de proteínas, bem como tecnologias de sensoriamento devido ao comportamento óptico não linear [1].

### Resultados e Discussão

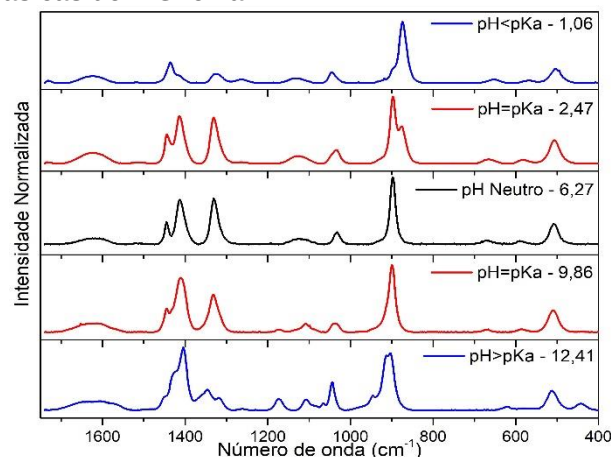
Soluções ácidas de L-Ala (Fig. 1) e Gly (Fig. 2) foram preparadas utilizando HCl e soluções básicas utilizando NaOH. Os espectros Raman foram coletados à temperatura ambiente com  $\lambda_{ex} = 532$  nm para soluções em pH = neutro, pH = pKa, no qual há equilíbrio entre as espécies doadoras e receptoras, pH < pKa e pH > pKa nos quais os aminoácidos encontram-se protonados ou desprotonados, respectivamente.

**Figura 1. Espectros das soluções ácidas, neutras e básicas de L-Alanina.**



Nas soluções ácidas de L-Ala e Gly, as mudanças espectrais mais expressivas foram: o surgimento de uma banda em  $\sim 1730$   $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu\text{C=O}$  devido à protonação [2-3] e na região entre 800 e 900  $\text{cm}^{-1}$ , em pH = pKa, houve o aparecimento de uma banda ao lado da banda do  $\nu\text{C}\alpha\text{-C}$ , que predominou com a diminuição do pH, este comportamento indica um aumento do comprimento da ligação entre  $\text{C}\alpha\text{-C}$  [2-3]. Para a L-Ala esta mudança está associada a redução da espécie química em 848  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}\alpha\text{-CH}_3$ ), originando uma nova espécie química em 823  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{O-(C=O)}$ ).

**Figura 2. Espectros das soluções ácidas, neutras e básicas de L-Glicina.**



Já para as soluções básicas, a L-Ala apresentou uma diminuição da banda em  $\sim 1350$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\rho\text{CH}_3$ ) devido à redução das espécies químicas neutras e o surgimento de picos entre 1050 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  devido à doação de  $\text{H}^+$  ao meio, por parte da amina [2-3]. Com relação a Gly, as regiões que apresentaram alterações, estão relacionadas com a cadeia lateral, em 1412  $\text{cm}^{-1}$  e a ligação  $\text{N-C}\alpha$  em 1032  $\text{cm}^{-1}$ , ocasionadas pela desprotonação do aminoácido [2-3].

### Conclusões

A espectroscopia Raman permitiu o estudo do processo de protonação e desprotonação de ambos aminoácidos L-Ala e Gly mediante a variação do pH. Também possibilitou a comparação do comportamento e a influência gerada pela cadeia lateral, mostrando que para a L-Ala os reagentes não atingem diretamente a cadeia principal, como para a Gly.

### Agradecimentos

Os autores são gratos às agências Brasileiras, CAPES, CNPq, Finep e Fundação Araucária pelo suporte financeiro neste trabalho.

<sup>1</sup> D. L. Nelson, M. M. Cox, **Princípios de Bioquímica de Lehninger**, 5. Ed, [S.I.]: Artmed, 2011.

<sup>2</sup> A. R. Garcia, et al. **The Infrared Spectrum of Solid L-Alanine: Influence of pH-Induced Structural Changes**, J. Phys. Chem. A 2008, 112, 8280-8287.

<sup>3</sup> B. Hernández, et al. **Protonation-deprotonation of the glycine backbone as followed by Raman scattering and multiconformational analysis**, J. Chem. Phys. 425 (2013) 104-113.

## Desenvolvimento de método analítico para determinar fósforo (fosfito) em fertilizantes por Espectroscopia Raman.

Marília Rogero<sup>1\*</sup>, Felipe M. Fortunato<sup>1</sup>, Ricardo M. da Silva<sup>1</sup>, José Anchieta Gomes Neto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, UNESP, Rua Prof. Francisco Degni, 55, CEP 14800-060, Araraquara-SP.

\*marilia\_rogero@hotmail.com.

**Palavras Chave:** Fósforo, Fertilizante, Raman

Pôster 135

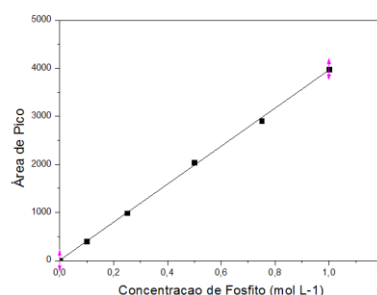
### Introdução

O consumo crescente de fertilizantes acompanha o desenvolvimento da agricultura na busca por maior produtividade e produção de alimentos para uma população em expansão. O fósforo está presente em vários produtos comerciais, e produtos à base de fosfito ganharam destaque nas últimas duas décadas por estimular a autodefesa das plantas, apresentar atividade antifúngica. Os métodos analíticos disponíveis para determinar P-fosfito requerem oxidação prévia do fosfito a fosfato, reagentes perigosos ou tóxicos, grandes quantidades de reagentes, longos tempos. A Espectroscopia Raman<sup>1</sup> é uma técnica bem fundamentada e estabelecida na caracterização da composição química e estrutural da amostra. Mas o seu potencial se estende para análises quantitativas. Neste trabalho avaliou-se a espectroscopia Raman no desenvolvimento de um método simples, rápido e limpo (âmbito da Química Verde) para determinar P em fertilizantes e identificar a natureza do P (fosfito ou fosfato).

### Resultados e Discussão

O espalhamento inelástico associado às vibrações dos ácidos fosfórico, fosforoso (e seus ânions) foi obtido com espectrômetro B&W Tek iRaman BWS415-785H, com fonte de excitação de 785 nm, potência < 350 mW. Parâmetros instrumentais foram ajustados para potência do laser de 70% e tempo de integração de 30s. Os estudos preliminares compreenderam avaliar a influência do pH nos espectros Raman desses ácidos. Os espectros gerados revelaram que a melhor distinção entre as espécies pode ser feita em pH próximo de 1, 7, e 12. Foram observadas variações significativas nos sinais (espalhamento) mediante pequenas flutuações de pH (0.7 < pH < 1,3). Isso provavelmente ocorreu pela aproximação do pKa dos ácidos. Influência pouco significativa no espalhamento foi observada para 12 < pH < 14. Nesta região há três possíveis posições de bandas Raman para identificar fosfito: 950-1008 cm<sup>-1</sup>; 1008-1156 cm<sup>-1</sup>; 2282-2370 cm<sup>-1</sup>. Verificou-se a influência da presença de fosfato (a diferentes concentrações) nos espectros de fosfito. Espécies potencialmente presentes em formulações fertilizantes (ex.: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, e ureia) também foram avaliadas como possíveis interferentes. Exceto NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, as espécies apresentaram sobreposição espectral nas regiões 950-1008 cm<sup>-1</sup> e 1008-1156 cm<sup>-1</sup>, mas não na 2282-2370 cm<sup>-1</sup>: esta então apresenta potencial para determinar seletivamente fosfito; em pH 12 fosfato pode ser determinado na região 890-957 cm<sup>-1</sup>. Curva

analítica típica ( $r > 0,997$ ) para fosfito está representada na Figura 1.



**Figura 1.** Curva Analítica para fosfito (pH=12, 2282-2370 cm<sup>-1</sup>).

Duas amostras de fertilizantes líquidos foram analisadas (n=3) pelo método proposto (Raman) e os resultados foram concordantes com os obtidos por espectrofotometria (método oficial do MAPA) e por espectrometria de absorção atômica (AAS) ao nível de 95% de confiança.

**Tabela 1.** Resultados (média±SD, % m/m P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) comparativos da determinação de P-fosfito em fertilizantes.

| Amostra  | Raman      | MAPA       | AAS        |
|----------|------------|------------|------------|
| 00.35.10 | 33,3 ± 1,6 | 33,9 ± 0,4 | 37,9 ± 1,4 |
| 00.30.20 | 37,5 ± 1,8 | 36,3 ± 1,6 | 37,9 ± 1,2 |

### Conclusões

A espectroscopia Raman apresentou potencial para determinar P (fosfito) em fertilizantes de forma simples, rápida, com exatidão, requerendo apenas o ajuste de pH da amostra.

### Agradecimentos

CNPq, Prope/UNESP

<sup>1</sup> Ferraro, J.R.; Nakamoto, K.; Brown, C.W. Introductory Raman Spectrometry, 2nd ed., Florida, Academic Press, 2008, pp 434.



## Espectroscopia Raman para análise de pigmentos do sítio Pains e Loca do boi

Marleane M.F. Azevedo, Maria Conceição S.M. Lage, Cecília A. Lima, Benedito B. Farias Filho, Francisco Eroni P. dos Santos

\*chikamaromaria@gmail.com, cmeneseslage@pq.cnpq.br, lima.c.a@hotmail.com, benedito.filho@hotmail.com, franciscoeroni@gmail.com

**Palavras Chave:** pigmentos, Raman, caracterização

Pôster 136

### Introdução

Neste trabalho estudamos pigmentos depositados em rochas e do material rochoso com potencial arqueológico localizados na região da Província Cárstica do Alto São Francisco no município de Pains, Minas Gerais uma região que apresenta uma grande porção tomada por maciços calcários diaclasados internamente dificultando a formação e evolução de abrigos sob rocha e/ou áreas passíveis de ocupação, embora apresente as áreas sedimentares superficiais quase que totalmente utilizadas por pastagens que descaracterizam a paisagem, ao mesmo tempo em que podem modificar a distribuição dos vestígios arqueológicos que são muitas vezes encontrados em superfície.

As caracterizações foram realizadas por espectroscopia Raman Confocal e EDS (Espectroscopia de dispersão de energia). A utilização da técnica tem como objetivo a caracterização dos pigmentos e elucidar a possível origem destes, além da caracterização do suporte rochoso e possíveis produtos de degradação biológica.

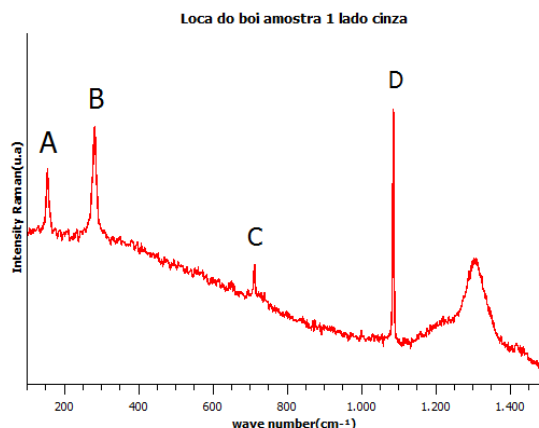
### Resultados e Discussão

As análises feitas com um Espectrômetro Raman Confocal da Bruker modelo Senterra com uma linha de laser em 785 nm. Os parâmetros utilizados foram: potência do laser 10mW para todas as amostras, tempo de integração 10s e 10 objetiva 20x, em 785nm.

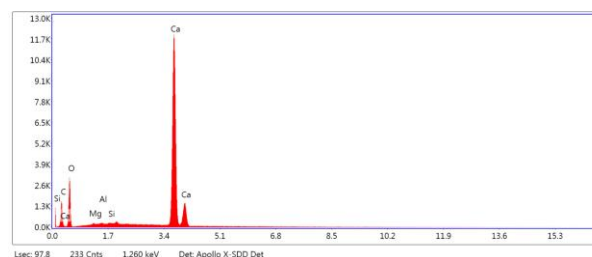


**Figura 1.** Amostra típica dos sítios loca do boi e pains

Nas amostras do sítio loca do boi observamos picos em obtivemos picos localizados em A-154, B-282, C-711 e D-1087  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo à presença de um pigmento de e calcita. No Eds observamos uma grande presença de Cálcio, corroborando a as análises de Raman.



**Gráfico 1.** Pigmento: lado cinza



**Gráfico 2.** Contendas

### Conclusões

Com a análise Raman das amostras em questão podemos saber a composição química dos pigmentos, utilizados nos artefatos rupestres. As análises de Raman e EDS indicaram a presença de dolomite e cálcio, muito usado na fabricação de pigmentos.

### Agradecimentos

Agradeço ao FisMat-UFPI e LIMAV-UFPI

## Vibrational and optical properties of ZnO nanostructures

Pôster 137

Marly Montero-Muñoz<sup>1\*</sup>, Jesus Ernesto Ramos<sup>1</sup>, Jorge Rodríguez-Paéz<sup>2</sup>, José A. H. Coaquira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900, Brasília, DF, Brazil, <sup>2</sup>Department of Physics, University of Cauca, Popayán, Colombia

\* marlymontero@gmail.com.

**Keywords:** ZnO nanostructures, Controlled precipitation method, Raman spectroscopy, Photoluminescence.

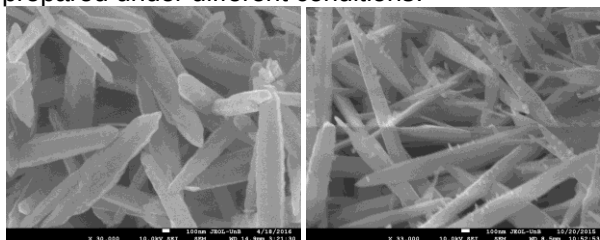
### Introduction

Nanostructured systems show novel electrical, optical and chemical properties which are notoriously different from their bulk counterpart. Among the nanostructured systems, zinc oxide (ZnO) has been of interest due to its wide band gap energy ( $E_g \sim 3.4$  eV), large exciton energy ( $\sim 60$  meV) at room temperature and good electrical properties which could be used in a wide range of applications such as sensors, solar cells and photodegradation of organic pollutants [1].

In the present study, we report the optical properties of nanoneedles and nanorods ZnO powders prepared via controlled precipitation method. In order to study the luminescence from defects responsible for green, yellow, and orange emissions, we prepared nanostructures exhibiting different defect emissions when excited by a He–Cd laser at 325 nm. In order to know more about the structure of the synthesized samples and about the vibrational properties of the defects that exist in them, the Raman spectra were taken of the same.

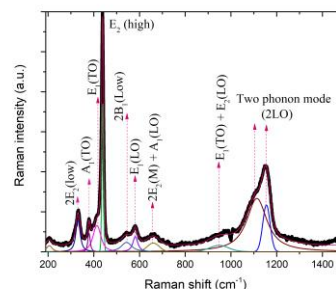
### Results and discussions

**Figure 1.** SEM Imagens of nanorods and nanoneedles prepared under different conditions.



In Figure 2 is shown the Raman spectra of the ZnO nanostructures. The spectrum shows a dominant mode centered at  $439\text{ cm}^{-1}$  which is assigned to the non-polar optical phonon  $E_2$  (high), is characteristic of the Wurtzite lattice. The strong  $E_2$ (high) mode indicates good crystallinity. The observed  $E_1$ (LO) at  $582\text{ cm}^{-1}$  peak is associated with presence of oxygen vacancies and interstitial zinc and their complexes. The broad features between  $1100$  and  $1200\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the two-phonon modes (2LO) characteristic of this II-IV semiconductor and other bands also observed [2].

**Figure 2.** Raman spectrum of ZnO sample.



Low temperature PL spectra of ZnO nanostructures reveal the strong violet emission peak at 3.18 eV could be attributed to electron-hole recombination between the Zni-shallow donor levels and holes in the valence band. Zni will always donate electrons to the conduction band, thus acting as a shallow donor. Based on size considerations, it is therefore expected that the Zn interstitial will be more stable at the octahedral site where the geometrical constraints are less severe. Moreover, instead of occupying the ideal octahedral site, the density-functional calculations indicate a large displacement of Zn<sub>i</sub> along the c-axis, resulting in an increased Zn<sub>i</sub>–Zn distance of  $1.22d_0$  and a decreased Zn<sub>i</sub>–O distance of  $1.02d_0$  ( $d_0$  is the Zn–O bond length along the c axis), demonstrating this increase in a needle-like or nanorod morphology. Yellow – orange emission at 2.03 eV, this broad yellow emission is commonly referred to a deep level or trap state emission attributed to the singly ionized oxygen vacancy. Yellow emission in ZnO can be attributed to the needle type morphology present in the sample [3].

### Conclusion

ZnO nanorods and nanoneedles have been synthesized by a simple method. The PL spectra reveal the good optical properties of ZnO nanostructures; the Raman spectroscopy results corroborate these results.

### Acknowledgment

This work was supported by CAPES, CNPQ and FAPDF.

<sup>1</sup> H. Morkoc. Willey-VCH Verlag, Darmstadt, 2009

<sup>2</sup> Rui Zhang et al, Solid State Sciences, 11, 865–869, (2009) <sup>3</sup>A.Janotti et al, Rep. Prog. Phys, 72, 126501, (2009)

## Nanopartículas poliméricas carregadas com Halcinonida: Modelagem molecular e investigação por espectroscopia Raman

Mauricio A. Ribeiro<sup>1</sup>, Andressa Novatski<sup>1</sup>, Alexandre Camilo Jr.<sup>1</sup>, Aloisi Somer<sup>1</sup>, Francielle Sato<sup>2</sup>, Antonio Medina Neto<sup>2</sup>, Priscileila C. Ferrari<sup>3</sup>, Clarissa E. Lopez<sup>3</sup>, Paulo V. Farago<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física-Universidade Estadual de Ponta Grossa.

<sup>2</sup>Departamento de Física- Universidade Estadual de Maringá.

<sup>3</sup>Departamento de Ciências Farmaceuticas- Universidade Estadual de Ponta Grossa.

\*mau.ap.ribeiro@gmail.com

**Palavras Chave:** Halcitolina, Semi-empirico, Espectro Raman

Pôster 138

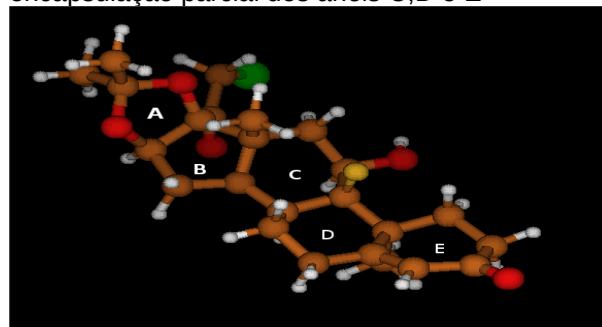
### Introdução

Lesões cutâneas são interrupções da sua estrutura anatômica normal e fisiológica. As quais causam danos pela perda da função barreira da pele tornando-a exposta a diversos tipos de substâncias e microrganismos[referencia momoh]. Um glicocorticoide muito utilizado em doenças inflamatórias da pele sensíveis a esteroide, como eczema, psoríase, vitiligo e alopecia é a halcinonida. Entretanto, o uso destas substâncias apresentam toxicidade dependente da dose e a administração diretamente na pele lesionada. A encapsulação da Halcinonida em nanopartículas que promovem a liberação controlada do fármaco em sítios de ação específico é uma ferramenta útil para reduzir a toxicidade e melhorar sua ação anti-inflamatória. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi a caracterização de nanopartículas poliméricas, carregadas com halcinonida por espectroscopia Raman. Como não se encontram muitos dados na literatura para indexação dos modos vibracionais da Halcinonida utilizamos modelagem molecular para obtenção do espectro teórico do fármaco e posterior comparação com o espectro experimental do fármaco isolado e da nanopartícula carregada. Para tanto, as nanopartículas foram obtidas pelo método de deposição interfacial do polímero pré-formado utilizando o polímero Poli( $\epsilon$ -caprolactona). As amostras foram preparadas com e sem fármaco (nano-inerte) para comparação. Para a espectroscopia Raman utilizamos um equipamento da Brüker (Vertex 70v Ram II) equipado com um detector de germânio. Todos os espectros foram obtidos numa média de 150 varreduras com resolução de 150 scans. Para a modelagem molecular utilizamos o programa de software livre MOPAC2016 para o cálculo semi-empirico da geometria PM7 das estruturas moleculares. Foram utilizados o conjunto B3LYP/6-31G com o software ORCA

### Resultados e Discussão

A figura (1) ilustra a estrutura da Halcinonida otimizada por modelagem molecular. Por essa estrutura foi possível comparar os espectros teórico e experimental. Observamos uma boa concordância dos mesmos, sendo possível indexar as bandas:  $2900\text{ cm}^{-1}$  – torção dos anéis aromáticos;  $1836\text{ cm}^{-1}$  torção de grupamentos OH;  $1060\text{ cm}^{-1}$  - *breathing* dos anéis aromáticos, mais pronunciados para os anéis A e B, e o anel aromático;  $1030\text{ cm}^{-1}$  movimento *tesoura* dos  $\text{CH}_3$  ligados ao anel A,  $886\text{ cm}^{-1}$  estiramento da vibração C-Cl. Ao comparar os espectros para a

nanopartícula carregada com Halcinonida e a nano-inerte observamos alguns modos vibracionais do fármaco na nano carregada, o que sugere uma encapsulação parcial dos anéis C,D e E



**Figura 1:** Representação da molécula de Halcinonida para o cálculo semi-empirico da geometria PM7

### Conclusões

A partir dos dados de modelagem molecular foi possível indexar os modos vibracionais ativos por Raman da Halcinonida. A partir dessa indexação caracterizamos nanopartículas poliméricas carregadas com este fármaco e observamos uma encapsulação parcial.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq e Fundação Araucária.

Momoh, F. U.; et al Development and functional characterization of alginate dressing as potential delivery system for wound healing. International Journal of Biological Macromolecules, v.81, p. 137-150, 2015.  
NEESE, Frank. The ORCA program system. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, v. 2, n. 1, p. 73-78, 2012  
STEWART, James JP. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program. Journal of computer-aided molecular design, v. 4, n. 1, p. 1-103, 1990..

## Observação de princípios ativos de repelentes de insetos e protetores solares com a espectroscopia Raman

Michele M. da Costa, Landulfo Silveira Jr.

Pôster 139

Centro de Inovação, Tecnologia e Educação – CITE, Universidade Anhembi Morumbi – UAM, São José dos Campos, SP, Brasil

e-mail: micheletutoraufop@gmail.com.

**Palavras Chave:** repelente, protetor solar.

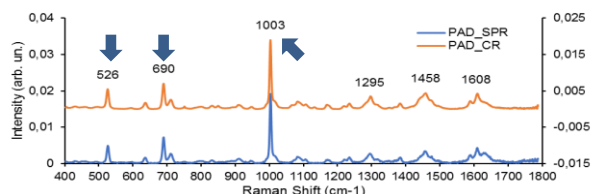
### Introdução

Repelentes de insetos e protetores solares são caracterizados por testes cujos resultados sofrem diversas críticas a resultados imprecisos devido à natureza dos testes<sup>1,2</sup>. Neste contexto apresenta-se a espectroscopia Raman como opção para a caracterização destes produtos<sup>3,4</sup>.

Usando um espectrógrafo Raman, tomaram-se espectros de 2 apresentações de repelentes (spray-SPR e creme-CR) e 4 apresentações de protetores solares (Marca 1 com FPS 15 e 30 – CEN15 e CEN30 e Marca 2 com FPS 15 e 30 – SD15 e SD30), analisados para determinar o grau de significância dos picos principais destes produtos aplicados à pele comparativamente à pele sem o produto (controle).

### Resultados e Discussão

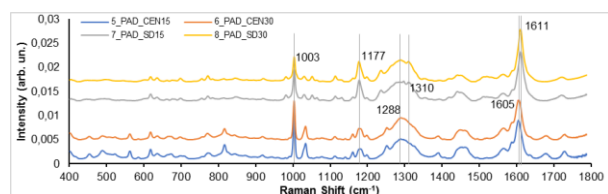
O repelente de insetos possui picos conforme a Figura 1. Os picos indicados correspondem ao DEET.



**Figura 1.** Espectros Raman dos repelentes SPR e CR.

Os picos 526, 690 e 1003  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao agente ativo DEET<sup>5</sup>. O espectro Raman dos repelentes aplicados à pele apresentou significância estatística ( $p < 0,05$ ) para SPR em todos os picos e para CR, não foi observada significância apenas no pico 690  $\text{cm}^{-1}$ . Apesar de um dos picos não ter significância estatística, o pico de 526  $\text{cm}^{-1}$  é um indicio relevante da presença do DEET na pele uma vez que este pico não tem correspondência no espectro da pele sem produto (CTR).

Na Figura 2 identificam-se os picos dos prot. solares.



**Figura 2.** Espectros Raman dos protetores solares das marcas 1 (CEN15 e CEN30) e 2 (SD15 e SD30).

De acordo com a literatura foram relacionados os picos aos princípios ativos presentes nos produtos testados, conforme Tabela 1.

Os espectros Raman dos produtos aplicados à pele apresentaram significância estatística em todos os picos para os grupos CEN15, CEN30 e SD30; no grupo SD15 não foi observada significância nos picos 1003  $\text{cm}^{-1}$  e 1288  $\text{cm}^{-1}$ . Assim, a partir da observação dos picos característicos da Tabela 1 com respeito aos picos identificados nos espectros, é possível afirmar que existem indícios consistentes da presença destes princípios ativos na pele com o produto.

**Tabela 1.** Picos Raman característicos de agentes ativos de protetores solares conforme literatura.

| Princípio ativo             | Picos caract.                                 | Marca 1  | Marca 2  |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|----------|----------|
| Ethylhexyl Methoxycinnamate | 1170 $\text{cm}^{-1}$ , 1613 $\text{cm}^{-1}$ | Presente | Não      |
| Benzophenone-3              | 1000 $\text{cm}^{-1}$ , 1280 $\text{cm}^{-1}$ | Presente | Não      |
| Octocrylene                 | 1560 $\text{cm}^{-1}$                         | Presente | Presente |
| Avobenzon*                  | 1605 $\text{cm}^{-1}$                         | Não      | Presente |

\* Avobenzon é outro nome para Butyl Methoxydibenzoylmethane

### Conclusões

Tanto para os repelentes como para os protetores foi verificado que é possível considerar os espectros identificados como indícios da presença dos princípios ativos indicados para os produtos. Esta identificação é relevante para que se avalie a presença do produto em quantidades suficientes para sua efetividade nas quantidades normalmente aplicadas na pele nestes produtos comerciais.

### Agradecimentos

L. Silveira Jr. agradece à FAPESP pela aquisição do equipamento Raman (Processo no. 2009/01788-5).

M. M. da Costa agradece ao apoio da empresa: Farm. de manip. Farmacêutica de S. J dos Campos.

- Barnard, D. R. Biological assay methods for mosquito repellents. *J. Am. Mosq. Control Assoc.* **21**, 12–16 (2005).
- Zastrow, L., Ferrero, L., Herrling, T. & Groth, N. Integrated Sun Protection Factor: A New Sun Protection Factor Based on Free Radicals Generated by UV Irradiation. *Skin Pharmacol. Physiol.* **17**, 219–231 (2004).
- Hanlon, E. *et al.* Prospects for in vivo Raman spectroscopy. *Phys. Med. Biol.* **45**, R1 (2000).
- Silveira Jr, L., de Paula Jr, A. R., Pasqualucci, C. A. & Pacheco, M. T. T. Independent component analysis applied to Raman spectra for classification of in vitro human coronary arteries. *Instrum. Sci. Technol.* **36**, 134–145 (2008).
- da Costa, M. M., Takesaki, A. S. K., Zângaro, R. A., Pacheco, M. T. T. & Silveira Jr, L. Detecção de repelente de mosquitos contendo DEET em pele através da espectroscopia Raman. in *ANAIS DO XXV CBBE - EDIÇÃO 2016* 1929–1932 (2016).



## Estudo de líquidos iônicos derivados do glicerol e aminoácidos através da espectroscopia Raman.

Beatriz R. Moraes, Moyra F. Vieira, Mathias P. Pereira, Fernanda I. Bombonato, Celly M. S. Izumi\*.

Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora – Juiz de Fora-MG.

\*celly.izumi@ufjf.edu.br

**Palavras Chave:** líquidos iônicos, aminoácidos, glicerol.

Pôster 140

### Introdução

Líquidos iônicos são definidos como compostos iônicos que possuem ponto de fusão abaixo de 100°C<sup>1</sup>. A utilização de glicerol, o principal subproduto da fabricação do biodiesel, para a preparação de intermediários utilizados na síntese de líquidos iônicos vem crescendo nos últimos anos. Somando a isto, a utilização de aminoácidos, como ânions, pode conferir potencial caráter biodegradável para estes compostos.

Este resumo, apresenta a caracterização através da técnica FT-Raman dos líquidos iônicos contendo cátions derivados do glicerol e ânions de aminoácidos (Fig 1).

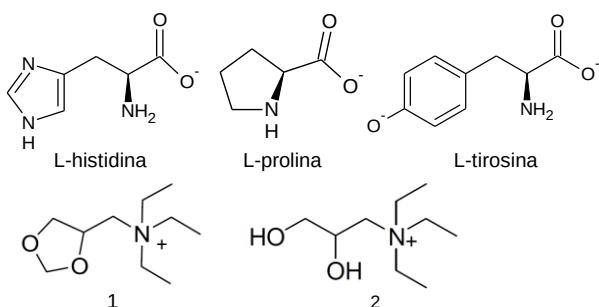


Figura 1: Estrutura dos cátions e aminoácidos dos líquidos iônicos derivados de glicerol.

### Resultados e Discussão

Os espectros FT-Raman dos líquidos iônicos com cátions derivados de glicerol e ânions aminoácidos são mostrados na Figura 2. Os espectros dos líquidos iônicos contendo os cátions **1** e **2** e contra-íon iodeto é mostrado para fins comparativos.

As bandas dos cátions **1** e **2** são predominantes nos espectros de todos os líquidos iônicos. A intensidade relativa das bandas dos aminoácidos nos líquidos iônicos difere fortemente do observado nos aminoácidos no estado sólido indicando a formação do par iônico. Os espectros dos líquidos iônicos contendo o ânion histidina apresentam uma banda em 1567 cm<sup>-1</sup> atribuída ao anel imidazólico<sup>2</sup>; o espectro da histidina sólida apresenta esta banda em 1571 cm<sup>-1</sup> este pequeno deslocamento indica similaridade nos ambientes químicos do sólido e no líquido iônico. Os espectros Raman dos líquidos iônicos contendo a tirosina apresentam as bandas em 1612, 1209, 1174, 835 e 646 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao ânion tirosina<sup>2</sup>. A observação das bandas Raman nas frequências nos

dois líquidos iônicos sugere que as interações interiônicas são similares. Os espectros Raman dos líquidos iônicos com ânion prolina apresentam bandas fracas em 1037 e 1239 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao aminoácido<sup>2</sup>. Em todos os líquidos iônicos contendo aminoácidos observa-se uma banda intensa em ca. 420 cm<sup>-1</sup>

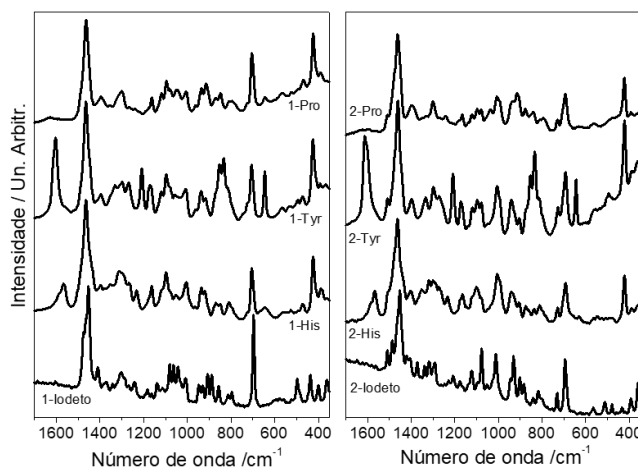


Fig 2: Espectros FT-Raman dos líquidos iônicos.  $\lambda_0=1064$  nm.

### Conclusões

A espectroscopia FT-Raman foi empregada para a caracterização de líquidos iônicos com cátions derivados de glicerol e ânions aminoácidos. Verificou-se a formação efetiva dos líquidos iônicos. Além disso, o ambiente químico para cada ânion é similar nos dois diferentes cátions.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CAPES e CNPq

<sup>1</sup> S. Hu, T. Jiang, Z. Zhang, A. Zhu, B. Han, J. Song, Y. Xie, W. Li, Tetrahedron Letters, 2007, 48, 5613.

<sup>2</sup> G. Zhu, X. Zhu, Q. Fan, X. Wan, Spectrochimica Acta A, 2011, 78 (3), 1187.

## Influência da temperatura na síntese de nanoplaquetas triangulares de prata aplicadas como substrato SERS

**Pôster 141**

Naiara Vieira Godoy<sup>1\*</sup>, Fernando Aparecido Sigoli<sup>1</sup>, Italo Odone Mazali<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de Campinas, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil.  
 \*naiara.godoy@iqm.unicamp.br

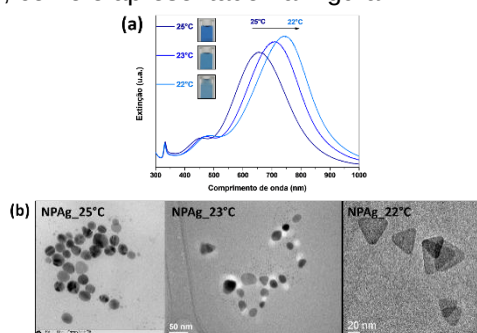
**Palavras Chave:** SERS, nanoplaquetas triangulares de prata, temperatura.

### Introdução

As nanoplaquetas triangulares de prata (NPAg) têm sido amplamente estudadas na plataforma de sensores químicos por meio da técnica de Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS). Essa geometria possui destaque por possuir extremidades pontiagudas, as quais promovem elevada intensificação do sinal Raman pelo aumento do campo elétrico nessa região<sup>1</sup>. Desse modo, a síntese de NPAg é um importante aspecto a ser estudado, de modo que se produza nanopartículas com morfologia uniforme e, consequentemente, substratos SERS eficientes e reproduzíveis. Entre os parâmetros mais influentes e que devem ser rigorosamente controlados na síntese de nanopartículas metálicas estão a pureza de reagentes, concentração e temperatura. Dentro desse contexto, esse trabalho apresenta o estudo da influência da temperatura na síntese de NPAg e a aplicação das nanopartículas como substrato SERS.

### Resultados e Discussão

A síntese de NPAg empregada é descrita por Métraux e Mirkin<sup>2</sup>. A reação ocorre em temperatura ambiente, entretanto foi observada sensibilidade da reação com pequenas variações na temperatura. Verificou-se que, ao realizar a síntese nas temperaturas de 22, 23 e 25°C, houve deslocamento da principal ressonância de *plasmon* de superfície localizado (LSPR) de 650 para 745 nm, como é apresentado na Figura 1.



**Figura 1.** (a) Espectros de extinção e (b) imagens TEM das nanoplaquetas de prata obtidas com variação de temperatura de 22 a 25°C.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras sugerem que, a 25°C a morfologia predominante é a de placa circular, enquanto que a 22°C, a principal morfologia verificada é a de placa triangular (Figura 1). Esse resultado corrobora com o deslocamento da principal LSPR para maiores comprimentos de onda com a diminuição da

temperatura, visto que estruturas com vértices originam LSPR de menor frequência<sup>3</sup>. As NPAg obtidas a 22°C apresentaram tamanho médio de aresta igual a  $39 \pm 8$  nm ( $n=231$ ), sendo que 84% das NPAg possuem tamanho de aresta entre 20 e 50 nm. Adicionalmente, 83% das nanopartículas exibiram desvio padrão das medidas das três arestas entre 0 e 2 nm, indicando bom controle de crescimento entre as arestas de uma mesma nanopartícula. As NPAg obtidas a 22°C foram utilizadas na fabricação de substratos SERS, as quais foram depositadas por imersão em substratos de silício funcionalizados com (3-aminopropil)-trimetoxissilano (APTMS). A partir de imagens obtidas com o microscópio ótico acoplado no espectrômetro Raman, foi otimizado o tempo de imersão de 14 h devido à elevada densidade de NPAg na superfície do substrato. Os substratos SERS exibiram bom desempenho na detecção de solução de 4-aminobenzotiol (4-ABT)  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

### Conclusões

Os espectros de extinção e imagens TEM mostram que a temperatura de reação influencia a morfologia das nanoplaquetas de prata, resultando no deslocamento de até 95 nm na principal LSPR com variação de 25 a 22°C, alterando a geometria de placa circular para placa triangular, respectivamente. A temperatura de 22°C promoveu a síntese de NPAg com boa uniformidade de morfologia e controle de tamanho. O substrato SERS produzido com essas nanopartículas exibiu eficiência na detecção de solução de 4-ABT  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, indicando performance promissora como sensor SERS.

### Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq, IQ-UNICAMP, LNNano, INOMAT, LMEOA – IQ/UNICAMP.

<sup>1</sup> B.J. Wiley, et al. J. Phys. Chem. B 2006, 110, pp. 15666-15675.

<sup>2</sup> G.S. Métraux, C.A. Mirkin. Adv. Mater. 2005, 17, pp. 412-415.

<sup>3</sup> K.L. Kelly, et al. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 668.

## Caracterização do mineral Zircão via Espectroscopia Raman

Pôster 142

Natali F. Arinos<sup>1\*</sup>, Eduardo A. C. Curvo<sup>1</sup>, Jorge L. B. de Faria<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Mato Grosso/Instituto de Física. Boa Esperança, Cuiabá – MT, 78068-600.

\*talifelix@fisica.ufmt.br.

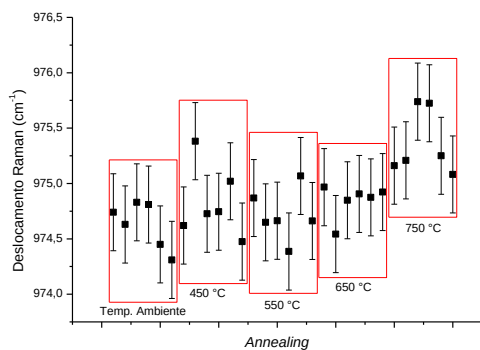
**Palavras Chave:** estrutura cristalina, annealing, ataque químico

### Introdução

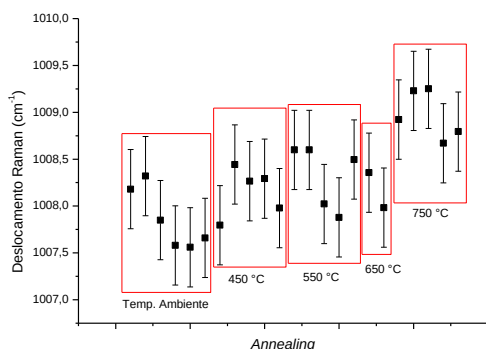
O zircão [ZrSiO<sub>4</sub>] é bastante utilizado em estudos da evolução do manto e crosta terrestres e datação cronológica. Para a datação por traços de fissão, a cristalinidade de um mineral (ou falta dela) é inferida como o fator primário que afeta a retenção e *annealing* do traço. A Espectroscopia Raman foi utilizada como ferramenta de análise da estrutura do mineral frente a tratamentos químico e térmicos e bombardeamento com nêutrons.

### Resultados e Discussão

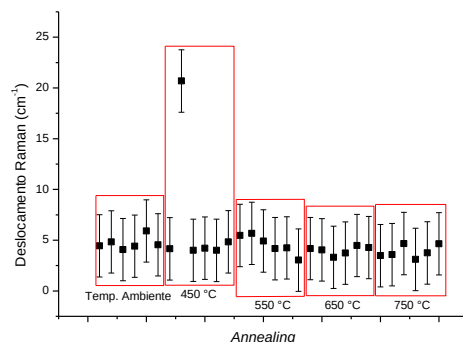
As bandas  $\nu_1$ [SiO<sub>4</sub>] e  $\nu_3$ [SiO<sub>4</sub>], da amostra sem tratamento químico, apresentam comportamento constante até a temperatura de 650 °C. Em 750 °C ocorre um aumento no número de onda. Quanto a FWHM (*full width at half maximum*),  $\nu_1$ [SiO<sub>4</sub>] se manteve constante e  $\nu_3$ [SiO<sub>4</sub>] apresenta pequena diminuição em 750 °C.



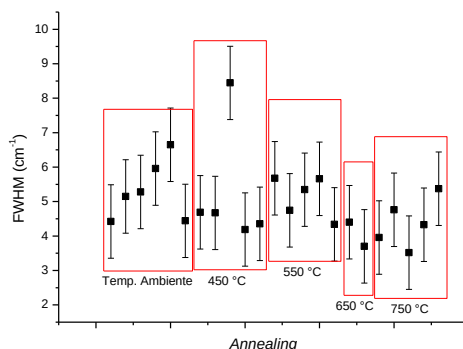
**Figura 1.** Variação do número de onda da banda  $\nu_1$ [SiO<sub>4</sub>] frente aos processos de *annealing*.



**Figura 2.** Variação do número de onda da banda  $\nu_3$ [SiO<sub>4</sub>] frente aos processos de *annealing*.



**Figura 3.** Variação da FWHM da banda  $\nu_1$ [SiO<sub>4</sub>] (974 cm<sup>-1</sup>) frente aos processos de *annealing*.



**Figura 4.** Variação da FWHM da banda  $\nu_3$ [SiO<sub>4</sub>] (1008 cm<sup>-1</sup>) frente aos processos de *annealing*.

### Conclusões

A análise destas bandas e das demais presentes no espectro do zircão aponta para um crescimento sistemático do número de onda a partir de 750 °C. Já a FWHM não mostrou variação significativa no intervalo de *annealing* realizado.

### Agradecimentos

À CAPES, ao Instituto de Física/UFMT e aos professores Dr. E. Curvo e Dr. J. de Faria.

<sup>1</sup> R. J. Finch et al, in: Reviews in mineralogy and geochemistry, Mineral Soc. America 53, 2003, pp. 1–25.

<sup>2</sup> A. E. Marsellos et al, in: American Mineralogist 95, 2010, pp. 1192-1201, 2010.

<sup>3</sup> M. Zhang et al, in: Journal of Physics: Condensed Matter 12, 2000 pp. 3131.

## Espectroscopia Raman ressonante de complexos de transferência de carga formados entre aminas aromáticas e TCNQ

Natália Mariana Monezi<sup>1\*</sup>, Rômulo Augusto Ando<sup>1</sup>

Pôster 143

1-Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

\*nataliamonezi@usp.br

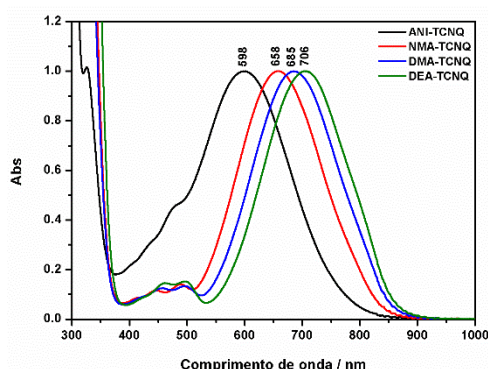
**Palavras Chave:** complexos de transferência de carga, TCNQ, Raman ressonante

### Introdução

O TCNQ, 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano é um sistema modelo de ácido de Lewis que na presença de aminas aromáticas forma complexos de transferência de carga (CT).<sup>1</sup> Tal CT é caracterizada por uma banda de absorção de baixa energia dependendo do potencial de ionização da amina. Com o intuito de caracterizar mais especificamente o grupo cromofórico desses complexos foi realizado um estudo Raman ressonante para avaliar a dependência dos modos vibracionais com os potenciais de ionização do doador.<sup>2,3</sup>

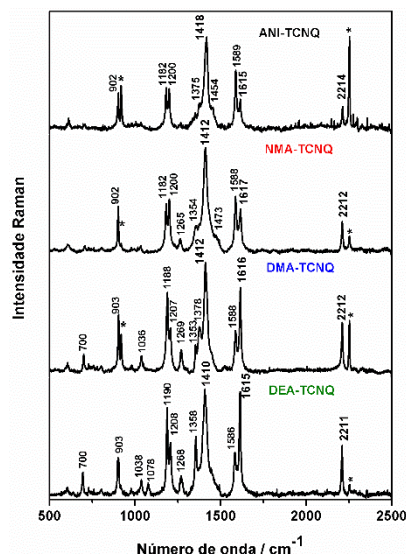
### Resultados e Discussão

Os espectros UV-VIS dos complexos aminas-TCNQ (Figura 1) mostram uma diminuição gradual da energia da transição CT com o aumento do caráter doador da amina. De fato, há uma correlação dos valores das energias de transição com o potencial de ionização (PI) das aminas: ANI 7,78, NMA 7,59, DMA 7,47 e DEA 6,99 eV.



**Figura 1.** Espectros UV-VIS dos complexos entre TCNQ e anilina (ANI), n-metilnilina (NMA), dimetilnilina (DMA) e dietilnilina (DEA) em acetonitrila.

A Figura 2 mostra os espectros Raman dos respectivos complexos obtidos em condição de ressonância ( $\lambda_0 = 647$  nm). As principais bandas a serem analisadas são referentes aos modos de estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C}_\Phi)$  do anel quinônico e  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  do TCNQ, observados em cerca de 1415, 1615, e 2212  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 2.** Espectros Raman dos complexos entre TCNQ e anilina

(ANI), n-metilnilina (NMA), dimetilnilina (DMA) e dietilnilina (DEA) em acetonitrila, obtidos em  $\lambda_0 = 647,1$  nm.

Pode-se observar que as bandas  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  deslocam para menor número de onda com o aumento do PI da amina. É interessante observar que com o aumento do caráter doador da amina há uma intensificação preferencial dos modos do anel, por exemplo do modo  $\nu(\text{C}=\text{C}_\Phi)$  em ca. 1615  $\text{cm}^{-1}$ . Isto mostra como o cromóforo é alterado com a transferência de carga.

### Conclusões

A extensão da transferência de carga da amina para o TCNQ está diretamente relacionada ao PI da amina. Quanto mais efetiva a interação, menor a energia de transição, e maior o deslocamento das bandas vibracionais  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . O padrão de intensificação Raman ressonante mostra a mudança do cromóforo a medida que aumenta o caráter doador da amina.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, CAPES e CNPq.

<sup>1</sup>L.Ma et al, Chem. Phys. Lett, 2014, 11.

<sup>2</sup>J.C. Stires, E.J. McLaurin, C.P. Kubiak, Chem. Commun., 2005, 3532.

<sup>3</sup>N.M. Monezi, R.A. Ando, J. Braz. Chem. Soc., 2017, 1665.



## SERS do PEDOT em nanopartículas de ouro.

Pôster 144

Nathalia da Silva Campos\* (IC), Celly Mieke Shinohara Izumi (PQ).

Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil.

\*nathaliacampos@ice.ufjf.br

**Palavras Chave:** PEDOT, SERS, nanopartículas.

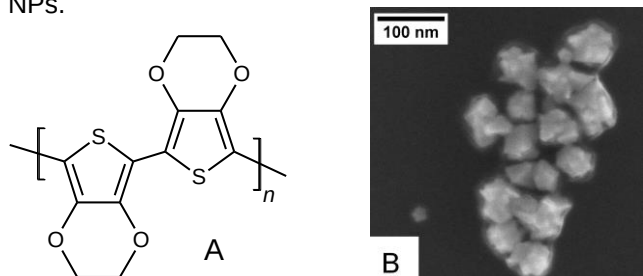
### Introdução

Os polímeros condutores estão sendo cada vez mais estudados pela comunidade científica devido as suas aplicações em baterias, diodos emissores de luz e em dispositivos eletro-ópticos<sup>1</sup>. Uma forma de estudar a interação polímero/metal é através da técnica SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). As nanopartículas (NPs) de ouro proporcionam uma elevada intensificação do campo elétrico local próximo a superfície que é a base para o SERS<sup>2</sup>.

No presente trabalho, investigamos a interação do poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) (Fig 1A) com dois tipos de nanopartículas de ouro: coloide de Frens<sup>3</sup> e “nanostars” de ouro<sup>4</sup> através da técnica SERS. No coloide de Frens, o agente estabilizante é o citrato enquanto que nas “nanostars” temos a polivinilpirrolidona (PVP).

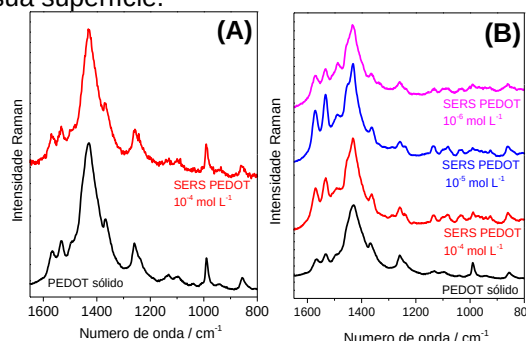
### Resultados e Discussão

O espectro UV-VIS do coloide de Frens apresenta um máximo de absorção em 522 nm indicando nanopartículas de diâmetro médio de 20 nm. As “nanostars” de ouro foram preparadas a partir da redução de HAuCl<sub>4</sub> em DMF contendo PVP e o coloide de Frens. O espectro UV-VIS das “nanostars” apresenta um máximo de absorção em 590 nm e a partir das imagens SEM desta amostra determinou-se um tamanho médio de 53 nm (Fig 1B). Para a obtenção dos espectros SERS, as NPs foram colocadas em soluções do PEDOT de concentração desejada por 12h e lavadas exaustivamente para remover o excesso de polímero resultando em uma monocamada sobre as NPs.



**Figura 1.** (A) Imagem SEM das “nanostars” (B) Estrutura química PEDOT.

O espectro SERS do PEDOT adsorvido nas “nanostars” é similar ao espectro Raman do PEDOT sólido e só é observado para concentrações de PEDOT acima de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (Fig 2A). Esse resultado sugere que as “nanostars” estão envolvidas por uma camada de PVP que impede a adsorção química do polímero em sua superfície.



**Figura 2.** Espectros SERS do PEDOT adsorvido em: (A) “nanostars” e (B) coloide de Frens. Concentração do PEDOT indicada na figura. ( $\lambda_0 = 633$  nm).

Os espectros SERS do PEDOT adsorvido no coloide de Frens (Fig 2B) apresentam mudanças nas intensidades relativas de algumas bandas em relação ao PEDOT sólido. Adicionalmente, observa-se espectro SERS em concentrações até  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Observa-se um aumento de intensidade relativa das bandas 1570 e 1530 cm<sup>-1</sup> (vC=C) e a diminuição da banda em 990 cm<sup>-1</sup> (deformação do anel dioxano). Este resultado sugere que o PEDOT se adsorve quimicamente à superfície das nanopartículas de Au do coloide de Frens através do enxofre do tiofeno.

### Conclusões

Os espectros SERS do PEDOT em nanopartículas de ouro com diferentes indicam que a adsorção do PEDOT em nanopartículas de ouro depende do agente estabilizante presente na superfície da nanopartícula.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq, UFJF e Imetro.

<sup>1</sup> W.W. Chiu, J. Travas-Sejdic, R.P. Cooney, G.A. Bowmaker, Journal of Raman Spectroscopy, 2006, pp. 1354-1361.

<sup>2</sup> C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chem. Rev., 2005, pp. 105-1025.

<sup>3</sup> G. Frens, Nature Physical Science, 1973, pp. 20-22.

<sup>4</sup> P.S. Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, F.J.G. Abajo, L.M. Liz-Marzán, Nanotechnology, 2008, 6 pp.

## Estados excitados de dehidroíndigo: um estudo por espectroscopia resolvida no tempo

Nathália D. Bernardino<sup>1\*</sup>, Terry L. Gustafson<sup>2</sup>, Samantha Brown-Xu<sup>2</sup> e Dalva L. A. de Faria<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, The Ohio State University, Columbus, Ohio, EUA

[delbouxbernardino@gmail.com](mailto:delbouxbernardino@gmail.com)

**Palavras Chave:** dehidroíndigo, Azul Maia, Espectroscopias de resolução temporal.

Pôster 145

### Introdução

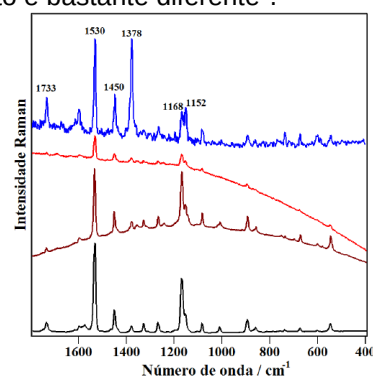
Dehidroíndigo (DHI), uma espécie oxidada do índigo, foi alvo de recentes estudos devido à sua possível contribuição na formação do pigmento azul Maia (AM), composto híbrido formado por paligorsquita e índigo<sup>1</sup>. Sabe-se que o AM apresenta alta estabilidade química e fotoquímica a qual está intimamente ligada à formação de ligação de hidrogênio entre o corante e as moléculas de água<sup>2</sup>, presentes na estrutura da argila. É também conhecido que esta interação afeta as propriedades dos estados eletrônicos excitados da molécula de índigo<sup>3</sup>. A fim de entender o papel desempenhado pelo DHI no AM, diversos estudos vêm sendo realizados e, entre eles, técnicas espectroscópicas resolvidas no tempo (femto e nanosegundos) e efeito Raman ressonante foram empregados. Estudos com resolução temporal permitem estudar estados eletrônicos singlete e tripleto de moléculas e, no caso das espectroscopias Raman e no IV, informações estruturais podem ser obtidas.

### Resultados e Discussão

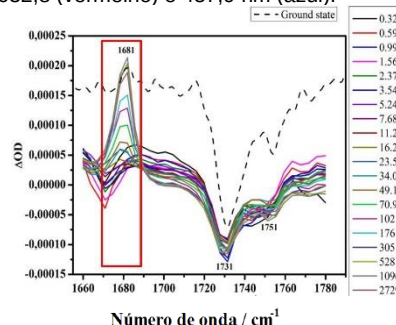
DHI foi sintetizado seguindo o procedimento descrito por Kalb<sup>4</sup> e foi caracterizado por espectroscopia Raman, FTIR e UV-VIS. Os estados excitados do DHI foram investigados por espectroscopia no infravermelho resolvida no tempo (TRIR) e absorção de transiente na região de femto e nano segundos. Os resultados indicam a presença de dois estados eletrônicos principais envolvidos na fotoquímica do DHI: um tripleto e outro singlete. A existência do estado tripleto já foi reportada na literatura<sup>5</sup>, quando um mecanismo foi proposto baseado em dados de cálculos teóricos.

A Figura 1 mostra os espectros Raman obtidos em vários comprimentos de onda de excitação, sendo  $\lambda=457,9$  nm em condição de ressonância, onde há uma intensificação significativa da banda em  $1378\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C=N}$ ). Já os espectros da Figura 2 mostram os resultados TRIR (femto a picosegundos) com diferentes tempos de atraso e é possível observar que a banda em  $1731\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo  $\nu(\text{C=O})$ , é deslocado para  $1681\text{ cm}^{-1}$  no estado tripleto, indicando uma diminuição significativa na ordem da ligação C=O. Os resultados obtidos também confirmam que o DHI não

está presente no pigmento AM, uma vez que os resultados de Raman e TRIR não mostram as bandas características desta espécie e a fotoquímica envolvida no pigmento é bastante diferente<sup>3</sup>.



**Figura 1.** Espectros Raman do DHI obtidos em 1064 nm (preto), 785 nm (vinho), 632,8 (vermelho) e 457,9 nm (azul).



**Figura 2.** Espectros TRIR de DHI na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  em diferentes tempos de atraso em picosegundos.

### Conclusões

Foram investigados os estados eletrônicos excitados do DHI e foi possível confirmar que esta espécie não está presente no pigmento AM.

### Agradecimentos

Fapesp (Projetos 12/05643-3 e 12/13119-3).

<sup>1</sup>A. Domenech-Carbo, et al. J. Mater. Sci. **48**: 7171-7183, 2013.

<sup>2</sup> N. D. Bernardino, Tese de Doutorado – Instituto de Química - USP. São Paulo, 2016.

<sup>3</sup> N. D. Bernardino, S. Brown-Xu, T. L. Gustafson e D. L. A. de Faria, J. Phys Chem C. **120**: 21905 – 21914, 2016.

<sup>4</sup> L. Kalb, Google Patents: 1911.

<sup>5</sup> R. Rondão; J. Seixas de Melo, V. D. B. Bonifácio, M. J. Melo. J. Phys Chem A. **114**: 1699 – 1708, 2010.

## Biocompatibilidade de hidrogéis obtidos via polimerização de enxerto de ácido acrílico em celulose carboxilada extraída da casca do arroz.

Gabriela Costa Milhomens<sup>1</sup>, Camila Guimarães Almeida<sup>2</sup>, Rafaella de Sousa Salomão Zanette<sup>3</sup>, Michele Munk<sup>3</sup>, Humberto de Mello Brandão<sup>2</sup>, Luiz Fernando Cappa de Oliveria<sup>4</sup> e Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup> Colegiado de Ciências exatas e Biotecnológicas - Universidade Federal do Tocantins – Campus Gurupi.

<sup>2</sup> Embrapa Gado de Leite

<sup>3</sup> Instituto de Ciências Biológicas – Departamento de Biologia – Universidade Federal de Juiz de Fora.

<sup>4</sup> Núcleo de Estrutura e Espectroscopia Molecular (NEEM) – Universidade Federal de Juiz de Fora.

\*nelson.luis@uft.edu.br.

**Palavras Chave:** Celulose, hidrogel, espectroscopia.

Pôster 146

### Introdução

Os hidrogéis são uma classe de materiais poliméricos reticulados com alta capacidade de retenção de água. Quando essa está na faixa de várias centenas de seu peso original, são classificados como superabsorventes. Isto irá depender da sua estrutura tridimensional e dos seus grupos hidrofílicos livres<sup>1</sup>. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização e estudo de absorção de água de um hidrogel obtido a partir do enxerto do poli(ácido acrílico) na celulose extraída da casca do arroz e carboxilada.

### Resultados e Discussão

A extração da celulose da casca do arroz pode ser confirmada pela análise dos espectros no infravermelho e Raman destas matérias. As bandas no infravermelho em 1727 e 1634  $\text{cm}^{-1}$  e as no Raman em 1629 e 1604  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente ao  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\nu(\text{C}=\text{O})$  conjugado ao anel aromático, característico da lignina, não estão presentes no espectro da celulose, o que indica que a mesma foi removida. Em seguida a celulose foi tratada com o ácido tricloroacético com intuito de inserir grupos carboxílicos. Esse processo pode ser verificado pela presença da banda no infravermelho em 850  $\text{cm}^{-1}$  e da banda Raman em 900  $\text{cm}^{-1}$ , ambas atribuídas ao  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ <sup>2</sup>. A celulose modificada, então, foi enxertada via polimerização do ácido acrílico o qual pode-se ser comprovado pela presença das bandas no infravermelho e Raman na região de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de ácidos carboxílicos. Além disso, a ausência das bandas na região de 1650  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao  $\nu(\text{C}=\text{C})$  nos espectros Raman e infravermelho da celulose enxertada confirma o processo de polimerização. Por fim, para formar a estrutura, responsável pela propriedade de absorção da água, realizou-se a reticulação do polímero enxertado, através de uma reação de esterificação, utilizando quatro agentes reticulantes diferentes: glicerol, etileno glicol, polietileno glicol com massa molar de 200 g/mol (PEG200) e 10.000 g/mol (PEG10.000). Esse processo pode ser evidenciado pela presença da banda Raman em 994

$\text{cm}^{-1}$  e da banda no infravermelho na região de 1050  $\text{cm}^{-1}$ , pois essas são atribuídas ao  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ .

O potencial Zeta das amostras foi analisado utilizando o espalhamento dinâmico de luz. A celulose extraída da casca do arroz apresentou um potencial zeta de -22,5 mV o qual foi diminuído para -30,9 mV após sua carboxilação, o que é esperado, já que se inseriu mais grupamentos eletronegativos em sua estrutura. Após o enxerto o potencial foi para -103 mV, o que também está relacionado com o aumento dos grupamentos eletronegativos. No entanto, a reticulação levou a diminuição dos potenciais zetas das amostras.

A análise de intumescimento mostra que as amostras reticuladas com glicerol e com os PEGs possuem um grau de absorção de água de cerca de 17g/g. Em contrapartida a amostra reticulada com o etilenoglicol apresentou um grau de 3g/g.

Os materiais reticulados com glicerol, em todas as concentrações com o etilenoglicol, nas concentrações 1, 10 e 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  não alteraram a morfologia celular do HEK293 humano. No entanto, as amostras reticuladas com PEG 200 e PEG 1000 causaram alteração da morfologia celular em todas as concentrações testadas.

### Conclusões

Os resultados espectroscópicos mostram a obtenção de hidrogéis a partir da celulose extraída da casca do arroz modificada, enxertada com poliácido acrílico e reticulada. O potencial zeta das amostras foram analisados utilizando o espalhamento dinâmico. Por fim, nenhum material obtido pode ser classificado como superabsorvente, pois seu grau de absorção de água foi menor que 100g/g.

### Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, EMBRAPA, FAPEMIG, UFJF e UFT.

<sup>1</sup> Hisham Essawy *et al*, International Journal of Biological Macromolecules, Elsevier, 2016, pp. 144-151.

<sup>2</sup> Tomoe Osaki *et al*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular spectroscopy, Elsevier, 2011, pp. 175-179.

## Identificação de óxidos de cobalto formados em catalisadores de Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por espectroscopia Raman

Norberto S. Gonçalves<sup>1</sup>, Letícia dos Santos Pereira<sup>1</sup>, Lucia K. Noda<sup>1\*</sup>

Pôster 147

(1) LQCEMC, ICAQF, UNIFESP Campus Diadema, Rua Prof. Artur Riedel, 275, CEP 09972-270;

\*luciakin@gmail.com

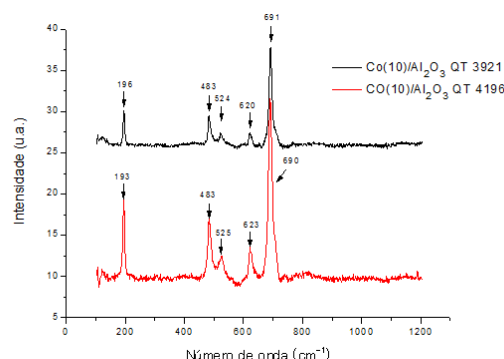
Palavras Chave: óxido de cobalto.

### Introdução

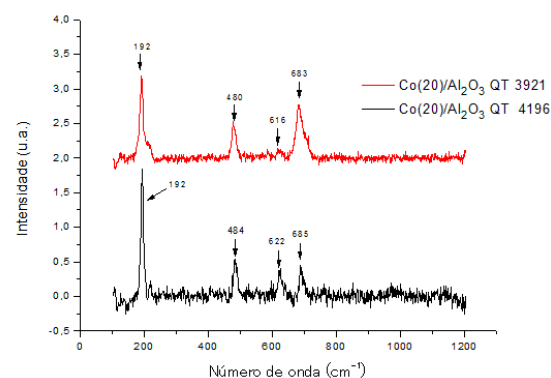
Uma das rotas de síntese de nanotubos de carbono envolve a decomposição catalítica de uma fonte de carbono em catalisadores metal suportados, como o cobalto em alumina. A obtenção deste catalisador é feita por impregnação com Co(II) de alumina coprecipitada com quitosana, seguindo-se calcinação para eliminar a parte orgânica, restando uma matriz de alumina com óxidos de cobalto. Estes óxidos são reduzidos com hidrogênio em alta temperatura para obter o catalisador. Neste trabalho, serão caracterizados os óxidos de cobalto obtidos.

### Resultados e Discussão

Nas Figuras 1 e 2 encontram-se os espectros Raman dos catalisadores contendo óxidos de cobalto, de acordo com o tipo de quitosana utilizada no preparo.



**Figura 1.** Espectros Raman das amostras de catalisador com 10% de Co.



**Figura 2.** Espectros Raman das amostras de catalisador com 20% de Co.

A quitosana QT3921 possui massa molar média de 347 g/mol e a QT4196, 295 g/mol. Ambas possuem 95% de grau de desacetilação. Os espectros foram obtidos no Renishaw InVia com a linha em 632,8 nm, com filtro 10<sup>-4</sup>%. Analisando-se os espectros dos catalisadores com 10% em massa de cobalto (Fig.1), as bandas em 196/193, 483/483, 524/525, 620/623 e 691/690 cm<sup>-1</sup> são bandas características do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, confirmando a presença deste óxido nas amostras dos catalisadores [1]. A ausência de bandas nas regiões de 410 e 750 cm<sup>-1</sup> poderia indicar a ausência de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [2]. Entretanto, as bandas do aluminato de cobalto são extremamente fracas no espectro Raman, devendo-se confirmar a sua presença através da espectroscopia de absorção no UV-Vis. As bandas características do CoO, com deslocamentos em 184, 463, 505, 600 e 666 cm<sup>-1</sup> [3], não estão presentes nos espectros, complementando a análise de Raio-X, confirmando a ausência do CoO. Analisando-se os espectros dos catalisadores com 20% em massa de cobalto (Figura 2), nota-se que as bandas são extremamente fracas, por isso, foi necessário ampliar os espectros para se visualizar melhor as bandas. Os catalisadores apresentaram bandas com deslocamentos em ca. 192/192, 480/484, 616/622 e 683/685 cm<sup>-1</sup>, características de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, embora deslocadas. Porém, a banda em 527 cm<sup>-1</sup> não é observada, provavelmente devido à baixa intensidade do espectro. Também não se observou bandas da alumina em ambos os casos.

### Conclusões

- a calcinação do precursor Quitosana/Co(II)/alumina leva à formação de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- a espectroscopia Raman pode ser usada como auxiliar na caracterização destes catalisadores.

### Agradecimentos

Programa PIBIC/UNIFESP pela bolsa de IC, NIPE/UNIFESP pelas análises.

1. V.G.Hadjiev, M.N.Ilieva, I.V.Vergilov, *J.Phys.C* 21 (1988) 199.
2. B.Jongsomjit, J.G.Goodwg, *Catal. Today* 77 (2002) 191.
3. H.Xu et. al., *J.Phys Chem C*, 119 (2015) 9550.



## Acompanhamento por espectroscopia Raman do processo inflamatório artrítico em diferentes tecidos articulares encontrados em modelo animal.

Otávio M. Gil<sup>1,\*</sup>, Vera R.L. Constantino<sup>1</sup>, Ivan H. J. Koh<sup>2</sup>, Dalva L. A. de Faria<sup>1</sup>.

1- Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

2- Departamento de Cirurgia, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, Brasil.

\*otavio.gil@usp.br

**Palavras Chave:** Artrite, inflamação, tecido biológico.

Pôster 148

### Introdução

Inflamações articulares (artrites) são respostas de defesa do organismo e podem ser desencadeadas por trauma, infecções, corpo estranho ou disfunções autoimunes. Todas quando não tratadas adequadamente podem levar a processos crônicos que geram degradação das cartilagens e ossos a longo prazo [1]. Por ser um processo gradativo, acometendo primeiro os tecidos conjuntivos externos, seguido das cartilagens e finalmente os ossos da articulação, a espectroscopia Raman foi escolhida como técnica de acompanhamento do processo artrítico por fornecer resultados rápidos além de ser capaz de distinguir os diferentes tecidos biológicos da região articular e distinguir entre tecidos afetados pela inflamação e os tecidos saudáveis [2].

### Resultados e Discussão

O processo inflamatório artrítico foi induzido no joelho de ratos via administração intra-articular de 0,2 mL de Adjuvante Completo de Freund (ACF) [3]. As amostras de tecidos foram coletadas após 7 dias da aplicação do ACF, período caracterizado como inflamação aguda.

Nos espectros do côndilo femoral (Figura 1, esquerda), são nítidas as bandas em 960, 1072 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas às vibrações  $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ ,  $[\nu_3(\text{PO}_4^{3-})]$  e  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  e  $\delta(\text{CH}_2)$ , respectivamente [2]. O padrão espectral se mantém o mesmo, porém, a variância entre o tecido sadio e o inflamado é levemente alterada. Para mensurar a razão entre o conteúdo proteico total e o conteúdo inorgânico total usam-se as intensidades das bandas localizadas em 960 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ ,  $I_{960}/I_{1450}$ , que para o animal controle o valor encontrado foi de  $0,28 \pm 0,01$  e para o animal com dose de 0,2 mL de ACF foi igual a  $0,30 \pm 0,01$ , evidenciando uma possível perda de material inorgânico devido ao intenso processo inflamatório causado na região.

Ao se analisar os espectros médios da membrana sinovial (Figura 1, direita), tecido que envolve a cápsula articular, nota-se que o padrão espectral não se mantém semelhante durante o processo inflamatório agudo. No tecido sadio encontram-se as bandas em 854, 987 e 1245  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos aminoácidos prolina, hidróxiprolina das fibras colágenas e Amida III presente em diversas proteínas [2], respectivamente,

enquanto que no tecido inflamado a identificação de tais bandas fica comprometida. Além disso, verifica-se a grande variância espectral no tecido inflamado (0,2 mL ACF) e tais mudanças podem ser atribuídas ao intenso processo inflamatório local, o que gera a produção de diversas proteínas como citocinas e quimiocinas, além da infiltração de células do sistema imune.

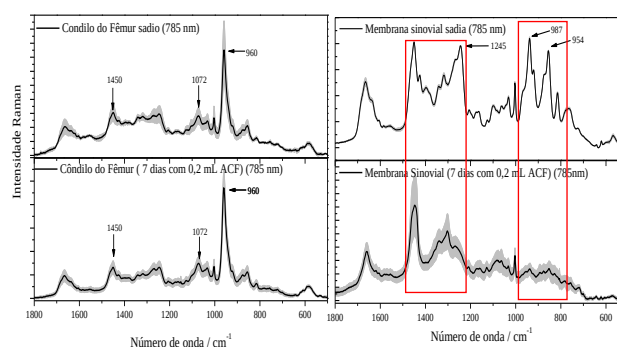


Figura 6: Espectros Raman médios do côndilo do fêmur e da membrana sinovial saudáveis e após 7 dias de exposição de 0,2 mL de ACF, com suas respectivas variâncias (região em cinza) obtida por tratamento de 10 espectros obtidos em pontos diferentes.

### Conclusões

Pela análise e comparação dos espectros Raman de diferentes tecidos inflamados com os seus respectivos controles, conclui-se que essa técnica espectroscópica permite gerar rapidamente um pré-diagnóstico sobre o estágio em que o processo artrítico se encontra e quais os tecidos da cápsula articular já foram afetados, auxiliando, portanto, na decisão de qual tratamento deve ser seguido.

### Agradecimentos

Ao CNPq, Capes (PROEX-3473/2014) e FAPESP (2012/13119-3, 2011/50318-1) pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> R. Medzhitov, Origin and physiological roles of inflammation, *Nature*, 454 (2008) 428-435.

<sup>2</sup> O.M. Gil, Espectroscopia Raman Aplicada ao Estudo da Resposta Bioquímica de Tecidos a Compostos Lamelares, in: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

<sup>3</sup> W. van Eden, J.P.A. Wagenaar-Hilbers, M.H.M. Wauben, Adjuvant Arthritis in the Rat, in: *Current Protocols in Immunology*, John Wiley & Sons, Inc., 2001.

Laura Maísa S. dos Santos<sup>1</sup>, Pamella Nathielli A. de Oliveira<sup>\*2</sup>, Jorge L. B. de Faria<sup>3</sup>, Quesle da S. Martins<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> Universidade Federal de Rondônia - UNIR. Jardim dos Migrantes, Ji-paraná - RO, 78960-000

<sup>3,4</sup> Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT. Boa Esperança, Cuiabá - MT, 78068-600

[pamellanathielle@hotmail.com](mailto:pamellanathielle@hotmail.com)

Pôster 149

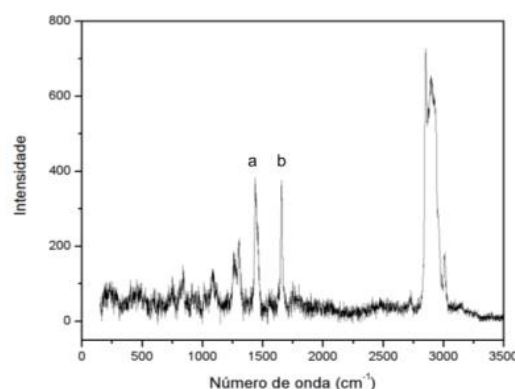
**Palavras Chave:** Estudo vibracional, espectroscopia Raman, óleos naturais.

## Introdução

A biodiversidade da fauna e flora presente na floresta amazônica proporciona inúmeras pesquisas científicas. Nesta pode ser encontrada a *Bertholletia excelsa* que produz um dos mais ricos e conhecidos frutos da Amazônia, a castanha-do-pará, que fornece um fruto, cujas sementes após um tratamento simples de prensagem fornecem o óleo de castanha-do-Pará<sup>1</sup>. Analisando de forma preliminar o óleo de castanha-do-pará por espectroscopia Raman<sup>2,3</sup> (ER) e aliada a outras técnicas de caracterização, em vista do grande interesse da indústria em geral em vários segmentos, temos como objetivo destacar as potencialidades do estudo dos modos vibracionais em óleos comercializados no ambiente amazônico. O processo de análise em ER foi realizado num espectrômetro Labram HR 800 acoplado à um detector CCD (Coupled Charge Device), resfriado por sistema Peltier a -70 °C à temperatura ambiente com espalhamento despolarizado e com o auxílio de um microscópio Olympus e lente com distância focal  $f = 50$  mm e abertura numérica N.A. = 0.35, fonte monocromática com frequência de excitação de 633 nm, varrendo toda extensão entre 80 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . O presente trabalho também visa proporcionar um aprofundamento da técnica de espectroscopia Raman para o estudo e análise em óleos naturais diversos no estado de Rondônia.

## Resultados e Discussão

Na figura 1 Os picos destacados (a) e (b) correspondem a vibrações típicas de estiramento C=C e deformações de agrupamentos moleculares  $\text{CH}_3$ . Embora possa parecer um tanto genérico, essas vibrações com as intensidades observadas foram registradas em espectros de substâncias derivadas do Mentol ou que participam de sua rota sintética, como o Geranial, Neral ou Mirceno.



**Figura 1.** Espectro de óleo de *Bertholletia excelsa*. (a) e (b) estão em 1449 e 1667  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

De acordo com a configuração espectral (de óleo vegetal) observada, os modos correspondem como indicado na literatura.

## Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho deram informações gerais da natureza da amostra quando comparado com resultados de outras amostras oleicas. Ainda pôde-se ter que tais modos, podem ser associados a ácidos mais abundantes na amostra e por fim, aprecia-se que a experimentação por ER terá essencial aplicação na identificação desses compostos e originalidade do produto.

## Agradecimentos

À UNIR e UFMT.

<sup>1</sup>SANTOS, J. U. M. et. al. *Bertholletia excelsa* Humboldt & Bonpland (Lecythidaceae): aspectos morfológicos do fruto, da semente e da plântula. Bol. Mus. 2006, pp. 103-112.

<sup>2</sup>C. Venkata Raman. A new radiation. Indian Journal of Physics, 1928, pp. 387-98.

<sup>3</sup>O. Sala. Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho, 1996.

Roberto Carlos Ribeiro<sup>1\*</sup>, Patrícia de Figueiredo<sup>1</sup>, Luanna Moura<sup>1</sup> e Fernanda Senra<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Avenida Pedro Calmon, nº900, Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil.  
[\\*rcarlos@cetem.gov.br](mailto:rcarlos@cetem.gov.br)

**Palavras Chave:** Raman, caracterização tecnológica, jardim princesa Isabel.

### Introdução

O Museu Nacional no Rio de Janeiro apresenta três pavimentos e um jardim anexo ao palácio que era reservado para as nobres usufruírem com atividades ligadas ao artesanato. Enquanto aproveitava o jardim e cuidava de suas filhas, Dona Teresa Cristina começou a praticar um de seus maiores hobbies: o mosaico. Ela utilizava materiais que variavam desde conchas recolhidas das praias do Rio de Janeiro, até cacos e peças inteiras da louça, de maioria chinesa e inglesa, utilizada no serviço da Casa Imperial. Seu trabalho adornou bancos, fonte e até uma parede do jardim, seguindo uma arte que, segundo especialistas, se trata de Arte Musiva (palavra derivada do latim “musa”, que significa mosaico), como apresentado na Figura 1. Para que a conservação e restauração desses bens possam ser realizadas da forma mais eficiente possível, torna-se necessária a realização de uma caracterização tecnológica e da verificação de alterações, utilizando equipamentos não destrutivos, como espectroscopia Raman e fluorescência de raios-X (FRX), que é o objetivo deste trabalho.



Figura 1. Mosaicos do Jardim.

### Resultados e Discussão

Os resultados de FRX indicaram que as conchas presentes nos mosaicos são constituídas de mais de 50% de CaO e mais de 45% de perda ao fogo, indicando se tratar de rochas carbonáticas. Já os bancos apresentam mais de 90% de SiO<sub>2</sub> e teores de mais de 15% de CaO, indicando se tratar de areia e cal. Em relação às cerâmicas encontradas nos mosaicos, foram realizados ensaios para determinação de absorção de água segundo a norma ISO 10545-3/1995, e o resultado mostrou se tratar de faiança<sup>1</sup>. As análises de FRX mostraram teores superiores a 75% de Si e mais de 15% de Al, elementos típicos de minerais que compõem as cerâmicas<sup>2</sup>. No entanto, de acordo com a pigmentação aplicada em cada peça, observam-se valores diferenciados de alguns elementos como, por exemplo, peças com tons azuis que apresentam teores com mais de 15% de Pb e até 2,6%, 3,6% e 5,3% para Co, Mn e Fe respectivamente, os quais compõem possíveis pigmentos de cerâmicas chinesas da época<sup>3</sup>. Foram utilizados três equipamentos diferentes de espectroscopia Raman (dois com laser de 785 nm e um

de 632 nm) para tentar identificar bandas características destes pigmentos. Os espectros apresentaram bandas em, aproximadamente, 464, 904, 1360 e 2330 cm<sup>-1</sup>, tanto para a parte da frente esmaltada quanto para a parte de trás. Tais bandas estão associadas, provavelmente, com os materiais que compõem o corpo e o esmalte da cerâmica, como o quartzo<sup>2</sup>, e não com possíveis pigmentos.

### Conclusões

Pode-se concluir que o jardim da princesa Isabel apresenta mosaicos em bancos e chafarizes que são constituídos de argamassas de areia e cal, caracterizadas pelos altos teores de sílica e CaO observados no FRX. As conchas que revestem os bancos são constituídas essencialmente de cálcio, comprovado por meio de FRX. Em relação aos resultados de Raman, embora não tenha sido possível identificar os pigmentos, acredita-se que utilizando outros tipos de laser e comprimentos de onda e/ou diferentes características de aquisição tal objetivo seja atingido. Para isso, mais estudos estão sendo realizados.

### Agradecimentos

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Museu Nacional da Quinta da Boavista pela colaboração.

<sup>1</sup>J. F. M. Motta, A. Zanardo, M. C. Junior, in: Cerâmica Industrial (2001) 6 (2), pp. 28-39.

<sup>2</sup>SEBRAE, in: Ideias de Negócios Sustentáveis: Indústria de Cerâmica.

<sup>3</sup>M. L. Coutinho, V. S. F. Muralha, J. Mirão, J. P. Veiga, in: Appl. Phys. A (2014) 114, pp. 695-703.

## Construção de substrato SERS a partir da imobilização de nanoesferas de Au pelo método de Layer by Layer.

Paulo H. M. Toledo<sup>1,\*</sup>, Linus P. F. Peixoto<sup>1</sup>, Gustavo F. S. Andrade<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG.

(\*ptoledo@ice.ufjf.br)

Pôster 151

**Palavras Chave:** SERS, AuNPs, LbL

### Introdução

O método Layer by Layer (LbL) é utilizado na construção de substratos pela deposição alternada de espécies que interagem, em geral, por cargas opostas<sup>1</sup>.

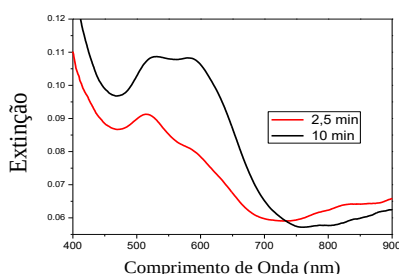
O efeito de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) é baseado na intensificação do espalhamento Raman na presença de nanoestruturas metálicas de Au, Cu ou Ag<sup>2</sup>.

Nesse resumo são apresentados resultados do desempenho SERS de filmes LbL construídos com quitosana e nanopartículas de Au (AuNPs).

### Resultados e Discussão

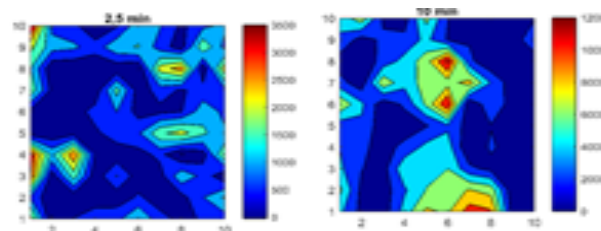
A quitosana é um polissacarídeo catiônico e foi utilizada como a fase positiva do substrato LbL<sup>3</sup>. As AuNPs foram sintetizadas pela redução de  $[AuCl_4]^-$  por citrato de sódio, que torna a superfície das AuNPs negativas<sup>4</sup>. Os substratos LbL foram construídos sobre lâminas de vidro limpas e com a superfície modificada com NaOH para se tornar negativa. Os tempos de deposição de cada camada de AuNPs e quitosana foram de 2,5 e 10 min.

A lâmina de 10 min de deposição é a que possui maior intensidade da banda LSPR após a deposição de 5 camadas mostrada na Figura 1.



**Figura 1:** Espectros UV-Vis das lâminas de vidro com 5 camadas de AuNPs para os tempos de 2,5 e 10 min.

Foi obtido o mapeamento de 100 pontos em cada lâmina. A partir dos espectros de cada ponto foram feitas as integrais e calculadas médias das intensidades SERS da banda em  $591\text{ cm}^{-1}$  do azul do Nilo  $1,0 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$  (AN) mostrados na Figura 2 e na Tabela 1.



**Figura 2.** Mapeamento Raman (10x10 pontos) da banda em  $591\text{ cm}^{-1}$  do AN sobre as lâminas de vidro com AuNPs imobilizadas LbL.  $\lambda_0=785\text{ nm}$ .

**Tabela 1.** Médias e desvios-padrões das intensidades SERS da banda em  $591\text{ cm}^{-1}$  do AN.

| Tempo de deposição (min) | Média | Desvio-Padrão |
|--------------------------|-------|---------------|
| 2,5                      | 871   | 817           |
| 10                       | 3315  | 2937          |

Observa-se na Figura 2 que a lâmina obtida com 10 min de deposição possui maior intensidade SERS (em concordância com os dados de UV-Vis) visto pela escala de cores ao lado de cada mapeamento. Pela Tabela 1 verifica-se que há diminuição no desvio padrão das intensidades SERS, demonstrando uma melhor homogeneidade. A lâmina de 2,5 min possui baixa intensidade SERS e um desvio padrão grande, indicando baixa homogeneidade.

### Conclusões

Foi possível construir substratos a partir do método de LbL utilizando AuNPs esféricas e quitosana que podem ser caracterizados por UV-Vis. Apesar dos mesmos não apresentarem boa homogeneidade, tais filmes são promissores como substratos SERS. Como perspectiva futura, espera-se testar tais substratos como biossensores plasmônicos, que serão úteis para o diagnóstico rápido, simples e eficiente de doenças.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, UFJF, FAPEMIG, RQ-MG.

<sup>1</sup> Ariga, K., et al. Chem. Let., 2014, pp 36-68

<sup>2</sup> Fan M., Andrade G.F.S., Brolo A.G., Anal. Chim. Acta., 2011, pp 7-25.

<sup>3</sup> Azevedo, V.V.C., et al, Rev. El. Mat. Proc., 2007, pp 27-34.

<sup>4</sup> Frens, G., Nature-Physical Science, 1973, pp 20-22.



## Espectrômetro Raman para detecção da $\beta$ -amiloide

Pôster 152

Plínio S. Borges<sup>1\*</sup>, Emerson Fonseca<sup>2</sup>, Alexandre S. Barbosa<sup>3</sup>, Leandro M. Malard<sup>1</sup>, Ado Jorio<sup>1</sup>

1 – Departamento de Física - UFMG.

2 – Programa de Pós-Graduação em Inovação Tecnológica e Biofarmacêutica, UFMG

3- Faculdade de Medicina, UFMG

\*pliniosborges@gmail.com

**Palavras Chave:** Raman, Espectrômetro, Alzheimer

### Introdução

Foi mostrado que no tecido retinal, anos antes dos primeiros sintomas da Doença de Alzheimer, existem depósitos da proteína  $\beta$ -amiloide, que é um marcador característico da doença[1]. Nós estamos desenvolvendo um Espectrômetro Raman (E.R) para fazer a análise espectral da retina de camundongos transgênicos para Alzheimer em busca da  $\beta$ -amiloide.

### Resultados e Discussão

Para detectar o espectro Raman retinal com o E.R, o sistema óptico tem que ser capaz de iluminar a retina para obtermos sua imagem e assim posicionarmos o laser sobre suas estruturas e, por fim, detectar seu espectro Raman. Vemos na Figura 1 a montagem do Espectrômetro Raman.

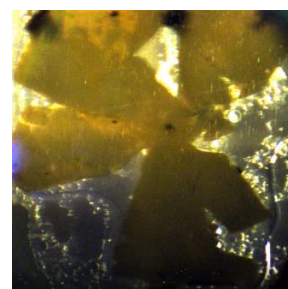


**Figura 1.** Foto da montagem do Espectrômetro Raman

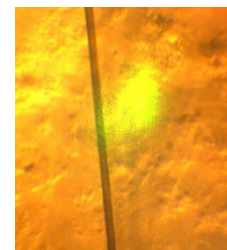
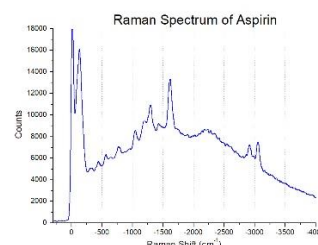
Na Figura 2 temos a imagem feita pelo sistema de imagem do E.R de uma retina de camundongo com aproximadamente 3 mm de diâmetro sobre uma lâminula. A Figura 3 vemos o espectro Raman da aspirina e também a imagem do ponto onde foi adquirido.

Na montagem atual, conseguimos ter o espectro Raman de objetos sólidos como aspirina, entretanto para material biológico, como a retina, conseguimos apenas medir o sinal de fluorescência. O design óptico precisa ser aprimorado para ser capaz de detectar o

espectro Raman da  $\beta$ -amiloide na retina do camundongo.



**Figura 2.** Imagem da retina de um camundongo tem diâmetro de 3mm. Vemos o nervo óptico no centro e capilares na borda.



**Figura 3.** Na Imagem a direita, vemos o laser sobre a superfície da aspirina a qual foi obtido o espectro Raman da figura a esquerda. Temos um fio de cabelo sob a aspirina com espessura aproximada de 120  $\mu$ m para escala.

### Conclusões

Neste momento, temos um instrumento com os sistemas ópticos de iluminação, imagem e do espectrômetro funcionando simultaneamente capazes de fazer imagens e obter espectros Raman de objetos não biológicos. Trabalhos de otimização estão em andamento para melhoria da eficiência do sistema.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, Finep e Fapemig.

<sup>1</sup> Maya, K.H. et al. NeuroImage, v. 54, p. 204–217, 2011.

<sup>2</sup> DeHoog E, Schwiererling J. Fundus camera systems: a comparative analysis. *Applied optics*. 2009;48(2):221-228.

## Análise da Pele com Dermatite de Contato Alérgica por Espectroscopia Raman

Larissa VM Viana<sup>1</sup>, José FG Motta<sup>2</sup>, Lázaro PM Neto<sup>3</sup>, Ana FM de Sousa<sup>4</sup>, Claudio AT Soto<sup>3</sup>, Ailton A Martin<sup>3</sup>, Priscila P Fávero<sup>3\*</sup>.

<sup>1</sup>Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, São José dos Campos, 12244-000, São Paulo – SP, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Brasil, Rua Carolina Fonseca, 584, Itaquera, 08230-030, São Paulo – SP, Brasil.

<sup>4</sup>Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Biológicas, Belém – PA, Brasil.

\*priscila.favero@universidadebrasil.edu.br

**Palavras Chave:** Dermatite de Contato Alérgica, Níquel, Espectroscopia Raman Confocal.

Pôster 153

### Introdução

O uso da espectroscopia Raman no estudo dos processos alérgicos mostra-se bastante promissor para analisar as lacunas existentes sobre as alterações bioquímicas da pele em processos alérgicos e identificar possíveis marcadores biológicos por espectroscopia Raman Confocal<sup>1</sup>.

Portanto, objetivou-se neste estudo identificar as alterações bioquímicas envolvidas no processo de dermatite de contato alérgica por meio da Espectroscopia Raman Confocal *in vivo*.

### Metodologia

CEP: 1.542.718

Alérgeno: Níquel



### Resultados e Discussão

Pela análise qualitativa das médias espectrais obtidas nos diferentes tempos T0, T48 e T72, foi observada maior variação na intensidade dos picos 48 horas pós-aplicação do estímulo alérgico (níquel) (Figura 1).

Foi identificado pela análise do *scatterplot* e do *loading plot* diferenças bioquímicas entre os grupos T0 e T48, onde, segundo a literatura, existe uma maior ativação de reações bioquímicas, caracterizando a resposta imunológica específica.

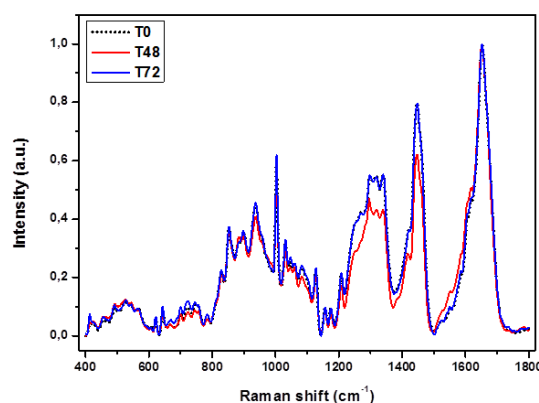


Figura 1. Médias dos grupos T0, T48 e T72.

Por meio da análise do gráfico do *loading plot*, considerando o posicionamento espacial das amostras do gráfico do *scatterplot*, chegou-se as informações bioquímicas características da pele 48 horas após o estímulo alérgico (Tabela 1).

Tabela 1. Picos característicos para o grupo T48 e suas atribuições.

| Pico (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição                            |
|--------------------------|---------------------------------------|
| 884                      | Proteínas, colágeno tipo I            |
| 1382                     | δCH <sub>3</sub> simétrico (lipídios) |
| 1410                     | ν <sub>s</sub> COO <sup>-</sup> (IgG) |
| 1500                     | N=H <i>bending</i>                    |
| 1644                     | Amida I (α-hélice)                    |

### Conclusões

A espectroscopia Raman permitiu identificar as principais mudanças bioquímicas do grupo T48 em relação ao grupo T0, reforçando que nas primeiras 48 horas observa-se um maior envolvimento de mediadores químicos no processo de reparação do processo alérgico.

### Agradecimentos

Agradecemos a CAPES pela bolsa de mestrado da autora e a FINEP.

<sup>1</sup>Gonzalez FJ, et al. Skin Res Technol, v. 17, p. 45-50, 2011.

## Estudo vibracional em matéria oleica originária da Amazônia legal por espectroscopia Raman

Quesle da Silva Martins<sup>\*1</sup>, Jorge Luiz Brito de Faria<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT. Boa Esperança, Cuiabá - MT, 78068-600

[\\*quesle@fisica.ufmt.br](mailto:*quesle@fisica.ufmt.br)

Pôster 154

**Palavras Chave:** Estudo vibracional, caracterização de materiais, óleos naturais.

### Introdução

Riquíssima em sua biodiversidade de fauna e flora a região amazônica é objeto de inúmeras pesquisas científicas. Dentro desse território destacamos plantas como a copaíba (*Copaifera spp.*) e a andiroba (*Carapa guianensis*). De tais plantas são extraídos óleos muito utilizados para fins medicinais e farmacológicos, comprovado nas ações anti-inflamatórias, diurética e efeitos *in vivo* e antimicrobianas<sup>1,2</sup>. A espectroscopia Raman (ER) foi utilizada para caracterização dos modos vibracionais<sup>3</sup> das amostras de *Copaifera spp.* e *Carapa guianensis* neste trabalho. Os espectros foram obtidos em espectrômetro Labram HR 800 acoplado a um detector CCD (Coupled Charge Device), resfriado por sistema Peltier a -70 °C à temperatura ambiente com espalhamento despolarizado e com o auxílio de um microscópio Olympus e lente com distância focal  $f = 50$  mm e abertura numérica  $N.A. = 0.35$ , fonte monocromática com frequência de excitação de 633 nm, varrendo toda extensão entre 80 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ . O presente trabalho também visa proporcionar um aprofundamento da técnica de espectroscopia Raman para o estudo e análise em óleos naturais diversos cultivados em solo amazônico e em especial no estado de Rondônia.

### Resultados e Discussão

Nos gráficos da Figura 1, as amostras de óleos estão identificadas como copaíba C2 (a) e C1 (b) e andiroba A1 (c). Os modos vibracionais em destaque para os óleos de copaíba estão presentes em 1294, 1491 e 2756  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 1a) e 1318, 1545 e 2819  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 1b). Neste último uma configuração espectral dentro do esperado em relação ao anterior, exceto pelo deslocamento sutil desses modos para o lado crescente em número de onda. Na Figura 1c temos A1 apresentando modos praticamente em toda faixa espectral de leitura analisada. Destacamos os modos em 359, 651, 1073, 1304, 1442, 1658, 2106, 2851 2898 e 3007  $\text{cm}^{-1}$ .

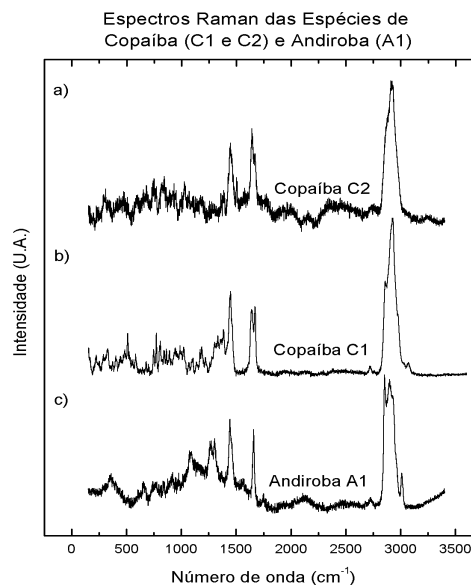


Figura 1. Espectros das amostras de copaíba e andiroba.

### Conclusões

Nas amostras C1 e C2, verifica-se uma leve mudança na assinatura vibracional, podendo indicar como um produto contém componentes químicos diversos oriundos a partir de sua distribuição geográfica e para A1 temos modos em toda a região analisada o que pode estar diretamente associado à sua complexa composição química. Por fim, tem-se presente 3 modos mais intensos que são destaque na maioria de óleos vegetais e que estão presentes em C1, C2 e A1.

### Agradecimentos

A UNIR e a PROPG-UFMT.

<sup>1</sup>R.S. Torquato Costa, D. Martins. Uma revisão bibliográfica das atividades farmacológicas e substâncias isoladas da *Carapa procera*. Scientia Amazonia, 2017, pp. 54-60.

<sup>2</sup>B.C. Cavalcanti, et al. Genotoxicity evaluation of kaurenoic acid, a bioactive diterpenoid present in Copaiba oil. Food and Chemical Toxicology, 2006.

<sup>3</sup>O. Sala. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho, 1996.

## Aplicação de substâncias húmicas na detecção via SERS de produtos de degradação dos herbicidas Atrazina e Prometrina

Rafael Jesus Gonçalves Rubira<sup>1\*</sup>, Carlos José Leopoldo Constantino<sup>1</sup>,  
Santiago Sanchez-Cortés<sup>2</sup>

<sup>1</sup>FCT, UNESP Univ Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano, 121, 28006 Madrid, Spain

\*e-mail: rafael.gon.fis@gmail.com

**Palavras Chave:** SERS, herbicidas, substâncias húmicas.

Pôster 155

### Introdução

Atrazina (ATZ) e prometrina (PRM) são herbicidas da família dos triazínicos, amplamente utilizados na agricultura para o controle de plantas daninhas. A degradação destes herbicidas ocorre por meio de mecanismos microbiológicos ou abióticos e tem sido amplamente documentada na literatura. Assim, a detecção destes herbicidas envolve não apenas o herbicida original, mas também, e principalmente, os produtos de degradação (ATZ\* e PRM\*). A presença de substâncias húmicas (SH) no solo induz processos de degradação que envolvem uma desalquilação do composto original. As SH são macromoléculas naturais que podem ser empregadas na funcionalização das NP devido a dois fatores principais: a) podem ser facilmente adsorvidos na superfície metálica e b) podem adsorver uma grande variedade de poluentes existentes no meio ambiente, tais como hidrocarbonetos aromáticos, policíclicos e herbicidas. Neste trabalho, desenvolvemos métodos sensíveis de detecção de ambos os herbicidas triazínicos originais e seus compostos de degradação com base em espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS) (Figura 1).

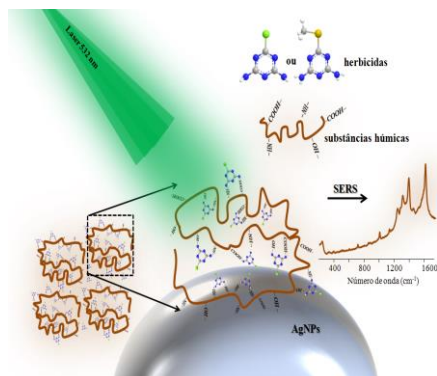


Figura 1: ilustração da técnica SERS em nanopartículas de prata (AgNPs) para obter espectros SERS dos herbicidas em SH.

### Resultados e Discussão

Os espectros SERS dos herbicidas degradados (ATZ\* e PRM\*) mostraram se semelhantes aos espectros SERS dos herbicidas originais na presença da SH. As interações entre os herbicidas e as SH ocorrem por meio dos grupos amino dos herbicidas e os grupos oxigenados das SH através do emparelhamento iônico e ligações de hidrogênio. Assim, a detecção SERS também serviu para entender melhor a interação entre os herbicidas degradados (ATZ\* e PRM\*) e a matéria orgânica.

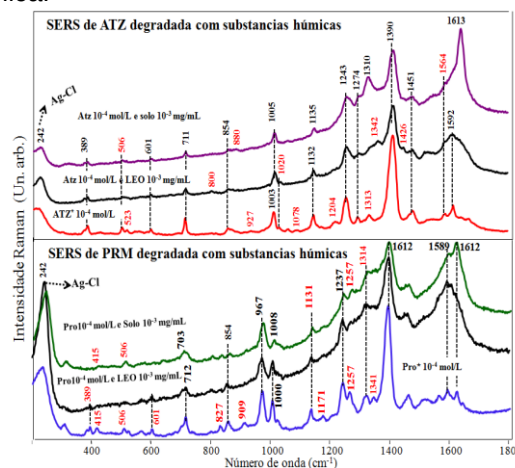


Figura 2: espectros SERS ( $10^{-4}$  mol/L) dos herbicidas degradados PRM\* e ATZ\* na ausência e presença das SH Solo e Leonardita ( $10^{-3}$  mg/mL).

### Conclusões

A funcionalização de AgNPs com substâncias húmicas do solo (SHS) leva a uma maior sensibilidade (LOD na faixa de ppb) na detecção de ATZ\* e PRM\*, tal como encontrados no meio após a aplicação.

### Agradecimentos





## Temperature dependence on the double-resonance Raman spectra of two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides

Rafael N. Gontijo\*, Bruno R. Carvalho, Marcos A. Pimenta, Cristiano Fantini

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

\*rafa.nunesgontijo@gmail.com

**Keywords:** Transition metal dichalcogenides, temperature, double-resonance, resonant Raman

**Pôster 156**

### Introduction

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDs) are composed of stacks of atomically thin layers, that can be exfoliated until a single layer. This lead to the discovery of interesting properties related to their electronic and phonons structure. Resonant Raman scattering is a very strong technique to investigate their excitons, phonons and exciton-phonon coupling.

Recently, Carvalho et al<sup>1</sup> reported a double resonance Raman study for monolayer and bulk MoS<sub>2</sub>, in which the assignment of second-order peaks was proposed considering combinations of Transversal acoustic and Longitudinal acoustic phonons (TA and LA respectively) at M and K points participate of the process. That experiment was done by changing the laser energy almost continually in the energy interval between 1.9 and 2.2 eV. Among the double-resonance peaks a dispersive peak around 420 cm<sup>-1</sup>, so called p<sub>1</sub> and assigned as a sum of the TA and LA phonons around the K point was observed and its frequency dependence with the temperature for bulk samples was previously reported by Livneh et al<sup>2</sup>. However, its intensity dependence was not explained.

In this work, we study the dependency of monolayer MoS<sub>2</sub> Raman spectra with temperature and excitation energy. In special, we are interested in the physics of the double resonance peaks and the way it changes with the in-situ variation of the sample temperature.

### Results and Discussion

The experiments were performed on bulk and monolayer samples with in-situ temperature variation from 80 to 300K for different laser excitation energies. A temperature resonance behaviour for the double-resonant Raman peaks was observed and explained considering both temperature dependence of the phonon wavenumber and the exciton energy.

### Conclusion

In this work we have shown that the dispersion observed for the double resonance process when changing the temperature is related to the change in the excitonic transition energy and that it can be used in the same way to study the vibrational properties of different TMDs.

### Acknowledgements

We would like to thank the funding agencies CNPq, Capes and Fapemig.

- (1) Carvalho, B. R.; Wang, Y.; Mignuzzi, S.; Roy, D.; Terrones, M.; Fantini, C.; Crespi, V. H.; Malard, L. M.; Pimenta, M. A. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14670.
- (2) Livneh, T.; Sterer, E. *Phys. Rev. B* **2010**, *81* (19), 195209.

## Caracterização espectroscópica de biomoléculas e seus complexos metálicos: novos métodos diagnósticos para a Doença de Alzheimer

Rafael Pinto Vieira<sup>1\*</sup>, Sugandha Dogra Pandey<sup>1</sup>, Thiago Martins Francisco<sup>1</sup>, Carlos Basílio Pinheiro<sup>1</sup>, Willian Ricardo Rocha<sup>2</sup>, Ado Jorio<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

\*[veirarp@ufmg.br](mailto:veirarp@ufmg.br), [adojorio@ufmg.br](mailto:adojorio@ufmg.br)

**Palavras Chave:** Doença de Alzheimer, espectroscopia Raman, diagnóstico

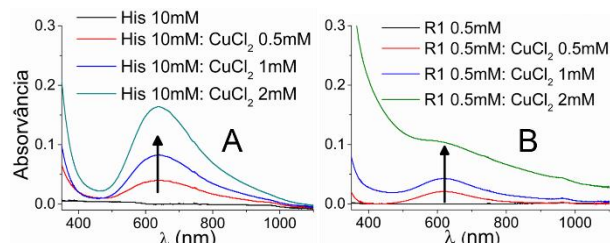
Pôster 157

### Introdução

A Doença de Alzheimer (DA) é um desafio para sistemas de saúde, diante do progressivo envelhecimento populacional enfrentado por todo o mundo. Os diagnósticos disponíveis baseiam-se em perda cognitiva e de memória e, considerando-se que os processos deletérios da doença iniciam-se décadas antes dos sintomas, a busca por métodos diagnósticos seguros, específicos, não invasivos e precoces é urgente. A agregação de biomoléculas (proteínas tau e beta-amiloide) e suas interações com metais por meio de seus resíduos de histidina são processos conhecidos da DA<sup>1</sup>, sendo candidatos a biomarcadores. Portanto, este trabalho teve como objetivo caracterizar potenciais biomarcadores por meio de espectroscopia, especialmente Raman, possibilitando o desenvolvimento de novos diagnósticos para doenças neurodegenerativas.

### Resultados e Discussão

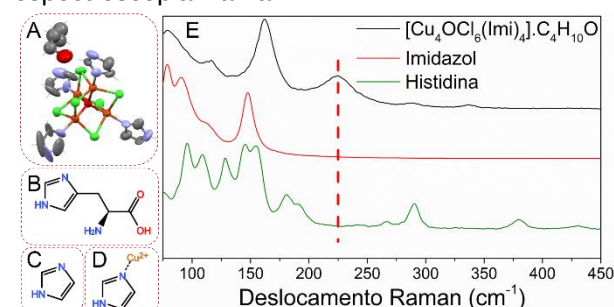
A Figura 1 apresenta os espectros eletrônicos da histidina (His, **A**) e R1 (**B**) frente a concentrações crescentes de cloreto de cobre. R1 é um peptídeo de 18 aminoácidos (fração da proteína tau) contendo um resíduo de His. Portanto, um candidato a biomarcador. Proteínas azuis de cobre apresentam interações Cu-His e possuem bandas de transferência de carga ligante-metal em torno de 600 nm<sup>2</sup>, também observadas na Figura 1 (A e B), sugerindo formação de complexos Cu-His e Cu-R1.



**Figura 1.** Espectros eletrônicos de histidina (His, **A**) e peptídeo R1 (**B**) frente a concentrações crescentes de cloreto de cobre (CuCl<sub>2</sub>). Condições: tampão fosfato pH 7.4, 25 °C.

Monocristais adequados para difração de raios X foram obtidos de uma mistura água:n-butanol (1:1) contendo

imidazol (Imi, cadeia lateral de His) e cloreto de cobre. O refinamento confirmou a estrutura [Cu<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub>(Imi)<sub>4</sub>].C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (Figura 2A), usada como referência em estudos Raman para caracterizar o modo vibracional Cu-N, presente em complexos Cu-Imi e Cu-His.<sup>(3,4)</sup> Os espectros Raman obtidos para Imi, His e o complexo são mostrados na Figura 2E, sendo o modo em 225 cm<sup>-1</sup> no espectro do complexo atribuído a Cu-N(Imi), confirmando assinaturas similares previamente observadas para proteínas azuis<sup>(3,4)</sup>. Além disso, estudos computacionais sugeriram modos de vibração Cu-N(Imi) entre 218-240 cm<sup>-1</sup> no espectro de absorção na região do infravermelho. Estudos semelhantes estão em desenvolvimento para espectroscopia Raman.



**Figura 2.** Estruturas de [Cu<sub>4</sub>OCl<sub>6</sub>(Imi)<sub>4</sub>].C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (**A**); His (**B**) e Imi (**C**); representação da ligação Cu-N(Imi) (**D**). Espectros Raman (**E**) de A, B e C. Linha de laser 633 nm (0.56-2.0 mW).

### Conclusões

O modo de vibração Cu-N(Imi) em biomoléculas foi identificado por espectroscopia Raman como promissor marcador biológico em métodos diagnósticos da DA.

### Agradecimentos

RPV Bolsista CNPq, Brasil (150378/2017-3), FAPEMIG, Finep.

<sup>1</sup> S. S. Leal et al, Coord Chem Rev, 2012 Oct 256; 19-20:2253-70.

<sup>2</sup> S. A. Pérez-Henarejos et al, Arch Biochem Biophys, 2015 Oct 15;584:134-48.

<sup>3</sup> N. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2009 6<sup>th</sup> Ed: 373-78.

<sup>4</sup> W. Maret et al, J Am Chem Soc, 1986 108; 20:6351-59.

## Estudo das propriedades ópticas de sulfeto de gálio em poucas camadas por espectroscopia Raman intensificada por ponta.

Rafael S. Alencar<sup>1\*</sup>, Cassiano Rabelo<sup>1</sup>, Hudson L. S. Miranda<sup>1</sup>, Thiago L. Vasconcelos<sup>2</sup>, Jenaina R. Soares<sup>3</sup>, Luiz G. Cançado<sup>1</sup> e Ado Jorio<sup>1</sup>

Pôster 158

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brasil;

<sup>2</sup>Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Brasil;

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, PO Box 3037, Lavras, Brasil

\*rafael\_alencar@fisica.ufc.br.

**Palavras Chave:** Materiais bidimensionais, sulfeto de gálio, TERS.

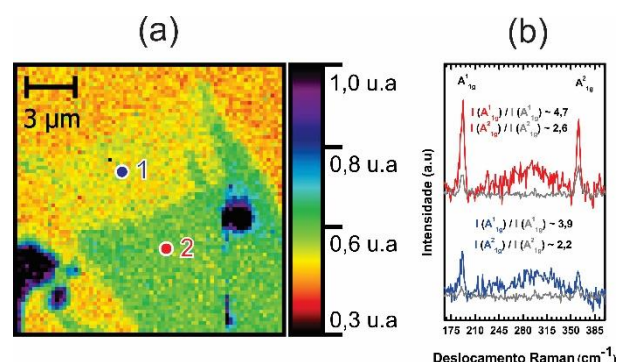
### Introdução

A ciência desenvolvida a partir do material modelo grafeno impulsionou novos estudos e novas áreas de pesquisa nos chamados sistemas bidimensionais (2D) devido às suas propriedades físicas notáveis<sup>1</sup>. Dentre os diversos materiais 2D, o sulfeto de gálio (GaS) tem atraído atenção da comunidade científica por ser promissor em diferentes aplicações, como em dispositivos fotovoltaicos, óptico-eletrônicos e óptica não linear<sup>2</sup>. Cada monocamada é composta por duas camadas de Ga ligadas covalentemente a duas camadas de enxofre (S-Ga-Ga-S), formando uma estrutura hexagonal<sup>3</sup>.

A espectroscopia Raman tem sido uma ferramenta essencial no estudo dos sistemas 2D, sendo amplamente utilizada na caracterização do número de camadas, densidade de defeitos, níveis de dopagem e propriedades ópticas e mecânicas, embora limitados à escala microscópica imposta pelo limite de difração da luz<sup>4</sup>. Neste trabalho nós apresentamos um estudo das propriedades ópticas de poucas camadas de GaS obtidas por esfoliação mecânica, com resolução espacial abaixo do limite de difração da luz, por meio de espectroscopia Raman intensificada por ponta (TERS).

### Resultados e Discussão

A Figura 1(a) mostra um mapa Raman do modo de vibração  $A_{1g}^1$  de GaS com diferentes espessuras depositado sob substrato de vidro. Nos pontos 1 e 2 foram gravados espectros Raman em configurações de TERS (*tip-down*) e campo distante (*tip-up*). Diferentes aumentos foram observados para os modos  $A_{1g}^1$  e  $A_{1g}^2$ , dependendo do número de camadas.



**Figura 1.** (a) Mapa Raman do modo vibracional  $A_{1g}^1$ . (b) Espectros Raman na configuração *tip down* (coloridos) e *tip up* (cinza). A intensidade relativa de cada modo em ambas configurações também é mostrada.

### Conclusões

Nós estudamos o efeito Raman intensificado por ponta nos modos de vibração de poucas camadas de GaS esfoliadas mecanicamente e depositadas em substrato de vidro. Diferenças de intensidades nos modos de vibração na configuração *tip-down* estão sendo investigadas em função da coerência espacial desses modos, as quais se tornam importante no regime de campo próximo.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG pelo suporte financeiro.

<sup>1</sup>R. F. Service, "Beyond graphene", Science, vol. 348, 6234, 2015, 490-492, 2015.

<sup>2</sup>M. Xu, T. Liang, M. Shi and H. Chen, Graphene-Like Two-Dimensional Materials, Chem. Rev., 113, 2013, 3766-3798.

<sup>3</sup>PingAn Hu, Lifeng Wang, Mina Yoon, Jia Zhang, Wei Feng, Xiaona Wang, Zhenzhong Wen, Juan Carlos Idrobo, Yoshiyuki Miyamoto, David B. Geohegan and Kai Xiao, Nano Lett. 2013, 13, 1649-1654.

<sup>4</sup>A. Jorio and A. G. Souza Filho, Raman Studies of Carbon Nanostructures, Annu. Rev. Mater. Res., 46, 2016, 357-82.

## Acoplamento Spin-Fônon nas Perovskitas Duplas Ordenadas Multiferróicas (Nd,Gd)2NiMnO6

Pôster 159

Raimundo Bezerra Macedo Filho<sup>\*1</sup>, Carlos William de Araújo Paschoal<sup>2</sup>, Alejandro Pedro Ayala<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, IFMA, 65030-005 São Luís – MA, <sup>2</sup> Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza – CE.

<sup>\*</sup>macedo@ifma.edu.br

**Palavras Chave:** Perovskita Dupla, Espectroscopia Raman, Acoplamento Spin-Fônon.

### Introdução

Nesse estudo, investigamos a influência do tamanho do raio iônico do RE (terra-rara) na intensidade do acoplamento spin-fônon na família de perovskitas  $RE_2NiMnO_6$  ( $RE = Nd$  e  $Gd$ ), via espectroscopia Raman. As medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura, não apresentaram mudanças que sugerissem uma transição de fase estrutural. Porém, a frequência Raman do modo mais intenso do espectro de cada amostra, atribuído ao modo de estiramento simétrico dos octaedros de oxigênio, apresentou um desvio (anomalia) em função da temperatura, bem próximo da transição ferromagnética de cada composto. Sendo que, essa anomalia foi atribuída ao acoplamento spin-fônon, no entanto, a intensidade do acoplamento spin-fônon não mostrou dependência com o tamanho do raio iônico da RE.

### Resultados e Discussão

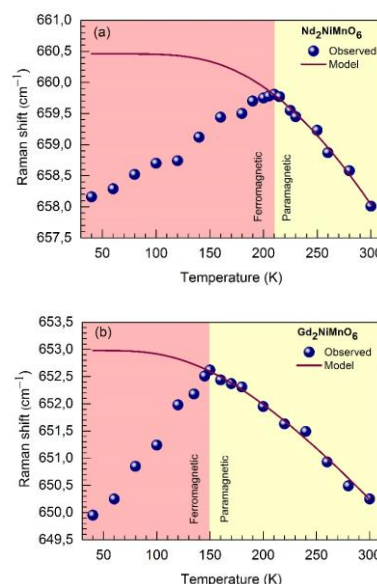
Na Fig. 1 mostramos os gráficos da evolução do número de onda em função da temperatura dos modos mais intensos observados nas amostras de NNMO ( $658\text{ cm}^{-1}$ ) e de GNMO ( $650\text{ cm}^{-1}$ ) exibem um desvio (anomalia) em função da temperatura, próximo à temperatura crítica ( $T_c$ ), ou seja, próximo da temperatura de transição ferromagnética de cada amostra.

A obtenção da posição do acoplamento spin-fônon, é definido pelo mapeamento no desvio do número de onda do fônon em função da temperatura, com referência ao comportamento anarmônico do fônon, com base no ajuste proposto por Balkanski *et al.* [1].

### Conclusões

A anomalia, foi associada ao acoplamento spin-fônon, apresentando uma maior intensidade na amostra  $Gd_2NiMnO_6$ , seguida da  $Nd_2NiMnO_6$ . Nossos resultados, divergem dos resultados na literatura, pois o raio iônico de terra-rara (RE) é tido como um fator predominante na intensidade do acoplamento spin-fônon, contudo o resultado na intensidade do

acoplamento para a amostra  $Pr_2NiMnO_6$  foi menor que nas amostras GNMO e NNMO[2] e na amostra  $Tb_2NiMnO_6$ [3] foi débil.



**Figura 1:** Evolução da frequência em função da temperatura do modo mais intenso de cada amostra. a) Da amostra NNMO, em  $658\text{ cm}^{-1}$ ; b) Da amostra GNMO, em  $650\text{ cm}^{-1}$ . As anomalias nas frequências na faixa de transição ferromagnética, são atribuídas ao acoplamento spin-fônon.

### Agradecimentos

Aos órgãos de fomento à pesquisa CAPES, CNPq, FUNCAP e FAPEMA pelo financiamento dos projetos. E ao IFMA pelo apoio financeiro referente ao evento.

<sup>1</sup> M. Balkanski, R. Wallis E H 1983 Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon Phys. Rev. B 28 1928.

<sup>2</sup> Truong K D, Singh M P, Jandl S and Fournier P 2011 Investigation of phonon behavior in  $Pr(2)NiMnO(6)$  by micro-Raman spectroscopy J. Phys. Condens. Matter 23.

<sup>3</sup> Nair H S, Swain D, N. H, Adiga S, Narayana C and Elizabeth S 2011 Griffiths phase-like behavior and spin-phonon coupling in double perovskite  $Tb_2NiMnO_6$  J. Appl. Phys. 110 123919.



## Estudo do efeito de carregamento de fármaco por nanopartículas de ouro conjugadas com Tamoxifen.

Pôster 160

Raissa Ainsworth Rustichelli Teixeira<sup>1\*</sup>(PG), Alexandre Lataliza<sup>2</sup>(PG), Nádia Rezende Barbosa Raposo<sup>2</sup>(PQ), Luiz Antônio Sodré Costa<sup>3</sup>(PQ), Antônio Carlos Sant'Ana<sup>1</sup>(PQ).

<sup>1</sup>Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (LabNano), Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química;

<sup>2</sup>Núcleo de Identificação e Quantificação Analítica (NIQUA), Universidade Federal de Juiz de Fora, Faculdade de Farmácia

<sup>3</sup>Núcleo de Estudos Químicos Computacionais (NEQC), Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química

\*ainsworth@ice.ufjf.br

**Palavras Chave:** Espectroscopia SERS, células neoplásicas.

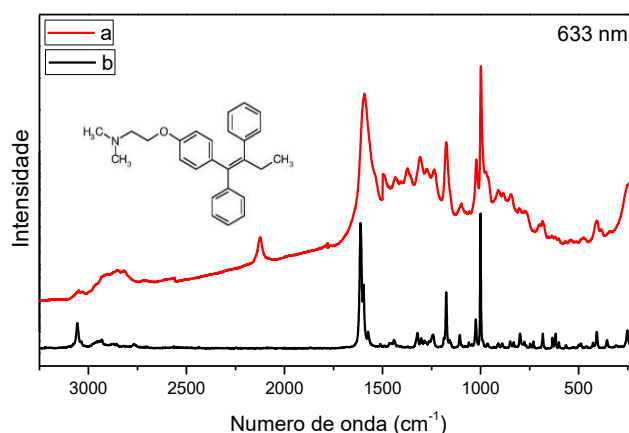
### Introdução

A utilização de nanopartículas de ouro (AuNPs) tem sido cada vez maior para aplicações em entrega controlada de fármacos em tecidos de interesse. Suas propriedades nanométricas permitem a conjugação com biomoléculas específicas para células de câncer. Tamoxifen é um fármaco bastante utilizado para tratamento de câncer de mama em mulheres em pós-menopausa sensíveis a tratamento hormonal<sup>1</sup>. O presente trabalho apresenta a caracterização espectroscópica do fármaco antineoplásico Tamoxifen e sua aplicação em testes *in vitro* com AuNPs modificadas com este fármaco e anticorpo específico para reconhecimento celular.

### Resultados e Discussão

Os espectros Raman e SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) do Tamoxifen permitiram analisar a interação do fármaco com a superfície das AuNPs. A Figura 1 apresenta os espectros Raman do Tamoxifen sólido e SERS dele adsorvido na superfície do ouro. As diferenças nos padrões espectrais indicam que há uma interação do fármaco com as AuNPs. Destacam-se as mudanças de relação de intensidade entre as bandas em 1600 e 1100 cm<sup>-1</sup> (respiração do anel aromático) e a banda em 1170 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C-O do Tamoxifen<sup>2</sup>. A obtenção de espectros teóricos do Tamoxifen permitiu a comparação com os espectros experimentais obtidos e um melhor entendimento da adsorção do fármaco às AuNPs.

Os testes *in vitro* foram realizados utilizando células de câncer de mama de origem humana (MCF-7) com Tamoxifen puro e conjugado com AuNPs modificadas com folato e anticorpo específico para receptores de folato, presentes na parede das células de câncer.



**Figura 1.** Espectros Raman do Tamoxifen sólido (a) e SERS dele adsorvido na superfície das AuNPs (b).

### Conclusões

Os resultados de caracterização obtidos através de espectros Raman e SERS, tanto experimentais quanto teóricos, do Tamoxifen permitiram um melhor entendimento da interação do fármaco com os colóides de ouro. Os testes *in vitro* do Tamoxifen com AuNPs modificadas com biomoléculas indicam o efeito de carregamento de fármaco em células de câncer de mama.

### Agradecimentos

Os autores agradecem os laboratórios NEQC-UFJF e NIQUA-UFJF pelas colaborações, ao CNPq, à CAPES e à FAPEMIG pelo suporte.

<sup>1</sup> RAVIKUMARA, N. R. et al. *Journal of Biomaterials Applications*, v. 31, n. 5, p. 755-772, Nov 2016.

<sup>2</sup> GAMBERINI, M. C. et al. *Journal of Molecular Structure*, v. 840, n. 1-3, p. 29-37, Sep 2007.

## Análise por espectroscopia Raman da interface dentinária com cimentos resinosos

Larissa C. de Oliveira Ferraz<sup>1</sup>, Raquel da S. Palácios<sup>2\*</sup>, Adriana L. M. Ubaldini<sup>1</sup>, Bruna M. B. de Oliveira<sup>1</sup>, Antonio N. Medina<sup>2</sup>, Fracielle Sato<sup>2</sup>, Mauro L. Baesso<sup>1</sup>, Renata C. Pascotto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Odontologia, <sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil

\*rachellpalacios@gmail.com

**Palavras Chave:** cimentos de resina, dentina, adesão.

**Pôster 161**

### Introdução

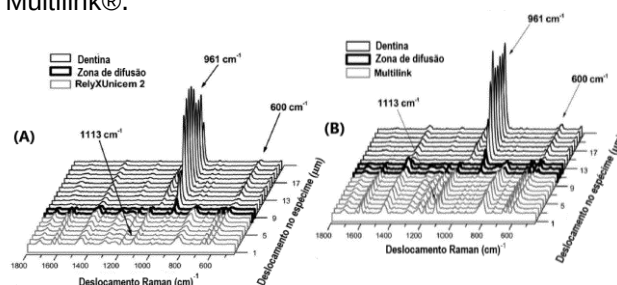
Na última década houve a introdução no mercado de uma gama de cimentos resinosos com características diferentes, objetivando uma melhora na adesão e a simplificação da técnica<sup>1</sup>. As técnicas de microscopia por imagem são amplamente utilizadas para estudos da interface cimento-dentina, podendo ser visualizado prolongamentos do cimento no interior do tecido dentário. Entretanto, a espectroscopia Raman tem sido utilizada como metodologia alternativa para o estudo destas interfaces, por permitir a distinção de diversos materiais por meio das bandas Raman dos diferentes grupos funcionais. Considerando os diferentes mecanismos de ação na adesividade dos cimentos resinosos com a dentina, o objetivo deste trabalho foi avaliar interface de cimento (autoadesivo e autocondicionante) com a dentina por meio da espectroscopia Micro-Raman (MR), apresentando um método analítico para estimar a zona de difusão de cimento de resina na dentina<sup>2</sup>.

### Resultados e Discussão

Para o processo de cimentação com os grupos autoadesivo e autocondicionante, terceiros molares humanos foram seccionados e as cavidades na junção amelo-dentinária preparadas para restauração *inlay* com resina composta, e posterior cimentação com dois agentes cimentadores: RelyX Unicem 2® (autoadesivo) e Multilink® (autocondicionante). Após 24h as amostras dos dois grupos foram cortadas ao meio, com cada fragmento possuindo cimento-interface-dentina. Uma das metades foi destinada MR e a outra microscopia de varredura eletrônica (SS-550, Shimadzu) (MEV). Os espectros Raman foram obtidos em intervalos de 1µm, em linhas de 20µm de comprimento, num total de 6 linhas por amostra (Fig. 1(A e B)), utilizando um microscópio Raman confocal (Senterra, Bruker). Foram avaliadas as intensidades das bandas em 961cm<sup>-1</sup> ν(P-O) da dentina e 1113cm<sup>-1</sup> ν(C-O-C) presente nos dois grupos de cimento, ao longo de cada linha. Assim, foi possível identificar uma zona de difusão entre os dois grupos de cimentos e a dentina, a qual representa a permeação do cimento resinoso na estrutura da

dentina. Para estimar a zona de difusão nos dois grupos de cimentos avaliados foi utilizado uma função do tipo sigmóide, função de Boltzmann (FB), pois esta apresenta parâmetros matemáticos relevantes para o sistema cimento-interface-dentina, tal como a espessura da zona de difusão associada ao ponto de inflexão da curva da FB. As espessuras da zona de difusão foram (1,8±0,4µm) e (2,5±0,3µm), para os grupos autoadesivo e autocondicionante, respectivamente. Por meio MEV, foi possível observar na interface que as projeções do cimento autocondicionante no interior dos túbulos dentinários foram mais longas e numerosas, enquanto que para o cimento autoadesivo foram curtas e escassas. Tal fato corrobora com as análises obtidas por espectroscopia Raman na zona de difusão.

**Figura 1.** Espectros Raman da varredura cimento-interface-dentina: (A) RelyX Unicem 2® e (B) Multilink®.



### Conclusões

A espectroscopia Micro-Raman mostrou ser um método simples e confiável para avaliar a difusão de cimento resinoso em dentina, permitindo a comparação entre dois diferentes agentes cimentantes com relação a espessura da zona de difusão.

### Agradecimentos

À CAPES, CNPq, FINEP e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup>H. Sano, et al., Operative dentistry, 20(1),1995, pp. 18–25.

<sup>2</sup>L. C. de Oliveira Ferraz, et al., J. Biomed. Opt., 21(5), 2016, pp.055003.

## Uso da espectroscopia Raman *in situ* na identificação de carotenoides presentes em diferentes tipos de cultivo de *Lippia alba*

Regina C. C. Costa<sup>1,3\*</sup>, Lenize F. Maia<sup>1</sup>, Sirlei A. Julião<sup>2</sup>, Elyabe M. Matos<sup>2</sup>, Lyderson F. Viccini<sup>2</sup>, Luiz F. C. de Oliveira<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFJF, 36036-330, Juiz de Fora-MG, Brasil; <sup>2</sup>Instituto de Ciências Biológicas, UFJF, 36036-330, Juiz de Fora/MG; <sup>3</sup>Faculdade Machado Sobrinho, 36030-140, Juiz de Fora-MG.

\*reginacelicc@gmail.com

**Palavras Chave:** carotenoides, *Lippia alba*, espectroscopia Raman.

Pôster 162

### Introdução

O gênero *Lippia* é um dos mais representativos e importantes da família Verbenaceae no Brasil e reúne várias espécies com propriedades medicinais, que apresentam óleos essenciais (sesquiterpenos e monoterpenos), iridoides fenilpropanoides e flavonoides. *Lippia alba* é conhecida por sua grande variabilidade morfológica e química<sup>1</sup>. Estudos químicos, em condições controladas de cultivo, revelaram uma relação entre número cromossômico e constituinte majoritário do óleo essencial<sup>2</sup>. Há também relatos sobre a variação no teor de substâncias químicas como óleos essenciais em função de diferentes condições ambientais<sup>3</sup>.

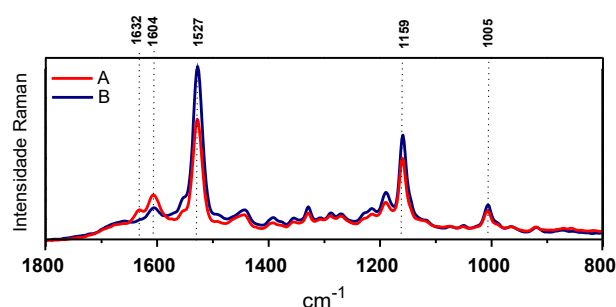
A espectroscopia Raman (ER) tem sido usada para caracterizar uma grande variedade de produtos naturais. Neste trabalho utilizamos FT-Raman como ferramenta na identificação de carotenoides diretamente das folhas de *L. alba* (*in situ*) com diferentes números cromossômicos, cultivadas *in vitro* e coletadas no ambiente natural.

### Resultados e Discussão

Os espectros Raman *in situ* foram registrados em equipamento Bruker (RFS100) com linha de excitação em 1064 nm, 4 cm<sup>-1</sup>, 100mW e 512 varreduras.

As amostras foliares com diferentes níveis de ploidia (diploide, triploide, tetraploide e hexaploide), foram coletadas a partir de plantas cultivadas em casa de vegetação (ambiente natural) e no Laboratório de Genética e Biotecnologia, cultivadas *in vitro* (UFJF). Os espectros Raman apresentaram bandas em 1527  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1159  $\nu(\text{C}-\text{C})$  e 1005  $\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$  cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos carotenoides, e as bandas em 1632 e 1604 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos modos vibracionais  $\nu(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu(\text{C}=\text{C})/\nu(\text{C}=\text{O})$ , respectivamente.

As análises espectrais revelaram um aumento na intensidade da banda marcadora de caroteno (1527 cm<sup>-1</sup>) em relação ao conjunto de bandas em 1632 e 1604 cm<sup>-1</sup> entre as diferentes condições de cultivo (Fig.1).



**Fig. 1.** Espectro Raman da folha de *L. alba* hexaploide cultivadas (a) casa de vegetação e (b) *in vitro*.

Dados da literatura mostraram que condições de estresse podem levar a maior ocorrência de carotenoides nesta espécie e esse fato está relacionado a processos fotossintéticos. Alterações na qualidade e quantidade da luz absorvida pela planta influenciam não só a taxa fotossintética como também mudanças na produção de metabólitos secundários<sup>3,5</sup>. A variação na concentração de moléculas bioativas presentes na planta pode comprometer a eficácia da bioatividade, inclusive farmacológica.

### Conclusões

Os resultados mostraram que a ER pode ser utilizada como ferramenta de detecção preliminar de carotenoides em plantas cultivadas *in vitro*, fornecendo informações a cerca das condições ambientais que favoreçam a produção metabólica de substâncias de interesse através de análise *in situ*.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG.

<sup>1</sup> Reis, A.C.R. et al. A. Journal of Botany. 2014, 101(6), 1002-1012.

<sup>2</sup> Viccini, L.F. et al. Industrial Crops and Products. 2014, 59, 14-19.

<sup>3</sup> Batista, D.S. et al. 2016,. In Vitro Cell.Dev.Biol.—Plant, 276–282.

<sup>4</sup> Lafhal, S. et al. J. Raman Spectrosc. 2015, 46, 577-585.

<sup>5</sup> Oliveira, V. E et al. J. Spectrochimica Acta Part A: Molec. Biomolecular Spectrosc. 2015, 150, 373–380

**Caracterização dos mosaicos de Facchina existentes no Theatro Municipal do Rio de Janeiro utilizando Raman e FRX portáteis.**

Roberto Carlos Ribeiro<sup>1\*</sup>, Patrícia de Figueiredo<sup>1</sup>, Daniel Barbutti<sup>1</sup>, Luanna Moura<sup>1</sup>, Carolina Santiago<sup>1</sup>, Marisa Assumpção<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Avenida Pedro Calmon, nº900, Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil.  
[\\*rcarlos@cetem.gov.br](mailto:*rcarlos@cetem.gov.br)

<sup>2</sup>Theatro Municipal do Rio de Janeiro, Praça Floriano, S/N - Centro, Rio de Janeiro - RJ, 20031-050.

**Pôster 163**

**Palavras Chave:** Raman, Mosaico, Theatro Municipal do Rio de Janeiro.

### Introdução

A conservação e o restauro de monumentos no Brasil ocorreu, durante boa parte do tempo, sem que um suporte tecnológico fosse realizado para embasar os trabalhos dos restauradores, ocasionando, muitas vezes, intervenções inadequadas. Baseado nisto, torna-se necessária uma caracterização tecnológica dos monumentos e uma análise das causas de suas alterações, utilizando-se equipamentos portáteis não-destrutivos como, por exemplo, de espectroscopia Raman e fluorescência de raios-X (FRX)<sup>1</sup>. O Theatro Municipal do Rio de Janeiro (TMRJ) foi inaugurado em 1908 e é constituído de rochas nas fachadas e em diversas partes de seu interior, telhas metálicas no telhado e alguns painéis de mosaicos que representam cenas do teatro, de autoria do mosaicista italiano Giandomenico Facchina, existentes no hall de acesso ao salão Assyrio. No entanto, não há certeza sobre a composição química do material das peças que compõem estes mosaicos. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi utilizar técnicas de FRX e Raman para caracterizar o material e nortear o trabalho de restauração com segurança. Para tal, foi utilizado um Raman portátil, da marca ThermoFisher, modelo TruScan RM Analyzer, com laser de 785 nm, além de um equipamento portátil de FRX, da marca Bruker, modelo S1 Turbo SD.



**Figura 1.** Exemplo de um dos mosaicos existentes no TMRJ.

### Resultados e Discussão

Foram avaliadas peças sem e com pigmentação de diferentes cores e tonalidades que compõem um dos mosaicos presentes no TMRJ, nomeado pelo autor como “Musica”. Os resultados das análises de FRX variaram entre 40 e 60% de Si e 40 e 60% de Pb com traços de outros elementos. O Pb pode estar parcialmente relacionado à existência de uma placa de chumbo na qual as peças foram aplicadas. O alto teor de Si dá indícios de se tratar de rochas ou algum material rico em sílica. A certeza do tipo de material analisado só foi alcançada com os resultados obtidos pelo Raman, os quais indicaram se tratar de vidro devido à compatibilidade dos espectros gerados com os existentes no método “vidro” do banco de dados do equipamento utilizado, apresentando banda característica em torno de 1360-1372 cm<sup>-1</sup>. Observa-se, ainda, que não existem picos evidentes que poderiam ser associados aos possíveis pigmentos responsáveis pelas diferentes cores das peças. Destaca-se que os resultados obtidos, em relação aos elementos presentes, para o vidro sem pigmentação são semelhantes aos obtidos para as peças de diferentes colorações, o que novamente dificulta a identificação dos possíveis pigmentos utilizados.

### Conclusões

A ferramenta Raman mostrou-se adequada para o diagnóstico de materiais que compõem objetos de valor cultural devido ao seu fácil manuseio e não ser destrutivo. Por meio deste instrumento foi possível identificar que as peças do mosaico estudado são feitas de vidro, o que corrobora os altos teores de Si verificados nas análises de FRX. Com as análises dos resultados obtidos, não foi viável concluir sobre as possíveis pigmentações envolvidas em cada cor de peça avaliada. Para tal, mais estudos estão sendo realizados.

### Agradecimentos

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro e à equipe do TMRJ pela colaboração.

<sup>1</sup> F. Nascimento Lopes, Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, 2005.



## FT-Raman and FT-IR spectra and DFT calculations of chalcone (2E)-1-(4-aminophenyl)-3-phenyl-prop-2-en-1-one

Roberto Namor S. Santiago<sup>a\*</sup>, Paulo de Tarso C. Freire<sup>a</sup>, Paulo N. Bandeira<sup>b</sup>, Alexandre Magno R. Teixeira<sup>c</sup>, Telma Leda G. de Lemos<sup>a</sup>, Hécio S. dos Santos<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Federal University of Ceará, Fortaleza- CE, Brazil

<sup>b</sup>State University Vale do Acaraú, Sobral- CE, Brazil

<sup>c</sup>Regional University of Cariri, Crato-CE, Brazil

\*robertonamor@fisica.ufc.br

**Keywords:** Chalcone; Raman spectroscopy; Infrared spectroscopy; DFT calculations.

Pôster 164

### Introduction

Chalcones are secondary metabolic playing major role in the plant defense mechanism. They are the key intermediate substance in the formation of several major groups of flavonoids and are also important precursors for the synthesis of biologically active compounds.

The chalcone derivatives have acquired much attention due to their large medicinal properties such as, antibacterial, anticancer and antioxidant [1]. However, there are no studies reporting the biological activities of title compound and from the point of view of vibrational spectroscopy, no study has been reported in the literature.

Therefore, in this work, we report a systematic study on the structural and vibrational properties of chalcone derivative (2E)-1-(4-aminophenyl)-3-phenyl-prop-2-en-1-one of chemical formula  $C_{15}H_{13}NO$ .

### Results and Discussions

Figures 1 and 2 show respectively the experimental and calculated (scaled) Raman spectra and experimental infrared spectrum of chalcone (2E)-1-(4-aminophenyl)-3-phenyl-prop-2-en-1-one of chemical formula  $C_{15}H_{13}NO$ .

Figure 1: The experimental and calculated (scaled) Raman spectra of the chalcone  $C_{15}H_{13}NO$ .

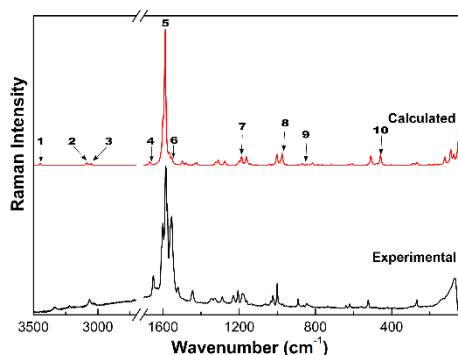
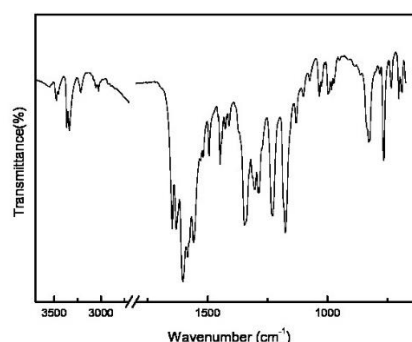


Figure 2: The experimental and calculated (scaled) infrared spectrum of the chalcone  $C_{15}H_{13}NO$ .



Vibrational spectroscopy studies were performed through Fourier Transform infrared (FT-IR) as Fourier Transform Raman (FT-Raman) spectroscopies. The FT-IR and FT-Raman spectra of polycrystalline samples were recorded at room temperature in the regions 400  $cm^{-1}$  to 4000  $cm^{-1}$  and 40  $cm^{-1}$  to 4000  $cm^{-1}$ , respectively. In addition, Density Functional Theory (DFT) calculations were performed with the objective to gain insight about the normal modes of the material.

### Conclusions

The calculated results were observed to reproduce the experiments with good agreement. This agreement allowed us to assign the normal modes present in the FT-IR and Raman spectra of the spectra of chalcone (2E)-1-(2-hydroxy-3,4,6-trimethoxyphenyl)-phenylprop-2-en-1-one crystal.

### Acknowledgments

We thank the CENAPAD-SP for the use of the Gaussian09 software package and computational facilities made available through the project "proj373", as well as the financial support from the FUNCAP, CAPES and CNPq.

<sup>1</sup> C. DÍAZ-TIELAS; E.GRAÑA; M.J. REIGOSA; A.M. SÁNCHEZ-MOREIRAS. Planta Daninha, 2016, 34, 607.

## Espectroscopia Raman sob altas pressões e cálculos DFT do aminoácido L-glutamina

Rocicler O. Holanda<sup>1\*</sup>, Cristiano B. da Silva<sup>2</sup>, Paulo de T. C. Freire<sup>2</sup>, José G. S. Filho<sup>2</sup>, Cleânio L. Lima<sup>3</sup>, José A. L. Júnior<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63507110, Iguatu, CE, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, CEP 60455-760 Fortaleza, CE, Brasil

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, CEP 64048-480 Teresina, PI, Brasil

\*Autor correspondente: rocicler.holanda@uece.br

**Palavras Chave:** L-Glutamina, Transição de Fase, DFT.

**Pôster 165**

### Introdução

Cristais de L-glutamina foram obtidos através do método de evaporação lenta do solvente e a estrutura cristalográfica foi confirmada através de experimentos de difração de raios X e do método Rietveld. Os espectros Raman, entre 40 cm<sup>-1</sup> e 3055 cm<sup>-1</sup>, para os cristais de L-glutamina foram obtidos para pressões até 6,1 GPa numa célula do tipo bigorna com diamantes. Para corroborar com os resultados experimentais realizou-se uma comparação com os espectros teóricos e uma análise completa dos modos foi realizada em termos da distribuição da energia potencial (PED).

### Resultados e Discussão

A L-Glutamina, (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), em condições ambiente, cristaliza-se em uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial (P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>), (D<sub>2</sub><sup>4</sup>), com quatro unidades moleculares por célula unitária.

Os resultados apresentam algumas modificações na região dos modos da rede nos espectros Raman, em torno de 4,0 GPa. Tais modificações são caracterizadas pelo aparecimento de bandas na referida região. Este fato foi interpretado como indício da ocorrência de uma transição de fase sofrida pela L-glutamina em torno de 4,0 GPa. O papel desempenhado pelas vibrações de alta energia também são discutidos.

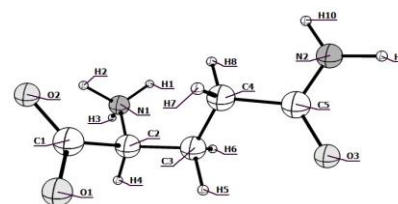


Figura 2 Estrutura molecular otimizada da molécula L-glutamina com a identificação dos átomos.

### Conclusões

Medidas de espalhamento Raman em função da pressão hidrostática foram realizadas no cristal de L-glutamina na região espectral entre 40 cm<sup>-1</sup> e 3550 cm<sup>-1</sup> e no intervalo de pressão entre 0,0 GPa e 6,1 GPa. Os espectros obtidos evidenciam uma transição de fase sofrida pelo cristal de L-glutamina dentro do intervalo de pressão estudado.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CENAPAD-SP pelo uso do pacote do software GAUSSIAN 09 e as instalações computacionais através do projeto de referência proj373.

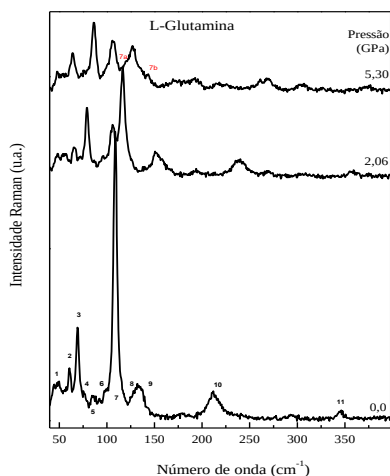


Figura 7 Espectros Raman do cristal de L-glutamina para alguns valores de pressão na região espectral entre 40 cm<sup>-1</sup> e 390 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> W. Cochran; B. R. Penfold, The Crystal Structure of L-Glutamine. in: Acta Crystallographica, 1952, Vol.5, pp. 644-653.

<sup>2</sup> L. P. Casal; D. R. Allan; S. Parsons. High-Pressure structural study of L-α-Glutamine and the use of Hirshfeld surfaces and graph-set notation to investigate the hydrogen bonding present in the structure up to 4.9 GPa. in: Acta Crystallographica, 2008, Vol.B64, pp.466-475.

## Análise da microbiota residente e patogênica da pele humana por Espectroscopia Raman Confocal.

Rogério P. de Oliveira<sup>1</sup>, Sonia Khouri<sup>2</sup>, Ícaro M. Barbosa<sup>2</sup>, Claudio A. Téllez. S.<sup>1</sup>, Aírton A. Martin.

<sup>1</sup>Pós-Graduação Engenharia Biomédica, Universidade Brasil, São Paulo, SP

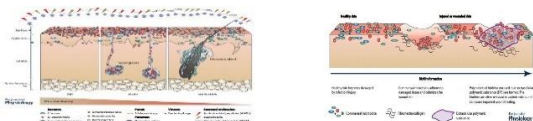
\*rogeriobiomedicina@gmail.com

**Palavras Chave:** Microbiologia, Dermatite Atópica, Espectroscopia Raman Confocal

Pôster 166

### Introdução

Existe uma constante interação entre a pele humana e micro-organismos que a colonizam naturalmente (figura 1), estes são os micro-organismos definidos como residentes ou, que estão em simbiose com a pele (Bernard, 2016; Egert, 2016; Christensen-Brüggemann, 2014, Campbell-Koch, 2017). Em determinadas ocasiões pode ocorrer a disbiose ou, o desequilíbrio do microbioma cutâneo por fatores genéticos, substâncias químicas, ou ambientais, os micro-organismos residentes da pele devido a esses fatores podem se tornar patogênicos, assim como pode ocorrer a presença de micro-organismos externos devido a lesões (figura 2), processos inflamatórios e sistema imune comprometido (Muszer et al, 2015; Smeekens, 2014; Murillo, 2013; Weyrich, 2015).



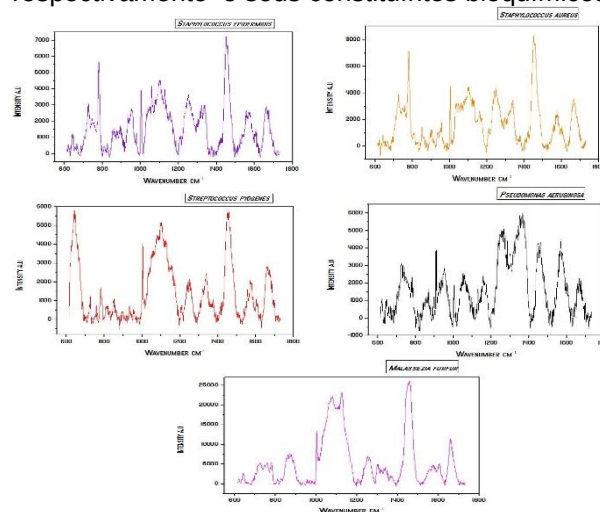
**Figura 1 e 2.** Microbiota da pele humana e pele acometida por lesão. A espectroscopia Raman é uma ferramenta de análise capaz de mensurar e diagnosticar com precisão por intermédio de laser de baixa potência, a composição bioquímica de qualquer micro-organismo em cepas ATCC e biofilmes em pele lesionada por Dermatite Atópica (DA), a integridade da barreira cutânea íntegra ou lesionada por DA, os níveis de Fator Natural de Hidratação da pele humana, a permeabilização e a ação de produtos cosméticos ou tópicos com a função de trazer a homeostase cutânea (Sala, 2008; Buttler et al, 2016). O objetivo deste trabalho é determinar por Microbiologia Aplicada e Espectroscopia Raman Confocal (ERC) a microbiota da pele humana e a integridade da barreira cutânea em membros acometidos ou não, por Dermatite Atópica (DA).

### Resultados e Discussão

Foram homogenizadas em 120µL de Cloreto de Sódio 0,9% estéril, 3 alças de colônias de Cepas ATCC de *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Malassezia furfur*, e posteriormente submetidos à análise por Espectroscopia Raman nas regiões entre 600 a 1800 cm<sup>-1</sup> em laser de 785 nm InVia Reflex Line

Focus e Software Wire 4.4 da Renishaw com 5 acumulações e 100s

Na figura 5 a 9, Espectros Raman de *S. epidermidis*, *S. aureus*, *S. pyogenes*, *P. aeruginosa* e *M. furfur* respectivamente e seus constituintes bioquímicos.



### Conclusões

Conclui-se que a aplicação da Espectroscopia Raman Confocal para identificação rápida de micro-organismos relacionados ao microbioma da pele, apresenta-se como uma técnica precisa e de rápido diagnóstico quanto a caracterização e interpretação espectral dos constituintes bioquímicos dos mesmos. Outras análises de diferentes amostras biológicas, como pele e suas estruturas estarão em decurso. Estes são resultados preliminares, uma vez que este projeto se encontra em fase analítica.

### Agradecimentos

PROBES: Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento, Me. Ícaro Matioli Barbosa, Dr. Fabio Godoi da Renishaw.

<sup>1</sup>Bernard E, Li H. Shaping of cutaneous function by encounters with commensals. J Physiol. 2016 Mar 14. doi: 10.1113/JP271638.

<sup>2</sup>Strola, AS et al. Single bacteria identification by Raman spectroscopy. J Biomed Opt. 2014;19(11):111610. DOI: 10.1117/1.JBO.19.11.111610.

<sup>3</sup>Richters, RJH et al. Sensitive Skin: Assessment of the Skin Barrier Using Confocal Raman Microspectroscopy. Skin Pharmacol Physiol 2017;30:1–12 DOI: 10.1159/000452152

## Uso da espectroscopia Raman como ferramenta complementar para análise de joias e pedras preciosas.

Ronaldo Domingues Mansano <sup>(1)\*</sup>, Luis da Silva Zambom <sup>(2)</sup>

Pôster 167

(1) Universidade de São Paulo, Escola Politécnica – Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos - Av. prof. Luciano Gualberto, 158, travessa 3, Cidade Universitária – São Paulo – SP. (2) Centro Paula Souza, Faculdade de Tecnologia de São Paulo – Departamento de Sistemas Eletrônicos – Pça Col. Fernando Prestes, 30, Bom Retiro – São Paulo – SP

\*mansano@lsi.usp.br

**Palavras Chave:** pedras preciosas, composição química, fluorescência de raios X

### Introdução

O uso de novas técnicas analíticas na cadeia produtiva de diversos bens de consumo é uma necessidade criada pelo mercado para garantir a qualidade e mesmo a procedência da matéria prima utilizada na fabricação. Neste cenário um exemplo é a indústria joalheira que está em franca expansão. Neste cenário o Brasil se destaca como um dos maiores exportadores mundiais de pedras preciosas e gemas processadas, produtos sujeitos a falsificação. Devido a necessidade de qualificar estes materiais, faz-se necessário a utilização de técnicas mais avançadas de caracterização do que as técnicas usuais em gemologia. A espectroscopia Raman é adequada para esse procedimento, visto que depende da cristalografia e da composição química do mineral. Todas as moléculas e espécies químicas têm seu espectro Raman característico, fazendo com que diferentes pedras preciosas apresentem espectros distintos. Pode-se utilizar bases de dados internacionais para identificação de qualquer espectro obtido [1]. Além disso, a origem da gema pode ser determinada por meio de espectroscopia Raman pela análise das inclusões presentes em sua estrutura [2]. Para a identificação prévia da gema é necessário utilizar técnicas elementares de análise, assim neste trabalho utilizamos a técnica de fluorescência de raios X (XRF) [3] para determinar a composição química da amostra e a partir deste resultado orientar a análise Raman.

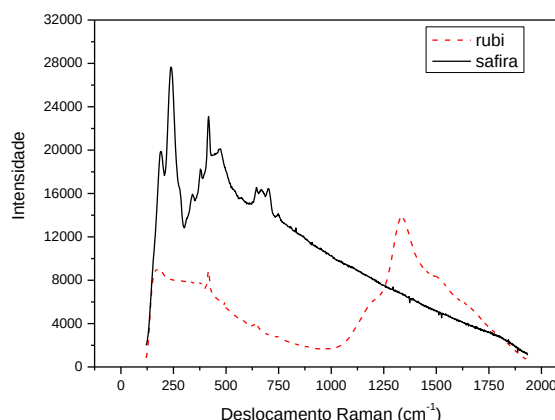
### Resultados e Discussão

Foram estudados minerais, pedras preciosas e joias oriundas de diversas fontes do território nacional e de procedência internacional. Foram analisadas amostras de rubi, diamante, esmeralda, safira, turmalina utilizando o XRF *Ranger S2* da Bruker. Após a identificação química da gema foi realizada a espectroscopia Raman (Figura 1) para identificação da gema e diferenciação entre os minerais com a mesma composição química, por exemplo o rubi e a safira (tabela 1), ambas oxido de alumínio, no entanto tem diferentes utilizações.

**Tabela I.** Composição química do rubi e da safira

| Elemento | Concentração rubi (%) | Concentração safira (%) |
|----------|-----------------------|-------------------------|
| Al       | 75,3                  | 83,5                    |
| Mg       | 9,94                  | 2,22                    |
| S        | 5,44                  | 2,74                    |
| Si       | 3,77                  | 5,97                    |
| Fe       | 0,15                  | 0,186                   |
| Cr       | 0,134                 | 1,9                     |
| Ti       | 0,0643                | -                       |

\* medições realizadas na Fatec/SP



**Figura I.** Espectro Raman do rubi e da safira

### Conclusões

Utilizando a espectroscopia Raman foi possível identificar diferentes gemas complementando a análise de XRF, distinguindo pequenas alterações nas suas ligações químicas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp e CNPq pelo auxílio financeiro.

1 <http://rruff.info/> (acesso 29/09/2017).

2 Danilo Bersani, Pier Paolo Lottici Anal Bioanal Chem (2010) 397:2631–2646.

3 Paulo S. Parreira, Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada Volume 12, Número 01 Julho 2008 - Londrina – Paraná, 1ª Edição.



## Aplicação da espectroscopia Raman no monitoramento da cristalização de lactose em soro de leite concentrado

João Pablo Fortes Pereira<sup>1</sup>, Laís Lima Melquíades<sup>2</sup>, Ítalo Tuler Perrone<sup>1</sup>, Antônio Fernandes de Carvalho<sup>1</sup>, Luiz Fernando Cappa de Oliveira<sup>2</sup>, Rosana Colombara<sup>2\*</sup>, Rodrigo Stephani<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal de Viçosa

<sup>2</sup>Departamento de Química - Universidade Federal de Juiz de Fora.

\* rosana.colombara@ufjf.edu.br

**Palavras Chave:** Lactose, Cristais, Refratometria

Pôster 168

### Introdução

No leite e no soro de leite, a lactose em solução está presente na forma de  $\alpha$ -lactose e  $\beta$ -lactose, apresentando modificações no equilíbrio mutarrotacional, por influência da concentração e da temperatura<sup>1</sup>. Sob o ponto de vista industrial a etapa de cristalização da lactose no soro de leite concentrado anteriormente ao processo de secagem é um fator limitante na performance das plantas industriais. O citrato de sódio tem influência sobre a velocidade de cristalização da lactose em soluções de  $\alpha$  lactose mono-hidratada<sup>2</sup>. Estudos demonstraram o efeito catalisador do citrato de sódio quando adicionado 1,79 g em 1000 mL sobre a mutarrotação da lactose de solução<sup>3</sup>. Este presente trabalho teve como objetivo caracterizar a cristalização da lactose em soro de leite concentrado utilizando a espectroscopia Raman.

### Resultados e Discussão

A lactose solúvel em solução foi determinada por refratometria, a umidade em estufa e a lactose determinada por kit enzimático. Estes parâmetros são importantes para obtenção do percentual de cristalização da lactose proposto por Westergaard<sup>4</sup>. O soro utilizado teve origem de única produção de queijo de Coalho, o qual foi concentrado em evaporador a vácuo até 30° Brix de concentração e congelados. Frações foram descongeladas, filtradas e concentradas em rota-evaporador até aproximadamente 55° Brix, sendo, em seguida, submetido a cristalização em Thermomix® (22°C). Durante a cristalização, análises refratométricas e a obtenção de espectros Raman foram realizadas em intervalos de 30 minutos até estabilização do teor de sólidos solúveis (° Brix). Procedeu-se desta forma para a amostra controle (sem adição de citrato de sódio) e para dois tratamentos com teores distintos de citrato de sódio, 0,05% m/v e 0,10% m/v em relação à quantidade de soro de leite concentrado. Após a concentração à vácuo, o soro apresentou teor de umidade de 42,0% m/m e teor de lactose 44,3% m/v. Foi possível observar alterações

nos espectros Raman em todos os 3 tratamentos nas medidas realizadas a partir de 30 minutos de cristalização (principalmente nos tratamentos com adição de citrato de sódio). As modificações espectrais mais acentuadas mostram a formação de novas bandas presentes nos perfis espectroscópicos, devido à cristalização da lactose implicar em uma formação tridimensional ordenada das moléculas, diminuindo a distribuição das frequências de cada ligação que reduz a largura dos picos dos espectros Raman de vibração. As principais diferenças estão na região de 2900 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento da ligação C-H, modificações nas regiões de 1125 cm<sup>-1</sup> e 1054 cm<sup>-1</sup> envolvendo os modos  $\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-O-H})$ , e também na região 477 cm<sup>-1</sup> envolvendo  $[\delta(\text{C-C-C}) + \tau(\text{C-H})]$  (Stephani, 2015). Percebe-se que a adição do citrato aumenta o percentual de cristalização da lactose ao fim do processo sendo possível obter 45,2%, 49,3% e 50,5% de cristalização respectivamente para o experimento controle (sem adição de citrato), adição de citrato de sódio 0,05% m/v e 0,10% m/v.

### Conclusões

Foi possível a caracterização espectroscópica da cristalização da lactose em soro de leite concentrado via espectroscopia Raman, bem como avaliar a influência direta da adição do citrato de sódio sobre o processo de cristalização.

### Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG.

<sup>1</sup> P. Waltra, R. Jennes, Química y física lactológica. Zaragoza: Editorial Acribia, 1984, 423p.

<sup>2</sup> G. Gernigon. Effects of the addition of various minerals, proteins and salts of organic acids on the principal steps of  $\alpha$ -lactose monohydrate crystallisation. International Dairy Journal, 2013, pp. 88-95.

<sup>3</sup> K. N. Patel, T. A. Nickerson. Influence of Sucrose on the Mutarotation Velocity of Lactose. Journal of Dairy Science, n.12, 1970, pp. 1654-58.

<sup>4</sup> V. Westergaard. Milk powder Technology Evaporation and Spray Drying. Copenhagen: Niro A/S, 1994. 156 p.

<sup>5</sup> R. Stephani. Uma contribuição à pesquisa das propriedades químicas dos concentrados protéicos de soro de leite. Tese de doutorado. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015. 146p.

## Utilização da espectroscopia Raman para a identificação de impurezas em frascos de vidros.

Samira Nascimento Stain Moraes<sup>\*1</sup>, Pedro Paulo de Souza Couto Junior<sup>2</sup>, Vagner Roberto Mardaji<sup>2</sup>, Marcelo Nalin<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>LAVIE, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Instituto de Química, Araraquara, SP, 14800-060, Brasil.

<sup>2</sup>Verescence, São Paulo, SP, 05036-903, Brasil.

\*samirastain@hotmail.com

**Palavras Chave:** Vidros, Impurezas, Raman.

Pôster 169

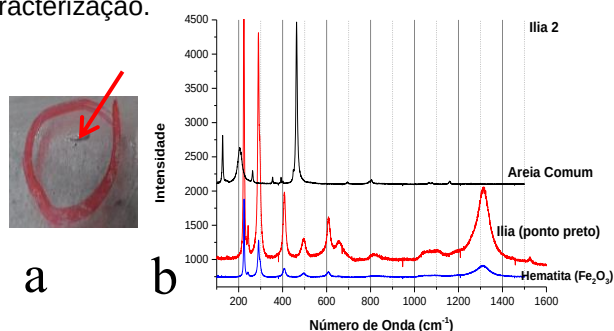
### Introdução

A indústria vidreira possui diversos problemas com relação às impurezas encontradas em frascos de vidros, gerando uma grande perda financeira, devido à rejeição de seus clientes. A maioria destas impurezas e imperfeições são de ordem micrométricas e de natureza cristalina. A Espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que possibilita identificar e caracterizar qual a fase cristalina está contida no corpo dos frascos de vidro, além de poder analisar impurezas contidas dentro de bolhas. Impurezas podem gerar trincas, bolhas e influenciar na coloração dos vidros, sendo estes alguns dos grandes problemas da indústria vidreira.

### Resultados e Discussão

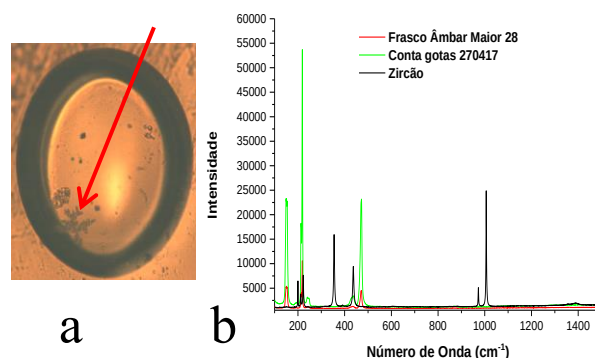
O uso da espectroscopia Raman para a caracterização de impurezas em frascos de vidros se mostrou uma técnica muito eficaz e seletiva. Devido à natureza amorfa dos vidros, os espectros Raman desses materiais costumam se apresentar como bandas largas. Na maioria das vezes, as impurezas presentes nos frascos são decorrentes de matérias primas não fundidas ou por partes de refratários que se desprendem dos fornos durante o processo de fusão e são arrastados até o produto final ou, de algum material externo que pode ter sido derrubado no forno. No exemplo mostrado na Figura 1a, foi analisado um ponto preto que apareceu na lateral de um frasco e na figura 1b são mostrados os espectros Raman comparando os principais materiais de partida com o material encontrado (hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Neste caso foi encontrada uma arruela que estava oxidando e soltando o material na saída do forno.

**Figura 1. a)** Detalhe do “ponto preto” no frasco de vidro e **b)** os espectros Raman obtidos durante a caracterização.



Um problema recorrente da indústria vidreira são as bolhas em frascos âmbar. Foram analisados vários frascos que possuíam bolhas e pôde-se observar um padrão cristalino da impureza. Na Figura 2a podemos observar uma bolha contendo material cristalino em seu interior e na Figura 2b a comparação dos espectros com um refratário de Zircão.

**Figura 2. a)** Imagem da bolha na superfície do frasco e da inclusão cristalina em seu interior **b)** espectros Raman da impureza e da referência.



Duas hipóteses sobre o processo de formação das bolhas estão sendo estudadas. Na primeira, pode estar havendo o desprendimento de material cristalino proveniente dos refratários e seu processo de decomposição formaria as bolhas. Na segunda, durante o processo de fusão, quando o líquido é homogeneizado no forno por processos de convecção, as impurezas contidas no fundo do forno podem ser arrastadas pelas bolhas tornando-as mais pesadas e impedindo-as de sair da massa do vidro antes da conformação em frascos.

### Conclusões

A espectroscopia Raman é uma técnica muito versátil para identificação de impurezas cristalinas em frascos de vidros.

### Agradecimentos

Os autores são gratos à Verescence e ao CeRTEV-CEPID, Processo Fapesp 2013/07793-6 pelo financiamento.

## Estudos SERS da Adsorção de Moléculas Bioativas em Sistemas Nanoparticulados Aplicados à Saúde Humana e Animal

Sebastião William da Silva

Pôster 170

Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 71910-900, Brasil

**Palavras Chave:** SERS, nanopartículas, Adsorção de moléculas

### Introdução

A maior expectativa de vida e a grande variedade dos fatores de risco da vida moderna têm provocado um crescente aumento do número de neoplasias e infecções. O tratamento de muitas destas enfermidades ainda é um desafio, já que muitas das drogas empregadas não são solúveis em água ou provocam efeitos colaterais que diminuem a qualidade de vida dos pacientes. Assim, para contornar esses problemas, a biomedicina atual tem se interessado no desenvolvimento de sistemas nanoparticulados a serem utilizados no diagnóstico e tratamento dessas enfermidades. Neste sentido, pesquisadores das mais diversas áreas do conhecimento vêm empregando esforços para o desenvolvimento de sistemas nanoparticulados que possam ser utilizados como sensores biológicos, sistemas de entrega de drogas (drug delivery) e marcadores celulares. No entanto, para tornar essas aplicações tão eficazes quanto possível, é essencial conhecer as propriedades físico-químicas da interface partículas/cobertura. Neste contexto, e por trazer informações sobre a composição bioquímica dos sistemas biológicos a espectroscopia Raman (e em particular o efeito SERS) tem se mostrado como uma ferramenta útil e versátil. Assim, neste trabalho são apresentados resultados de diversos estudos envolvendo a adsorção de moléculas bioativas (Anfotericina (AmB), Rifampicina (RIF), alumínio-Cloro-Ftalocianina (AIClPc), Itraconazol (ITZ), Selol, ant-CEA, Doxorubicina (DOX), etc) em diferentes sistemas nanoparticulados, tais como: NPs magnéticas, poliméricas e de nanoemulsão.<sup>1-6</sup>

### Resultados e Discussão

No estudo da adsorção das moléculas de AmB, RIF e Selol sobre NPs de magnetita foi demonstrado que a cadeia polimérica do anel macrolactone da AmB interage efetivamente com a pré-camada de ácido láurico (AL), o que permitiu propor um arranjo esquemático para o ancoramento da AmB na NP. Por outro lado, foi verificado que o ancoramento das moléculas de RIF e de Selol à superfície das NPs ocorre em ambos os casos por meio da ligação do grupo carboxilato, externo à bicamada de AL com o grupo OOSEO, para caso da molécula de Selol e, com

o nitrogênio piperazina adjacente ao nitrogênio imina para o caso da molécula de RIF. Adicionalmente, foi verificado que a molécula de RIF é menos susceptível a degradação fotoquímica enquanto adsorvida sobre a superfície das NPs e, que em torno de 50% do teor inicial das moléculas de Selol permanecem ancoradas à superfície das NPs após aquecimento por campo magnético alternado. Com relação ao sistema ITZ carregado em NPs de PLGA (ITZ@PLGA), verificou-se, que diferentemente do ITZ livre, o ITZ@PLGA não se adsorve à superfície do filme de prata em virtude do impedimento estérico provocado pelo PLGA. Por outro lado, as mudanças espectrais observadas entre o espectro Raman do ITZ pó e o espectro SERS da amostra ITZ livre estão associadas com a adsorção da molécula de ITZ à superfície do substrato de prata por meio da interação do nitrogênio heterocíclico do ITZ com os átomos de Ag e está orientado paralelamente à superfície de Ag. Em complemento, os dados SERS mostraram que, mesmo no meio oleoso, o aumento da concentração da AIClPc induz a formação de agregados moleculares devido à interação entre os macrociclos centrais das moléculas de AIClPc

### Conclusões

Os resultados demonstraram que o SERS foi usado com sucesso na investigação da adsorção de moléculas bioativas em diferentes sistemas nanoparticulados (NPs magnéticas, poliméricas e de nanoemulsão). Além do mais, verificou-se que uma análise cuidadosa entre as diferenças espectrais da molécula livre e adsorvida permite avaliar informações fundamentais sobre as interações desta molécula com a nanopartícula e com o substrato SERS

### Agradecimentos

Agradecemos às agências de fomento CNPq, CAPES, FINEP e FAPDF.

<sup>1</sup>M. C. Paz et al., Int. J. of Nanomedicine 2012;7 5271–5282

<sup>2</sup>Santos et al J. Phys. Chem. C, 2013, 15, 20442-20448

<sup>3</sup>Muehlmann et al. J. Nanobiotechnology 2015 13:36

<sup>4</sup>Ferreira et al. J. Ram an Spectrosc. 2015, 46, 765–771

<sup>5</sup>Coelho et al. RCS advances 2017, 7, 11223-11232

<sup>6</sup>Veloso et al. Scientific Report 2017, 7, 7175

## Investigação por Espectroscopia Raman Ressonante em 1T-TaS<sub>2</sub> a Temperaturas Ambiente e Criogênicas.

Pôster 171

Sérgio L. L. M. Ramos<sup>1,2,\*</sup>, Ryan Plumadore<sup>3</sup>, Geovani C. de Resende<sup>2</sup>, Bruno R. Carvalho<sup>4</sup>, Adina Lucian-Mayer<sup>3</sup>, Marcos A. Pimenta<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CTNano), Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil;

<sup>2</sup> Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil;

<sup>3</sup> Department of Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada;

<sup>4</sup> Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

\*slramos@ctnano.com.br.

**Palavras Chave:** dicalcogênios de metais de transição, ondas de densidade de cargas, Raman ressonante.

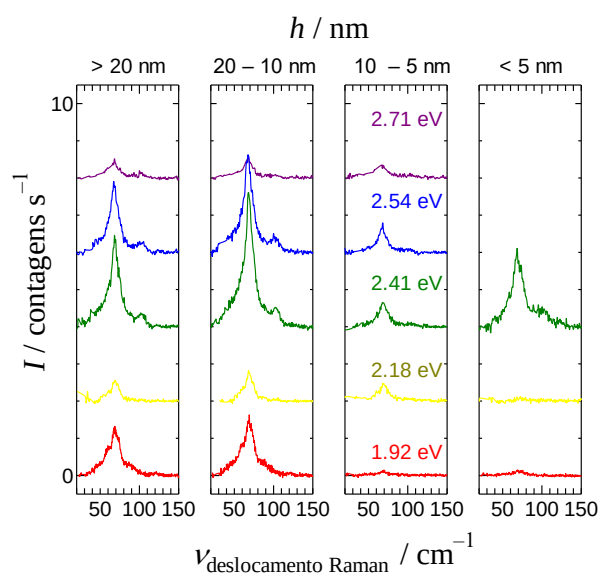
### Introdução

No estado massivo, 1T-TaS<sub>2</sub> é conhecido por ser metálico e por não apresentar distorções estruturais a temperaturas acima de 550 K. Com o seu resfriamento, o composto passa por uma série de fases caracterizadas por ondas de densidade de cargas (ODC); na temperatura do ambiente,  $T_{amb}$ , adota-se uma estrutura ODC incommensurável enquanto a 80 K, outra comensurável<sup>1</sup>. Para amostras com espessuras de poucas camadas, o efeito de confinamento eletrônico é esperado ser refletido em sua estrutura eletrônica e, correspondentemente, em suas propriedades óticas.

Aqui, caracterizamos o perfil de ressonância para amostras de poucas camadas ( $\leq 15$  camadas), comparando-o com aquele obtido para o estado massivo ( $> 30$  camadas), e consideramos a influência das interações inter-camadas nas propriedades observadas.

### Resultados e Discussão

Figura 1 mostra os espectros de espalhamento Raman obtidos a temperatura ambiente a partir de *flakes* esfoliado de 1T-TaS<sub>2</sub>, com diferentes espessuras, para as cinco linhas de laser de excitação. Nos eixos superiores do gráfico, estimativas das faixas de espessura a qual cada *flake* caracterizado potencialmente pertence é fornecido. Os espectros dos *flakes* com espessuras estimadas dentro das faixas  $h/nm > 20$  e  $20 \geq h/nm \geq 10$  apresentaram espectros semelhantes, exibindo uma banda principal por volta de  $68 \text{ cm}^{-1}$ . Para os *flakes* com espessuras estimadas dentro das faixas  $10 > h/nm \geq 5$  e  $h/nm < 5$ , todavia, observa-se que os comportamentos de variação de intensidade com energia de excitação  $E_{laser}$  para a banda principal diferem de acordo com  $h$ . Isto por sua vez sugere que efeitos de confinamento eletrônico possam ocorrer para amostras de poucas camadas ( $\leq 15$  camadas; 1 camada = 0,6 nm).



**Figura 1.** Espectros de Raman Ressonante para *flakes* esfoliados de 1T-TaS<sub>2</sub>, com diferentes espessuras,  $h$ , a temperatura ambiente.

### Conclusões

Conclui-se que mudança das propriedades óticas com diminuição de  $h$  possa ser observada para  $h \leq 15$  camadas. Considerando que o espectro Raman de uma monocamada de 1T-TaS<sub>2</sub> foi reportado não diferir significativamente daquele do estado massivo<sup>1</sup>, as mudanças identificadas potencialmente provêm das estruturas e interações inter-camadas entre domínios ODC.

### Agradecimentos

Agradecimentos à fundação de amparo à pesquisa FAPEMIG pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> O. R. Albertini, R. Zhao, R. L. McCann, S. Feng, M. Terrones, J. K. Freericks, J. A. Robinson, A. Y. Liu, *Phys. Rev. B* **93**, 2016, pp. 214109.



## DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA ANÁLISE DE SORO HUMANO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Sérgio Scalzo<sup>1\*</sup>, Márcia Diniz<sup>2</sup>, Pedro Guatimosim<sup>3</sup>, Ado Jorio<sup>2</sup>, Silvia Guatimosim<sup>1</sup>

Pôster 172

<sup>1</sup>Departamento de Fisiologia e Biofísica, Instituto de Ciências Biológicas, UFMG, Belo Horizonte, MG

<sup>2</sup>Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, UFMG, Belo Horizonte, MG

<sup>3</sup>Departamento de Propedêutica Complementar, Faculdade de Medicina, UFMG, Belo Horizonte, MG

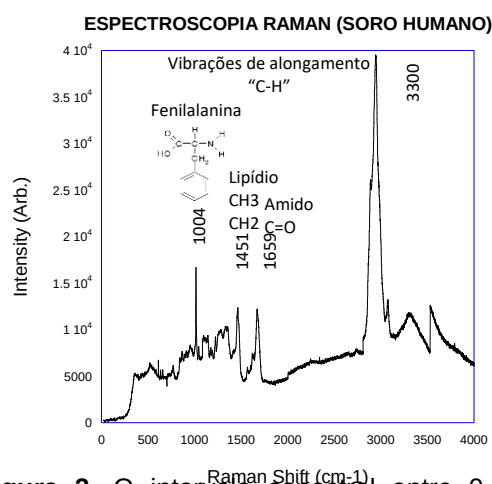
\*sergiosc1789@gmail.com

**Palavras Chave:** Soro Humano, Caracterização, Espectroscopia Raman

### Introdução

Os materiais biológicos são constituídos por grandes e diversos grupos de moléculas, sendo um desafio quando analisados por técnicas espectroscópicas. O soro humano possui um grande potencial para indicar diagnósticos de uma ampla gama de doenças. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um protocolo para adquirir o espectro do soro humano, permitindo analisar picos espectrais característicos de moléculas contidas nesta solução. As medidas de espalhamento Raman foram coletadas utilizando um espectrofotômetro AndorTM Technology-sharmrock sr-303i equipado com um coupled charged detector (AndorTM TechnologyiDus Spectroscopy CCD. As amostras de soro foram coletadas em tubo de tampa vermelha sem gel, para posteriormente serem centrifugadas, o sobrenadante foi então colocado em eppendorf e armazenado em freezer -20°C. Foi adicionado 20 µl de soro em uma lâmina de vidro sendo excitada com uma luz de laser HE-NE monocromática (561nm).

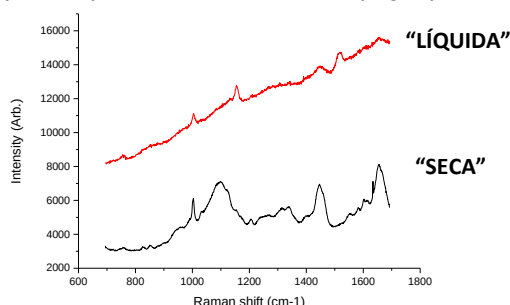
Com este protocolo identificamos assinaturas espectrais características de moléculas biológicas presentes na amostra de soro humano (Figura 2).



**Figura 2.** O intervalo espectral entre 0-2000 cm<sup>-1</sup> possui uma maior quantidade de picos Raman do material biológico.

### Resultados e Discussão

A diluição do material orgânico quando no soro dificulta a visualização das assinaturas espectrais destes compostos presentes na amostra (Fig. 1).



**Figura 1.** Amostras “secas” apresentam maior visibilidade dos picos Raman das moléculas. Para medidas na amostra “seca”, tempos de aquisição inferiores a 60s (Acumulação de 3x) não geraram sinal significativo.

Obtivemos assim alguns parâmetros para um protocolo para adquirir o espectro de soro humano (Tabela 1)

**Tabela 1.** Parâmetros de Aquisição da Amostra

| Soro Humano |         |                     |                         |
|-------------|---------|---------------------|-------------------------|
| Volume      | Amostra | Tempo de Aquisição  | Intervalo Espectral     |
| 20 µl       | “Seca”  | 60s (Acumulação 3x) | 0-2000 cm <sup>-1</sup> |

### Conclusões

Foi protocolado um método para a obtenção do espectro Raman característico de soro humano. Demonstramos a influência do tipo de amostra, tempo de aquisição e intervalo de análise, adquirindo picos Raman que permitem a identificação de moléculas biológicas presentes no soro.

### Agradecimentos

Suporte Financeiro: CNPQ, FAPEMIG, CAPES

## Surface-enhanced Raman spectroscopy of croconate species and their coordination with Co(II).

Pôster 173

Erix A. MilánGarcés, Stéfanos Leite Georgopoulos, Antonio Carlos Sant'Ana, Luiz Fernando Cappa de Oliveira and Gustavo Fernandes Souza Andrade\*.

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, R. José Lourenço Kelmer, s/n, 36036-900, Juiz de Fora, Brasil.

\*gustavo.andrade@ufjf.edu.br.

**Palavras Chave:** oxocarbons, SERS, surfacechemistry.

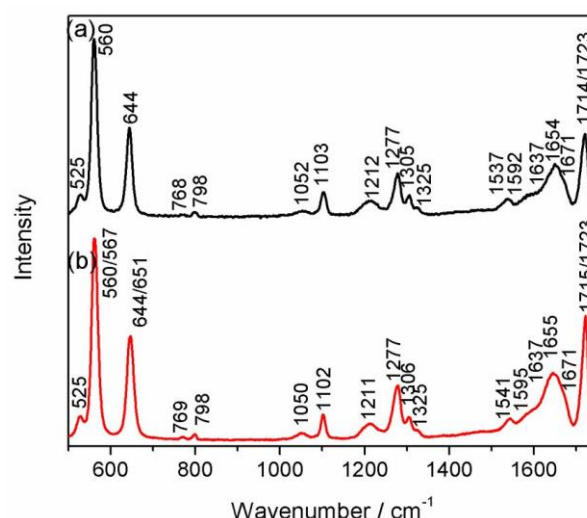
### Introdução

Croconic acid (CA,  $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$ ) belongs to the oxocarbons family molecules. In the last few years CA has attracted considerable interest because the finding of the above-room-temperature ferroelectric properties of its crystal. Horiuchi *et al.* showed that this oxocarbon displays the largest polarization among organic compounds ( $\sim 20 \mu\text{C cm}^{-2}$ )<sup>1</sup>. The study of the coordination of CA with metal ions and its interaction with the surface metal nanoparticles may be of crucial importance to the potential development of new electronic devices. The aim of this work is to study the coordination of CA with cobalt(II) in aqueous solution at different relative concentrations. We have used surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and a colloid of Ag nanoparticles (AgNP) as substrate.

### Resultados e Discussão

It was not possible to get the normal Raman spectra of any of these species at concentration lower than 10 mM under same experimental conditions. Thus, the SERS approach has been used to probe the metal complexes at different concentrations of the oxocarbons and/or Co(II) ion adsorbed on AgNP surface. The SERS spectra of 20 mM CA and their complexes in the presence of 40 mM  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  are shown in Fig. 1.

The spectral differences between coordinated and non-coordinated molecules can be attributed to changes in bond lengths upon coordination with Co. As mentioned above the C–C bond lengths of CRO are similar but upon coordination changes in the structure of CRO have been reported.



**Figure 1.** SERS spectra of 20 mM CA in the absence (a) and presence (b) of 40 mM  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

### Conclusões

We have reported here the first SERS spectra of CA and its Raman and SERS spectra involving the complexation with transition metal ion Co(II). It was shown that the SERS signal is sensitive to structural changes of the oxocarbons upon metal complex formation and to the variation of the concentration and pH. A decrease in the concentration of CA produces its structural reorganization in the surface of the nanoparticle.

### Agradecimentos

The authors thank CNPq, FAPEMIG (CEX-APQ-01752-13; PRONEM APQ-01283-14), CAPES and FINEP (Brazilian agencies) for financial support. EAMG thanks CNPq for a post-doc fellowship. LFCO and GFSA thank CNPq for research fellowships.

<sup>1</sup>S. Horiuchi *et al.* *Nature* 2010, 463, 789–792.

## Comportamento estrutural de carvões obtidos a partir de lignina Kraft

Pôster 174

Tayra R. Brazil<sup>1\*</sup>, Mauro S. O. Junior<sup>1</sup>, Maurício R. Baldan<sup>2</sup>, Marcos Massi<sup>1,3</sup>, Mirabel C. Rezende<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciência e Tecnologia - Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos-SP, Brasil.

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Laboratório Associado de Sensores e Materiais, São José dos Campos-SP, Brasil.

<sup>3</sup>Escola de Engenharia – PPGEMN - Universidade Presbiterária Mackenzie, São Paulo - SP, Brasil.

\*tayra\_rb@hotmail.com

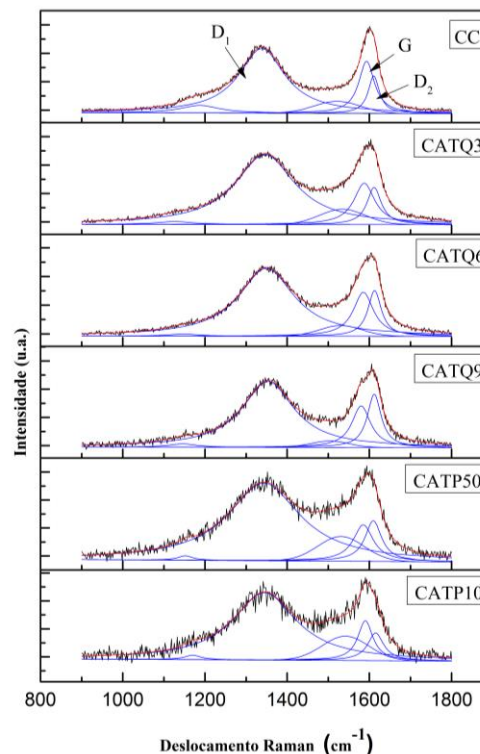
**Palavras Chave:** lignina, carvão ativado, modificação superficial.

### Introdução

A lignina é uma macromolécula presente nas paredes celulares das plantas, disponível em grande quantidade nas empresas produtoras de papel e celulose, como subproduto. Por ser uma molécula rica em anéis aromáticos, observa-se um interesse crescente de aproveitar suas características químicas para usos mais nobres, como o de obtenção de carvão ativado<sup>1</sup>. O objetivo do presente trabalho é utilizar como material precursor amostra de lignina Kraft na obtenção de carvões, por meio de tratamento térmico (TTs) de carbonização, com a posterior modificação das áreas superficiais dos carvões obtidos, por meio de processos químico (ataque ácido) e físico (plasma de micro-ondas). O material carbonoso resultante foi caracterizado por espectroscopia Raman para avaliar o ordenamento estrutural.

### Resultados e Discussão

Os espectros Raman são classificados em primeira e segunda ordem. No entanto, os materiais carbonosos exibem contribuições características na região de primeira ordem, entre 1000 e 1800 cm<sup>-1</sup>. De acordo com a literatura<sup>2</sup>, o espectro de primeira ordem apresenta a combinação de bandas Lorentzianas (G, D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub>), correspondentes a comprimentos de onda de ~1580, ~1350 e ~1620 cm<sup>-1</sup>. A Fig. 1 os espectros Raman dos carvões tratados quimicamente e por plasma de micro-ondas, além da amostra comercial, com suas respectivas deconvoluções, indicando a presença de duas bandas largas, sendo a primeira em 1350 cm<sup>-1</sup>, referente à banda D<sub>1</sub>, característica da estrutura gráfica desordenada. Sabendo-se que, sua intensidade aumenta com o aumento do grau de perturbação da estrutura gráfica. Esta banda corresponde ao modo de vibração com simetria A<sub>1g</sub>. A segunda banda em 1580 cm<sup>-1</sup> é referente à banda G, que corresponde à estrutura gráfica ordenada, ou seja, característica de uma estrutura gráfica sem perturbações, e seu modo de vibração é E<sub>2g</sub>. A banda D<sub>2</sub> também representa desordem estrutural, com comprimento de onda em 1620 cm<sup>-1</sup>



**Figura 1.** Espectros Raman das amostras de carvão CC, CATQ3, CATQ6, CATQ9, CATP50 e CATP10.

### Conclusões

Conclui-se que todos os tratamentos de superfície promoveram o aumento da desordem estrutural dos materiais. Esse comportamento pode ser atribuído à incorporação do heteroátomo de oxigênio.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Processo nº 2014/12918-5), CNPq, CAPES/PVNS e à empresa Fibria.

<sup>1</sup> E. Dorrestijn et al, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2000, 54, pp. 153–192.

<sup>2</sup> R. Hinrichs et al, Int. J. Coal Geol. 2014, 136, pp. 52–58.

## Desenvolvimento de substratos SERS-ativos para detecção de Bisfenol A

Thales Franco de Almeida<sup>1</sup>, Julliane Yoneda<sup>1</sup>, Michele Lemos de Souza<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense, Instituto de Ciências Exatas – Campus Volta Redonda.

\*michele\_lemos@id.uff.br

**Palavras Chave:** Interferentes endócrinos, substrato SERS-ativo, plasmons.

Pôster 175

### Introdução

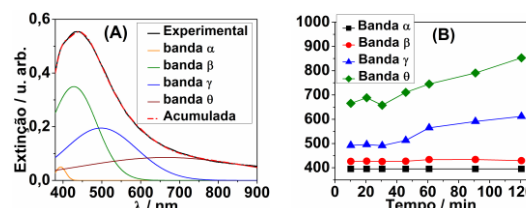
Interferentes endócrinos (IE) são substâncias exógenas que podem atuar no sistema hormonal. A exposição aos IEs pode desencadear câncer, prejuízo do sistema reprodutivo, má formação, amadurecimento sexual prematuro, entre outros.<sup>1</sup>

O bisfenol A (BPA) é um difenilalcano utilizado na produção de plásticos policarbonatos e resinas. Embora seja um IE, é considerado um contaminante emergente em efluentes devido ao descarte irregular por indústrias de plástico e de papel térmico. Mesmo em pequenas quantidades no corpo humano ( $> 1 \text{ ng L}^{-1}$ ), o BPA apresenta atividade estrogênica.<sup>2</sup> Assim, a detecção deste composto em águas de consumo mesmo após o processo de potabilidade é de grande interesse.

Os métodos mais comuns de análise de BPA em soluções aquosas são HPLC (MS, LIF, UV), e CG-MS. No entanto, estas técnicas demandam estudo de eluentes, longos tempos de análise e elevado consumo de solventes. Neste trabalho foi realizado o estudo do deslocamento da ressonância de plasmons de superfície localizada (LSPR) de nanopartículas de prata (AgNPs) modificadas com  $\beta$ -ciclodextrina (BCD) por espectroscopia UV-VIS em suspensão e SERS imobilizadas em vidro modificado por APTMS. A modificação das AgNPs se faz necessária para promover a pré-concentração de BPA em sua superfície.

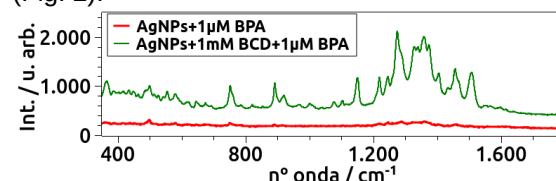
### Resultados e Discussão

As AgNPs sintetizadas segundo procedimento de Lee e Meisel apresentaram máximo de LSPR em 430 nm. Análises foram realizadas em quatro sistemas contendo AgNPs e: (a) BPA 10  $\mu\text{M}$ ; (b) BPA 1  $\mu\text{M}$ ; (c) BCD 1 mM + BPA 10  $\mu\text{M}$ ; (d) BCD 1 mM + BPA 1  $\mu\text{M}$ . A intensidade e o comprimento de onda do máximo do LSPR em função do tempo de contato com o BPA e BCD foram monitorados. Deslocamento e diminuição de intensidade foram observados para cada sistema. Para tal acompanhamento as bandas de LSPR foram decompostas (bandas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\theta$ ), conforme a Fig.1 (A), inicialmente para a suspensão mãe (AgNPs) e posteriormente tais bandas foram monitoradas nos demais sistemas. A fig.1 apresenta AgNPs+BPA 1  $\mu\text{M}$ .



**Figura 1.** AgNPs + BPA 1  $\mu\text{M}$ . (A) UV-VIS e decomposição de bandas. (B)  $\lambda_{\text{máx.}}$  vs. tempo.

Dos quatro sistemas, os deslocamentos do máximo de LSPR mais acentuados foram observados para AgNPs + BPA (sem BCD) devido alteração do dielétrico. Amostras contendo BCD e BPA apresentaram acentuada agregação. A imobilização das AgNPs em vidro foi realizada após 120 min. de interação com os compostos. Os SERS demonstraram que a BCD aumenta consideravelmente a sensibilidade do método (Fig. 2).



**Figura 2.** SERS em AgNPs

imobilizado em vidro.

As estruturas BPA e BCD foram otimizadas e submetidas ao cálculo de frequências vibracionais separadamente e complexadas no programa Gaussian 09W,<sup>3</sup> por DFT, com funcional B3LYP e base 6-31G(d,p). Os cálculos também foram realizados para BPA+BCD em água como solvente, utilizando o método IEFPCM. Estes cálculos auxiliaram na identificação de uma banda marcadora de BPA em BCD.

### Conclusões

O método empregando BCD mostrou ser bastante promissor para futuras análises em menores concentrações. O deslocamento de LSPR indicou a mudança do dielétrico das AgNPs, e a variação de intensidade confirmou a pré-concentração de BPA nas AgNPs.

### Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, UFF, Prof. Renato Freitas IFRJ Paracambi

<sup>1</sup> Ghiselli G., Jardim W. F., Quim. Nova, 2007, 30(3), pp. 695-703.

<sup>2</sup> World Health Organization. Toxicological and health aspects of Bisphenol A, Ottawa, 2010.

<sup>3</sup> Frisch, M. J., et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc., 2013.



## Raman spectroscopy study of individual linear carbon chains

Pôster 176

Thiago Alves de Moura<sup>1</sup>, Nathalia Leal M. Costa<sup>1</sup>, Wellington Queiroz Neves<sup>1,2</sup>, Y. A. Kim<sup>3</sup>, M. Endo<sup>4</sup>, Rafael Silva Alencar<sup>1</sup>, Alexandre Rocha Paschoal<sup>1</sup>, Antonio Gomes Souza Filho<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 60455-900 Brazil;

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará IFCE, Caucaia, Ceará, 61609-090 Brazil;

<sup>3</sup> School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbongro, Gwangju, 500-757, Korea.

<sup>4</sup> Shinshu University, Japan

\* thiagomoura@fisica.ufc.br

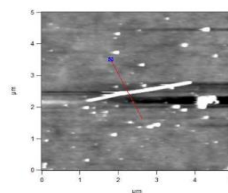
Characterization, Carbyne, Carbons Chains

### Introduction

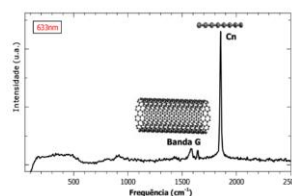
The characterization of linear carbon chains (Cn) has been a challenge due to their chemical instability at atmospheric conditions. However, this drawback can be overcome by the use of carbon nanotubes (CNTs) as a container encapsulating these carbon chains [1-3]. Resonance Raman spectroscopy has been used to study the carbon chains in the core of carbon nanotubes bundle samples. Moreover, detailed information can be further obtained if the encapsulated carbon chain is measured considering individual carbon nanotubes, thus allowing a single carbon chain spectroscopy. In order to achieve this we disperse Cn@MWCNT bundles in surfactants by using standard sonication and centrifugation methods. Individual Cn@MWCNT were then characterized by resonance Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM).

### Results and discussion

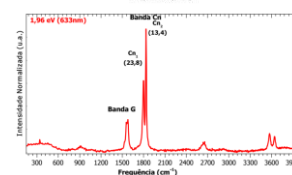
The individual carbon chains were obtained by dispersing Cn@MWCNT bundles. The Atomic Force Microscopy (AFM) experiments confirmed that the CNT's were really isolated (Figure 1). Raman spectroscopy was performed using a 633 nm laser excitation and the spectra presents a well defined G-band of carbon nanotube at about 1580 cm<sup>-1</sup> and a very narrow and intense peak close to 1800 cm<sup>-1</sup> assigned to carbon chain mode. The intensity of the Cn peak in isolated carbon nanotubes was found to be higher than the intensity of the carbon nanotube G-band intensity (Figure 2), in opposition to what is generally found in Cn@MWCNT bundles excited with the same laser energy [4], thus indicating a strong resonance Raman effect for the carbon chain. For the 633nm laser excitation, it was also observed two peaks at about 1800 cm<sup>-1</sup> and near 1859 cm<sup>-1</sup> indicating a distribution assigned to carbon chains, thus indicating different carbon chains in the same laser spot.



**Figure1.** Atomic force microscopy (AFM) of Cn@MWCNT.



**Figure2.** Raman spectrum of Cn@MWCNT excited with 633 nm.



**Figure3.** Raman spectrum of Cn@MWCNT showing different Cn length contributions.

### Conclusions

The lineshape of the peaks and the relative intensities are indicative that we measured single linear carbon chains inside individual nanotubes. AFM measurements of the sample were performed and unveiled the presence of isolated Cn@MWCNT, in agreement with the Raman spectrum features. Additional measurements by using UV-VIS absorption, photoluminescence and TERS in these carbon chain encapsulated in individualized carbon nanotubes will be performed to bring important information about their optical and electronic properties.

### Acknowledgment



<sup>1</sup>Daisuke Nishide, Hirofumi Dohi, Tomonari Wakabayashi, Eiji Nishibori, Shinobu Aoyagi, Masashi Ishida, Satoshi Kikuchi, Ryo Kitaura, Toshiki Sugai, Makoto Sakata and Hisanori Shinohara, *Chemical Physics Letters* 2006; **428**, 356–360.

<sup>2</sup>C. Zhao, R. Kitaura, H. Hara, S. Irle, and H. Shinohara, *J. Phys. Chem. C* 2011; **115**, 13166–13170.

<sup>3</sup>Xinluo Zhao, Yoshinori Ando, Yi Liu, Makoto Jinno and Tomoko Suzuki, *Physical Review Letters* 2003; **90** number 18, 187401-1–187401-4.

<sup>4</sup>N.F. Andrade, T.L. Vasconcelos, C.P. Gouvea, B.S. Archanjo, C.A. Achete, Y.A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M.S. Dresselhaus, A.G. Souza Filho, *Carbon* 2015; **90**: 172-180.

## Microfabricação de sondas opticamente eficientes e reproduzíveis para TERS

Thiago L. Vasconcelos<sup>1\*</sup>, Bráulio S. Archanjo<sup>1</sup>, Bruno S. de Oliveira<sup>1</sup>, Cassiano Rabelo<sup>2</sup>, Carlos A. Achete<sup>1</sup>, Ado Jorio<sup>2,3</sup>, Luiz Gustavo Cançado<sup>3</sup>.

1. Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

2. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

3. Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

\*endereço eletrônico: tivasconcelos@inmetro.gov.br

Pôster 177

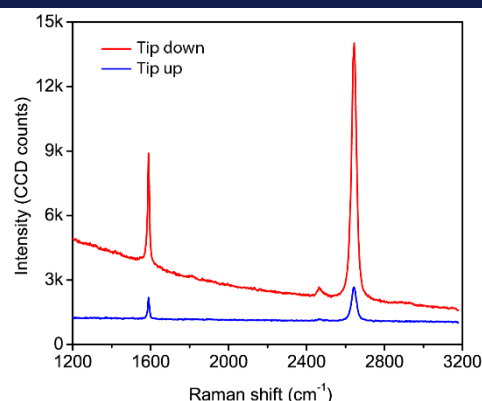
**Palavras Chave:** TERS, grafeno, plasmons de superfície localizados, microfabricação.

### Introdução

Como um caso específico de microscopia óptica de campo próximo, TERS (*tip-enhanced Raman spectroscopy*) é uma técnica capaz de gerar imagens de espalhamento Raman com resolução lateral superior ao limite de difração óptico. Para isso, TERS utiliza uma sonda sólida de Au ou Ag para coletar parte da informação do campo próximo (componentes evanescentes) levando ao aumento do sinal Raman coletado. Assim, a resolução lateral da imagem produzida dependerá do tanto tamanho do ápice da sonda (normalmente alguns nanômetros), como do contraste entre a informação coletada de campo próximo e de campo distante, ou em outras palavras o aumento de sinal Raman gerado ao se aplicar a sonda. Para aplicações onde a amostra é bidimensional, fortes aumentos de sinal são necessários para se gerar imagens de alta resolução com bom contraste. Portanto, um bom método de fabricação de sondas para TERS deve contar com alta reprodutibilidade no formato da sonda e no forte aumento de sinal Raman. No entanto, técnica de fabricação que combina essas duas características é ainda um desafio na área.

Neste trabalho, apresentamos um método de fabricação de sondas opticamente eficientes baseado em processos de litografia, sendo, portanto, reproduzível e compatível com produção em larga escala. Trata-se da modificação do chamado *template-stripped method*, onde cavidades piramidais microfabricadas em silício são usadas como molde para sondas piramidais [1]. No novo método proposto, a cavidade piramidal é segmentada, gerando sondas piramidais que geram aumento de sinal Raman como consequência do efeito de pontas somado ao efeito de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR), o qual só é possível na região do visível pelo confinamento do plasmon de superfície em área submicrométrica na extremidade da sonda. Como apresentado em nosso último trabalho, a combinação dos dois efeitos gera melhorias de mais de 5x no aumento de sinal Raman quando comparado a sondas que contam com apenas o efeito de ponta [2].

### Resultados e Discussão



**Figura 1.** Espectros Raman de uma monocamada de grafeno, com (vermelho - TERS) e sem (azul) a aplicação da nova sonda microfabricada.

Em um experimento de TERS em monocamada de grafeno (Fig. 1), aplicamos uma sonda microfabricada com dimensão ressonante de 380 nm. Intensos aumentos de sinal Raman, de ~6,9x e ~7,5x, das bandas G e G', foram observados ao aproximar a sonda à amostra, explicitando o ganho óptico pela ativação de LSPR na sonda.

### Conclusões

Resultados preliminares indicam excelente reprodutibilidade (ápice <30 nm em mais que 90% dos casos) e alta eficiência óptica desta nova sonda microfabricada para TERS, a qual permitirá análises de uma larga gama de materiais 2D com alta resolução lateral (~20 nm) e bom contraste.

### Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Inmetro, Faperj, Capes, Finep e CNPq.

<sup>1</sup>T. Johnson *et al.*, ACS Nano, 6 (2012) pp 9168–9174.

<sup>2</sup>T. L. Vasconcelos *et al.*, ACS Nano, 9 (2015) pp 6297–6304.

## Estudo do MOF formiato dimetilamônio de Cádmio por espectroscopia Raman em altas temperaturas

Thyago dos Santos<sup>1\*</sup>; Tercio Silva<sup>1</sup>; Kleber da Silva<sup>2</sup>; Mirosław Maczka<sup>3</sup>, Waldeci Paraguassu<sup>1</sup>; Waldomiro Paschoal Jr<sup>1</sup>

Pôster 178

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará <sup>2</sup>Universidade do Estado do Pará <sup>3</sup>Intist. of Low Temp. and Structure Research  
\*thyago.santos@icen.ufpa.br

### Introdução

Atualmente, a ciência e tecnologia podem ser consideradas como os principais fatores de progresso e de desenvolvimento de uma sociedade, e assumem o importante papel de agregação de valores aos mais diversos produtos, tornando-as chaves para a competitividade estratégica e para o desenvolvimento social e econômico de uma região. Assim, é necessário o incentivo e investimento em várias técnicas de pesquisas para caracterizações de materiais. Uma das técnicas a ser destacada é a espectroscopia vibracional Raman. Neste trabalho foi utilizada esta técnica para investigação do MOF (Metal-Organic Frameworks)<sup>1</sup> de formiato dimetilamônio de Cádmio  $[(CH_3)_2NH_2][Cd(HCOO)_3](DMCd)$ . Os MOFs são essencialmente polímeros de coordenação formados no sentido mais elementar, conectando íons metálicos com ligantes orgânicos passando por transformações termodinâmicas, resultando frequentemente em topologias estruturais<sup>2</sup>.

### Resultados e Discussão

Com o Espectrômetro Raman T6400 da Horiba Jobin Yvon foram obtidos os espectros Raman em altas temperaturas. Na região de 20 a 1600  $cm^{-1}$ , a evolução dos modos Raman com a temperatura do DMCD mostram uma perda na intensidade dos modos e um deslocamento para maiores números de ondas. Na temperatura de 384K, foi observado o surgimento de um modo na faixa de 1325-1550  $cm^{-1}$ , como pode ser visto na Figura 2. Para uma análise mais detalhada, a Figura 3 mostra os números de onda em função da temperatura para os modos 1374  $cm^{-1}$ , 1403  $cm^{-1}$  e 1442  $cm^{-1}$ , este último modo citado mostra também uma descontinuidade em torno de 384K.

### Conclusões

Em altas temperaturas, os espectros Raman na faixa entre 1325 a 1550  $cm^{-1}$  do MOF DMCD, mostraram o surgimento do modo 1403  $cm^{-1}$ , o qual pode indicar uma transição de fase em torno da temperatura 384K. Contudo estes resultados são preliminares, necessitando de medidas de DSC para confirmação.

### Agradecimentos

Agradecemos ao PIBIC-UFPA que fomentou a bolsa de iniciação científica do autor T. Santos, aos responsáveis do laboratório de espectroscopia Raman do programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal do Pará e ao grupo do Institute of Low Temperature and Structure Research na Polônia por ceder o material estudado.

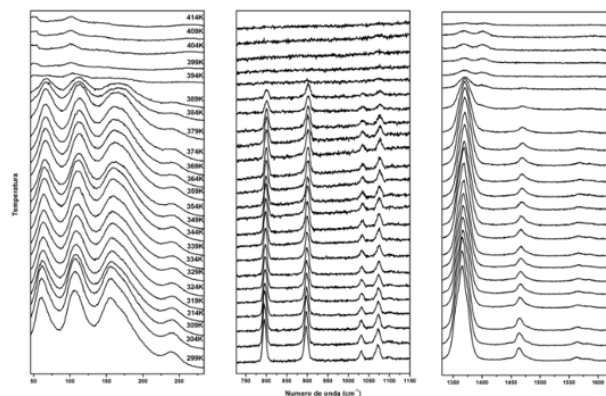


Figura 1: Evolução do espectro Raman com a temperatura na faixa de 20 a 1600  $cm^{-1}$  do MOF de DMCD.

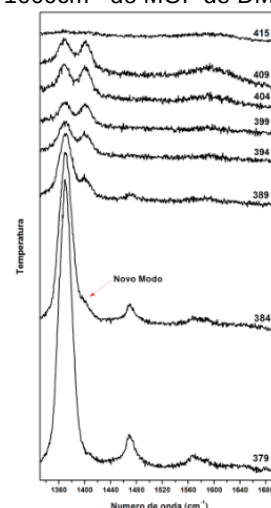


Figura 2: Evolução do espectro Raman com a temperatura na faixa de 1325 a 1550  $cm^{-1}$  do MOF de DMCD.

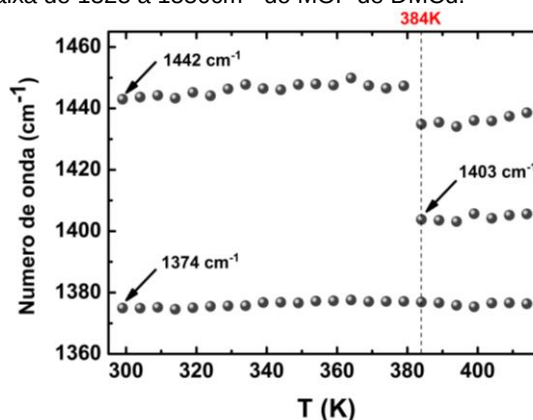


Figura 3: Números de onda em função da temperatura dos modos 1374  $cm^{-1}$ , 1403  $cm^{-1}$  e 1442  $cm^{-1}$  do DMCD.

<sup>1</sup> T. Almeida. Estudos das Propriedades Vibracionais e Polimorfismo em Materiais com Estrutura Metal Orgânico. Tese Doutorado. UFPA, 2016.

<sup>2</sup> Z. M. Wang, K. L. Hu and H. Kobayashi, Adv. Mater. 22, 1526-1533 (2010).

## Sonificação de dados em tempo real aplicada a espectroscopia Raman amplificada por sonda, baseada em microscopia de força atômica

Tiago Abreu Freitas<sup>1\*</sup>, Ado Jorio<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brasil

\*tiago.tiagofreitas@gmail.com

**Palavras Chave** TERS, AFM, sonificação de dados.

Pôster 179

### Introdução

O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de instrumentação científica em um campo de vasta aplicação, e que devido a sua versatilidade, permite explorar novos métodos de aplicação e controle. Os esforços foram voltados para o desenvolvimento e implementação de uma técnica de controle de retroalimentação sonora para microscopia de varredura por sonda (do inglês Scanning Probe Microscopy, SPM), tomando como base a técnica de microscopia de força atômica (do inglês, Atomic Force Microscopy, AFM) aplicado à espectroscopia Raman amplificada por sonda (do inglês, Tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS).

Propomos melhorar a configuração experimental já existente, usando sonificação interativa de tal forma que informações sobre os dados disponíveis e o processo físico sejam incluídas em um *feedback* auditivo.

### Resultados e Discussão

Para desenvolvimento do trabalho proposto, foi coletado sinal de uma varredura AFM em uma amostra de grafeno, conforme pode ser visto na Figura 1.

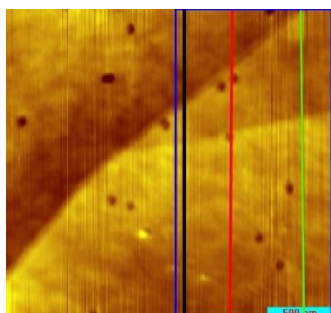


Figura 1- Demarcada uma área da amostra (retângulo azul), que representa a região da amostra de grafeno cujo sinal de varredura foi coletado com 3 seções demarcadas pelas linhas (preta, vermelha e verde).

Na Figura 2 temos o sinal referente a região demarcada pela linha em vermelho na Figura 1, que corresponde ao perfil topográfico na seção da amostra.

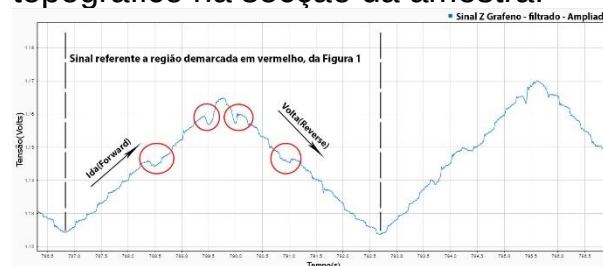


Figura 2 - Sinal Z filtrado coletado da varredura da amostra de grafeno. Foi aplicado um zoom em uma parte do sinal original, referente a linha vermelha apresentada, na Figura 1, para visualizar maiores detalhes do mesmo.

Realizada a coleta dos sinais gerados pela interação da sonda com amostras diferentes, pode-se verificar que os sinais coletados descrevem o comportamento da sonda durante o processo de varredura, reproduzindo o perfil topográfico da amostra de grafeno na seção selecionada.

### Conclusões

Com os resultados obtidos a partir dos dados coletados, constatamos ser possível traduzir o perfil topográfico da amostra para o formato sonoro, fazendo-se uso de técnicas de sonificação de dados aplicadas aos dados coletados da varredura em tempo real. Estamos trabalhando agora para implementação do *feedback* auditivo em um sistema de controle TERS, baseado no sinal óptico.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapemig, Capes, Finep e a todos os colegas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desses estudos.

<sup>1</sup>Victor L Mironov. *Fundamentals of scanning probe microscopy*. Moscow:Technosfera, 2004.

<sup>2</sup>Peter Eaton and Paul West. *Atomic force microscopy*. Oxford University Press, 2010.

<sup>3</sup>Mischa Nicklaus. *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Nanoelectronics*. BoD-Books on Demand, 2014.

<sup>4</sup>Thomas Hermann, Sonification for Exploratory Data Analysis, Ph.D. thesis, Bielefeld University, Bielefeld, Germany, 2 2002.



## Produção de cerâmica avançada para aplicação em materiais luminescente

Valdivânia Albuquerque do Nascimento<sup>1\*</sup>, Patrícia Alves de Abreu e Sousa<sup>1</sup>, Maria Rita de Moraes Chaves Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – Universidade Federal do Piauí.

\*val.albuquerque@hotmail.com

Pôster 180

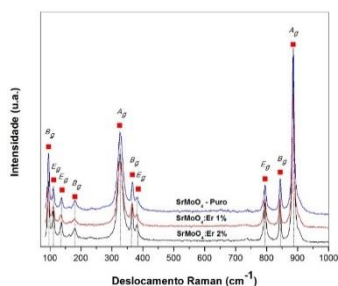
**Palavras Chave:** Molibdato de estrôncio, dopagem, coprecipitação.

### Introdução

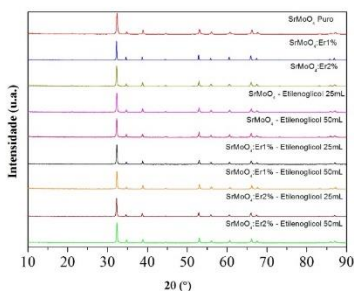
O rápido desenvolvimento do sistema de telecomunicações móveis, como telefones celulares, micro-ondas de alta qualidade, as cerâmicas dielétricas tornaram-se obrigatórias por apresentarem rendimento superior aos outros materiais (Choi, et al. 2007).

Neste sentido, o intuito da pesquisa é compreender o processo de formação da rede cristalina, morfologia e propriedades do molibdato de estrôncio ( $\text{SrMoO}_4$ ) puro, investigar o efeito da dopagem com os lantanídeos érbio a fim de determinar a influência de um cátion trivalente na rede cristalina, e suas respectivas modificações estruturais e morfológicas.

### Resultados e Discussão

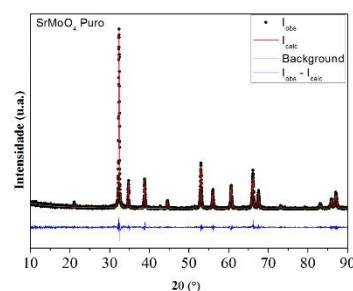


**Figura 1:** Espectros Raman das amostras de  $\text{SrMoO}_4$  Puro,  $\text{SrMoO}_4:\text{Er}1\%$  e  $\text{SrMoO}_4:\text{Er}2\%$ .



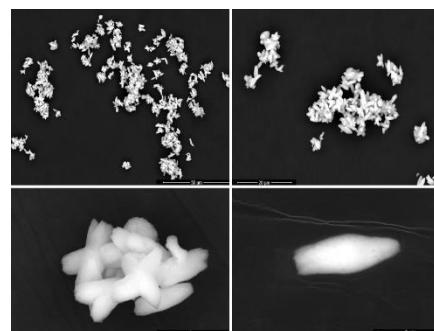
**Figura 2:** Padrões de DRX dos pós de  $\text{SrMoO}_4$  obtidos pelo método de coprecipitação.

**Figura 3:**



Refinamento de Rietveld do  $\text{SrMoO}_4$  sintetizado pelo método de coprecipitação.

**Figura 4:**



Microscopia Eletrônica de Varredura de  $\text{SrMoO}_4$  puro obtido por coprecipitação.

### Conclusões

- Fases puras de  $\text{SrMoO}_4$  com estruturas do tipo scheelita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação.
- Os padrões de DRX e os espectros de espalhamento Raman comprovaram que as amostras de  $\text{SrMoO}_4$  estão ordenadas tanto a longa como a curta distância, respectivamente.

### Agradecimentos

CNPq, UFPI, LIMAV, ENGENHARIA DE MATERIAIS.

<sup>1</sup> CHOI, G. et al. **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 2011-2015, 2007.

## Raman spectroscopy of few quintuple layers of topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Syed Hamza Safeer<sup>1</sup>, Bruno R. Carvalho<sup>2</sup>, Victor Carozo<sup>1\*</sup>

Pôster 181

<sup>1</sup>Department of Physics, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 22451900, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte 59078-970, Brazil

\*[vcarozo@puc-rio.br](mailto:vcarozo@puc-rio.br)

**Palavras Chave:** Topological Insulators, Nanoplatelets, Softening of phonons

### Introduction

We investigated on Raman spectroscopy of few quintuple layers of Topological Insulator (TI) bismuth telluride  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoplatelets. The band structure of TI surface states is similar to that of graphene. As in graphene the Raman spectroscopy can be a powerful tool to study phonons in the different layers. Phonons modes are crucial to understanding the applications based upon topological insulator.

### Results and discussion

We synthesized the nanoplatelets by vapor deposition method. The as-grown crystals exhibit hexagonal morphology and thickness down to few quintuple layers (one quintuple layer correspond to 1 nm). We measured the thickness of as-grown crystals using atomic force

microscopy and investigated five phonons modes using three excitations lasers. The out-of-plane vibrational  $A_{1g}^1$  mode and in-plane mode  $E_{2g}^1$  show a red shift as the thickness decreases below  $\sim 15$  nm. The other hand, the  $A_{1g}^2$  mode shows a linear blue shift as decreases the number of layers. This thickness-dependent is explained by a phonon softening due to the decreasing of the effective restoring force rising from a decrease of the van der Waals forces between adjacent monolayers. We also observed two infrared modes only appearing for a few quintuple layers.

### Conclusion

In summary, the frequency main phonons modes are signatures of a thickness of few quintuple layers of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and we observed infrared modes restrict to thickness lower than 5 nm.

## Compósitos reforçados com fibra de coco: Um material versátil e suas aplicações

Victor H. Oliveira<sup>2\*</sup>, Diogo R. S. Dores<sup>2</sup>, Célia R. da Costa<sup>1</sup>, Zélia M. C. Ludwig<sup>2</sup>, Victor R. Silva<sup>2</sup>, Valdemir Ludwig<sup>2</sup>, Marcela M. Rodrigues<sup>2</sup>, Ieda M. A. Schmidt<sup>2</sup>, Ana C. C. Leone<sup>2</sup>, Virgílio C. Anjos<sup>2</sup>, Maria José V. Bell<sup>2</sup>, Cassiano B. Costa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Politecnico di Milano, Design Department, Milan, Italy

<sup>2</sup>Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Física, Juiz de Fora, Brasil

\* victoca@hotmail.com

**Palavras Chave:** Fibra de coco, FTIR, Compósito

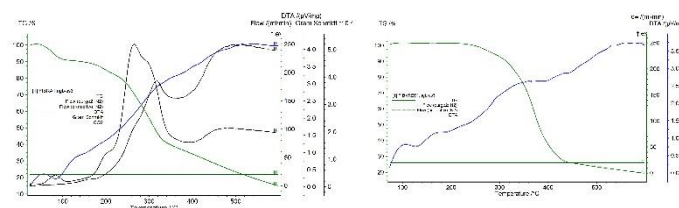
Pôster 182

### Introdução

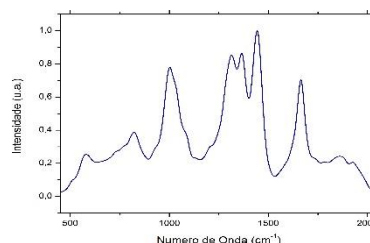
Nas últimas décadas, a degradação e outras questões ambientais se tornaram um assunto importante e prioritário na sociedade. A fim de preservar o meio ambiente, pesquisas usando materiais de biomassa têm crescido. Os estudos de polímero reforçado com fibra natural são opções com um ótimo custo-benefício para substituir compósitos de fibras sintéticas. Campos, como engenharia de materiais, têm usado compostos poliméricos alternativos reforçados com fibras naturais para design e outras aplicações. Este trabalho concentra-se no processamento, caracterização e análise do compósito que aplica viabilidade para desenvolvimento de calçado. O composto foi feito com resina natural derivada de seringueira (*Hevea brasiliensis*) e fibra de coco (*Cocos nucifera* L.). Para a caracterização do composto as amostras foram submetidas a força de tração, DTA / TG e o resultado da pirólise foi analisado pelo método FTIR. Os resultados da caracterização do compósito mostraram resistência e composição próximas em comparação com outras fibras vegetais encontradas na literatura.

### Resultados e Discussão

Sabemos que uma alta concentração de celulose aumenta a resistência à tração das fibras e a porcentagem de lignina confere resistência estrutural às paredes e é um antibacteriano natural. O resultado do DTA/TG pode ser visto nas figuras abaixo e atingiu às expectativas, mostrando que as fibras resistem a altas temperaturas, para essas aplicações, sem perdas significativas. O espectro Raman apresentou as bandas características de fibras naturais, como exemplo a banda em 1670 cm<sup>-1</sup>, que aparece deslocado no espectro, figura 2, da fibra com resina indicando alguma mudança, provável esterificação. O espectro apresenta também bandas características da lignina e da celulose.



**Figura 1.** DTA/TG da fibra de coco pura e da fibra com resina.



**Figura 2.** Raman da fibra de coco com resina.

### Conclusões

Os resultados da caracterização do compósito mostraram resistência próxima se comparado com a atingida por outros materiais da literatura. O DTA/TG confirmaram a resistência térmica da fibra e os testes de tração são variados conforme a orientação das fibras no compósito, entretanto o compósito tem potencial para o desenvolvimento para diversas aplicações.

### Agradecimentos

Agradecimento à Fapemig, à Capes, ao CNPq, a Horiba, a Bruker e a UFJF.

<sup>1</sup> Asasutjarit, C. Hirunlabh, J.; Khedari, J.; Charoenwai, S.; Zeghmami, B. and Cheul, U. S. (2007). Construction Building Materials. v. 2, n. 21, pp. 287-288.

<sup>2</sup> Da Costa, C. R.; Ratti, A. and Del Curto, B. (2014). Design and Nature Journal. v. (9), n. 3.

<sup>3</sup> Razera Tanaka I. A. Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2006.

<sup>4</sup> Raj R. G., Kokta B. V. Emerging Technologies for materials and chemicals from biomass. Washington, ACS, 76-87, 1992.

## Caracterização por espectroscopia Raman do material $\text{YGa}(\text{MoO}_4)_3$ submetido a altas pressões e temperaturas extremas.

Victor Viana Oliveira<sup>1\*</sup>, Waldeci Paraguassu Feio<sup>1§</sup>, Bojan A. Marinkovic<sup>2&</sup>, Gabriella S. Faro<sup>2§</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará (UFPA), <sup>2</sup>Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ)

\*victor\_viana02@hotmail.com, §paraguassu@ufpa.br, &bojan@puc-rio.br, §faro.gabriella@gmail.com

**Palavras Chave:** Materiais Auxéticos, Expansão térmica negativa, Espectroscopia Raman.

Pôster 183

### Introdução

Os triplo molibdatos, com fórmula  $\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3$ , têm sido largamente estudados devido às suas diversas estruturas e propriedades físicas tais como condução mista, expansão térmica negativa, amorfização induzida por pressão etc, o que os torna tecnologicamente e cientificamente atraentes<sup>1-3</sup>. Neste trabalho apresentamos uma análise dos espectros Raman do material triplo molibdato de ítrio e gálio ( $\text{YGa}(\text{MoO}_4)_3$ ) submetidos a condições extremas de pressão e temperaturas.

### Resultados e Discussão

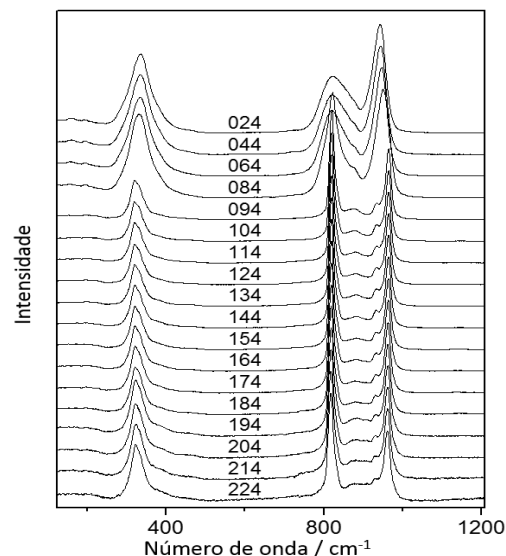
Neste material foram realizadas medidas de difração de raios X em condições ambientes e também realizamos experimentos de espectroscopia Raman variando a temperatura no intervalo de  $-263,15^\circ\text{C}$  a  $224^\circ\text{C}$ . Nesse experimento observamos alterações nos espectros Raman para temperatura em torno de  $84^\circ\text{C}$  (Figura 1), e nenhuma mudança foi observada para os experimentos de baixa temperatura. Também foram realizados experimentos de altas pressões, no intervalo de 0 a 9.5 GPa (Figura 2), onde foram observadas fortes modificações nos espectros em torno de 4.8 GPa.

### Conclusões

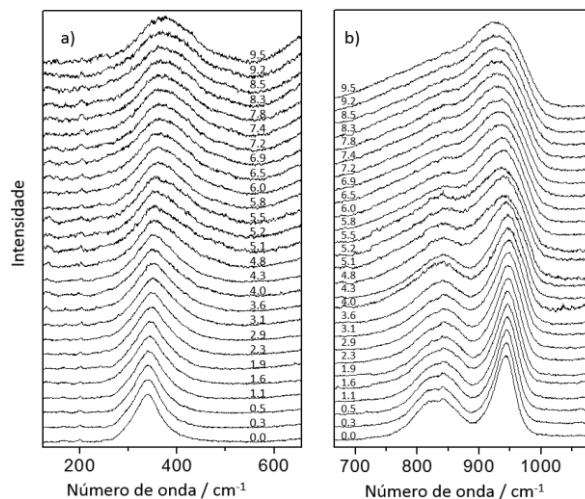
Em nossas análises dos dados de altas temperaturas, observou-se que a modificação entorno de  $84^\circ\text{C}$  é reversível após algumas horas de exposição em ambiente úmido. Além disso, medidas de infravermelho mostram a presença de água na amostra em estudo. Portanto, atribuímos esta transformação ocorrida em  $84^\circ\text{C}$  a um mecanismo de saída da água estrutural. Neste experimento também se percebe que o material sofre um processo de degradação entorno de  $188^\circ\text{C}$ . Nossas análises dos dados de altas pressões, sugerem que o material sofre um processo de amorfização induzida por pressão hidrostática que começa em 4.8 GPa, porém o processo não é concluído até 9.5 GPa.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a todas as agências nacionais de fomento (CNPq, CAPES e FINEP) pelo suporte direto ou indireto a este trabalho.



**Figura 1.** Evolução dos espectros Raman em função da temperatura no intervalo de  $24^\circ\text{C}$  até  $224^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.** Evolução dos espectros Raman em função da pressão. a) Região de baixo número de onda e b) alto número de onda.

<sup>1</sup>W. Paraguassu, et al, Vibrational Spectroscopy, 2007, 44(1): 69-77.

<sup>2</sup>M. Maczka, et al, Progress in Materials Science, 2012, 57(7): 1335-1381.

<sup>3</sup>W. Paraguassu, et al, Physical Review B, 2004, 69(9).



## Raman spectroscopy as a depth sensor in cubic phase n-GaN

Virgílio de Carvalho dos Anjos<sup>1\*</sup>, Maria José Valenzuela Bell<sup>1</sup>

**Pôster 184**

*Grupo de Espectroscopia e Engenharia de Materiais,*

*Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora Juiz de Fora, MG, Brazil*

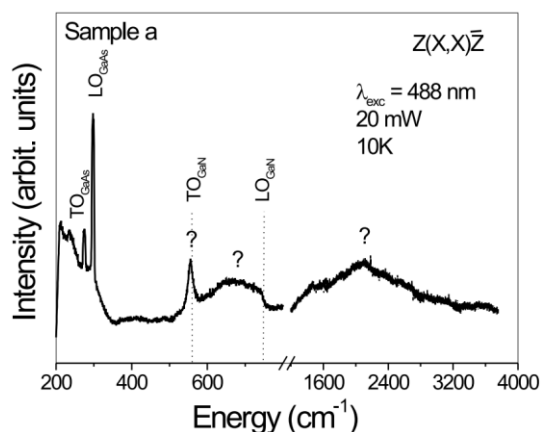
\*virgilio.anjos@gmail.com

**Palavras Chave:** Raman, semiconductor, GaN

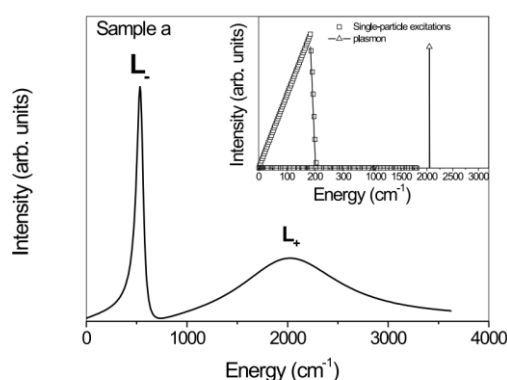
### Introduction

Nowadays Gallium Nitride (GaN) is already a reality as a fundamental material for the production of lightemitting devices. Its direct wide band gap makes it particularly suitable for emission in the blue, and near UV spectral ranges. The material often exhibits high temperature stability and low electrical leakage which confers to GaN also the status of a good candidate for fabricating high-temperature and high-power devices. Besides its usual wurtzite crystal structure, there is also a great interest on the growth of Zincblende GaN based on the belief that higher p-type conductivities and higher optical gain could be achieved in cubic GaN quantum wells. In this work we use near resonance Raman spectra as a depth sensor to study the elementary excitations of epitaxial n-doped GaN samples grown in its metastable cubic phase.

### Results and Discussion



**Figure 1.** Experimental near resonant polarized Raman spectrum of uniformly doped GaN excited with argon laser light of 488 nm. The questions marks are the Raman structures which nature we want to investigate. The Figure also shows the expected positions of the GaN and GaAs optical phonons. The band around 700 cm<sup>-1</sup> is interpreted as a phonon density of states by the study of its width varying the laser incident energy.



**Figure 2.** Calculated polarized resonant Raman spectra of the sample (a) for the same experimental conditions of Fig 1. The spectrum reveals that a plasmon-phonon coupled modes occurs. The inset presents the single-particle as well as the plasmon oscillator strengths. Note that in near resonance conditions the single-particle modes do not have strength to be excited. From the Figure (2), one depicts that the high energy side of the figure corresponds to a overdamped plasmon-LO phonon coupled mode (L+).

### Conclusões

In conclusion we showed that near resonance Raman scattering may be used as a depth sensor in semiconductor samples. In particular we investigated the elementary excitations of epitaxially n-doped GaN samples grown in its metastable cubic phase on GaAs substrate. The calculated LO phonon-plasmon coupled modes for the samples were identified with excellent agreement between theory and experiment. We verified that the L+ branch corresponds to a overdamped plasmon-LO phonon coupled mode. The energy position of the single-particle excitations are predicted, as well as, of the plasmons.

### Acknowledgements

The authors thank the Brazilian agencies CAPES, FAPEMIG and CNPq.

## Detecção de biomoléculas por espalhamento Raman intensificado por superfície utilizando nanobastões de ouro

Viviane Valquíria do Nascimento<sup>1\*</sup>, Ariete Righi<sup>1</sup>, Cristiano Fantini<sup>1</sup>

Pôster 185

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG

\* donascimentovv@gmail.com

**Palavras Chave:** espalhamento raman intensificado por superfície, nanobastões de ouro, betacaroteno.

### Introdução

O estudo de plasmons em nanoestruturas metálicas e sua interação com a luz na interface metal dielétrico tem sido um tópico bastante estudado e essencial para o espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS)

Grandes esforços têm sido feitos para viabilizar a aplicação do espalhamento Raman intensificado por superfícies na detecção de biomoléculas e proteínas, que caracterizam doenças em seu estágio inicial, por exemplo, uma infecção viral como a dengue. Essa possibilidade de aplicação é motivada pela grande especificidade que o espalhamento proporciona.

Uma forma de otimizar o efeito SERS é sintonizar a energia do laser com a frequência de plasmon característica do substrato. Alguns tipos de nanoestruturas permitem otimizar este efeito, por exemplo, os nanobastões de ouro cujas frequências de plasmon estão diretamente relacionadas a sua razão de aspecto (comprimento/diâmetro), e podem ser obtidos e separados em diversos tamanhos.

de forma que ao variar a razão de aspecto, permite-se percorrer várias frequências ressonantes, procurando otimizar a detecção de biomoléculas. Utilizamos como referência a molécula de betacaroteno, um lipídio que funciona como pigmento alaranjado nos vegetais e que dá origem à vitamina A uma vez metabolizado pelo organismo. Foram utilizados substratos produzidos a partir de nanobastões de ouro com diferentes distribuições de tamanho e várias energias de excitação diferentes foram usadas.

Serão apresentados resultados de medidas para moléculas de betacaroteno em baixas concentrações, depositadas sobre substratos produzidos com nanobastões de ouro de diversas razões de aspecto. É observada uma forte dependência do fator de aumento (EF) com a energia do laser, devido à ressonância dos fótons incidentes com os plasmons do metal.

### Agradecimentos

Agradecemos às agências financiadoras do projeto: FAPEMIG, CNPq e CAPES, e ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

### Resultados e Discussão

Neste trabalho os nanobastões de ouro são utilizados na produção de substratos ativos para SERS

## Raman-scattering studies of pressure-induced phase transitions in perovskite-like acetamidinium manganese formate

Waldeci Paraguassua<sup>a\*</sup>, Mirosław Mączka,<sup>b</sup> and Tercio Almeida da Silva<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, Pará, Brazil

<sup>b</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

\*wparagua@gmail.com

**Palavras Chave:** metal-organic framework, pressure-dependent Raman studies; phase transitions.

Pôster 186

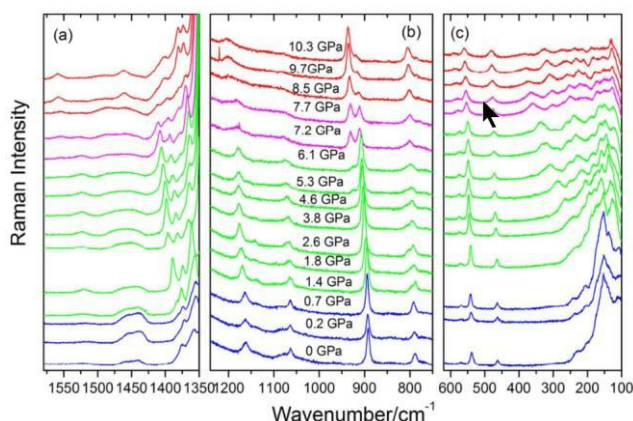
### Introdução

Dense metal-organic frameworks (MOFs) with short ligands such as HCOO<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> and N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> received a lot of interest in recent years due to their magnetic, optical, dielectric, ferroelectric and multiferroic properties as well as structural phase transitions.[1-4] Especially interesting sub-group of these dense MOFs are metal formate frameworks templated by protonated amines.

### Resultados e Discussão

In this work we report high-pressure Raman scattering studies of acetamidinium manganese formate, which show evidence for two pressure-induced phase transitions between 0.7 and 1.4 GPa and above 5.3 GPa (Figure 1). The first transition is related to distortion of the manganese formate framework whereas the second one affects significantly the structure of the acetamidinium cation. Significant narrowing of the lattice bands suggests that the intermediate and high-pressure phases are ordered. High-pressure experiments also indicate different structures of the intermediate phases observed upon compression and decompression. However, release of pressure to ambient value leads to recovery of the initial ambient-pressure phase.

**Figura 1.** Pressure-dependent Raman spectra of AceMn recorded during the compression experiment.



### Resultados e Discussão

High-pressure Raman studies revealed strong pressure dependence of many modes, indicating relatively small stiffness of the structure. These studies also showed evidence for two pressure-induced phase transitions. The first phase transition occurring between 0.7 and 1.4 GPa is related with distortion of the manganese formate framework and ordering of Ace<sup>+</sup> cations. The second phase transition starts at 5.3 GPa but the high-pressure and intermediate phases coexist at least up to 8.5 GPa. Such behaviour points to strongly first-order character of this phase transition. The characteristic features of the high-pressure phase are strong shifts of the CCN stretching modes to higher wavenumbers. This behaviour proves that the second phase transition leads to strong modification of the Ace<sup>+</sup> structure. Interestingly, upon compression AceMn does not transform into the same intermediate phase that was observed during compression. Instead, a new intermediate phase appears, in which the Ace<sup>+</sup> cations have similar structure as in the high-pressure phase. Upon further decompression to ambient pressure, AceMn retains its initial orthorhombic structure.

### Agradecimentos

The Brazilian authors acknowledge the national agencies for financial support CNPq, CAPES and FINEP.

### References

- 1 W.-J. Xu, Z.-Y. Du, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, CrystEngComm. 2016, 18, 7915.
- 2 K. Asadi, M. A. van der Veen, Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 27, 4332.
- 3 W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend, A. K. Cheetham, Nature Rev. Mater. 2017, 2, 16099.
- 4 J. M. Bermúdez-García, M. Sánchez-Andújar, S. Yáñez-Vilar, S. Castro-García, R.

## High Pressure Synchrotron X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy Study of the Aurivillius-Phase Multiferroic $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ .

Wellington Castro Ferreira<sup>1\*</sup>, Gelson Luiz Clemente Rodrigues<sup>1</sup>, Bruno Sousa Araújo<sup>1</sup>, Francisco André Andrade de Aguiar<sup>2</sup>, Pierre Basílio Almeida Fachine<sup>2</sup>, Carlos William Paschoal<sup>1</sup>, Alejandro Pedro Ayala<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil.

<sup>2</sup>Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil.

\*wellington.castro@fisica.ufc.br

**Palavras Chave:** Synchrotron X-ray diffraction, Aurivillius phase, structural phase transition.

Pôster 187

### Introduction

Multiferroic materials, which simultaneously exhibit ferroelectric and magnetic orders in the same phase, have been intensively studied<sup>1</sup>. Due to their excellent ferroelectric properties, the Aurivillius compounds, with the general formula  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  are getting more and more attention of researchers<sup>2</sup>. The  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ( $n=4$ ), (BTFO) is a promising candidate in this group with a structure that consist of four layers of perovskite units of  $(\text{Bi}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12})^{2-}$  sandwiched in between two  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  layers along the c-axis<sup>3</sup>. In this work, we present a high-pressure synchrotron X-ray diffraction (SXRD) and Raman spectroscopy study of BTFO. The SXRD and Raman results strongly suggest that the BTFO undergoes an orthorhombic-tetragonal pressure-induced structural phase transition around 3.8 GPa.

### Results and Discussions

Single-phase BTFO ceramics have been synthesized by solid-state reaction. At ambient conditions, BTFO crystallizes in the orthorhombic space group  $A2_1am$  in accordance with the previous studies<sup>4</sup>. The determined lattice parameters are  $a = 5.4406 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4637 \text{ \AA}$  and  $c = 41.2626 \text{ \AA}$ . Figure 1 shows the pressure dependence of the lattice parameters,  $a$  and  $b$  parameters constantly decrease with increasing pressures and suddenly overlap at 3.8 GPa. These results pointing to an orthorhombic-tetragonal phase transition. The pressure dependence of BTFO Raman spectra are displayed in Figure 2. Around to 4.15 GPa pressure some events have been observed (junction of the modes) which corroborate to the SXRD results.

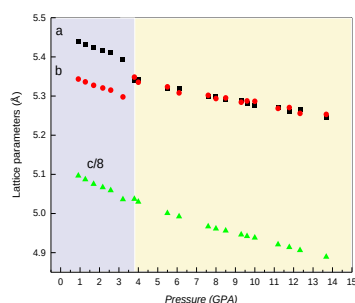


Figure 1: Pressure dependence of the lattice parameters in multiferroic  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  ceramic.

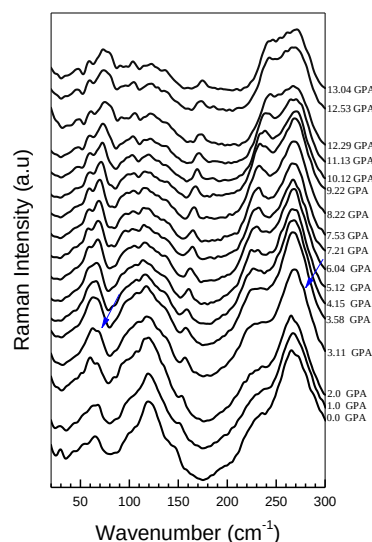


Figure 2: Pressure dependence of the  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  Raman spectra for some pressure values at the 20-300  $\text{cm}^{-1}$  range.

### Conclusions

This study described the effects of the pressure on the crystalline structure of the multiferroic ceramic  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ . The results strongly suggest that the BTFO undergoes an orthorhombic-tetragonal pressure-induced structural transition beginning to around 3.8 GPa.

### Acknowledgements

LNLS, CNPq, FUNCAP and CAPES supported this work.

<sup>1</sup> S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, and Z. Ren, Adv. Phys. **64**, 519 (2015).

<sup>2</sup> F.A.A. Aguiar, A.J.M. Sales, B.S. Araújo, K.D.A. Sabóia, M.C.C. Filho, A.S.B. Sombra, A.P. Ayala, and P.B.A. Fachine, J. Electron. Mater. **46**, 2467 (2017).

<sup>3</sup> F. Kubel and H. Schmid, Ferroelectrics **129**, 101 (1992).

<sup>4</sup> A. Snedden, C.H. Hervoches, and P. Lightfoot, Phys. Rev. B **67**, 92102 (2003).



## Estudo comparativo do perfil lipídico dos óleos de amendoim, babaçu, coco e sementes de mamona e uva por espectroscopia Raman e GC-FID

William da Silva Martini<sup>1\*</sup>, Brenda Lee Simas Porto<sup>2</sup>, Marccone Augusto Leal de Oliveira<sup>1</sup>, Antônio Carlos Sant'ana<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Cidade Universitária, CEP 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Cidade Universitária, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

\*williammartini@yahoo.com.br

Pôster 188

**Palavras Chave:** Espectroscopia Raman, Cromatografia a Gás, Óleos Vegetais.

### Introdução

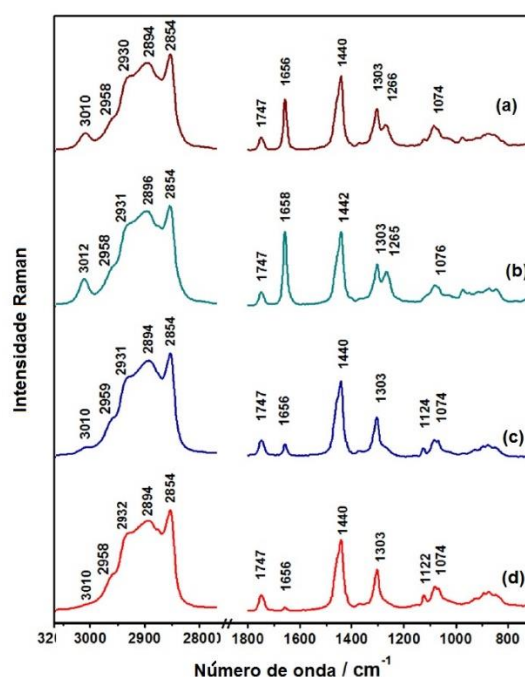
A espectroscopia Raman possui a vantagem de exigir pouca preparação da amostra e fornecer detalhes da estrutura química dos materiais, como a presença de grupos funcionais e ligações químicas. Tem sido usada em estudos de certificação, autenticação, busca de adulteração, determinação de ácidos graxos e controle da oxidação de óleos vegetais [1].

### Resultados e Discussão

As análises cromatográficas mostraram que os óleos de coco e babaçu são compostos essencialmente por ácidos graxos saturados, enquanto os demais são compostos principalmente por ácidos graxos insaturados. A comparação dos óleos de mamona comercial e artesanal mostrou que havia diferenças no nível de ácido ricinoléico: 58,4% e 66,1%, respectivamente. As análises espectroscópicas das três amostras distintas de óleos de mamona (comercial e artesanais novo e antigo), mostraram que seus perfis poderiam ser diferenciados por bandas marcadoras características atribuídas a modos carbonila, cuja presença foi correlacionada com o tempo de armazenamento. A comparação entre os espectros Raman de amostras padrão de ácidos graxos com as amostras de óleos permitiu a atribuição dos perfis espectroscópicos e a caracterização das bandas marcadoras para o grau de insaturação.

A técnica de GC-FID foi utilizada para a quantificação dos ácidos graxos presentes nas amostras dos óleos vegetais. Os resultados das análises cromatográficas de cada óleo corroboraram as atribuições realizadas nos espectros Raman.

Na Figura 1, estão os espectros Raman de 4 amostras de óleos vegetais. As bandas em 3010 e 1056  $\text{cm}^{-1}$  possuem intensidades diretamente associadas ao grau de instauração dos componentes.



**Figura 1.** Espectros Raman dos óleos de amendoim (a), uva (b), babaçu (c) e coco (d).

### Conclusões

A Espectroscopia Raman permitiu identificar, de maneira rápida, a presença de insaturações e contaminações em amostra de óleos vegetais. As análises das amostras por GC-FID corroboraram os resultados espectroscópicos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPEMIG (CEX-APQ-02392-15), agências de financiamento brasileiras, à Manuela Francisca da Silva (*in memoriam*) e Maria Luisa de Moraes pelas amostras artesanais dos óleo de mamona.

<sup>1</sup> W. Silva Martini, B. L. Simas Porto, M. A. Leal de Oliveira, A. Carlos Sant'Ana, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2017, pp. 1-8.

## Analise do Triclosan via Espectroscopia Raman em Catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5$ após Processo Fotocatalítico

Pôster 189

Giane G. Lenzi<sup>1\*</sup>, Yuri B Fávaro<sup>1</sup>, Michel Z. Fidelis<sup>1</sup>, Andressa Novatski<sup>2</sup>, Francielle Sato<sup>3</sup>, Mauricio A. Ribeiro<sup>2</sup>, Eduardo S. Chaves<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Av. Monteiro Lobato s/n, 84016-210 -Ponta Grossa – Paraná – Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900 -Ponta Grossa – Paraná – Brasil.

<sup>3</sup>Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 - Maringá – Paraná – Brasil.

\*giane@utfpr.edu.br

**Palavras Chave:** Degradação Fotocatalítica, Triclosan, Pentóxido de Níbio.

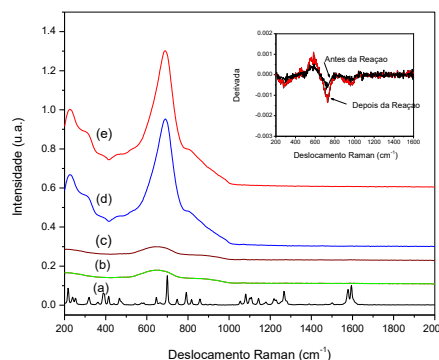
### Introdução

A identificação de diversas substâncias, provenientes do uso doméstico, em concentrações pequenas, levam a preocupação com os chamados poluentes emergentes. Entre estes poluentes emergentes, encontra-se o Triclosan. (5-cloro-2- (2,4-diclorofenoxi) -fenol, TCS) que é um agente antimicrobiano e conservante de amplo espectro que é amplamente utilizado em uma variedade de produtos de consumo, como pastas de dentes, sabões anti-sépticos, detergentes, cosméticos, utensílios de cozinha plásticos, meias, tapetes e brinquedos <sup>1-3</sup>. Os métodos convencionais, são ineficazes para remoção de substâncias com atividade biológica. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi realizar a reação fotocatalítica utilizando o Pentóxido de Níbio, como catalisador (calcinado a 300 e 500°C), para a degradação do Triclosan. Além disso, verificar o Triclosan adsorvido no catalisador, após a reação, via Espectroscopia Raman.

### Resultados e Discussão

Os resultados da fotocatalise do Triclosan, em pH=8,5 e massa de catalisador  $1\text{gL}^{-1}$ , indicaram uma cinética de degradação maior para o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (calcinado a 500°C), sendo que em torno de 40 min foi observado 100% da degradação do Triclosan, na solução estudada. Contudo, para o catalisador para o catalisador calcinado a 300°C, o tempo de degradação (100%) foi em torno de 70 min. A Espectroscopia Raman **Fig. 1** antes e após o processo fotocatalítico, indicou que o tratamento térmico (calcinação), modificou a estrutura do catalisador, o que afeta diretamente a adsorção do Triclosan e consequentemente a reação. Para o catalisador calcinado a 300°C foi observado um deslocamento na banda em  $700\text{ cm}^{-1}$  para maiores números de onda. Esse deslocamento pode ser associado a presença do fármaco, visto que o triclosan possui uma banda em

característica  $\sim 710\text{ cm}^{-1}$  e é atribuída ao estiramento do esqueleto C-C dos anéis benzênicos tri-substituídos<sup>4</sup>. Observou-se um deslocamento na banda em  $700\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuído ao Triclosan, indicado no detalhe da **Fig.1**, para o catalisador calcinado a 300°C. O que não ocorreu para o catalisador calcinado a 500°C.



**Figura 1.** Espectros Raman (a) Triclosan; (b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (calcinado a 300°C) antes da reação; (c)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (calcinado a 300°C) após a reação; (d)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (calcinado a 500°C) antes da reação; (e)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (calcinado a 500°C) após a reação; (no detalhe a derivada  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (calcinado a 300°C) antes e depois da reação).

### Conclusões

Podemos concluir que a fotocatalise heterogênea é eficiente na remoção do Triclosan. Por outro lado, o efeito da temperatura da calcinação do catalisador pode afetar diretamente o processo de adsorção do contaminante na superfície catalítica. Sendo a adsorção a primeira etapa para ocorrer a reação.

### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e UTFPR pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup>Bedoux, G., Roig, B., Thomas, O., Dupont, V., Le Bot, B., Environ. Sci. Pollut. Res. 19 (4), 2012, pp. 1044 -1065.

<sup>2</sup>Reiss, R., Mackay, N., Habig, C., Griffin, J., 2002. Environ. Toxicol. Chem. 21 (11), 2002, pp.2483-2492.

<sup>3</sup>Singer, H., Müller, S., Tixier, C., Pillonel, L., Environ. Sci. Technol. 36 (23), 2002, pp. 4998-5004.

<sup>4</sup>Iconomopoulou S.M., Andreopoulou A.K., Soto A., Kallitsis JK, Voyiatzis GA, Journal of Controlled Release 102 (2005) 223–233.



**V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman**  
**V EnBraER**  
**03 a 06/12/17, Campos do Jordão – SP**

FIM DO LIVRO DE RESUMOS

---

---