

# *ENBraER*

## II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman



Belo Horizonte, MG, 13 a 16 de Dezembro de 2011



**Bem vindos ao**

## **II Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman – II EnBraER**

A espectroscopia Raman, descoberta em 1928, foi introduzida no Brasil no final da década de 1940. Na época, o uso desta técnica era limitado pela dificuldade na obtenção de uma fonte de luz monocromática de boa intensidade. Com a invenção do laser em 1960, e com a melhoria dos dispositivos de detecção e dispersão dos equipamentos usados para medir o efeito Raman, tornou-se possível obter espectros de amostras sólidas com alta qualidade e resolução espectral. Essa técnica, que até a década de 1990 era de uso quase que exclusivo de físicos e químicos, é hoje utilizada em aplicações em diversas áreas tais como medicina, odontologia, perícia criminal, engenharia, ciência de materiais, restauração, geologia e arqueologia. Esse fato tem levado a um grande aumento no número de grupos de pesquisa brasileiros que utilizam a espectroscopia Raman, o que vem refletindo num crescente aumento no número de publicações de trabalhos empregando explicitamente a espectroscopia Raman que aumentou quase 10 vezes nos últimos 15 anos.

O Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER) tem por finalidade aproximar as comunidades de pesquisadores, de diferentes especialidades, que empregam a espectroscopia Raman em suas atividades de pesquisa, ampliando as possibilidades de colaborações e intercâmbios. Outro objetivo do encontro é possibilitar o contato entre grupos experientes e aqueles que se estão iniciando no uso da técnica.

A primeira edição do EnBraER foi realizado entre 06 e 09 de dezembro de 2009 na cidade de São Pedro-SP e reuniu cerca de 100 pesquisadores. Esta segunda edição do EnBraER conta com 131 contribuições de participantes das cinco regiões do Brasil além de participantes do Chile, Índia e Reino Unido. Essas contribuições abrangem uma vasta gama de aplicações da espectroscopia Raman tais como: artes, arqueologia, compostos orgânicos e inorgânicos, minerais nanomateriais, sistemas biológicos, entre outros.

Desejamos boas vindas a todos os participantes e esperamos com este encontro dar continuidade a esta série de eventos de fundamental importância a esse tema que envolve, cada vez mais, pesquisadores e estudantes de diferentes áreas do conhecimento.

Comissão Organizadora do II EnBraER



## **Comitê Organizador**

Ariete Righi - UFMG

Cristiano Fantini - UFMG

Luiz Gustavo Cançado - UFMG

Sara D. Costa - UFMG

## **Comitê Científico**

Ado Jorio - UFMG

Alejandro Ayala - UFC

Antônio Gomes Souza Filho - UFC

Antônio Ricardo Zanatta - IFSC

Dalva Faria - USP

Eduardo Granado - UNICAMP

Joel C. Rubim - UnB

Luiz Fernando Cappa de Oliveira - UFJF

Márcia Temperini - USP

Marcos Pimenta - UFMG

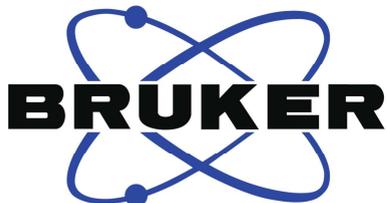
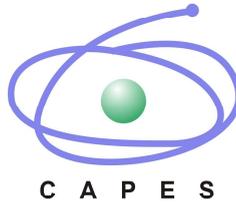
Naira Balzaretto - UFRGS

Raigna Silva - UFU

Roberto L. Moreira - UFMG

Waldeci Paraguassu - UFPA







## Espectrômetros Raman para Aplicações em CQ/QA e P&D

A Bruker Optics introduziu sua primeira linha de produtos de Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) logo depois da técnica ter sido relatada pela primeira vez, no final dos anos 80. Mais recentemente, começou a utilizar também a tecnologia dispersiva, associada a anos de experiência, para trazer ao mercado soluções inovadoras.

Atualmente, a Bruker oferece uma completa gama de espectrômetros Raman dispersivos e por Transformada de Fourier para aplicações analíticas de controle de qualidade e pesquisa.

### MultiRam

Quando fluorescência é um problema, a análise por FT-Raman 1064nm com excitação no infravermelho próximo pode ser a única solução.

O novo MultiRam é um espectrômetro FT-Raman autônomo e de alta performance. Possui amplo compartimento de amostras compatível com uma extensa variedade de acessórios pré-alinhados e equipados com sistema de reconhecimento automático. MultiRam pode ainda acomodar um segundo laser e sistema de detecção.

### RAMII

O módulo RAM II é o primeiro acessório FT-Raman de duplo canal para espectrômetros combinados FT-IR/FT-Raman. Projetado para pesquisadores que estão acostumados com a flexibilidade entre diferentes comprimentos de onda de lasers Raman, mas que não querem perder a informação complementar do FT-IR.



A microscopia Raman "Híbrida" combina o melhor dos dois mundos, sem sacrifício de performance



A espectrometria Raman permite o uso de sondas de amostragem remota e sem contato.



Espectrômetros FT-IR/Raman configurados para atender as mais exigentes necessidades analíticas.

### SENTERRA

O microscópio Raman SENTERRA combina a sensibilidade da tecnologia dispersiva, com a exatidão da espectroscopia Raman por transformada de Fourier. O novo SENTERRA é baseado em uma inovadora e patenteada tecnologia para fornecer a alta performance em uma plataforma compacta e flexível. Este microscópio confocal pode ser configurado com excitação em múltiplos comprimentos de onda, com excelente resolução espacial. As ferramentas necessárias para a visualização e caracterização das amostras estão prontamente disponíveis. Amostras maiores podem também ser analisadas por meio de sondas de fibra óptica integradas ao espectrômetro.

### RamanScopeIII

O RamanScopeIII foi desenvolvido com base na vantagem dos recentes aperfeiçoamentos na microscopia óptica e dos mais de 15 anos de experiência da Bruker Optics em microscopia FT-Raman. RamanScopeIII é um poderoso e compacto microscópio FT-Raman de bancada para micro-análise não-destrutiva, o qual pode ser combinado com SENTERRA em uma plataforma híbrida.

Classificação de segurança: LASER CLASSE 1

Dependendo dos acessórios adaptados a classificação dos espectrômetros pode se igualar à do laser de excitação e exceder à classe 1



### MultiRAM

- Espectrômetro FT-Raman autônomo
- Permite acoplamento a microscópio Raman
- Deslocamento Stokes até 50  $\text{cm}^{-1}$



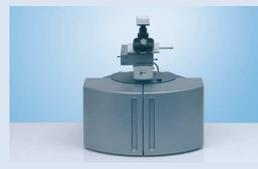
### SENTERRA

- Microscópio Raman dispersivo
- Calibração automática Sure-Cal®
- Alta precisão de  $< 0.1 \text{cm}^{-1}$



### RAMII

- Módulo FT-Raman para acoplamento com espectrômetros FT-IR



### RamanScopeIII

- Microscópio FT-Raman
- Tecnologia "Híbrida"
- Mínima ocorrência de fluorescência



**HORIBA**

## **HORIBA Scientific - Líder em Espectroscopia Ótica**

**Tecnologia Jobin Yvon: qualidade ótica reconhecida mundialmente.**

Sistemas Espectroscópicos Confocal Micro Raman de alta resolução, sistemas modulares, combinações com técnicas de FTIR, Fotoluminescência, Espectroscopia de força atômica e TERS, caracterização de composição química, fases, dopantes, semicondutores, identificação de contaminantes orgânicos e inorgânicos, mapeamento de tensões residuais.

Comprimento focal e longa distância, proporcionando alta resolução espectral, múltiplas grades de difração, detectores duplos (CCD e InGaAs), mapeamento 2D e 3D, resolução espacial submicrométrica, configurações para Micro e Macro Raman.



Do UV ao NIR

Contato:

E-mail - [info.sci@horiba.com](mailto:info.sci@horiba.com)

Tel. - (11) 5545-1500

[www.horiba.com](http://www.horiba.com)



Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

**HORIBA**



# Programação Científica

Horário	TER, 13 Dez	QUA, 14 Dez	QUI, 15 Dez	SEX, 16 Dez
09:00 - 9:40		Dalva L. A. Faria <b>USP</b>	Anderson Dias <b>UFOP</b>	Alejandro P. Ayala <b>UFC</b>
09:40 - 10:00		Paulo T. C. Freire <b>UFC</b>	Paulo F. Gomes <b>UNICAMP</b>	Waldecir Paraguassu <b>UFPA</b>
10:00 - 10:20		Isolda C. Mendes <b>UFMG</b>	Daniel Majuste <b>UFMG</b>	Roberto L. Moreira <b>UFMG</b>
10:20 - 10:50		Pausa para café	Pausa para café	Sessão de poster III e pausa para café
10:50 - 11:30		Erlon H. M. Ferreira <b>INMETRO</b>	Pedro Venezuela <b>UFF</b>	
11:30 - 11:50		Bartolomeu C. Viana <b>UFPI</b>	Mauro C. C. Ribeiro <b>USP</b>	
11:50 - 12:10		Elias B. Santos <b>UNICAMP</b>	Paulo Sérgio Pizani <b>UFSCar</b>	
12:10 - 14:00		Almoço	Almoço	Almoço
14:00 - 14:40		Luiz Fernando Oliveira <b>UFJF</b>	Luciano G. Moura <b>UFMG</b>	Carlos J. L. Constantino <b>UNESP</b>
14:40 - 15:00		Alisson M. Miranda <b>UFMG</b>	Newton M. Barbosa Neto <b>UFU/UFMG</b>	Gustavo F. S. Andrade <b>UFJF</b>
15:00 - 15:20		Deborah R. C. Matazo <b>USP</b>	Alexandre R. Paschoal <b>UFC</b>	Diego P. dos Santos <b>USP</b>
15:20 - 15:40		Nelson L. G. D. Souza <b>UFJF</b>	Lúcia K. Noda <b>UNIFESP</b>	Camila MB dos Santos <b>UnB</b>
15:40 - 16:00		Juergen Sawatzki <b>BRUKER</b>	F. Vargas <b>WITEC</b>	Clascídia A. Furtado <b>CDTN</b>
16:00 - 16:20		Registro	Sessão de poster I e pausa para café	Sessão de poster II e pausa para café
16:20 - 16:40	Marina S. Ladeira <b>UFMG</b>			
16:40 - 17:00	Bruno T. O. Abagaro <b>UFC</b>			
17:00 - 17:20	Encerramento			
17:20 - 18:00	Siva Umapathy <b>Indian Institute of Science</b>			
18:00 - 18:20	Sessão de abertura			
18:20 - 19:00	Marcos A. Pimenta <b>UFMG</b>			



## PALESTRA DE ABERTURA

<i>Resonance Raman Scattering in Graphene</i> .....	3
Marcos A. Pimenta (UFMG)	

## CONVIDADOS

<i>C01 – Apreciação crítica do uso da Microscopia Raman no estudo de bens histórico-culturais e criminalística</i> .....	7
Dalva L. A. Faria (USP)	
<i>C02 - Metrologia Raman e suas aplicações</i> .....	8
Erlon H. M. Ferreira (INMETRO)	
<i>C03 – Oxocarbons: de sistemas modelos a sondas espectroscópicas</i> .....	9
Luiz Fernando C. de Oliveira (UFJF)	
<i>C04 – Femtosecond time resolved Raman spectroscopy</i> .....	10
Siva Umamathy (Indian Institute of Science)	
<i>C05 – Espectroscopia Raman aplicada a materiais cerâmicos eletrônicos</i> .....	11
Anderson Dias (UFOP)	
<i>C06 – Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands</i> .....	12
Pedro Venezuela (UFF)	
<i>C07 – Espalhamento Raman ressonante em nanotubos e cadeias lineares de carbono</i> .....	13
Luciano G. Moura (UFMG)	
<i>C08 – Raman spectroscopy of extremophiles from hot and cold desert environments from Mars oasis Antarctica to planet Mars: the search for life signatures on Mars – the exomars mission</i> .....	14
Howell G. M. Edwards (University of Bradford)	
<i>C09 – Crystal engineering of pharmaceutical co-crystals: Raman spectroscopy applications</i> .....	15
Alejandro P. Ayala (UFC)	

C10 – <i>SERS em sistemas miméticos de membranas biológicas e detecção de Single Molecule</i> .....	16
Carlos J. L. Constantino (UNESP)	

## APRESENTAÇÕES ORAIS

A01 – <i>Espectroscopia Raman aplicada à Paleontologia</i> .....	19
Paulo T. C. Freire (UFC)	
A02 – <i>Aplicação de luz Raman na identificação de pigmentos e processos de degradação em livros do século XVIII</i> .....	20
Isolda C. Mendes (UFMG)	
A03 – <i>Phonon confinement in Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanostructures</i> .....	21
Bartolomeu C. Viana (UFPI)	
A04 – <i>Filmes finos heteroestruturados de TiO<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub> – Investigação da formação de estrutura bicamada por espectroscopia Raman</i> .....	22
Elias B. Santos (UNICAMP)	
A05 – <i>Line shape analysis of the Raman and infrared spectra from pure and mixed biofuels esters compounds</i> .....	23
Alisson M. de Miranda (UFMG)	
A06 – <i>Estudo espectroscópico da interação entre SO<sub>2</sub> e aminoálcoois - formação de sistemas zwitteriônicos</i> .....	24
Deborah R. C. Matazo (USP)	
A07 – <i>Estudo de blenda polimérica formada a partir de quitosana e poli(metil metacrilato-co-butil metacrilato) por imagem e espectroscopia Raman</i> ....	25
Nelson L. G. D. Souza (UFJF)	
A08 – <i>Applications and development in Raman microspectroscopy for materials research</i> .....	26
Juergen Sawatzki (BRUKER)	
A09 – <i>Espalhamento Raman no composto magnetoelétrico LiFePO<sub>4</sub></i> .....	27
Paulo F. Gomes (UNICAMP)	

A10 – <i>Identificação de impurezas e produtos de oxidação em amostras de calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) por espectroscopia Raman</i> .....	28
Daniel Majuste (UFMG)	
A11 – <i>Espectroscopia Raman e dinâmica intermolecular de líquidos iônicos</i> .....	29
Mauro C. C. Ribeiro (USP)	
A12 – <i>Rare Earth- and transition ions-doped PbTiO<sub>3</sub>: vibratory mill activated synthesis, dynamical, optical and structural characterization</i> .....	30
Paulo Sérgio Pizani (UFSCar)	
A13 – <i>Investigação de nanotubos de carbono nanomanipulados via espectroscopia Raman</i> .....	31
Newton M. Barbosa Neto (UFMG/UFU)	
A14 – <i>High-resolution Raman spectroscopic study of defects in double- and single-walled carbon nanotubes</i> .....	32
Alexandre R. Paschoal (UFC)	
A15 – <i>Caracterização por espectroscopia Raman de nanotubos de carbono obtidos a partir de decomposição catalítica de metano sobre Ni/SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método sol-gel</i> .....	33
Lucia K. Noda (UNIFESP)	
A16 – <i>Characterization of Multi-Component Materials on the Sub-Micrometer Scale – A Topographic 3D Raman and AFM Study</i> .....	34
F. Vargas (WITEC)	
A17 – <i>Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in some selected molybdates and tungstates</i> .....	35
Waldeci Paraguassu (UFPA)	
A18 – <i>Fônons ópticos e polimorfismo do tantalato de calico</i> .....	36
Roberto L. Moreira (UFMG)	
A19 – <i>SERS em nanoaneis concêntricos de ouro: dependência com a polarização e flutuação de intensidade</i> .....	37
Gustavo F. S. Andrade (UFJF)	
A20 – <i>Sondando a distribuição de energias nos SERS hot spots pela relação de intensidades anti-Stokes e Stokes</i> .....	38
Diego P. dos Santos (USP)	

A21 – <i>Estudo SERS de nanopartículas magnéticas conjugadas com proteína</i> .....	39
Camila M. B. dos Santos (UnB)	
A22 – <i>Chemical SERS Effect of Octadecylamine Molecules Bonded to Single-Wall Carbon Nanotubes</i> .....	40
Clascídia Furtado (CDTN)	
A23 – <i>Nanotubos de carbon como carreadores de siRNA em cardiomiócitos</i> .....	41
Marina S. Ladeira (UFMG)	
A24 – <i>High pressure Raman spectra of DL-leucine crystals</i> .....	42
Bruno T. O. Abagaro (UFC)	

## APRESENTAÇÕES EM PAINEL I

P01 – <i>Efeito de matriz na estabilização de anatase e implicações histórico-culturais</i> .45	
Otávio M. Gil (USP)	
P02 – <i>Análise da degradação de aglutinantes presentes em pinturas rupestres por espectroscopia Raman</i> .....	46
Nathália D. Bernardino (USP)	
P03 – <i>Sinergia na degradação de bens culturais de Pb: ação de formaldeído e CO<sub>2</sub></i> ..47	
Thiago S. Puglieri (USP)	
P04 – <i>Estudo por espectroscopia vibracional de troncos fósseis da formação da Pedra de Fogo – Bacia do Parnaíba, Nordeste do Brasil</i> .....	48
Bartolomeu C. Viana (UFPI)	
P05 – <i>Uso da microscopia Raman na caracterização de superfície de catalisadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub></i> .....	49
Regina C. C. Costa (UFJF)	
P06 – <i>Transição de fase cristalina em filmes finos de HfO<sub>2</sub> crescidos por magnetron sputtering: um estudo Raman qualitativo</i> .....	50
Fábio Nakagomi (UnB)	

P07 – <i>Espectroscopia Raman na medida da tensão mecânica de lâminas de silício policristalino produzidas por aspersão térmica a plasma atmosférico para aplicações em células solares</i> .....	51
André L. P. de Faria (CETEC/CEFET)	
P08 – <i>Sínteses de íons de Keggin substituídos por Vanádio [<math>\alpha</math>-SiV<sub>x</sub>W<sub>12-x</sub>O<sub>40</sub>]<sub>y</sub>-, onde x= 1-3, caracterização e estudo de suas propriedades</i> .....	52
Rodrigo P. F. Bonfim (UFRJ)	
P09 – <i>Investigação da desordem estrutural de nanopartículas de quartzo irradiado com raios <math>\gamma</math> produzidos para uso fotovoltaico</i> .....	53
Igor A. S. Carvalho (CDTN)	
P10 – <i>Espectroscopia Raman em Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub></i> .....	54
Ulisses F. Kaneko (UNICAMP)	
P11 – <i>Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> and Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub> double perovskites: a Raman scattering temperature-dependent study</i> .....	55
Ali F. Garcia-Flores (UNICAMP)	
P12 – <i>Análise da mudança da estrutura cristalina de granadas em temperaturas altas</i> .....	56
Rafael N. Gontijo (UFMG)	
P13 – <i>Raman spectroscopy studies of CeO<sub>2</sub></i> .....	57
Ana L. Ferreira (UFPR)	
P14 – <i>Raman and infrared study of layered double hydroxides (LDH) generated from red mud</i> .....	58
Claudio M. Rocha Remédios (UFPA)	
P15 – <i>Estudo de policristais de cafeína anidra por espectroscopia Raman</i> .....	59
Jose Robson Maia (UFC)	
P16 – <i>Estudo da dinâmica de líquidos iônicos por espectroscopia Raman</i> .....	60
Tatiana C. Penna (USP)	
P17 – <i>Co-cristal e cristal: síntese, estudos espectroscópicos via Raman e estruturais de sistemas supramoleculares obtidos através do Ácido Aminosalicílico, ligante 1,2-bis(4-piridil)etano e Co(II)</i> .....	61
Humberto C. Garcia (UFJF)	

P18 – <i>Estudo espectroscópico do equilíbrio tautomérico em azocorantes derivados do 1-fenilazo-2-naftol</i> .....	62
Gilson R. Ferreira (UFJF)	
P19 – <i>Comportamento térmico de nanofibras de polianilina monitorado por espectroscopia Raman ressonante</i> .....	63
Marcelo M. Nobrega (USP)	
P20 – <i>Espectroscopia Raman aplicada ao estudo da formação do monólito metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS)/2-mercaptoetanol (MET): formação de polímero e determinação da quantidade do agente funcional</i> .....	64
Stéfanos L. Georgopoulos (UFJF)	
P21 – <i>Caracterização estrutural de materiais lignocelulósicos atacados por diferentes pré-tratamentos</i> .....	65
Márcia M. Lucchese (UniPAMPA)	
P22 – <i>Characterization of Schiff base by using FT-Raman and FT-IR spectroscopies and density functional theory calculations</i> .....	66
Gustavo O. M. Gusmão (UFC)	
P23 – <i>Estudo da química supramolecular de complexos metálicos envolvendo mistura dos ligantes 1,2,4-benzenotricarboxílico e hidrogênio-4-sulfobenzoato de potássio</i> .....	67
Giselle C. Pereira (UFJF)	
P24 – <i>Espectroscopia Raman de oligômeros e polímeros conjugados</i> .....	68
Sandra L. Nogueira (UFU)	
P25 – <i>Raman no estudo de blendas poliméricas</i> .....	69
Estácio Paiva (UFU)	
P26 – <i>Correlation between the vibrational spectra (Raman and infrared) of Patauaí (Oenocarpus bataua) oil and B-carotene diluted in oleic acid</i> .....	70
Leidiane Cavalcante (UFOPA)	
P27 – <i>Temperature-dependent Raman scattering studies in 2-(-<math>\alpha</math>-methylbenzylamino)-3,5-dinitropyridine crystal MBANP</i> .....	71
Eduardo J. L. Gomes (UFPA)	
P28 – <i>Espectroscopia Raman aplicada para caracterizar óleos vegetais e blendas derivadas</i> .....	72
Sanclayton G. C. Moreira (UFPA)	

P29 – <i>Aplicação de espectroscopias vibracional e eletrônica no estudo de diferentes complexos de NiCl<sub>2</sub> com formamida</i> .....	73
Aaron I. Freire (UFRRJ)	
P30 – <i>Estudo do comportamento térmico dos sais de croconato e esquarato por espectroscopia Raman e termogravimetria</i> .....	74
Harlem V. Castro (UFJF)	
P31 – <i>Espectroscopia de absorção no infravermelho e Raman de complexos derivados do maltol (3-hidroxi-2-metil-4-pirona)</i> .....	75
Vianney O. dos Santos Jr. (UnB)	
P32 – <i>Análise de amostras de queijo Parmesão empregando espectroscopia Raman e análise de componentes principais</i> .....	76
Kamila de S. Oliveira (UFJF)	

## APRESENTAÇÕES EM PAINEL II

P33 – <i>Estudo por espectroscopia Raman das fases líquida, líquido super-resfriado, vítrea e cristalina de líquidos iônicos</i> .....	79
Luiz Felipe de O. Faria (USP)	
P34 – <i>Reações ácido-base monitoradas por espectroscopia Raman</i> .....	80
Elaine F. da Silva (UFRRJ)	
P35 – <i>Espectroscopia vibracional aplicada ao estudo da mulita Bi<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>10</sub></i> .....	81
Rafael M. Almeida (UFMG)	
P36 – <i>Estudo Raman na especiação dos cianocomplexos de cobre em eluato salinos de resina troca iônica aplicada a recuperação de cianeto</i> .....	82
Clauson de Souza (UFMG)	
P37 – <i>Estudos do espalhamento Raman em função da temperatura para o MgMoO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub></i> .....	83
Cleânio L. Lima (UFPI)	
P38 – <i>Uso da espectroscopia Raman no estudo da imobilização de As(III) em um compósito magnético de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i> .....	84
Gabriela C. Silva (UFMG)	

P39 – <i>Caracterização espectroscópica do Cadion: Raman ressonante, UV-Vis e cálculos DFT de um agente complexante de metais</i> .....	85
Luiz F. Lepre (USP)	
P40 – <i>Caracterização do diterpeno-kaurano C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> por espectroscopia FT-Raman e FT-IR e por cálculos computacionais usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT)</i> .....	86
Alexandre Magno R. Teixeira (URCA)	
P41 – <i>Determination of the quantum capacitance of gated bilayer graphene using a five-nearest neighbor tight-binding model</i> .....	87
Elie A. Moujaes (UFMG)	
P42 – <i>Estudo de óleos essenciais por Cálculos de Primeiros Princípios (Ab-initio)</i> ...	88
Heloisa O. Marques (UFMT)	
P43 – <i>Theoretical calculations of Raman scattering intensities in molecules of environment interests: a pseudo potential TDDFT approach</i> .....	89
Alamgir Khan (UNICAMP)	
P44 – <i>Understanding differences in nano-structured carbon materials by Raman spectroscopy</i> .....	90
Abraham Cano-Márquez (UFMG)	
P45 – <i>Nanotubos de carbono e nanomagnetos moleculares em arranjos supramoleculares</i> .....	91
Gustavo de A. M. Sáfar (UFMG)	
P46 – <i>Distribuição de cátions e propriedades magnéticas de nanopartículas magnéticas de Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilizando espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer</i> .....	92
Fábio Nakagomi (UnB)	
P47 – <i>About the nature of elementary excitations in electron gas of nano-structured systems</i> .....	93
Maria Jose V. Bell (UFJF)	
P48 – <i>Influence of deposition parameters on morphology and structure of nanocrystalline Diamond films growth by CVD (chemical vapor deposition)</i> .....	94
Livia E. V. de S. Brandão (UFRGS)	

P49 – <i>Raman scattering investigation of uniaxially strained serpentines on quartz substrate</i> .....	95
Lucas A. M. Mussnich (UFMG)	
P50 – <i>Estudo de nanoestruturas de carbono encontradas em solos antropogênicos da Amazônia utilizando a espectroscopia Raman</i> .....	96
Jenaina R. Soares (UFMG)	
P51 – <i>Caracterização de nanografites via espectroscopia Raman</i> .....	97
Carolina P. Gárin (INMETRO)	
P52 – <i>Structural study on the growth of carbon nanostructures using a Pd-based catalyst</i> .....	98
Rodrigo Segura (Univ. Valparaíso)	
P53 – <i>Characterization and bioactivity study of nanohydroxyapatite on superhydrophilic vertically aligned carbon nanotubes using optical techniques</i> .....	99
João L. Rangel (UNIVAP)	
P54 – <i>Espectroscopia Raman em grafeno sob aplicação altos campos magnéticos</i> ....	100
Fábio M. Ardito (UNICAMP)	
P55 – <i>Resonant Raman spectroscopy of strained bilayer graphene</i> .....	101
Amanda Coimbra (UFMG)	
P56 – <i>Estudo das propriedades elétricas em grafeno como função de fotoresistê – PMMA e moléculas de O<sub>2</sub></i> .....	102
Alisson R. Cardore (UFMG)	
P57 – <i>Análise quantitativa do processo de dispersão de nanotubos de carbono em soluções aquosas de dodecil benzeno sulfonato de sódio</i> .....	103
Jonas P. Reis Júnior (UFMG)	
P58 – <i>Use of Raman spectroscopy imaging to characterize carbon nanostructures</i> ...	104
Ado Jorio (UFMG)	
P59 – <i>Caracterização por espectroscopia Raman de nanotubos de carbono quimicamente modificados por grupos carboxílicos</i> .....	105
Joyce C. C. Santos (UFMG)	
P60 – <i>Crescimento de grafeno em folhas de cobre por CVD</i> .....	106
Ingrid D. Barcelos (UFMG)	

P61 – <i>Raman spectroscopy studies of high-pressure – high temperature treated phases of double wall carbono nanotubes</i> .....	107
Acrisio L. Aguiar (UFC/Université Lyon)	
P62 – <i>Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono de Parede Tripla submetidos a altas pressões</i> .....	108
Rafael S. Alencar (UFC)	
P63 – <i>Multicamadas de grafeno epitaxial comportando-se como folhas isoladas de grafeno</i> .....	109
Thiago G. Mendes-de-Sá (UFMG)	
P64 – <i>Combined optical spectroscopy approach for analysis of chiral indices of semiconducting and metallic SWCNTs</i> .....	110
Sangram K. Sahoo (UFMG)	

### APRESENTAÇÕES EM PAINEL III

P65 – <i>Raman Spectra of a Schiff Base under High Pressure Conditions</i> .....	113
Katiane P. da Silva (UFC)	
P66 – <i>Propriedades vibracionais do Esquarato de Sódio em condições de alta pressão</i> .....	114
Gardênia S. Pinheiro (UFC)	
P67 – <i>Síntese e caracterização espectroscópica de complexos envolvendo o íon rodizonato e íons lantanídeos</i> .....	115
Thiago D. B. Barroso (UFJF)	
P68 – <i>Síntese e caracterização espectroscópica de líquido iônico derivado de Oxocarbono</i> .....	116
Carolina N. Cunha (UFJF)	
P69 – <i>Dependência temporal da intensidade SERS da 4-mercaptopiridina adsorvida em nanotubos de ouro</i> .....	117
Daniel C. Rodrigues (USP)	

P70 – <i>Estudo Raman ressonante de supramoléculas obtidas a partir da reação de anilina e 1,4-benzoquinona</i> .....	118
Claudio H. B. Silva (USP)	
P71 – <i>Estudo do efeito bactericida de nanopartículas de prata na presença de quitosana e antibióticos por ensaios biológicos e espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS)</i> .....	119
Aline L. Filgueiras (UFJF)	
P72 – <i>Mecanismo de Near Field em sistemas bidimensionais</i> .....	120
Rodolfo V. Maximiano (UFMG)	
P73 – <i>Síntese de nanopartículas de Au por redução controlada por temperatura e aplicação como substrato SERS</i> .....	121
Linus P. F. Peixoto (UFJF)	
P74 – <i>Síntese de nanopartículas de ouro a partir de ácidos húmicos e sua aplicação no efeito Raman intensificado por superfícies (SERS)</i> .....	122
Cintia R. Petroni (USP)	
P75 – <i>Use of Ag-modified carbono nanotubes as SERS-active substrate</i> .....	123
Katherine M. Lupo (USP/Elmhurst College)	
P76 – <i>Utilização de nanocubos de Ag na análise de traços de compostos organofosforados utilizando SERS</i> .....	124
Jean C. S. Costa (USP)	
P77 – <i>The SERS effect on copper and silver electrodes in ionic liquids and the effect of water</i> .....	125
Joel C. Rubim (UnB)	
P78 – <i>Efeito do eletrodo de Au no acoplamento elétron-fônon em filmes de poli(p-fenileno vinileno)</i> .....	126
Eralci M. Therézio (UFU)	
P79 – <i>Nanoestruturas de metal-semicondutor orgânico para aplicações em espalhamento Raman amplificado em superfície</i> .....	127
Priscila Alessio (UNESP)	
P80 – <i>Espectroscopia Raman intensificada por superfície de biomolécula em colóide de ouro</i> .....	128
Dhieniffer F. de Carvalho (UFJF)	

- P81 – *Estudo SERRS do arranjo molecular da anfotericina B adsorvido em nanopartículas de óxido de ferro revestidas com bicamada de ácido láurico*.....129  
Sebastião W. da Silva (UnB)
- P82 – *Estudo SERS dos produtos de degradação fotocatalítica de alizarina vermelha S na presença e na ausência de estruturas plasmônicas*.....130  
Michele L. de Souza (USP)
- P83 – *SERS of phospholipids in LB films as a biological membrane mimetic system* .131  
Pedro H. B. Aoki (UNESP)
- P84 – *Near-field optical antennas fabricated with electrochemical etching method*...132  
Alexandre D. de Souza (UFMG)
- P85 – *Aplicação de compósitos de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata como substrato SERS ativo para detecção de cristal violeta* .....133  
Leandro H. F. de Lima (USP)
- P86 – *Estudo da adsorção da p-fenilenodiamina em superfícies de cobre ou ouro por espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS)*.....134  
Bruno Fonseca (UFJF)
- P87 – *Síntese e estudo espectroscópico de complexos formados a partir do ácido tiofeno-2-propanóico e Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) e Zn(II)* .....135  
Ana L. A. Fernandes (UFJF)
- P88 – *Diferenciação de neoplastias tumorais tireoidianas por FT-Raman*.....136  
Rani de S. Alves (UniVAP)
- P89 – *Síntese e caracterização espectroscópica de polienais conjudos*.....137  
Rafaella F. Fernandes (UFJF)
- P90 – *Caracterização Espectroscópica de Pigmentos identificados no octocoral *Leptogorgia punicea**.....138  
Felipe D. dos Reis (UFJF)
- P91 – *Identificação de carotenóides dos corais-sol por espectroscopia Raman* .....139  
Maria Edwiges R. Oliveira (UFJF)
- P92 – *Estudo in vivo de câncer de mama por espectroscopia Raman*.....140  
João L. Rangel (UniVAP)

P93 – <i>Aplicação da espectroscopia Raman acoplada ao confocal no estudo da interação de nanotubos de carbono com membranas biológicas.....</i>	141
Humberto Brandão (UFJF)	
P94 – <i>Modelamento dos modos vibracionais de três aminoácidos do fator natural de hidratação.....</i>	142
Bruna G. Carvalho (UniVAP)	
P95 – <i>Análise comparativa entre tecido dentário e resina composta através da espectroscopia Raman.....</i>	143
Layane O. Schultz (UFMT)	
P96 – <i>Vibrational spectroscopy of a Schiff base: (4E)-4-(4-metoxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona.....</i>	144
Tarsila M. Oliveira (UFMT)	



# **PALESTRA DE ABERTURA**



## **Resonance Raman Scattering in Graphene**

Marcos A. Pimenta, A. Righi, S. D. Costa, D. L. Mafra, A. O. Coimbra, L. M. Malard, C. Fantini, L. G. Moura, E. A. Moujaes, H. Chacham, R. W. Nunes

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil*

Raman spectroscopy is a very useful tool to study graphene, since it furnishes information about the atomic structure, presence of disorder, defects, charges and strain. However, important information about electrons can be also obtained in a resonance Raman investigation, where the energy of the laser excitation can be tuned. We will present experimental results of the dispersion of electrons and phonons in graphene devices, where an applied electric field and changes in the Fermi level can be controlled by an external gate voltage, showing that Raman spectroscopy is useful to quantify the interaction of graphene with its surrounding environment. We will also show that Raman spectroscopy can be useful to characterize twisted graphene layers in samples grown by CVD on copper foils. Finally, we will present results of the electronic dispersion in uniaxial strained bilayer graphene.



# **CONVIDADOS**



## **C01 - Apreciação crítica do uso da Microscopia Raman no estudo de bens histórico-culturais e criminalística**

Dalva Lúcia A. de Faria

*Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química da USP, C.P. 26077, São Paulo*

Nos últimos 20 anos tem-se assistido um vertiginoso aumento no número de publicações sobre espectroscopia Raman aplicada. A principal razão para esse fato é certamente a introdução de Microscópios Raman de alta luminosidade no início da década de 1990, os quais vem evoluindo para instrumentos mais fáceis de operar, mais baratos, de manutenção mais simples e com mais recursos. Esse contexto proporcionou o acesso à técnica por parte de profissionais com formações outras que não em química ou em física, como demonstrado por publicações que incluem aplicações em medicina, odontologia, engenharia de matérias, astrobiologia, arqueometria, criminalística, arte, geologia, etnologia e farmacologia, dentre tantos outros exemplos.

Esse crescimento é, sem dúvida, altamente bem vindo, mas há um aspecto que merece atenção e cuidado: a falta de qualificação na obtenção e interpretação dos espectros. Apesar da relação que guarda com a espectroscopia de absorção no infravermelho, a espectroscopia Raman tem peculiaridades que não podem ser ignoradas, as quais podem comprometer tanto a qualidade dos resultados obtidos quanto o uso que se faz deles. Isso é particularmente preocupante quando se considera o uso forense da espectroscopia Raman.

Nesta apresentação serão discutidos exemplos de aplicações de Microscopia Raman em problemas ligados ao patrimônio histórico-cultural e criminalística, com destaque para as principais restrições encontradas pela técnica nesses campos de pesquisa, os quais estão ligados principalmente à degradação das amostras estudadas e à sua complexidade química. Alternativas para contornar esses problemas, inerentes ao tipo de amostra estudada, serão apresentadas.

Concomitantemente, a necessidade do uso de técnicas complementares será destacada, quando serão abordadas as potencialidades e deficiências de cada técnica considerada. Particularmente no caso da Microscopia Raman, será feita uma apreciação sobre o uso da confocalidade – tanto em termos de resolução lateral quanto axial – assim como uma comparação com uma técnica de longo alcance como a difração de raios X e com outra de grande penetração na amostra como a fluorescência de raios X. Essas técnicas estão entre as mais empregadas simultaneamente com a Microscopia Raman.

Finalmente, problemas comumente encontrados na interpretação de resultados obtidos serão discutidos, com destaque para trabalhos ligados a questões forenses, principalmente os ligados a falsificação de documentos.

## **C02 - Metrologia Raman e suas aplicações**

Erlon H. M. Ferreira

*Divisão de Materiais – Inmetro – Brasil*

A Espectroscopia Raman é uma técnica que vem ganhando espaço como técnica de análise química e de superfície nas últimas décadas. Desde a sua descoberta, em 1928, até os dias de hoje, vimos a espectroscopia Raman sair dos laboratórios de pesquisa pura e chegar até a indústria, sendo usada principalmente para diferenciação de estruturas químicas. Mais recentemente, ela também tem sido usada para quantificar substâncias nas áreas de ciência dos materiais, forense e biológica. Com o crescimento do número de usuários finais, aparece a necessidade de se criar padrões e normas que garantam a qualidade e reprodutibilidade dos resultados. A metrologia oferece os meios para tal. Serão apresentados os conceitos relativos à área de metrologia e qualidade, os padrões existentes e as iniciativas que estão em curso para se desenvolver a área de metrologia Raman, assim como os desafios a serem vencidos. Serão mostrados também diferentes tipos de aplicações da espectroscopia Raman como ferramenta de cunho metrológico, e como ela pode ser usada na quantificação de determinadas propriedades dos materiais e como ferramenta da garantia da qualidade.

### **C03 - Oxocarbonos: De Sistemas Modelos a Sondas Espectroscópicas**

Luiz Fernando Cappa de Oliveira

*Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular*

*Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora*

Neste seminário serão apresentadas as características gerais que regem o comportamento da família dos oxocarbonos, íons cíclicos, planares, de alta simetria e grande deslocalização eletrônica, com fórmula geral  $C_nO_n^{-2}$  (com n variando de 2 a 6). Ênfase especial será dada às características espectroscópicas (vibracionais e eletrônicas) desses compostos, e a tentativa de compreensão da relação entre tais propriedades e suas estruturas no estado sólido em sistemas supramoleculares.

## C04 - Femtosecond Time resolved Raman Spectroscopy

Siva Umopathy,\* A. Lakshmanna, and B. Mallick

*Department of Inorganic and Physical Chemistry,  
Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India;  
E-mail: Umopathy\_india@yahoo.com*

Femtosecond Raman spectroscopy has opened up new vista in the world of Raman spectroscopy. With the new techniques available to study molecular structure in the femtosecond time domain, one is getting closer to realizing the dream of watching bonds vibrate to watching chemical reactions in real time. The talk would highlight

The review on the latest advancement in the field of femtosecond Raman spectroscopy. In addition to existing methods we would present the concept and design of the recent contemporary technique named Ultrafast Raman Loss Spectroscopy (URLS) is presented in detail. URLS is analogues to stimulated Raman scattering but can provide the vibrational structure information with better detection sensitivity of a molecular system regardless of its nature such as fluorescent or non-fluorescent, weak Raman scatter or low density of scatters. The influence of the various experimental parameters in addition to the effect of the resonance excitation will be presented. The studies indicate that URLS has the potential to become an alternative practice to the commonly used coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) as a vibrational structure elucidating technique.

**Acknowledgement:** We would like to thank DBT, DRDO, UGC, and CSIR for financial support. SU would like to thank DST for the J C Bose fellowship.

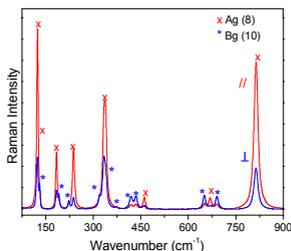
- [1] B. Mallick, A Lakshmanna and S Umopathy, J. Raman Specy., 2011, DOI 10.1002/jrs2996.
- [2] S Umopathy, B Mallick and A Lakshmanna, J. Chem.Phys., 2010, 143, 24505.
- [3] S Umopathy, A Lakshmanna and B Mallick, J. Raman Specy., 2009, 40, 235.

## C05 - Espectroscopia Raman Aplicada a Materiais Cerâmicos Eletrônicos

Anderson Dias

*Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Química, ICEB II, Sala 67, Ouro Preto - MG, 35400-000, anderson\_dias@iceb.ufop.br*

Os materiais cerâmicos constituem uma classe de compostos que podem ser utilizados nas mais diversas aplicações em função de suas propriedades estruturais, mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas, magnéticas, dentre outras. As chamadas cerâmicas eletrônicas, ou eletrocerâmicas, se destacam em aplicações nos setores de energia e telecomunicações. Para a produção desses materiais, existem diversos processos que incluem as chamadas rotas convencionais (queima de precursores) e as rotas não-convencionais (síntese química), que afetam diretamente as propriedades finais das eletrocerâmicas [1]. Este trabalho tem como objetivo apresentar e discutir a utilização da tecnologia hidrotérmica na produção de materiais nanoestruturados e seu estudo por espectroscopia Raman. Em particular, o uso da energia microondas na síntese de diversas classes cerâmicas eletrônicas será abordado, assim como sua influência nas propriedades estruturais e morfológicas dos pós obtidos. Em seguida, a utilização da espectroscopia Raman na investigação das propriedades estruturais de cerâmicas sinterizadas será discutida. Destaque para a análise de materiais sinterizados por espectroscopia Raman resolvida por polarização e sua importância para a atribuição dos modos vibracionais. A Figura 1 mostra os espectros Raman polarizados para a cerâmica monoclinica  $GdNbO_4$ , obtidos em configurações de espalhamento especiais, que permitem a distribuição dos modos em suas representações irreduzíveis  $A_g$  e  $B_g$  [2].



**Figura 1 – Espectros Raman polarizados para a cerâmica monoclinica  $GdNbO_4$**

[1] A. J. Moulson, J. M. Herbert. *Electroceramics: materials, properties, applications*. John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> Edition, 2003.

[2] K. P. F. Siqueira, et. Al, *Chem. Mater.* **22**, 2668 (2010).

## **C06 - Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands**

Pedro Venezuela<sup>1</sup>, M. Lazzeri<sup>2</sup>, F. Mauri<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil*

<sup>2</sup>*IMPMC, Université Pierre et Marie Curie, CNRS, Paris, França*

We calculate the double resonant (DR) Raman spectrum of graphene, and determine the lines associated to both phonon-defect processes (such as in the D line at  $1350\text{ cm}^{-1}$ , D' at  $1600\text{ cm}^{-1}$  and D'' at  $1100\text{ cm}^{-1}$ ), and two-phonons ones (such as in the 2D, 2D', or D+D'' lines). Phonon and electronic dispersions reproduce calculations based on density functional theory corrected with GW. Electron-light, -phonon, and -defect scattering matrix elements and the electronic linewidth are explicitly calculated. Defect-induced processes are simulated by considering different kind of idealized defects. For an excitation energy of  $E_L = 2.4\text{ eV}$ , the agreement with measurements is very good and calculations reproduce: the relative intensities among phonon-defect or among two-phonon lines; the measured small widths of the D, D', 2D and 2D' lines; the line shapes; the presence of small intensity lines in the  $1800, 2000\text{ cm}^{-1}$  range. We determine how the spectra depend on the excitation energy, on the light polarization, on the electronic linewidth, on the kind of defects and on their concentration. According to the present findings, the intensity ratio between the 2D' and 2D lines can be used to determine experimentally the electronic linewidth. The intensity ratio between the D and D' lines depends on the kind of model defect, suggesting that this ratio could possibly be used to identify the kind of defects present in actual samples. Charged impurities outside the graphene plane provide an almost undetectable contribution to the Raman signal. The present analysis reveals that, for both D and 2D lines, the dominant DR processes are those in which electrons and holes are both involved in the scattering, because of a destructive quantum interference that kills processes involving only electrons or only holes. The most important phonons belong to the  $K \rightarrow \Gamma$  direction (inner phonons) and not to the  $K \rightarrow M$  one (outer phonons), as usually assumed. The small 2D line width at  $E_L = 2.4\text{ eV}$  is a consequence of the interplay between the opposite trigonal warpings of the electron and phonon dispersions. At higher excitation, e.g.  $E_L = 3.8\text{ eV}$ , the 2D line becomes broader and evolves in an asymmetric double peak structure [1].

[1] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri, Phys. Rev. B **84**, 035433 (2011).

## **C07 - Espalhamento Raman Ressonante em Nanotubos e Cadeias Lineares de Carbono**

Luciano G. Moura<sup>1</sup>, C. Fantini<sup>1</sup>, M. Strano<sup>2</sup>, P. W. Barone<sup>2</sup>, A. Righi<sup>1</sup>, L. M Malard<sup>1</sup>, M. A. Carneiro<sup>3</sup>, P. Venezuela<sup>3</sup>, R. B. Capaz<sup>4</sup>, D. Nishide<sup>5</sup>, Y. Achiba<sup>6</sup>, H. Shinohara<sup>5</sup>, M. A. Pimenta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)*

<sup>2</sup>*Massachusetts Institute of Technology (MIT)*

<sup>3</sup>*Universidade Federal Fluminense (UFF)*;

<sup>4</sup>*Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)*

<sup>5</sup>*Nagoya University, Nagoya, Japan*

<sup>6</sup>*Tokyo Metropolitan University, Hachioji, Japan*

*Email: luciano@fisica.ufmg.br; mpimenta@fisica.ufmg.br*

Experimentos de espalhamento Raman ressonante utilizando diversas linhas de laser podem definir um perfil de intensidades relacionado com a estrutura eletrônica e vibracional dos materiais. Apresentaremos aqui perfis Raman ressonante para amostras de nanotubos de paredes simples quiralmente enriquecidas e perfis de ressonância para moléculas lineares de carbono (poliinas) alojadas no interior de nanotubos de paredes simples (SWNTs) e duplas (DWNTs). Os resultados para as amostras quiralmente enriquecidas revelam o comportamento Raman ressonante da banda G e mostram um comportamento não dispersivo para a banda G' contrariando os resultados bem conhecidos para amostras em feixes ou de dispersões contendo várias quiralidades. Para fônons de baixa energia este perfil é muito bem representado pela teoria de perturbação de terceira ordem dependente do tempo considerando o mesmo o tempo de vida para os processos de ressonância com o fóton incidente e espalhado. No entanto, nossos resultados mostram que esta mesma consideração não pode ser feita para fônons de mais alta energia. Um estudo comparativo entre os perfis ressonantes das cadeias lineares de carbono alojados no interior de nanotubos mostrou que estes produzem efeitos solvatocrômicos sobre os estados eletrônicos dessas moléculas. Alterações na banda G dos nanotubos hospedeiros também mostram que há troca de carga entre os sistemas molécula/nanotubo e cálculos de primeiros princípios sugerem que esta troca de carga ocorre provavelmente do tubo para as poliinas.

## **C08 - Raman spectroscopy of extremophiles from hot and cold desert environments from mars oasis antarctica to planet mars: the search for life signatures on mars – the exomars mission**

Howell G. M. Edwards

*Centre for Astrobiology and Extremophiles Research, School of Life Sciences , University of Bradford , Bradford BD7 1DP , UK  
h.g.m.edwards@bradford.ac.uk*

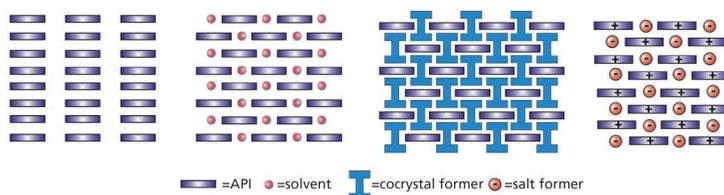
The survival strategies of extremophilic organisms in terrestrially stressed locations and habitats are critically dependent upon the production of protective chemicals in response to desiccation , low wavelength radiation insolation , temperature and the presence of toxins. The adaptation of life to the prevailing conditions involves the control of the substratal geology ; the interaction between the rock and the organisms is critical and the biological modification of the geological matrix plays a significant role in the overall survival strategy . The identification of the these biological and biogeological chemical molecular signatures in the geological record is ,therefore, a crucial stage in the recognition of the presence of extinct or extant life in terrestrial and extraterrestrial scenarios. Raman spectroscopic techniques have been identified as valuable instrumentation for the detection of life extraterrestrially because of the use of non-invasive laser-based excitation of organic and inorganic molecules and molecular ions with high discrimination characteristics ; the interactions effected between biological organisms and their environments are detectable through the molecular entities produced at interfaces , for which the vibrational spectroscopic band signatures are unique. The combination of Raman spectroscopic and optical data acquisition gives an additional information category which is essential for the description of heterogeneous specimens ; for terrestrial biogeological specimens of significant transparency , the use of confocal microscopy for the spectroscopic analysis of subsurface inclusions in halite crystals is a significant development for the analytical detection of halotrophs . A very important attribute of Raman spectroscopy is the acquisition of experimental data using remote optical flexible probes without the need for chemical or mechanical pre-treatment of the specimen ; this has been a major factor in the adoption of Raman instrumentation on robotic planetary landers and rovers such as the ExoMars programme . The merits of using Raman spectroscopy for the recognition of key molecular biosignatures from several terrestrial extremophile specimens will be illustrated and some recommendations made for the technical requirements of a miniaturised system and its evaluation for Martian exploration . The data and specimens used in this presentation have been acquired from Arctic and Antarctic cold deserts , a meteorite crater , and from hot desert saltpan evaporite locations from which it will be possible to assess the advantages and possible limitations of Raman spectroscopic techniques for the detection of extraterrestrial extremophilic life signatures.

## C09 - Crystal engineering of pharmaceutical co-crystals: Raman spectroscopy applications

Alejandro P. Ayala, A. C. Oliveira, A. M. M. Gomes, S. B. Honorato

*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, CP 6030, 60.455-760 Fortaleza (CE)*

Drug molecules with limited aqueous solubility are one of the main problems in the development of new pharmaceutical formulations. It is estimated that about 40% of marketed drugs have low solubility, whereas 80 % of the drug candidates in the R&D pipeline could fail due to solubility problems. In the last years, the crystal engineering of pharmaceutical co-crystals has emerged as a promising research field to enhance the physicochemical properties, primarily the dissolution rate (and hence bioavailability) and hygroscopicity/physical stability, of active pharmaceutical ingredients (API). The rational design of multicomponent solids by selecting adequate synthons gives rise to a new solid form: the pharmaceutical co-crystals. Pharmaceutical co-crystals represent an attractive and broad ranging alternative to the traditional forms of API's: polymorphs, solvates and salts (Figure 1). Co-crystals are at least partially based on a design involving non-covalent interactions, such as hydrogen or halogen bonds. These multicomponent forms offer several benefits over the traditional salt approach because even molecules without ionizable functional groups can be manipulated by co-crystallization with a large number of cofomers with GRAS status (General Recognized As Safe) to tune their physicochemical properties. Raman spectroscopy is inherently sensitive to the crystal packing of molecular complexes, due to that it has rapidly become one of the first choice methods in the study of solid forms of pharmaceutical compounds. In this presentation, the main applications of Raman spectroscopy in the fast identification and characterization of pharmaceutical co-crystals will be discussed.



**Figure 1: Solid forms of an API.**

## **C10 - SERS em Sistemas Miméticos de Membranas Biológicas e Detecção de Single Molecule**

Carlos J. L. Constantino

*Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP Univ Estadual Paulista  
19060-900, Presidente Prudente, SP, Brasil*

A fração lipídica das membranas biológicas é composta, principalmente, por fosfolipídios com comprimento de cadeia e caráter iônico diferentes. Portanto, os fosfolipídios são amplamente utilizados como sistemas miméticos de membranas biológicas em estudos que envolvem o desenvolvimento de diferentes compostos, principalmente fármacos. Além disso, devido a afinidade dos fosfolipídios com fármacos e moléculas biológicas em geral, esta classe de material vem sendo utilizada como elemento transdutor de sinal em unidades sensoriais. As técnicas de preparação de filmes finos (nm de espessura) como Langmuir-Blodgett (LB) e *Layer-by-Layer* (LbL) são alternativas que podem ser aplicadas para produzir camadas ordenadas de fosfolipídios estruturados como vesículas ou monocamadas, respectivamente. No entanto, a caracterização dos fosfolipídios como sistemas miméticos nestes filmes finos é limitada devido à concentração muito pequena de material por unidade de superfície. O mesmo acontece no caso das aplicações sensoriais envolvendo analitos em sistemas muito diluídos ( $< \text{nM}$ ).

Neste contexto, micro-Raman e SERS apresentam-se como alternativas adequadas para caracterizar estes sistemas, combinando sensibilidade e informação estrutural. Neste trabalho será apresentado o desenvolvimento de sistemas miméticos de membranas biológicas aplicados tanto no estudo da interação como da detecção de um fármaco fenotiazínico (azul de metileno) em sistemas diluídos (até  $10^{-11}$  M). A análise de micro-Raman das unidades sensoriais após a imersão em soluções de azul de metileno revelou que a utilização de nanopartículas de Ag (AgNPs) nos filmes LbL e LB possibilitam obter espectros SERRS (*surface-enhanced resonance Raman scattering*) do azul de metileno, permitindo não só a detecção a esse nível de diluição, mas também a distinção do arranjo molecular assumido pelo azul de metileno (monômeros ou agregados). Além disso, devido à alta diluição deste sistema, os espectros SERRS de azul de metileno para as regiões dos filmes dominadas por monômeros de azul de metileno apresentaram variações significativas em diferentes regiões dos filmes. Por ser esta característica semelhante ao que é encontrado quando se aproxima à detecção de molécula única (*single molecule detection* – SMD) para outros corantes, experimentos de SMD foram realizados utilizando-se azul de metileno.

A metodologia utilizada na detecção do azul de metileno em unidades sensoriais envolve, basicamente, filmes finos de fosfolipídios contendo AgNPs depositados sobre eletrodos interdigitados formando as unidades sensoriais, as quais são imersas em soluções diluídas de azul de metileno para medidas de espectroscopia de impedância. Os espectros SERRS são obtidos após estas imersões, diretamente das unidades sensoriais. A metodologia utilizada nos experimentos de SMD do azul de metileno envolve filmes LB contendo em média uma molécula de azul de metileno por micrometro quadrado dispersa em uma monocamada de fosfolipídio depositada sobre ilhas de Ag. Os espectros SERRS do azul de metileno são obtidos via mapeamento Raman e analisados por técnicas computacionais.

# **APRESENTAÇÕES ORAIS**



## A01 - Espectroscopia Raman aplicada à Paleontologia

Paulo T. C. Freire<sup>1</sup>, F. E. Sousa Filho<sup>1,2</sup>, B. T. O. Abagaro<sup>1</sup>, J. H. da Silva<sup>3</sup>, F. E. A. Melo<sup>1</sup>, J. Mendes Filho<sup>1</sup>, A. A. F. Saraiva<sup>4</sup>, D. D. S. Brito<sup>4</sup>, B. C. Viana<sup>5</sup>

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

<sup>2</sup>Universidade Regional do Cariri, Departamento de Física, Crato-CE, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Federal do Ceará, Campus do Cariri, Juazeiro do Norte-CE, Brasil

<sup>4</sup>Universidade Regional do Cariri, Departamento de Ciências Biológicas, Crato-CE, Brasil

<sup>5</sup>Universidade Federal do Piauí, Departamento de Física, Teresina-PI, Brasil

A espectroscopia Raman tem sido aplicada extensivamente com grande sucesso em diversas áreas do conhecimento tais como física, química, engenharia de materiais, bioquímica, processos industriais, arqueologia, história da arte, ciência forense, entre outros. Enquanto a Arqueologia estuda culturas de grupos humanos do passado através do vestígio material dessas culturas (com espécimes que reportam até cerca de  $10^4$  anos) a Paleontologia estuda a vida no passado da Terra e a formação de fósseis, cujos espécimes podem chegar a  $5.10^8$  anos. No que diz respeito à paleontologia, a aplicação da técnica de espectroscopia Raman tem sido bastante incipiente e apenas nos últimos anos alguns trabalhos começaram a aparecer na literatura. No Brasil, embora algumas medidas de absorção infravermelho e de difração de raios-X já tenham sido empregadas no estudo de fósseis [1], nada que diga respeito à espectroscopia Raman foi reportado. Nesta contribuição apresenta-se o estudo de um fóssil do Cretáceo - *Brachyphyllum castilhoi* – extraído de escavação controlada de uma mina da Formação Ipubi, pertencente à Bacia Sedimentar do Araripe, no Nordeste do Brasil [2]. Nesta investigação foram utilizadas as técnicas de espectroscopias infravermelho e de dispersão em energia de raios-X, difração de raios-X, além da espectroscopia Raman. Esta última foi utilizada como uma técnica auxiliar para comprovar a presença da pirita no fóssil da planta *Brachyphyllum castilhoi*, com idade estimada em cerca de  $10^8$  anos. Sabe-se que os fósseis de plantas piritizadas são as fontes mais comuns de dados da anatomia tridimensional das primeiras plantas vasculares do planeta, o que implica que seu estudo pode fornecer informação sobre a evolução dos tecidos condutores de água e a diversificação de plantas terrestres vasculares durante o Devoniano. Neste trabalho, em particular, foi possível mostrar que o principal processo que levou à produção do fóssil foi a piritização. Tal fato implica que a fossilização ocorreu em condições palustres, ricas em matéria sulfurosa, que de forma geral não é muito comum. É possível que a preservação do fóssil nos primeiros estágios da fossilização tenha sido favorecida pela alta salinidade do ambiente. Isso indica que o K, o Ca e o Cl no período Cretáceo formavam diferentes sais que estavam dissolvidos no paleolago. A alta taxa de evaporação justificaria, entre outros, a produção de gipsita ( $\text{CaSO}_4$ ) encontrada abaixo do local onde o fóssil analisado foi extraído. Além disso, é possível inferior do presente trabalho o valor do pH do ambiente no qual o fóssil foi formado e, por causa da qualidade do espécime, descobrir que o paleolago era rico em substâncias contendo ferro dissolvidas em sulfetos.

[1] R.J.C. Lima *et al.*, Quím. Nova 30, 22-24 (2007).

[2] F.E. Sousa Filho *et al.*, DOI 10.1007/s13538-011-0038-x

## A02 - Aplicação de Luz Raman na Identificação de Pigmentos e Processos de Degradação em Livros do Século XVIII.

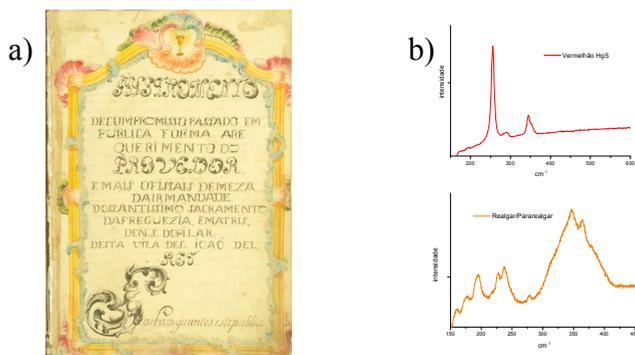
Isolda C. Mendes<sup>1</sup>, Luis A. C. Souza<sup>1</sup>, Bethania R. Veloso<sup>1</sup>, Maria Silvia S. Dantas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Escola de Belas Artes, <sup>2</sup>Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Av. Antônio Carlos 6627-Pampulha-Belo Horizonte- MG- CEP 31270901

A identificação de materiais em pinturas, manuscritos, papiros, esmaltes, cerâmicas e esculturas policromadas é de extrema importância na restauração, conservação, datação e autenticação de obras de arte e peças arqueológicas. Várias técnicas de análises moleculares e elementares vêm sendo utilizadas com essa finalidade. A microscopia Raman tem sido cada vez mais requisitada nos departamentos de ciência e conservação de museus graças à sensibilidade da técnica para identificação *in situ* de amostras de dimensões micrométricas sem a destruição da amostra.

Fundamentado no reconhecimento da obra de arte na sua consistência física e material e na sua dupla polaridade histórico-estética o presente trabalho investiga livros de compromisso do século XVIII. Livros que registravam os estatutos de organização da vida social dos lugares, regulando rituais litúrgicos, festas religiosas e ações fúnebres.

Este estudo apresenta os resultados da análise por espalhamento de luz Raman e fluorescência de Raios-X desses livros. Diversos pigmentos puderam ser claramente identificados, bem como à presença de arsênio nas folhas de alguns deles. A degradação do pigmento Realgar (AsS) a Paragealgar ( $\gamma$ -AsS) pela ação da luz foi acompanhada por microscopia Raman em diferentes locais analisados [1]. A utilização de técnicas não-destrutivas para o estudo e preservação de obras de arte é de extrema importância, pois elas nos permitem revelar e monitorar processos de degradação possibilitando as intervenções necessárias.



**Figura 1: Página de Livro de Compromisso (a), Espectros de Raman obtidos nas regiões de pigmento vermelho e alaranjado (b).**

[1] V. Daniels; B. Leach, *Studies in Conservation* 49,73 (2004).

**A03 - Phonon Confinement in Raman spectra of the TiO<sub>2</sub> nanostructures**

Bartolomeu C. Viana<sup>1</sup>, J. S. Gonçalves<sup>2</sup>, V. dos Santos<sup>3</sup>, L. S. Cavalcante<sup>3</sup>, E. Longo<sup>4</sup>, J. M. E. de Matos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Physics Department, Universidade Federal do Piauí.

<sup>2</sup>Chemistry Department, Universidade Federal do Piauí.

<sup>3</sup>LIEC, Chemistry Department, Universidade Federal de São Carlos.

<sup>4</sup>LIEC, Chemistry Physics, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista.

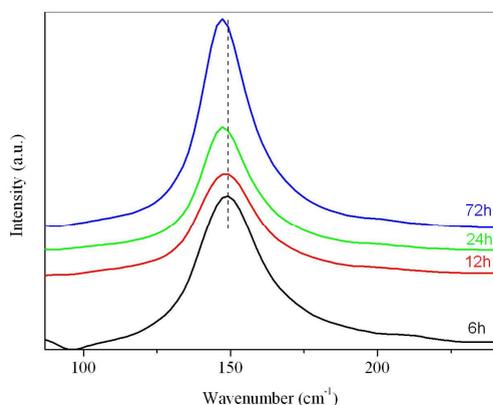


Figure 1. Raman spectrum of TiO<sub>2</sub> nanostructures with different reaction times

The nanocrystalline systems are the subject of intense investigation due to their remarkable changes in the basic properties with respect to the bulk counterparts. The size-induced phenomena are interesting their own and open unique opportunities not only for using these optical properties in novel applications but also for improving the current technology. The synthesis of small nanocrystals is allowing one to investigate size-induced optical effects such as the shift and broadening of the Raman modes. In particular, several models have been proposed to explain the dependence of the Raman frequency, lineshape, and linewidth with the nanocrystals size and both taking in account the phonon confinement and strain. These phenomena are analyzed based on a phonon confinement model including the strain. As the nanocrystal size gets smaller, the  $\mathbf{q} \approx 0$  selection rule is relaxed and the phonon confinement involves large  $\mathbf{q}$  values that contribute to the Raman mode profile. [1, 2] The frequency follows the same trend of the phonon dispersion relation for the bulk counterpart as the nanocrystal size decreases. Thus, the shift and broadening of the Raman-allowed modes is directly correlated with the TiO<sub>2</sub> (anatase) nanostructures synthesized.[3] The nanocrystals were prepared by solvothermal method with titanium isopropoxide solution using isopropanol as a reaction medium in different time, temperature and pH reaction and different time of calcinations. The TiO<sub>2</sub> nanostructures were characterized by using Raman spectroscopy (Phonon confinement model), X-ray diffraction (Scherrer's model), and transmission electron microscopy (TEM).

[1] H. Richter *et al*, Solid State Commun. 625-629 (1981).

[2] J. E. Spanier *et al*, Phys. Rev. B, **64**, 1-8 (1993).

[3] I. O. Mazali *et al*, J. Nano. Research. **8**, 141-148 (2006).

## A04 - Filmes Finos Heteroestruturados de TiO<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub> – Investigação da Formação de Estrutura Bicamada por Espectroscopia Raman

Elias B. Santos, I. O. Mazali

Laboratório de Materiais Funcionais - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, Campinas – SP, Brasil. e-mail: esantos@iqm.unicamp.br

Filmes finos de óxidos metálicos, tais como TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub> são materiais importantes no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. As aplicações destes dispositivos estão intimamente relacionadas com a estrutura e a espessura do filme preparado, as quais estão diretamente relacionadas ao método de síntese [1,2]. Nos últimos anos a combinação de diferentes óxidos, formando filmes finos bicomponentes, tem se apresentado como uma alternativa promissora na produção de materiais com propriedades diferentes, resultante do efeito cooperativo dos seus componentes [1,2]. Os filmes finos de TiO<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub>, individuais e bicomponentes, foram depositados sobre substratos de quartzo a partir de ciclos sucessivos de deposição-decomposição alternados, empregando-se a técnica de *dip coating*, seguindo um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. A formação dos filmes ocorreu a partir da decomposição térmica dos precursores metalorgânicos di-(propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de Ti (IV) e 2-etilhexanoato de Mo (VI) preparados em hexano. Os dados de espectroscopia Raman indicaram a formação de TiO<sub>2</sub> na fase anatásio e  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> ortorrômbico. Os filmes finos apresentaram valores de espessura entre 20 a 200 nm. A análise das bandas Raman atribuídas ao TiO<sub>2</sub> e ao MoO<sub>3</sub> nos espectros da Figura 1 mostraram que o interior do filme é mais rico em TiO<sub>2</sub>, caracterizado pelo surgimento e aumento de intensidade do modo Eg em 144 cm<sup>-1</sup>, típico da fase anatásio. Entretanto, as bandas do  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> são mais intensas na superfície do filme e diminuem de intensidade em direção ao interior do filme. Os resultados obtidos a partir de medidas de microscopia Raman confocal fornecem fortes indícios de formação de filme fino bicamada entre os dois componentes, com um ordenamento:

Substrato/Camada interna de TiO<sub>2</sub>/Camada superior de MoO<sub>3</sub>. Esta estruturação foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura.

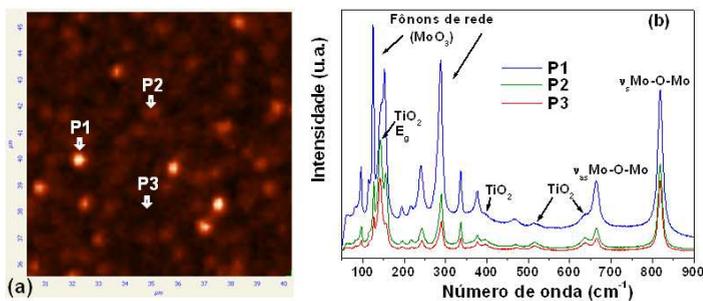


Figura 1- Microscopia Raman confocal do filme TiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>

[1] S. Kanda *et al.*, J. Colloid Interface Sci. 354, 604 (2011).

[2] J. Hong *et al.*, Chem. Mater. 18, 847 (2006).

## **A05 - Line shape analysis of the Raman and Infrared spectra from pure and mixed biofuels esters compounds**

Alisson M. de Miranda<sup>1</sup>, E. W. C. Almeida<sup>2</sup>, E. H. M Ferreira<sup>3</sup>, G. F. Moreira<sup>3</sup>, R. L. Moreira<sup>1</sup>, L. G. Cançado<sup>1</sup>, C. A. Achete<sup>3</sup>, R. A. S. Z. Armond<sup>4</sup>, H. F. dos Santos<sup>2</sup>, A. Jorio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*

<sup>2</sup>*Departamento de Química, UFJF, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil.*

<sup>3</sup>*Divisão de Materiais- INMETRO, Rio de Janeiro, Brasil.*

<sup>4</sup>*Departamento de Física, UFU, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.*

Currently, Brazil is working in the sense of creating alternative energy resources, mainly through the field of new production technologies, particularly emphasizing the biofuels. Much has been done in recent years for the certification of bioethanol and biodiesel. Biofuels is composed of a mixture of several esters, which can be methyl or ethyl, saturated or unsaturated. The soybean biodiesel in particular has its composition formed about 90% of esters LT-Linoleate, OT-Oleate, PAT-Palmitate and LNT-Linolenate. Understanding the spectroscopic behavior of biodiesel is therefore to understand each of these individual components and how they interact when mixed.

This study intends to establish both technical and scientific protocols for certification of bioethanol and biodiesel by the means of vibrational spectroscopy. In this sense, we can obtain the biofuel infrared and Raman spectra in samples with different vegetables and geographical origins and also spectra from reference samples, including pure components and mixtures of predetermined composition. Comparison with result from computer simulation of the Raman and infrared spectra of biofuels are presented. Pure and mixture esters spectra are currently under analysis and the similarities and differences in their shape and line position of the spectra have been observed. Measurements with well defined polarization were performed as an attempt to identify the mode symmetries.

## A06 - Estudo espectroscópico da interação entre SO<sub>2</sub> e aminoálcoois, formação de sistemas zwitteriônicos

Deborah R. C. Matazo e P. S. Santos

Instituto de Química USP, Av. Prof. Lineu Prestes, 748., Bl. 4 sala 411

Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) representa uma das principais fontes de poluição em atmosferas urbanas [1]. A preocupação com as altas concentrações deste poluente justifica a busca de novos absorvedores deste gás. Recentemente Heldebrant e col. [2] propuseram a utilização de N,N-dibutilundecanolamina (DBUA), que ao reagir com SO<sub>2</sub> forma um composto zwitteriônico líquido capaz de absorver mais SO<sub>2</sub> (fisicamente). Ambos os processos são reversíveis com a variação de temperatura. Para compreender a interação entre SO<sub>2</sub> e aminoálcoois gerando separação de carga, uma série de aminoálcoois com 2 diferentes tamanhos de cadeia (6 e 11 carbonos) e diferentes grupos amino (dietilamina e dibutilamina) foram sintetizados e utilizados na reação com SO<sub>2</sub> e caracterizados por espectroscopia vibracional, RMN e TGA.

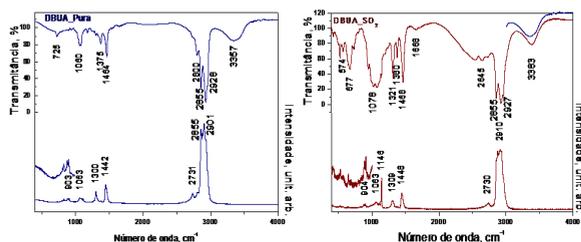


Figura 1- Espectros Raman e IR a) DBUA pura e b) DBUA com excesso de SO<sub>2</sub>

Na figura 1 são apresentados os espectros de absorção no Infravermelho e Raman para o sistema DBUA puro (fig 1a) e DBUA-SO<sub>2</sub>, com excesso de SO<sub>2</sub>, (fig. 1b.). Comparando-se os espectros da DBUA e DBUA-SO<sub>2</sub> nota-se uma mudança significativa nos espectros, principalmente na região abaixo de 1800 cm<sup>-1</sup>. O surgimento das bandas em *ca.* 1070 cm<sup>-1</sup> e 650 cm<sup>-1</sup>, tipicamente encontradas em sais de sulfito, indicam a ligação do SO<sub>2</sub> ao grupamento alcoólico da DBUA. Além disso, as bandas em *ca.* 2530 cm<sup>-1</sup> e 2630 cm<sup>-1</sup> são encontradas em sais de trialquilamônio, concordando com a ligação de um próton ao nitrogênio, o que seria esperado para estabilização de cargas no átomo de oxigênio após a ligação do SO<sub>2</sub> ao grupo alcoólico.

Para as diferentes combinações de tamanho de cadeia e grupamentos amínicos semelhantes alterações espectrais na presença de SO<sub>2</sub> foram observadas. Contudo, nota-se que os compostos com aminas menos impedidas estericamente, ou seja, grupo dietilamina, as bandas na região de 2500-2600 cm<sup>-1</sup> apresentaram maior intensidade relativa. Analisando a reversibilidade da reação, pelo aumento de temperatura e diminuição de pressão, notou-se que nas mesmas condições experimentais a eliminação do SO<sub>2</sub> é mais favorecida nos compostos com aminas mais impedidas. Tais informações possibilitam o *design* de um absorvedor eficiente deste gás e que permita posterior liberação controlada do mesmo para conversão a um composto menos nocivo.

[1] M. J. Molina e L. T. Molina, J. Air & Manag. Assoc., **54**, 644 (2004).

[2] D. J. Heldebrant et. al, Energy Environ. Sci., **3**, 111 (2010).

## A07 - Estudo da blenda polimérica formada a partir da quitosana e poli(metil metacrilato-co-butil metacrilato) por imagem e espectroscopia Raman

Nelson L. G. D. Souza, L. F. C. Oliveria

*Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Departamento de Química  
Universidade Federal de Juiz de Fora*

Mistura de polímeros é um dos métodos mais comuns e simples utilizados para melhorar as propriedades de polímeros conhecidos, e também no desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Tais misturas são combinações de dois ou mais materiais que podem ser miscíveis em escala molecular ou serem imiscíveis, dando origem a fases discretas na matriz. Experimentalmente essa mistura pode ser realizada através de soluções dos materiais ou fusão da mistura. As propriedades das blends poliméricas dependem apenas da morfologia e da miscibilidade dos polímeros constituintes. [1] A espectroscopia Raman pode fornecer informações importantes sobre interações específicas em uma blenda polimérica; a mudança nas intensidades relativas das bandas tem provado ser um excelente indicio para a detecção de interações intermoleculares. Este trabalho propõe o estudo da miscibilidade de uma blenda polimérica constituída por quitosana e poli(metilmetacrilato-co-butilmetacrilato) (PMMBM), em três diferentes proporções, através da espectroscopia FT-Raman e também de imagem Raman.

Comparando os espectros Raman dos polímeros e das blends poliméricas podem-se observar algumas modificações espectrais que indicam interações intermoleculares que ocorrem entre os dois compostos. A banda em  $601\text{ cm}^{-1}$  presente no espectro do PMMBM e atribuída ao modo  $\delta(\text{O-C=O})$  no plano da ligação de hidrogênio, aparece deslocada para  $599\text{ cm}^{-1}$  na blenda contendo 75% de quitosana. As bandas em  $813$  e  $1123\text{ cm}^{-1}$  referentes respectivamente aos modos  $\nu_s(\text{CC}_4)$  e  $\nu_s(\text{C-O})$  também são deslocadas para menores números de onda nas blends formadas. A primeira alteração citada indica que a carboxila do grupamento éster atua como um acceptor de prótons na formação da ligação de hidrogênio. Já as duas últimas modificações nos espectros mostram que a ligação de hidrogênio formada entre os dois polímeros é capaz de alterar significativamente as vibrações das ligações presentes ao redor do grupamento éster. As bandas em  $1383$  e  $895\text{ cm}^{-1}$  referentes respectivamente aos modos  $\delta(\text{CH}_3)$  no plano e  $\delta(\text{NH}_2)$  fora do plano no espectro da quitosana também aparecem modificadas. A banda em  $1383\text{ cm}^{-1}$  sofre deslocamento para maiores números de ondas nos espectros das blends e a banda em  $895\text{ cm}^{-1}$  não é observada. Tais alterações indicam que a quitosana atua como doador de prótons para a formação da ligação de hidrogênio na blenda [2,3].

A formação das ligações de hidrogênio e de uma blenda polimérica homogenia também foi verificada através da obtenção da imagem Raman, onde pode ser observada a presença da banda em  $812\text{ cm}^{-1}$ , característica do PMMBM, por toda a área analisada.

[1] S. Chena *et al.*, Polymer. **45**, 9 (2004).

[2] R. Yanzhi *et al.*, Vibrational Spectroscopy. **23**, (2000).

[3] H. Yong *et al.*, Progress in Polymer Science. **29**, (2004).

## **A08 - Applications and developments in Raman microspectroscopy for materials research**

Juergen Sawatzki

*Bruker Optics\*, Ettlingen, Alemanha*

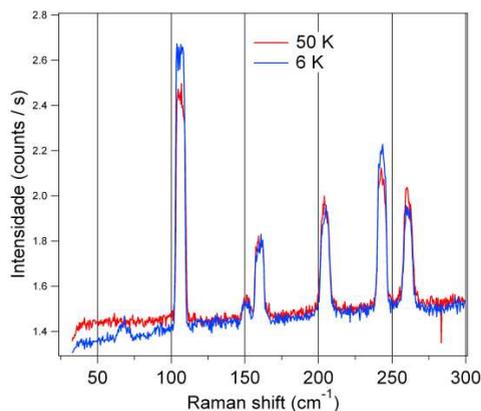
Raman microspectroscopy is a well known tool for application in materials research. The Raman analysis of thin films, nano composites, phase changes provide valuable insight on the molecular level. Atomic force microscopy is a powerful tool for the characterization of surfaces down to even the atomic level. It is based on a microscopically small oscillating tip which is fixed to a cantilever. The tip is moved across the sample to obtain topographical information. More recently AFM and Raman microscopy were combined to allow morphological/topographical as well as chemical mapping of the same sample area. Bruker has developed a compact Raman microscope/AFM system which is based on their Raman microscope Senterra and the platform of the AFM NEOS. Among other research Raman application in materials science this lecture will highlight the use of a combined AFM/Raman system for co-localized Raman and AFM measurements.

\*A Bruker Optics é parte da Bruker Corporation e oferece espectrômetros FT-IR, NIR, Raman, TD-RMN, TeraHertz e espectrógrafos de imagem para diversos mercados e aplicações. A Bruker Optics tem centros de fabricação e Pesquisa e Desenvolvimento em Ettlingen, Alemanha, e The Woodlands, EUA, dando suporte aos centros técnicos e escritórios em toda a Europa, Américas do Norte e do Sul, e Ásia.

**A09 - Espalhamento Raman no Composto Magnetoelétrico LiFePO<sub>4</sub>**Paulo F. Gomes<sup>1</sup>, A. F. Garcia-Flores<sup>1</sup>, G. E. Barberis<sup>1</sup>, D. Vaknin<sup>2</sup>, E. Granado<sup>1</sup><sup>1</sup>Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 13083-859, Campinas-SP<sup>2</sup>Ames Laboratory and Department of Physics and Astronomy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA

As propriedades de ferroelasticidade, ferromagnetismo e ferroeletricidade apresentam muitas similaridades em suas descrições, como por exemplos domínios específicos e histerese. Contudo, a relação entre essas propriedades ainda pode ir além disso. Alguns materiais exibem duas dessas propriedades de forma simultânea, os chamados materiais multiferróicos. Os mais comuns são os magnetoelétricos, que apresentam ferroeletricidade e ferromagnetismo acoplados, podendo uma fase ser induzida pela outra. Diversos materiais com efeitos magnetoelétricos já foram observados. Ainda assim, a origem desse acoplamento não é totalmente estabelecida [1].

Espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para o estudo de materiais magnetoelétricos, uma vez que permite avaliar o espectro de fônons do material e seu acoplamento com os parâmetros de ordem do sistema, além de permitir observar outras excitações como mágnons. O espectro de fônons é característico da estrutura cristalina. Mudanças nesse espectro podem marcar transições de fase estruturais ou mesmo anomalias na estrutura sem mudança de simetria [2]. Em multiferróicos isso pode ser causado por exemplo por uma fase magnética no material, induzindo a formação de um momento de dipolo elétrico devido ao deslocamento de átomos na rede e criando uma polarização elétrica no material.



Neste trabalho, estudamos uma amostra de LiFePO<sub>4</sub>, um cristal antiferromagnético com temperatura crítica de  $T_N = 50$  K. Na figura abaixo é mostrado parte do espectro Raman com polarização no plano *bc*. Observamos a formação de um pico em  $68 \text{ cm}^{-1}$  para temperatura abaixo da temperatura crítica, ou seja, quando o material está na fase antiferromagnética. Discutiremos as possíveis origens deste pico, além de anomalias nas frequências dos fônons da estrutura devido ao acoplamento spin-fônon.

**Figura 1– Espectro de espalhamento Raman na amostra de LiFePO<sub>4</sub> em 50 K (linha vermelha) e em 6 K (linha azul).**

[1] S. W. Cheong *et. al*, Nature Materials, 6, 13 (2007).[2] R. Haumont *et. al*, PRB 73, 132101 (2006).

## **A10 - Identificação de impurezas e produtos de oxidação em amostras de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) por espectroscopia Raman**

Daniel Majuste<sup>1,2</sup>, Dantas, M. S. S.<sup>1,2</sup>, Ciminelli, V. S. T.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte MG 31270-901, Brasil.*

<sup>2</sup>*INCT ACQUA (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Recursos Minerais, Água e Biodiversidade), Belo Horizonte MG 31270-901, Brasil.*

A calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) é o mineral de cobre mais abundante. A taxa de oxidação desse sulfeto em baixas temperaturas é lenta e tipicamente diminui com o tempo. A maioria dos estudos atribui essa cinética à formação de uma camada de produto insolúvel, a qual impede o progresso da reação. Porém, a natureza dessa camada bem como o mecanismo de formação não são completamente entendidos. A presença de impurezas em amostras de calcopirita, por sua vez, modifica a sua reatividade, sobretudo devido à formação de pares galvânicos, os quais afetam tanto a taxa quanto o mecanismo de reação. A interação com a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), *e.g.*, favorece a taxa de oxidação de calcopirita em condições práticas (*i.e.*, solução ácida contendo íons  $\text{Fe(III)}$  e oxigênio dissolvido). Assim, o objetivo do presente trabalho é (i) avaliar amostras de eletrodos de calcopirita anteriormente aos ensaios de oxidação, visando não apenas identificar as impurezas presentes na área de reação, como também selecionar as amostras adequadas para os estudos de interação galvânica; e (ii) avaliar amostras de eletrodos posteriormente aos ensaios de oxidação em solução ácida, condições atmosféricas, visando identificar os produtos formados e, então, elucidar o mecanismo de reação do mineral. A espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho como técnica complementar à espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X em baixo ângulo. O uso de espectroscopia Raman associado à microanálise por EDS permitiu a identificação de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), diopsídio ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), wurtzita ( $\text{ZnS}$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ), como impurezas presentes nas amostras analisadas e estas diminuem a área de reação do eletrodo. Impurezas como  $\text{FeS}_2$  e  $\text{ZnS}$  formam pares galvânicos com  $\text{CuFeS}_2$ , alterando a sua taxa de oxidação e afetando de forma direta resultados e parâmetros obtidos em ensaios eletroquímicos. Sulfeto deficiente em metais ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ) e enxofre elementar ( $\text{S}_8$ ) foram detectados por espectroscopia Raman na superfície de eletrodos de calcopirita após ensaios de cronoamperometria em diferentes potenciais aplicados e tempos de oxidação. A formação ou ausência de tais produtos foi correlacionada a processos de dissolução impedida e oxidação ativa. Portanto, a aplicação de espectroscopia Raman permitiu a identificação de impurezas e de produtos de oxidação presentes na superfície de eletrodos de calcopirita, resultados estes essenciais para as investigações do mecanismo de oxidação e da magnitude do efeito galvânico na taxa de oxidação desse mineral, o qual possui grande importância comercial e tecnológica.

**A11 - Espectroscopia Raman e Dinâmica Intermolecular de Líquidos Iônicos**Mauro C. C. Ribeiro*Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP, Brasil, mccribei@iq.usp.br*

Dinâmica intermolecular em tempo curto foi investigada por espectroscopia Raman na região de frequências baixas ( $4 < \omega < 100 \text{ cm}^{-1}$ ) para vários líquidos iônicos. Espectros Raman em função da temperatura, incluindo as fases líquido super-resfriado e vidro, foram obtidos para líquidos iônicos com diferentes ânions e cátions. Os espectros Raman são comparados com resultados similares obtidos por espectroscopia de efeito Kerr óptico, a qual tem sido utilizada para o estudo da dinâmica intermolecular de líquidos iônicos. A comparação de líquidos iônicos com cátions aromáticos e não-aromáticos permitiu a análise crítica de diferentes atribuições prévias das bandas largas observadas nessa faixa de frequências. Por exemplo, a banda em  $100 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao movimento libracional de cátions com anel imidazólio, de fato, é ausente em líquidos iônicos baseados em cátions tetra-alkilamônios. As contribuições de relaxação rápida (espalhamento quase-elástico, QES) e dinâmica vibracional intermolecular (pico de bóson, BP) são significativamente menos intensas em líquidos iônicos com cátions não-aromáticos. O comprimento de correlação  $\xi$  relacionado às vibrações do pico de bóson foi estimado a partir da posição da banda ( $\omega \sim 15 \text{ cm}^{-1}$ ) e dados experimentais de velocidade do som. O comprimento  $\xi \sim 19 \text{ \AA}$  não depende do comprimento da cadeia alquílica em cátions imidazólios, ao contrário do vetor de onda  $k_{\text{FSDP}}$  do pré-pico (ou *first-sharp diffraction peak*, FSDP) observado no fator de estrutura estático,  $S(k)$ , obtido por espectroscopia de espalhamento de nêutrons ou raios-x de líquidos iônicos. Portanto, o recíproco de  $\xi$  não está correlacionado com  $k_{\text{FSDP}}$  e a correspondente ordem em distância intermediária (IRO) atribuída à heterogeneidade estrutural devido a domínios polares e não polares coexistentes em líquidos iônicos. A dependência da intensidade QES com a temperatura,  $I_{\text{QES}}(T)$ , na faixa de líquido super-resfriado, é comparada com dados experimentais de entropia em excesso, volume livre, e deslocamento quadrático médio de líquidos iônicos. No caso da comparação entre  $I_{\text{QES}}(T)$  e  $S_{\text{exc}}$ , dados de relaxação estrutural são interpretados de acordo com a teoria de Adam e Gibbs, de tal modo que a escala das regiões de rearranjos cooperativos da teoria AG é compatível com o comprimento  $\xi$  obtido a partir do pico de bóson. Portanto, os espectros Raman de líquidos iônicos estão de acordo com modelos nos quais ambas as contribuições de relaxação e vibração são relacionadas, ao contrário de modelos nos quais essas contribuições são consideradas independentes. As curvas  $I_{\text{QES}}(T)$  ilustram também relações entre dinâmica de tempo curto (picosegundos) e relaxação estrutural em tempo longo que têm sido propostas para líquidos precursores de vidro. Três regimes lineares das curvas  $I_{\text{QES}}(T)$  identificam a temperatura da transição vítrea  $T_g$ , a temperatura de divergência  $T_o$  da equação de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) normalmente utilizada ajustar dados de viscosidade,  $\eta = A \cdot \exp[B/(T-T_o)]$ , e a temperatura de transição  $T_c$  da teoria de acoplamento de modos (MCT). A taxa de variação  $dI_{\text{QES}}/dT$  correlaciona com o índice de fragilidade,  $m = B/2.303 \times [T_g/(T_g-T_o)]^2$ , obtido por ajustes da equação VFT aos gráficos normalizados  $\log(\eta)$  vs.  $T_g/T$ .

**A12 - Rare earth- and transition ions-doped PbTiO<sub>3</sub>: vibratory mill activated synthesis, dynamical, optical and structural characterization**

Paulo S. Pizani<sup>1</sup>, N. S. de Souza<sup>1</sup>, C. E. M. Campos<sup>2</sup>, and C. A. Fortulan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, Caixa Postal 676 – 13 565-905 São Carlos, SP, Brazil.*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Santa Catarina, 88 040 900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil.*

<sup>3</sup>*Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Engenharia Mecânica, Avenida do Trabalhador Sãocarlense, 400, Caixa Postal 359 - 13566-590, São Carlos, SP, Brazil.*

*E-mail: pizani@df.ufscar.br*

Rare earth (Sm, Er) and transition elements (Cr, Mn, Ni, Co) doped lead titanate was synthesized by using a special vibratory mill to active the solid state reaction between nanoparticles, with total diameter of about 70 nm and crystalline core of about 30 nm. Particle size distribution, Raman scattering, photoluminescence and x-ray diffraction was employed to study the time evolution of the morphological, optical, structural and dynamical properties. The tetragonal ferroelectric phase was reached after thermal treatment during five minutes at 770 K, in air, only for rare earth doped materials. For transitions elements, the thermal treatment requested at least four times more. After thermal annealing, a Raman scattering analysis of the hydrostatic pressure effects on the phonon spectrum was performed, using a conventional diamond anvil cell.

### **A13 - Investigação de nanotubos de carbono nanomanipulados via espectroscopia Raman**

Newton M. Barbosa Neto<sup>1,2</sup>, P. T. de Araújo<sup>2</sup>, J. S. Soares<sup>2</sup>, L. M. Mussnich<sup>2</sup>, H. Chacham<sup>2</sup>, S. Carrara<sup>2</sup>, R. J. C. Batista<sup>3</sup>, L. G. Cançado<sup>2</sup>, A. Jorio<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 38408-498 Brazil.*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil.*

<sup>3</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, MG, 35400-000 Brazil.*

Nas últimas décadas a espectroscopia Raman foi exaustivamente empregada na investigação de propriedades físicas de nanotubos de carbono (NTC) [1], principalmente devido ao seu caráter não destrutivo. Por apresentarem grande potencial para serem aplicados em nanodispositivos, NTC são alvo de intensas investigações que vão desde propriedades elétricas, mecânicas etc. até processos de fabricação e síntese. Recentemente, um novo tipo de tubo ultralongo, denominado de serpentina, foi sintetizado sobre substrato de quartzo [2], o que permite a investigação de propriedades físicas de NTC sem nos preocuparmos com problemas relacionados a efeitos de borda bem como possibilita a investigação da variação destas, ao longo do tubo, devido a efeitos exógenos. Por exemplo, recentemente Soares et al [3] demonstraram que a modificação da interação tubo-substrato pode ser usada para modular as propriedades eletrônicas destes, os quais podem exibir comportamento metálico ou semicondutor ao longo do mesmo tubo. Motivados por tais fatos, no presente trabalho empregamos um arranjo experimental que combina um microscópio de força atômica (AFM) com um sistema de espectroscopia Raman confocal para investigar o comportamento de serpentinas nanomanipuladas. A nanomanipulação foi realizada com a ponta de ouro do sistema de AFM, pressionando o tubo uniaxialmente na direção perpendicular ao plano do substrato. As modificações estruturais foram detectadas via espectroscopia Raman, excitando a amostra em 632.8 nm, e observando mudanças na banda G dos tubos, banda associada ao estiramento das ligações C-C na superfície do tubo [1]. Observamos pela primeira vez, o efeito de quebra de simetria do modo circunferencial (TO) da banda G, com o surgimento de um novo modo de vibração transversal. Um aumento na separação entre os dois modos TO é verificado devido ao aumento da pressão. Na tentativa de explicarmos tais comportamentos propomos um modelo analítico onde oito massas são conectadas por molas na geometria de um anel. Baseado no modelo verifica-se que o novo modo, que surge devido à aplicação da pressão, apresenta um comportamento anômalo com o aumento desta. Tal fato é explicado considerando uma dinâmica de modificação da ponta ao longo do processo de aplicação da pressão. Nenhuma modificação nas características do modo longitudinal (modo de vibração ao longo do eixo do tubo) é observada para qualquer nível de pressão aplicada.

[1] R. Saito et. al, Adv. Phys. **60**, 413 (2011).

[2] N. Geblinger et. al, Nature Nanotech. **3**, 195 (2008).

[3] J. S. Soares et. al, Nano Lett. **10**, 5043 (2010).

## A14 - High-resolution Raman spectroscopic study of defects in double- and single-walled carbon nanotubes.

Alexandre R. Paschoal<sup>1\*,2</sup>, C. Georgi<sup>2</sup>, N. Hartmann<sup>2</sup>, G. D. Saraiva<sup>1</sup>, M. Endo<sup>3</sup>, Y. A. Kim<sup>3</sup>, D. L. Baptista<sup>4</sup>, E. C. Moreira<sup>5</sup>, A. P. Ayala<sup>1</sup>, A. G. Souza Filho<sup>1</sup>, M. S. Dresselhaus<sup>6</sup>, A. Hartschuh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil,*

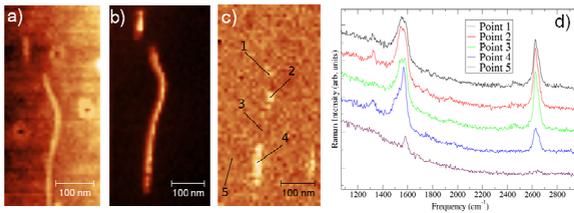
<sup>2</sup>*Ludwig-Maximilians-Universitaet and CeNS, Department Chemie, Munich, Germany.*

<sup>3</sup>*Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-shi 380-8553, Japan*

<sup>4</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil*

<sup>5</sup>*Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Pampa, Bagé/RS, Brazil.*

<sup>6</sup>*Department of Electrical Engineering and Computer Science, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139-4307, USA*



**Fig. 1- (a) Topography, (b) G-band and (c) D-band spectroscopic images and the (d) respective Raman spectra.**

The introduction of localized defects in carbon nanotubes is a way to change the intrinsic properties of these nanostructures and perhaps to create new nanodevices. Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) provides sub-diffraction spatial resolution (<20 nm) by locally increasing signal intensities and this technique is ideally suited for spectroscopic

imaging of nanoscale features. In this work we study defects in double-walled carbon nanotubes (DWNT) as well as in metallic single-walled carbon nanotubes (SWNTs) using TERS, focusing on two fundamental questions: First, what is the Raman signature of different types of defects and second, what is the decay length of these signatures?

The defects in the DWNTs were induced by 100 keV C+ ion-bombardment with increasing ion-fluences. Ensemble spectra show increased defect-induced D-band scattering as well as a substantial broadening of the G-band. Using TERS on the same samples we identified fully pristine and fully defective nanotubes in agreement with the ensemble measurements. For DWNT exposed to small ion-fluences we found some spatially localized defects (Fig. 1(c)): the decay length of the D-band scattering at point 1 is substantially smaller than 20 nm, the spatial resolution of our experiment. We also noted a correlated shift and a splitting of the G-band (Fig. 1d), a feature that is still under investigation. Finally, local defects in metallic SWNTs were photoinduced intentionally by the strong tip-enhanced optical fields. The created D-band scattering signal thus produced was found to be highly localized within our spatial resolution as well.

## A15 - Caracterização por espectroscopia Raman de nanotubos de carbono obtidos a partir de decomposição catalítica de metano sobre Ni/SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método sol-gel.

Lucia K. Noda<sup>1</sup>, Norberto S. Gonçalves<sup>1</sup>, Rusiene M. Almeida<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema, Rua Arthur Ridel, 275, CEP 09972-270 – Diadema - SP

<sup>2</sup> Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival Melo Mota, s/n, Tabuleiro do Martin, CEP 57072-970, Maceió - AL

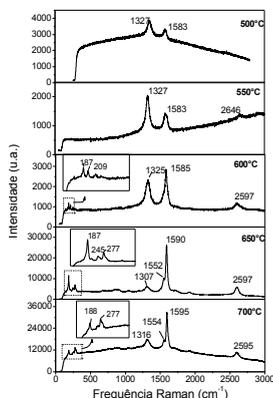
Catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub>, com 1% e 5% de Ni em massa foram preparados pelo método sol-gel a partir de tetraetilortossilicato, ácido fluorídrico e nitrato de níquel, em etanol, denominados de Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg e Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg, respectivamente.

Após a redução do catalisador em H<sub>2</sub>, a reação de decomposição catalítica de metano foi realizada em um reator de leito fixo, variando-se a temperatura de reação.

Foram obtidos espectros Raman do catalisador após a reação de decomposição catalítica, excitando-se com a linha em 632,8 nm de um laser de He-Ne.

O catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-1\_sg foi testado na reação de decomposição catalítica a 500°C, 600°C e 700°C, porém, só apresentou atividade catalítica a 600°C e 700°C. Verificou-se a partir de análise termogravimétrica que a quantidade de carbono formada foi pequena em todas as temperaturas de reação. Os espectros Raman do material formado após a reação eram característicos de nanotubos de parede única.

O catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg apresentou catalítica em todas as temperaturas reacionais investigadas (500°C, 550°C, 600°C, 650°C e 700°C), no entanto, a quantidade de carbono foi maior nas temperaturas de reação mais baixas (500°C e 550°C). Os espectros Raman do catalisador (V. Figura abaixo) após a reação mostraram que a temperaturas mais baixas formaram-se nanotubos de paredes múltiplas, enquanto a temperaturas mais altas formaram-se os nanotubos de parede única.



**Fig. 1 - Espectros Raman do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>-5\_sg após a reação de decomposição catalítica do metano nas temperaturas de reação indicadas.**

**A16 - Characterization of Multi-Component Materials on the Sub-Micrometer Scale**  
**A Topographic 3D Raman and AFM Study**

F. Vargas, U. Schmidt, T. Dieing, and O. Hollricher

*WITec GmbH, Ulm 89081, Germany ([www.witec.de](http://www.witec.de))*

Knowledge about the morphology and chemical composition of heterogeneous materials on a sub-micrometer scale is crucial for the development of new material properties for highly specified applications. Such materials can either have mono-atomic flat surfaces or a roughness of several hundred micrometers or millimeter. In the past two decades, AFM (atomic force microscopy) was one of the main techniques used to characterize the morphology of nano-materials spread on nanometer-flat substrates. From AFM images it is possible to gain information about the physical dimensions of the material on the nanometer scale, without additional information about their chemical composition, crystallinity or stress state. On the other hand, Raman spectroscopy is known to be used to unequivocally determine the chemical composition of a material. By combining the chemical sensitive Raman spectroscopy with high resolution confocal optical microscopy, the analyzed material volume can be reduced below  $0.02 \mu\text{m}^3$ , thus leading to the ability to acquire Raman images with diffraction limited resolution from very flat surfaces. The combination of confocal Raman microscopy with Atomic Force Microscopy (AFM) is a breakthrough in microscopy. Using such a combination, the high spatial and topographical resolution obtained with an AFM can be directly linked to the chemical information provided by confocal Raman spectroscopy.

True Surface Microscopy, a new imaging technique developed for measurements on rough surfaces over large areas, allows confocal Raman imaging guided by the surface topography obtained by an integrated non-contact optical profilometer. Large-area topographic coordinates from the chromatic confocal profilometer measurements can be precisely correlated with the large area confocal Raman imaging data. This allows true surface Raman imaging on heavily inclined or rough surfaces, with the true sample surface held in constant focus, while maintaining highest confocality.

In summary, the combination of confocal Raman microscopy with AFM and true surface microscopy allows the characterization of materials at high, submicron resolution, as well as on mm-rough surfaces across large areas. Examples from various fields of applications will be presented.

## A17 - Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in some selected molybdates and tungstates

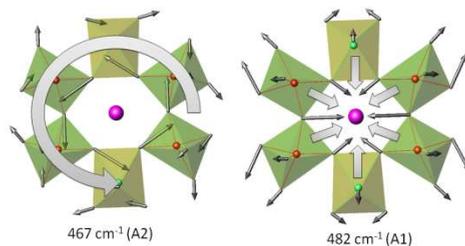
Waldecy Paraguassu<sup>1</sup>, M. Maczka<sup>2</sup>, P. T. C. Freire<sup>3</sup>, A. G. Souza Filho<sup>3</sup>, J. Mendes Filho<sup>3</sup>, J. Hanuza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, P.O. Box 479, Belém-PA, 66075-110, Brazil

<sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O. Box 6030, Fortaleza-CE, 60455-900, Brazil

Molybdenum- and tungsten-based oxides constitute important materials that exhibit various functional properties. Here we will present recent high pressure studies of selected molybdenum- and tungsten based oxides such as  $AB(XO_4)_2$ ,  $B_2(XO_4)_3$ , and  $Dy_2Mo_4O_{15}$  molybdates and tungstates, where A=alkali metal; B=Bi, Fe, Sc, Al, Y, lanthanide; X=Mo, W; hexagonal tungsten-bronze type oxide  $KNbW_2O_9$  and closely related  $Cs_4W_{11}O_{35}$  and  $Rb_4W_{11}O_{35}$  hexatungstates.<sup>1,2</sup> Some interesting phenomena, like pressure induced amorphization (PIA) and negative thermal expansion (NTE), presented by some of these systems will be discussed. The main focus will be on application of Raman spectroscopy in studies of these materials, but we will discuss the success of using lattice dynamics calculation in analyses of phonon properties of these materials (see example in Figure 1, for  $A_4W_{11}O_{35}$  systems). We will show that combination of these techniques gives good information on the structural changes occurring in these materials under compression and provides significant insight into the origin of lattice instabilities and pressure induced amorphization in this group of materials.



**Fig. 1- Example of vibrational eigenvectors of  $A_4W_{11}O_{35}$  systems, obtained by lattice dynamics calculation**

- [1] K. P. da Silva, W. Paraguassu, M. Maczka, A. G. Souza, P. T. C. Freire, J. Mendes and J. Hanuza. Journal of Raman Spectroscopy 2011; 42 3 : 474-481.
- [2] M. Maczka, P. T. C. Freire, C. Luz-Lima, W. Paraguassu, J. Hanuza and J. Mendes. Journal of Physics-Condensed Matter 2010; 22 1 .

## A18 - Fônons ópticos e polimorfismo do tantalato de cálcio

Roberto L. Moreira<sup>1</sup>, N. G. Teixeira<sup>1</sup>, A. Dias<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte MG

<sup>2</sup>Departamento de Química, ICEB, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto MG

Monocristais e cerâmicas de tantalato de cálcio ( $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ ) têm sido objeto recente de investigação científica, graças respectivamente a suas adequadas propriedades ópticas e dielétricas, que fazem deste composto um potencial candidato para aplicações tecnológicas, tais como matrizes para micro-lasers, dispositivos de conversão ascendente e ressonadores dielétricos para comunicações em microondas. Em todos estes casos, o comportamento do material é ditado por sua estrutura cristalina e pelas características de seus fônons ópticos. Assim, a determinação do espectro completo de fônons ópticos de um material dielétrico é fundamental para compreender seu comportamento físico e, eventualmente, otimizar propriedades específicas.

À temperatura ambiente,  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  exibe três polimorfos, dependendo das condições de crescimento cristalino. Neste estudo, escolhemos estudar fibras monocristalinas obtidas por cristalização rápida, com diâmetros típicos de 400  $\mu\text{m}$  e comprimentos de até 20 mm, as quais foram caracterizadas por difração de raios X e investigadas por espectroscopias Raman e infravermelho (FTIR). Nossos dados estruturais e espectroscópicos mostraram que as fibras cresceram em uma fase cúbica (grupo espacial  $Pm\bar{3}$ ), segundo o eixo [001]. Os espectros Raman das fibras foram obtidos em configurações especiais de espalhamento [1]. Espectros de refletividade no infravermelho foram obtidos em um microscópio adaptado para atingir comprimentos de onda elevados [2]. Nossos resultados nos permitiram determinar e atribuir um conjunto bastante completo de fônons do material (13 dos 16 modos polares e todos os 21 modos Raman previstos). Em geral, os fônons mostraram elevado amortecimento, sem comprometer, no entanto, as aplicações ópticas sugeridas. O polimorfismo do material e defeitos pela têmpera são os prováveis responsáveis por este comportamento.

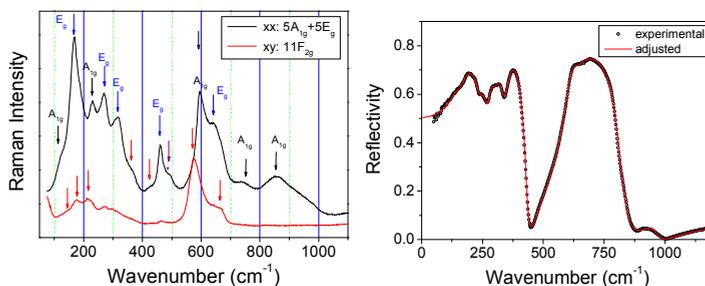


Fig. 1- (left) Raman spectra in xx and xy geometries; (right) FTIR data and adjusted spectra.

[1] R. L. Moreira et al., Cryst. Growth & Design **5**, 1457 (2005).

[2] N. G. Teixeira et al., Cryst. Growth & Design **11**, 3472 (2011).

## A19 - SERS em nanoanéis concêntricos de ouro: dependência com a polarização e flutuação de intensidade

Gustavo F. S. Andrade<sup>1,2</sup>, Q. Min,<sup>2</sup> R. Gordon,<sup>2</sup> A. G. Brolo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, R. José Lourenço Kelmer s/n, CEP 36036-900, Juiz de Fora, MG.

<sup>2</sup>University of Victoria, P.O. Box 3065, Victoria, Canada, V8W 3V6

Anéis metálicos nanométricos são sistemas paradigmáticos no campo da plasmônica [1]. As propriedades focalizadoras de anéis individuais sobre Ag e Au foram exploradas por causa da possibilidade de intensificação longitudinal do campo elétrico no centro da estrutura [2].

Reporta-se nesse trabalho a dependência espacial e temporal da intensidade SERS do corante azul do Nilo A (NBA) adsorvido em nanoanéis concêntricos de Au (Figura 1a). O mapeamento da intensidade SERS dos nanoanéis concêntricos, obtidos usando excitação polarizada linearmente (Figura 1b), foi bem ajustada por uma função  $\sin^2\theta$ . Essa variação espacial da intensidade SERS nessa nanoestrutura está em concordância qualitativa com cálculos realizados pelo método numérico “*finite-difference time domain*”. Histogramas da dependência temporal da intensidade SERS mostram uma distribuição normal para concentrações de NBA em concentração da ordem de mM e uma distribuição de cauda alongada para soluções diluídas (intervalo de nM). As flutuações temporais das intensidades SERS foram observadas quando as concentrações de NBA alcançaram 100 nM. A variação da intensidade relativa SERS, assim como sua variação absoluta, obtidas dos experimentos com soluções diluídas, é muito menor do que previamente observado de substratos SERS aleatórios, como colóides imobilizados em vidro. Esse resultado sugere que substratos SERS organizados, como os nanoanéis concêntricos, apresentam uma distribuição mais uniforme de *hot-spots*.

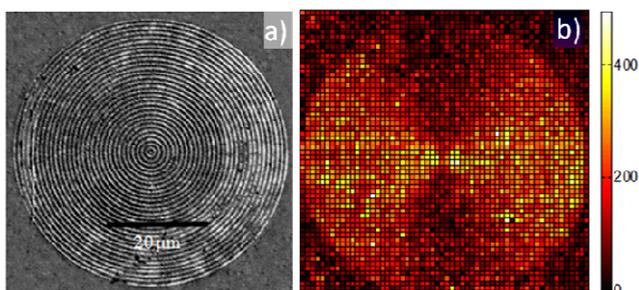


Figura 1. a) Microscopia eletrônica do microanéis obtidos por FIB; b) Mapeamento SERS da banda em  $595\text{ cm}^{-1}$  do corante Oxazina 720, com polarização paralela, conforme indicado.

[1] P. Nordlander, ACS Nano, **3**, 488-492 (2009).

[2] (a) Q. Zhan, Opt. Lett., **31**, 1726-1728 (2006); (b) G.M. Lerman, *et al.*, Nano Letters, **9**, 2139-2143 (2009); (c) E.J.R. Vesseur, *et al.*, Nano Letters, **9**, 3147-3150 (2009).

## A20 - Sondando a distribuição de energias nos SERS *hot spots* pela relação de intensidades anti-Stokes e Stokes

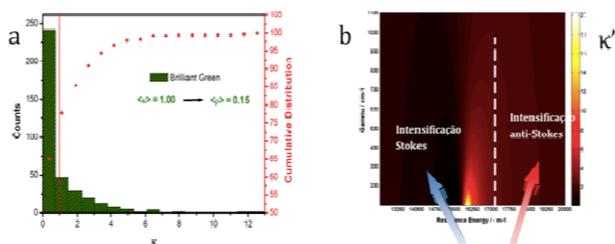
Diego P. dos Santos<sup>1,2</sup>, A. G. Brolo<sup>2</sup> e M. L. A. Temperini<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CEP 05513-970, São Paulo, Brasil

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Victoria, P.O. Box 3065, V8W 3V6, Victoria, Canada

O espalhamento Raman (ressonante) intensificado pela superfície (SER(R)S) permite a obtenção de espectros de uma única molécula quando estas acessam regiões na superfície de alta intensificação de campo elétrico, conhecidas como *hot spots*. A coleção de espectros de uma única molécula permite uma melhor compreensão do efeito SER(R)S, uma vez que as observações não são médias em relação à todas as moléculas de interesse. Um exemplo é a intensificação preferencial do espectro no lado anti-Stokes em relação ao Stokes, o que foi primeiramente explicado por um mecanismo de aumento do número de moléculas no nível vibracional excitado devido a alta secção de choque no lado Stokes [1]. Embora esta contribuição seja importante em temperaturas criogênicas, a mesma não explica a ocorrência de eventos em que o lado Stokes é intensificado preferencialmente ao anti-Stokes [2].

Na Figura 1a é apresentado histograma da relação anti-Stokes/Stokes no regime de uma molécula para o verde brilhante (BG), normalizados pelo valor médio desta em regime de altas concentrações (~1  $\mu$ M, SERRS médio). A esta grandeza foi atribuído o símbolo  $\kappa'$ . Nota-se uma distribuição de eventos em que o anti-Stokes ou Stokes é intensificado em relação ao SERRS médio ( $\kappa' > 1$  e  $\kappa' < 1$ , respectivamente) tal que os valores médios das distribuições para os dois regimes de concentração são iguais. Estas distribuições e a magnitude do valor de  $\kappa'$  são funções do potencial aplicado, o que sugere um mecanismo de ressonância nos *hot spots* [2]. Na Figura 1b estão os resultados de uma simulação para diferentes combinações de energia de ressonância e largura ( $\gamma$ ) para um modelo de função Lorentziana. Os resultados indicam ressonâncias extremamente finas e muito próximas à radiação excitante para valores de  $\kappa'$  da ordem de 10 ou superiores, o que é possível para o caso de arranjos 2D de nanopartículas separadas por distâncias da ordem do comprimento de onda da radiação excitante [3]. Estes resultados sugerem a possibilidade da determinação das energias dos *hot spots* através das intensidades anti-Stokes/Stokes e uma melhor compreensão do mecanismo de intensificação das bandas em cada lado dos espectros SER(R)S.



**Fig. 1- (a) Histograma de  $\kappa'$  para BG em concentração 20 nM. (b) Simulação de  $\kappa'$  por funções Lorentzianas com diferentes energias de ressonância e larguras ( $\gamma$ ).**

[1] K. Kneipp *et al*, Phys. Rev. Lett., **76**, 2444 (1996).

[2] D.P. dos Santos *et al*, Chem. Commun., **47**, 7158 (2011).

[3] S. Zou *et al*, J. Chem. Phys., **120**, 10871 (2004).

## **A21 - Estudo SERS de nanopartículas magnéticas conjugadas com proteína**

Camila M. B. Santos<sup>1</sup>, S. W. da Silva<sup>1</sup>, M. C. da Paz<sup>2</sup>, Z. G. M. Lacava<sup>2</sup>, P. C. Moais<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UnB- Instituto de Física, C.E.P. 70919-970, Brasília, DF, Brasil

<sup>2</sup>UnB- Instituto de Biologia, C.E.P. 70910-900, Brasília, DF, Brasil

Nanopartículas magnéticas tem sido intensamente investigada por oferecerem novas oportunidades em diversas áreas da ciência. Entre elas, a biomedicina tem se destacado com o desenvolvimento de biossensores, agentes de contraste, carreamento de drogas (drug delivery systems - DDS), marcadores biológicos entre outros. Um diferencial deste sistema é que um gradiente de campo magnético externo pode ser aplicado no local escolhido e assim atrair o DDS que circula no sangue, alcançando alvos como tumores, infecções e outras condições patológicas. Assim como também diminui a toxicidade de agentes anticancerígenos ou antifúngicos inespecífica que limitam significativamente a suas potencialidades terapêuticas. A fim de conhecer e controlar a biorresposta do DDS é importante compreender as propriedades físico-químicas destas, assim como, implementar processos controlados de síntese e funcionalização dos fármacos [1]. SERS – Surface Enhanced Raman Spectroscopy fornece informações sobre as moléculas que estão localizadas a alguns nanômetros da superfície de nanopartículas metálicas e atualmente tem sido amplamente usada no estudo de amostras biológicas. Dessa forma, nesse trabalho foi estudado o processo de conjugação de nanopartículas magnéticas com um marcador tumoral (anti-CEA) pela técnica SERS.

Nanopartículas de prata foram depositados por eletrodeposição sobre um eletrodo de prata, formando um substrato SERS ativo. As amostras em estudo foram depositadas sobre o filme e imediatamente medidas. Três amostras foram investigadas: FMs (magnetite coberta com DMSA), FMsLinker (FMs link químico) e FMsCEA (FMs conjugado com o marcador tumoral anti-CEA). Com a técnica SERS obtivemos evidências de que o anti-CEA está ligado na superfície das nanopartículas de magnetita por meio de uma ligação amida, que surgiu da ligação do grupo amina do anti-CEA com o grupo carboxila do DMSA.

[1] O. Veisoh, J. W. Gunn, M. Zhang, *Advanced Drug Delivery Reviews* **62**, 284 (2010).

## **A22 - A Chemical SERS Effect of Octadecylamine Molecules Bonded to Single-Wall Carbon Nanotubes**

D. M. Andrada<sup>1</sup>, C. Fantini<sup>2</sup>, H. S. Vieira<sup>2</sup>, A. P. Santos<sup>1</sup>, A. Righi<sup>2</sup>, R. Saito<sup>3</sup>,  
M. A. Pimenta<sup>2</sup>, Clascidia. A. Furtado<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG, Brazil*

<sup>2</sup> *Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil*

<sup>3</sup> *Tohoku University, Japan*

Raman spectra of octadecylamine molecules bonded to the surface of single-wall carbon nanotubes were obtained by changing the laser excitation energy from 1.92 to 3.81 eV. A strong dependence of the intensity of the Raman signal with excitation energy is observed. Under special conditions of resonance, the Raman signal of octadecylamine interacting with carbon nanotubes is strongly increased, becoming even stronger than the resonant Raman signal of the carbon nanotubes. The result is associated with a chemical surface enhanced Raman scattering due to the chemical interaction between the octadecylamine molecules and the single-wall nanotubes. An enhancement factor 100 times higher than the usually reported for chemical SERS effect was observed.

## A23 - Nanotubos de carbono como carreadores de siRNA em Cardiomiócitos

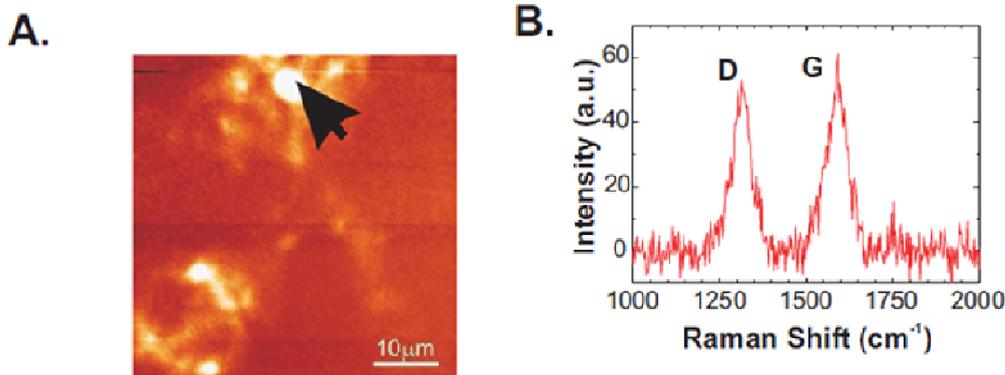
Marina de S. Ladeira<sup>1</sup>, E. R. M. Gomes<sup>1</sup>, C. J. Aguiar<sup>1</sup>, J. S. Soares<sup>2</sup>, E. E. da Silva<sup>2</sup>, R. G. Lacerda<sup>2</sup>, L. O. Ladeira<sup>2</sup>, A. Jório<sup>2</sup>, M. F. Leite<sup>1</sup>, R. R. Resende<sup>3</sup>, S. Guatimosim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Fisiologia e Biofísica, UFMG- Av. Antonio Carlos, 6627- Belo Horizonte-MG

<sup>2</sup>Departamento de Física, UFMG- Av. Antonio Carlos, 6627- Belo Horizonte-MG

<sup>3</sup>Departamento de Bioquímica, UFSJ – Campus Divinópolis-MG

Tendo em vista as propriedades peculiares das nanoestruturas de carbono, suas aplicações biológicas vêm atraindo grande interesse nos últimos anos. O uso de nanotubos de carbono (NTC) como carreadores de diversas biomoléculas como DNA, RNA, proteínas e peptídeos para o interior de diferentes tipos celulares tem recebido grande destaque. Neste trabalho, observamos o potencial dos NTC no campo da terapia gênica, como um eficiente carreador de moléculas de siRNA para o interior de cardiomiócitos provenientes de ratos neonatos, promovendo um silenciamento gênico superior a métodos convencionais sem alterações na viabilidade celular. Demonstramos através de técnicas biomoleculares e através da técnica de espectrometria Raman, a eficiência no silenciamento e a presença de NTC, respectivamente, neste tipo celular [1]. Além disso, através da técnica de espectrometria Raman demonstramos que NTC são capazes de penetrar em cardiomiócitos ventriculares de ratos adultos, abrindo novas frentes de pesquisa uma vez que estas células são resistentes a métodos convencionais de carregamento de biomoléculas.



**Figura 1:** NTC são capazes de penetrar em cardiomiócitos neonatos. A. Espectro de Raman representativo de cardiomiócitos neonatos expostos à NTC (0.025 mg/mL) durante 48 horas. O pico  $1580\text{cm}^{-1}$  referente a banda G foi utilizado para detecção da presença de NTC nesses B. Curva de calibração da intensidade do Raman vs. a concentração de NTC. Setas indicando a presença de NTC dentro de cardiomiócitos.

[1] Ladeira, M.S. *et al*, Nanotechnology **21**, 385101(2010).

## A24 - High Pressure Raman Spectra of DL-leucine Crystals

Bruno T. O. Abagaro<sup>1</sup>, J. G. Silva<sup>1</sup>, P. T. C. Freire<sup>1</sup>, J. M. Filho<sup>1</sup>, F. E. A. Melo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Caixa Postal 6030-CEP 60.455-900, Fortaleza-CE*

Amino acids have been systematically investigated in the last years due several aspects related to hydrogen bonds and their role played on the stability of most complex structures such as proteins. Most works deals with the L-form of amino acids, although some few works have investigated the D-form. When amino acids are crystallized, it is also possible to produce a system with simultaneous D- and L-molecules. In this work we have investigated DL-leucine (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>), which crystallizes in a triclinic (C<sub>i</sub>) structure with cell parameters  $a = 14.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.39 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.19 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 111.1 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.0 \text{ \AA}$  e  $\gamma = 86.4 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$  [1]. We have submitted DL-leucine crystal to high pressure conditions, up to 5.0 GPa, with a diamond anvil cell using two different compression media – mineral oil and methanol-ethanol mixture – and have recorded the Raman spectra from 30 to 3200 cm<sup>-1</sup>. Analyzing the low frequency spectral region, where we can identify the lattice vibrational modes, we observe at least two modifications that can be associated with conformational changes of the molecules in the unit cell. In the experiment with mineral oil as compression medium we observed that a doublet associated to  $g(\text{CO}_2)$ , out of plane vibration of CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, presents two modifications in the pressure range from 0.0 to 3.4 GPa. It is interesting to note that the effect is completely reversible; the original spectrum is recovered when pressure is released down to the atmospheric value. On the other hand, the bands associated to the stretching vibrations of CC, seems do not present great changes under the same pressure conditions. In the experiment performed with methanol-ethanol mixture the changes are most subtle, but it is possible to observe a crossing of low frequency peaks and a similar behavior of the  $g(\text{CO}_2)$  doublet as described previously. This can be understood as a conformational change of molecules in the unit cell of the crystal. Such a behavior differs from that observed on L-leucine crystal under high pressure conditions, where modifications associated to structural phase transitions were observed for, at least, two different pressures in the range from 0.0 to 5.0 GPa [2]. Based on the different symmetries and on the different network of hydrogen bonds between L-leucine and DL-leucine we discuss the behavior of the two crystals under high pressure conditions. We acknowledge CNPq and FUNCAP for financial support.

[1] B.di Blasio, C.Pedone, A.Sirigu Acta Cryst. **B31**, 601 (1975).

[2] P.F. Façanha Filho *et al.*, J. Raman Spectrosc. **40**, 46 (2009).

# **APRESENTAÇÕES EM PAINEL I**

**14 de Dezembro**



## **P01 - Efeito de matriz na estabilização de anatase e implicações histórico-culturais**

Otávio M. Gil, M. T. C. Sansiviero e D. L. A. de Faria

*Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química da USP, C.P. 26077, 05513-970, São Paulo (SP)*

A detecção de anatase em documentos de valor histórico, artístico e/ou cultural antigos tem sido empregada como indicador de falsificações uma vez que essa substância somente começou a ser produzida comercialmente no início do século XX e sua ocorrência natural é tida como rara e custosa [1]. Ocorre, entretanto, que a frequente identificação dessa fase de  $\text{TiO}_2$  em objetos que não poderiam ter sido manipulados vem lançando dúvida sobre esse procedimento [2].

Em estudo anterior [3] foi demonstrado que o processamento térmico de caulinita contendo titânio leva à formação de anatase, detectável mesmo em concentrações mínimas por espectroscopia Raman. No processamento térmico da caulinita até 750 °C por 12 h não foi observada sua conversão a rutilo, indicando que a matriz de aluminossilicato poderia estar exercendo um efeito inibidor. Neste trabalho é demonstrado que efetivamente esse efeito inibidor ocorre e que mesmo após o aquecimento da argila a 1200 °C por 12 h, a banda em 144  $\text{cm}^{-1}$  da anatase ( $E_g$ ) continua sendo observada, sobreposta ao fundo de luminescência do resíduo de calcinação. Esse resultado confirma a hipótese de que a formação de rutilo ocorre nas interfaces amorfas entre partículas de anatase e que evitando o contato entre essas partículas ocorre inibição de rutilo. Os resultados obtidos combinados com os valores da borda de absorção da anatase, sugerem que  $\text{TiO}_2$  exista como uma fase amorfa associada à caulinita ou como Ti substitucional ao alumínio em sítios octaédricos da argila. As micrografias obtidas após o processamento mostram partículas de anatase de ca. 20 nm de diâmetro e de formato similar ao obtido comercialmente. Esses dados sugerem que a anatase detectada no mapa de Vinland - uma das controvérsias mais antigas sobre legitimidade de documentos - pode ser decorrente de processamento térmico de substâncias empregadas na produção da tinta ou de secantes usados sobre ela.

Os autores agradecem à Fapesp (06/58748-7) e CNPq (309288/2009-6) pelo suporte financeiro e à Profª. Vera Constantino (IQUSP) pela cessão das argilas e acesso às facilidades de seu laboratório.

[1] G. Harbottle, *Archaeometry* **50**, 177 (2008).

[2] H.G.M. Edwards *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.* **384**, 1356 (2006).

[3] (a) E. Murad, *Clays Clay Min.* **51**, 689 (2003); (b) D.L.A. de Faria *et al.*, 34ª Reunião Anual da SBQ, Florianópolis, 2011.

## P02 - Análise da degradação de aglutinantes presentes em pinturas rupestres por Espectroscopia Raman.

Nathália D. Bernardino<sup>1</sup>, T. S. Puglieri<sup>1</sup>, D. L. A. de Faria<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Av. Prof. Lineu Prestes 748, Universidade de São Paulo.

Entender os fatores físicos e químicos que atuam na degradação de bens culturais é crucial para a preservação e restauração desses bens. Óxidos metálicos são empregados em arte rupestre como pigmentos e é provável que gorduras vegetais e animais tenham sido usadas como aglutinantes, entretanto, sua alta suscetibilidade à degradação impossibilita sua detecção. A identificação de aglutinante orgânico em *crayons* de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  coletados em um sítio arqueológico na Patagônia (Argentina)[1] reafirmou a necessidade de investigar o efeito de óxidos metálicos na degradação de matéria orgânica existente nesses objetos. O presente trabalho visa investigar o efeito de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$  na degradação de aglutinantes, assim como o efeito sinérgico entre a ação de tais óxidos e a da luz. Empregaram-se para isso a espectroscopia vibracional (Raman e FTIR) e CG-MS. Os espectros Raman foram tratados estatisticamente através da análise de componentes principais (PCA).

O experimento foi conduzido em câmaras com ambiente controlado[2] e as misturas de aglutinante (gordura animal (GA) e linoleato de metila (LM)) com pigmento ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$ ) permaneceram na câmara em umidade relativa 50% e temperatura 35°C tanto na ausência como na presença de luz durante 8 dias no caso de LM e 4 semanas no caso de GA. A análise da PCA foi feita utilizando algoritmo NIPALS e Varimax Rotation, nos dados pré-tratados (linha base e normalização). A análise dos espectros Raman mostrou que houve majoritariamente reações de auto-oxidação e hidrólise e que luz e  $\text{MnO}_2$  aceleram estas reações, apesar de não ter sido detectada ação sinérgica entre eles nas condições estudadas, como mostram os *scores* do PCA (fig. 1). Há separação entre os aglutinantes não envelhecidos e envelhecidos na presença de luz e de óxido, mas não é possível separar estes 2 últimos. Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) apresentou efeito ambíguo evidenciando uma ação de natureza complexa e sinergia com outros fatores.

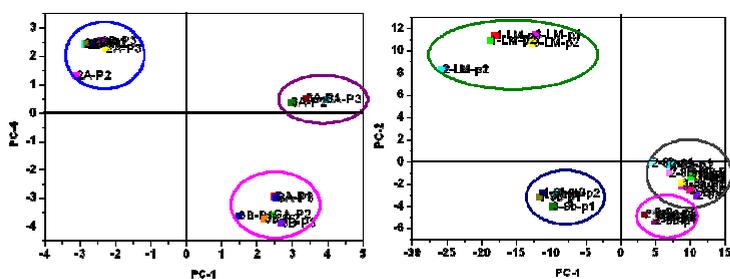


Figura 1. Gráfico dos scores do PCA (a) PC-1 em função de PC-4 para a análise da gordura animal com tempo de reação de 4 semanas e (b) PC-1 em função de PC-2 para a análise do linoleato de metila com tempo de reação de 8 dias.

- [1] M. S. Maier, D. L. A. de Faria *et al* *Vibrational Spectroscopy*, **44**, 182 (2007).  
 [2] R. I. Paiva *et al*, *Química Nova*, **33**, 189 (2010).

### P03 - Sinergia na degradação de bens culturais de Pb: ação de formaldeído e CO<sub>2</sub>

Thiago S. Puglieri<sup>1</sup>, D. L. A. de Faria<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de São Paulo (dlafaria@uol.com.br)

Estudos relacionados à conservação preventiva de bens culturais tem sido realizados por diversas áreas do conhecimento, principalmente pela química, uma vez que a escolha e desenvolvimentos de métodos eficazes de prevenção dependem do conhecimento detalhado dos processos de decaimento do material em questão. A corrosão de objetos de Pb por formaldeído e CO<sub>2</sub> já foi bem estabelecida [1,2], no entanto, aspectos sinérgicos da presença dessas duas substâncias não foram ainda considerados e são objetos desta investigação.

Cupons de Pb (Goodfellow, 99,99%, 5 x 5 mm) foram expostos por 2, 5 e 16 dias a vapores de solução 4% de formaldeído em condições ambientes, gerando concentração do aldeído de 160 ppmv na atmosfera de simulação. Após o tempo de exposição foram obtidos espectros Raman entre 900 e 1400 cm<sup>-1</sup> (Renishaw inVia Reflex) da superfície do cupom utilizando o método *streamline*, o que resultou em cerca de 140.000 espectros em cada experimento. Esses espectros foram processados de modo a gerar imagens Raman que mostram a distribuição de carbonatos (1040-1060 cm<sup>-1</sup>) e formiatos (1320-1360 cm<sup>-1</sup>) de Pb na superfície do metal. A Figura 1 mostra a imagem de luz branca (a) e as imagens Raman de carbonato (b, em verde) e de formiato (b, em vermelho) obtidas do cupom exposto por 16 dias a formaldeído. Nesta figura pode-se observar que a contribuição de carbonato na superfície é muito maior que a do formiato detectado, sendo que não há correlação entre as concentrações de carbonato e a de formiato gerados. Como a concentração de formaldeído utilizada era da mesma ordem da de CO<sub>2</sub> (ca. 150 ppmv) e essas duas substâncias contribuem de modo independente para a corrosão do metal (como mostrado na figura), a composição da camada de corrosão reflete a cinética e a termodinâmica da ação dessas duas substâncias. Investigação anterior mostrou que formaldeído não reagia com carbonato de chumbo, mas o fazia com PbO, sugerindo que a oxidação do aldeído ocorria na superfície oxidada do metal. A ação do CO<sub>2</sub> se dá ao sofrer hidrólise na interfase aquosa da superfície metálica, acidificando o meio e solubilizando a camada de óxido, com consequente formação de carbonatos (principalmente cerusita, hidrocerusita e plumbonacrita). Os resultados aqui reportados confirmam esses mecanismos e indicam que não há sinergia entre a ação do formaldeído e do CO<sub>2</sub>.

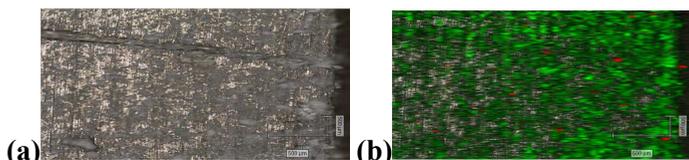


Fig. 1- Imagem de luz branca (a) e Imagens Raman de carbonato (b-verde) e de formiato (b-vermelho) do cupom de Pb corroído.

[1] D. L. A. de Faria, A. Cavicchioli, T. S. Puglieri. Vib. Spectrosc., **54**, 159 (2010).

[2] L. Black, G.C. Allen. British Corrosion Journal, **34**, 192 (1999).

## **P04 - Estudo por espectroscopia vibracional de troncos fósseis da Formação de Pedra de Fogo - Bacia do Parnaíba, Nordeste do Brasil**

M. I. C. Rodrigues<sup>1</sup>, F. E. O. dos Santos<sup>1</sup>, J. H. da Silva<sup>2</sup>, P. T. C. Freire<sup>2</sup>, J. C. C. Martínez<sup>1</sup>, Bartolomeu C. Viana<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Centro de Ciências, Universidade Federal do Piauí*

<sup>2</sup> *Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará*

O estudo dos fósseis revela informações valiosas sobre a evolução das espécies e seus respectivos ecossistemas; também auxilia no conhecimento da paleogeografia, do paleoclima, e na compreensão de extinções em massa. Bem como, pode auxiliar no estudo da viabilidade de combustíveis fósseis no estado. A análise desses materiais é, portanto, de grande importância para o estado do Piauí e Nordeste do Brasil, onde existem abundantes sítios paleontológicos que raramente são estudados.[1,2,3] Utilizamos técnicas espectroscópicas para a caracterização dos fósseis encontrados na formação Pedra de Fogo e Motuca – Bacia do Parnaíba, e comparamos com material fóssil da formação do Rio do Rasto, na Bacia do Paraná (sul do Brasil), ambos de idade Permiano (cerca de 285-260 milhões de anos atrás).

Os fósseis foram estudados por várias técnicas, para identificar e caracterizar os compostos que constituem o material fossilizado, como Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman e de fluorescência de raios-X e difração de raios-X. O estudo feito revelou a presença de várias compostos minerais ou não, dentre estes, os principais encontrados foram quartzo, aluminossilicatos, óxido de ferro e querogênio (matéria orgânica amorfa formada no processo de fossilização). Na verdade, devido a vários mecanismos possíveis de fossilização que envolveram a substituição, nós fomos capazes de determinar que o principal processo de fossilização foi o de silificação. Além disso, pudemos identificar a presença de querogênio, carbono amorfo formado por matéria orgânica não substituída nos fósseis.

[1] R. J. C. Lima *et al*, Quim. Nova, **30**, 22-24 (2007).

[2] Cheila G. Mothé *et. al*, J. of Therm. Anal. and Calorim. **93**, 1, 101–104 (2008).

[3] F. E. Sousa Filho *et al*, Braz. J. of Phys., *a ser impresso*.

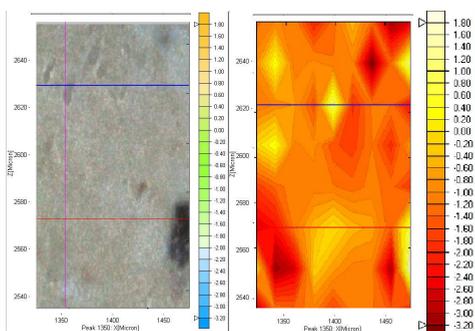
## P05 - Uso da Microscopia Raman na caracterização de superfície de catalisadores $V_2O_5/TiO_2$

Regina C. C. Costa<sup>1</sup>, F. M. S. Oliveira<sup>1</sup>, L. F. C. Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular - Universidade Federal de Juiz de Fora  
Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química

O óxido de vanádio, quando disperso em óxidos de metais de transição, constitui catalisadores ativos para reações de oxidação de moléculas orgânicas. A base fundamental para o desempenho catalítico dos óxidos de vanádio suportados está relacionada com a variabilidade da sua estrutura geométrica e eletrônica [1]. A literatura mostra o uso da espectroscopia Raman para caracterizar o modo de vibração  $V=O$  (ligação entre o vanádio e o suporte óxido), que pode ser observada como uma banda na região próxima a  $1000\text{ cm}^{-1}$  [2]; tal interação está diretamente relacionada com a atividade catalítica.

O objetivo deste trabalho é utilizar a técnica de imagem Raman para estudar a superfície do catalisador através do monitoramento da intensidade da banda referente à ligação  $V=O$ . O catalisador foi sintetizado utilizando o método de impregnação, com excesso de solvente. O material obtido foi caracterizado microscopia Raman, que permitiu a obtenção dos espectros com resolução micrométrica e o mapeamento da superfície. A análise por mapeamento de micro-imagem Raman possibilitou investigar a superfície do catalisador  $8V/TiO_2$  (8% de óxido de vanádio), onde fica evidenciado nas regiões amarelas a presença do óxido, em função da presença do modo de estiramento da ligação  $V=O$ ; em outras palavras, onde se encontra o sítio ativo do catalisador. Tal resultado pode ajudar na compreensão do ciclo catalítico do óxido de vanádio, uma vez que a topologia da superfície é um dos parâmetros importantes para a atividade do catalisador.



**Fig. 1- Imagem da superfície do catalisador  $8V/TiO_2$  e mapa de contorno (direita) obtido através da integração das bandas presentes na região entre  $950$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ .**

[1] I.E. Wachs; C.A. Roberts Chem. Soc. Rev. **39** (2010).

[2] M.A. Bañares Catalysis Today **51** (1999).

## **P06 - Transição de fase cristalina em filmes finos de $HfO_2$ crescidos por magnetron sputtering: Um estudo Raman qualitativo**

Fábio Nakagomi<sup>1</sup>, G. S. Belo<sup>2</sup>, S. W. da Silva<sup>1</sup>, A. Minko<sup>2</sup>, D. A. Buchanan<sup>2</sup>, P. C. de Morais<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil*

<sup>2</sup>*Electrical and Computer Engineering, University of Manitoba, Winnipeg, Canadá*

Por muitos anos, a indústria de dispositivos semicondutores tem utilizado o dióxido de silício -  $SiO_2$  - para a construção de portas dielétricas em dispositivos lógicos que utilizam a tecnologia CMOS - *complementary metal-oxide-semiconductor*. Contudo, devido à miniaturização desses dispositivos, a espessura da camada dielétrica vem sendo reduzida drasticamente. Nessas dimensões, o dióxido de silício deixa de cumprir adequadamente suas funções, e dessa forma, um novo campo de pesquisa surgiu: a procura por um novo material dielétrico que substitua o dióxido de silício de forma adequada. Alguns candidatos têm demonstrado grande potencial para essa eventual substituição, tais como  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , e principalmente  $HfO_2$  e seus silicatos. Esses materiais podem ser construídos na escala desejada, pois reduzem o problema de fuga de corrente aumentando sua capacitância através de uma alta permissividade dielétrica sendo denominados de maneira geral como *high-k materials* [1]. Dentre os destacados anteriormente, o dióxido de háfnio ( $HfO_2$ ) por possuir uma constante dielétrica bastante elevada ( $k \approx 20-25$ ), um *band gap* razoável (cerca de 5.5 eV) e uma relativa estabilidade termodinâmica é o substituto mais promissor para o dióxido de silício [2]. Dessa forma, propomos a utilização da Espectroscopia Raman (ER) para o estudo dessas novas estruturas dielétricas pois, as vibrações de rede e estrutura de bandas são extremamente sensíveis as propriedades do material.

Neste trabalho, filmes finos de  $HfO_2$  crescidos por *magnetron sputtering* foram caracterizados utilizando ER. O crescimento ocorreu para diferentes: alvos, condições de deposição, e tratamentos térmico. Bandas Raman foram identificadas considerando os modos de simetria ativo esperado de uma fase tetragonal ou monoclinica. Nossos resultados mostram que: filmes sem tratamento térmico utilizando o alvo metálico de Hf crescem em uma fase tetragonal, provavelmente devido a um efeito de tamanho de cristalito. Enquanto que, filmes sem tratamento térmico utilizando o alvo de  $HfO_2$  é amorfo. Observamos que devido ao tratamento térmico ambos os filmes tornam-se amorfos e posteriormente, em temperatura superior a 600 °C, cristalizam-se em uma fase termodinâmica estável monoclinica.

[1] J. Robertson, *Solid-State Electronics* **49**, (2005).

[2] D. A. Buchanan, *Phys.Stat. Sol. (c)* **1**, (2004).

## **P07 - Espectroscopia Raman na Medida da Tensão Mecânica de Lâminas de Silício Policristalino Produzidas por Aspersão Térmica a Plasma Atmosférico para Aplicações em Células Solares**

André L. P. de Faria<sup>1,2</sup>, I. M. F. Lopes<sup>1,2</sup>, I. A. S. Carvalho<sup>1,2</sup>, R. L. Ribeiro<sup>2,3</sup>, J. R. T. Branco<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC)

<sup>2</sup>Rede temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT)

<sup>3</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET)

A indústria fotovoltaica superou taxas de crescimento maiores que 30% na última década. De acordo com Degoulange et. al [1], o aumento da produção de silício para fins fotovoltaicos é esperado, o que faz necessária a busca por tecnologias que levam em conta a produção de silício de baixo custo e com nível apropriado de impurezas. Nesse contexto, o interesse pelo desenvolvimento de filmes de silício produzidos por aspersão térmica a plasma atmosférico (ATPS) é crescente, e essa tecnologia tem sido estudada por muitos autores por ser um método eficaz, econômico e que permite a produção de revestimentos de alto desempenho. Durante o processo de fabricação de dispositivos semicondutores, é comum o desenvolvimento de tensões mecânicas em diferentes filmes e substratos. Vários tipos de problemas podem ser associados a essas tensões, como nucleação e propagação de discordâncias ou formação de buracos e trincas. Existem muitas técnicas para a medida da tensão mecânica em filmes, mas a baixa resolução, a destruição das amostras e a necessidade de modelagens complexas são fatores limitantes. A Espectroscopia Raman tem se tornado muito atraente na medida de tensões mecânicas por ser considerada uma técnica não destrutiva, que permite mapeamentos com elevada resolução espacial e que não exige preparo prévio das amostras [2].

O objetivo desse trabalho é caracterizar, por Espectroscopia Raman, lâminas de silício produzidas por APTS para a medida dos valores da tensão mecânica resultante do processo de deposição de lâminas de silício com diferentes espessuras. Para tanto, foram feitos mapeamento em linha utilizando o modo confocal do equipamento Renishaw Invia Raman Microscope. O deslocamento Raman (Raman Shift) de 521cm<sup>-1</sup> foi tomado como referência e os espectros foram ajustados com funções Lorentzianas. As diferenças entre os valores experimentais e o valor referência (521cm<sup>-1</sup>),  $\Delta\omega$ , foram plotadas em função da posição de cada medida. Os resultados preliminares mostraram a contribuição majoritária de dois picos no espectro Raman atribuído aos fônons transversal óptico (TO) e aos contornos de grão (Gb), que deformam o pico Raman para o lado de baixa energia tornando-o assimétrico. Essa assimetria está associada à distribuição dos tamanhos dos grãos, que podem gerar tensões entre os grãos microcristalinos [3]. A próxima etapa do trabalho consiste na quantificação da tensão mecânica gerada na deposição do pc-Si por APTS. Desta forma, parâmetros de tratamento que auxiliam no desenvolvimento de metodologias inovadoras podem ser fornecidos, resultando em lâminas com melhores propriedades microestruturais tais como adesão de “splats”, coalescência e tenacidade.

[1] J. Degoulange et. al, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008)

[2] T. Kunz et. al, Journal of Crystal Growth 314 (2011)

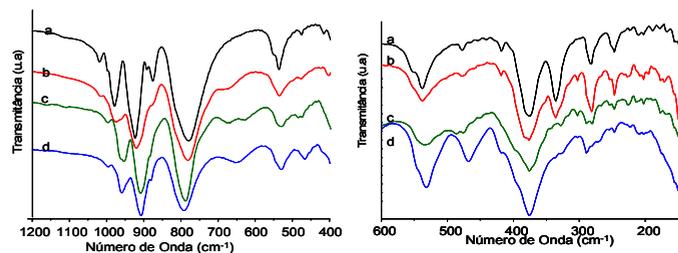
[3] A. M. Funde, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008)

## P08 - Sínteses de íons de Keggin substituídos por Vanádio $[a-SiV_xW_{12-x}O_{40}]^y$ , onde $x=1-3$ , caracterização e estudo de suas propriedades

Rodrigo de P. F. Bonfim, L. C. Moura, J. G. Eon

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, CT, Bloco A - 21945-970 - Cidade universitária, Rio de Janeiro - RJ

Heteropoliânions são óxidos de metais de transição que tem grande versatilidade de composição e propriedades. Podemos destacar nos heteropoliânions, os íons de Keggin que apresentam interesse em catálise de oxidação seletiva por suas características ácidas. Apresentam fórmula  $[XM_{12}O_{40}]^x$ , onde  $X=Si, P, B$  e  $M=W, Mo$  ou outros metais de transição. Esses íons dividem-se em uma série de isômeros (a, b, g, e) de diferentes propriedades e estabilidades e que possuem sínteses específicas[1]. Neste trabalho foi feito um estudo do efeito da substituição de  $W^{6+}$  por  $V^{5+}$  na estrutura do íon de Keggin  $[a-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ . Foram sintetizados os íons de Keggin  $[a-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ,  $[a-SiVW_{11}O_{40}]^{5-}$ ,  $[a-SiV_2W_{10}O_{40}]^{6-}$  e  $[a-SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$ .



**Fig. 1- Espectro de IV para: a)  $[a-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ; b)  $[a-SiVW_{11}O_{40}]^{5-}$ ; c)  $[a-SiV_2W_{10}O_{40}]^{6-}$ ; d)  $[a-SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$**

Os heteropoliânions  $[a-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ,  $[a-SiVW_{11}O_{40}]^{5-}$ , foram sintetizados segundo a literatura[2] e os íons  $[a-SiV_2W_{10}O_{40}]^{6-}$  e  $[a-SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$  a partir do íon lacunário  $[a-SiW_9O_{34}]^{10-}$  por sínteses ainda em estudos. Esses materiais foram caracterizados por espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia de reflectância

difusa (DRS) e espectroscopia de ressonância magnética de  $^{51}V$  de solução (RMN). Os resultados de infravermelho para os principais modos vibracionais estão descritos na figura 1. Ao analisarmos os espectros de Raman, podemos identificar que ocorreu o deslocamento da principal banda referente ao movimento  $M-O_d$  de  $997\text{ cm}^{-1}$  para  $984\text{ cm}^{-1}$  com a substituição de  $W^{6+}$  por  $V^{5+}$ . Ocorre ainda uma mudança nos picos encontrados na região de  $400-200\text{ cm}^{-1}$ , que é descrita como a região da identificação da forma a, que pode ser atribuído a substituição do grupo  $W_3O_6$  por um  $W_2VO_6$ ,  $WV_2O_6$  e  $V_3O_6$ [3]. Os espectros de reflectância difusa apresentaram bandas de transferência de carga na região de  $200-300\text{ nm}$  para a  $O \rightarrow W$  e na região de  $380-550\text{ nm}$  para  $O \rightarrow V$ . Os espectros de RMN dos produtos recristalizados apresentaram apenas um pico em  $-548$ ;  $-544$  e  $-534\text{ ppm}$  para  $[a-SiVW_{11}O_{40}]^{5-}$ ,  $[a-SiV_2W_{10}O_{40}]^{6-}$  e  $[a-SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$ .

[1] M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Springer-Verlag. Nova York. (1983).

[2] R. P. F. Bonfim *et. al*, Inorganic Chemistry, **46**, 7371 (2007).

[3] R. Thouvenot *et. al*, Inorganic Chemistry, **23**, 598 (1984).

## P09 - Investigação da desordem estrutural de nanopartículas de quartzo irradiado com raios $\gamma$ produzidas para uso fotovoltaico

Igor A. S. Carvalho<sup>1</sup>, F. S. Lameiras<sup>1</sup>, E. P. Muniz<sup>2</sup>, J. R. T. Branco<sup>3</sup>

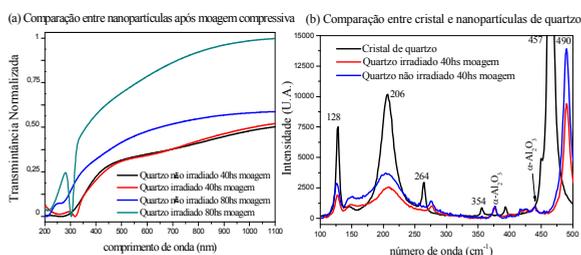
<sup>1</sup>Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, Av. Antônio Carlos, 6.627, 31.270-901

<sup>3</sup>Universidade Federal do Espírito Santo, Rodovia BR 101 Norte, Km 60, 29.932-540

<sup>3</sup>Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Av. J. Cândido Silveira, 2000, 31.170-000

A utilização de nanopartículas de quartzo irradiado com raios  $\gamma$ , como aditivos estabilizadores contra fotodegradação de polímeros de uso fotovoltaico, é sugerida em função da absorção de radiação ultravioleta proporcionada por essas partículas [1]. A transmissão de luz por materiais encapsulantes deve ser proporcionada de maneira que não comprometa a eficiência de conversão. Nanopartículas derivadas de quartzo irradiado e de 80h de moagem compressiva demonstraram maior transmissão de luz na região do visível e infravermelho e maior absorção na região do ultravioleta (Fig. 1a).

As nanopartículas foram preparadas por moagem compressiva progressiva em ciclos de 10, 20, 40 e 80h a partir de cristais irradiados e não irradiados. Os cristais de quartzo  $\alpha$  foram irradiados com dose de 400K Gy de radiação  $\gamma$  e posteriormente tratados a 357°C para clareamento. As mudanças estruturais ocorridas em função da irradiação e cominuição foram investigadas por espalhamento Raman baseado em análise de estados vibracionais de estruturas de anéis de  $n$  membros (n-RMs) presentes no tetraedro do quartzo ao longo do eixo  $c$  [2]. As medidas de microscopia Raman (Fig. 1b) foram realizadas utilizando laser de 514,5nm, 2400l/mm, modo regular, tempo de exposição de 20 – 90s, potência do laser de  $\sim 3.0$  mW, faixa espectral de 100-1500 $\text{cm}^{-1}$ , abertura do *slit* de 50 $\mu\text{m}$  e objetiva de 50x, utilizando normas ASTM - E1683 e ASTM - E1840. A irradiação  $\gamma$  associada às 80h de moagem produziu partículas de tamanho médio de 25nm com superfícies de maior desordem estrutural, que foram classificadas como estruturas cristalinas sob tensões trativas estabilizadas à pressão ambiente por regiões de nanofases densamente vitrificadas dispersas numa matriz [3].



**Fig. 1- (a) Espectro de Uv-vis-NIR de nanopartículas de quartzo; (b) Espectros Raman de cristais e nanopartículas de quartzo**

[1] I. A. S. Carvalho et al, J. Mat. Science and Engineering. v.4, 9 (2010).

[2] M. Larezzi, F. Mauri. Phys. Review Letters. 90, 3 (2003).

[3] P. F. McMillan, G. H. WOLF. Ph. Phys. Chem. Miner. 19, 71 (1992).

## P10 - Espectroscopia Raman em Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>

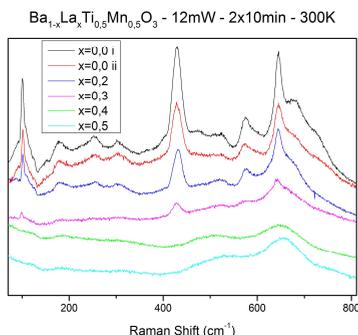
Ulisses F. Kaneko<sup>1</sup>, R. L. Serrano<sup>2</sup>, A. F. Garcia-Flores<sup>1</sup>, E. Granado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 13083-859 Campinas, SP, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia, MG, Brasil

A perovskita LaMnO<sub>3</sub> apresenta antiferromagnetismo abaixo da temperatura de Neel TN[1], já na perovskita BaTiO<sub>3</sub> o deslocamento dos íons de Ti de sua posição central no octaedro TiO<sub>6</sub> faz surgir um momento de dipolo elétrico na célula unitária, favorecendo o aparecimento de domínios ferroelétricos[2]. A síntese de materiais que possuam características magnéticas e elétricas pode gerar interessantes protótipos de dispositivos de armazenamento de dados que sejam sensíveis às duas propriedades e o sistema Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> nos permite verificar se tal dispositivo é realizável.

Neste trabalho apresentamos espectros Raman no composto Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> para x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5 onde foi variada a temperatura de medida para cada amostra de 30 a 300K. Uma análise de Grupo Fator para o composto em x=0 (grupo especial *R3m*) mostra que são permitidos 16 modos Raman ativos e através da Fig. 1, verificamos que existe um grande número de picos, que pode inclusive exceder a previsão de 16 modos para este material. Alternativamente, alguns modos de vibração podem apresentar “ombros” devido a flutuações na composição Ti/Mn ao longo da amostra, formando a impressão de vários picos sobrepostos. Além disso, os espectros da Fig. 1 mostram uma clara mudança na linha do espectro conforme é adicionado La. Para x=0, um grande número de picos é observado, enquanto que para x >= 0.4 um espectro com poucos picos largos aparece. Para x=0.2 e x=0.3 parece haver uma sobreposição entre os picos relativamente finos observados para x=0 com os picos mais largos observados para x>=0.4. Ocorre um claro aumento de simetria com a adição de La que é observado na diminuição de picos entre x = 0.0 e x = 0.5. Uma possível explicação para este comportamento seria uma transição de fase estrutural induzida pela incorporação de La, com possível coexistência de fases para x=0.2 e x=0.3.



**Fig. 1– Evolução do espectro Raman em função da concentração x de La em 300K.**

[1] B. Dabrowski et al., J. of S. State Chem. 178, 629 (2005).

[2] G. M. Keith et al., Chem. Mater. 16, 2007 (2004).

## P11 - Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> and Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub> double perovskites: A Raman scattering temperature-dependent study

Ali F. García-Flores<sup>1</sup>, U. F. Kaneko<sup>1</sup>, E. Granado<sup>1</sup>, J. Gopalakrishnan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física “Gleb Wataghin,” UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas-SP, Brazil

<sup>2</sup>Center for Superconductivity Research, University of Maryland, College Park, Maryland 20742, USA

This work shows a study of polycrystalline Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> and Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub> double perovskites by Raman spectroscopy. These compounds present cubic symmetry (space group Fm3m) [1,2] and tetragonal symmetry (space group I4/mmm) [3], respectively, at room temperature. The Raman spectra for Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> showed three Raman active modes out of four at around 396, 497, and 582 cm<sup>-1</sup> (Fig.1). An anomalous hardening of the phonon mode at 582 cm<sup>-1</sup>, associated to stretching vibration modes, was observed below T<sub>c</sub> = 305 K. Interestingly, the phonon mode at 615 cm<sup>-1</sup> of Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub> (Fig.2), also associated to stretching vibration modes, presented similar anomalous hardening below T<sub>c</sub>. This anomalous deviation of the phonon frequency for both double perovskites can be understood in terms of spin-phonon coupling mechanism.

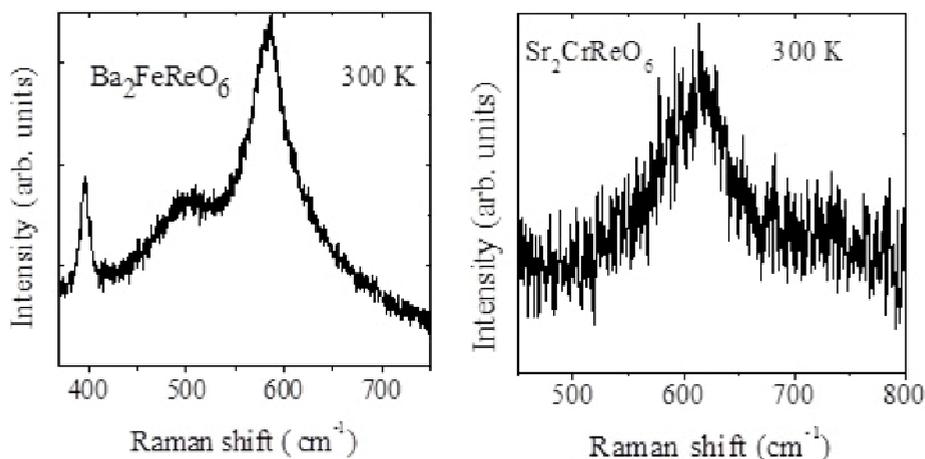


Fig. 1- a) Raman spectrum of Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>; b) Selected Raman spectrum of Sr<sub>2</sub>CrReO<sub>6</sub>

[1] W. Prellier et al., J. Phys. Condens. Matter 12, 965 (2000)

[2] J. Gopalakrishnan et al., Phys. Rev. B 62, 9538 (2000)

[3] H. Kato et al., Appl. Phys. Lett. 81, 328–30 (2002)

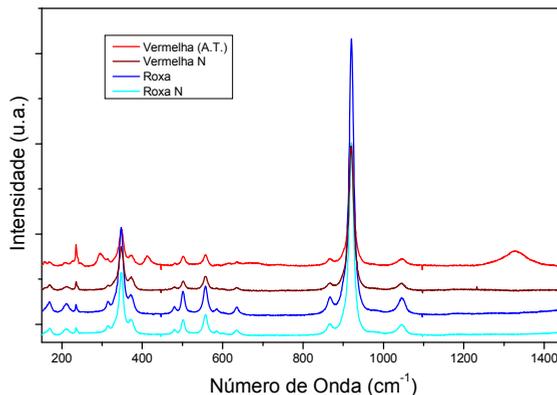
## P12 - Análise da Mudança da Estrutura Cristalina de Granadas em Temperaturas Altas

Rafael N. Gontijo, L. Q. C. Maia, A. Righi, C. Fantini

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG*

Foram analisadas granadas roxo-vermelhas, por suas propriedades óticas e pela constituição química. As granadas apresentam o efeito Alexandrita: quando analisadas sob a luz do dia têm cor vermelho arroxeado; sob luz incandescente, apresentam luz vermelha. A partir de análises químicas e por espectroscopia Raman, foi determinada a composição das granadas, formadas basicamente por dois minerais, Almandina ( $Fe_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$ ) e Piropo ( $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ). A análise foi feita com uma granada que apresentava uma parte mais avermelhada e a outra mais roxa.

Em seguida, para entender um pouco mais da estrutura da granada e do efeito Alexandrita, foi submetida uma granada totalmente roxa a uma temperatura de 900°C e posteriormente foi feita a mesma análise anterior. Após 800°C, a cor da granada mudou para vermelho. A figura abaixo mostra espectros Raman das amostras analisadas antes e após tratamento térmico. Uma observação cuidadosa revela uma diferença entre o espectro da granada tratada em alta temperatura e as outras granadas. Essa diferença é devida à formação de hematita ( $Fe_2^{3+}O_3$ ) na granada. Podemos concluir então que houve mudança na estrutura do cristal da granada e também que houve mudança no estado de oxidação do Ferro na estrutura.



**Fig. 1- Espectro das granadas. Em vermelho, a granada, inicialmente roxa, que ficou vermelha após a alta temperatura. Em marrom, a granada naturalmente vermelha. Em azul, uma amostra de granada roxa. Em azul claro a granada naturalmente roxa.**

## P13 - Raman Spectroscopic Studies of CeO<sub>2</sub>

Ana L. Ferreira, E. S. Silveira, E. Ribeiro, K. D. Machado, T. G. da Silva

*Departament of Physics, Universidade Federal do Paraná  
Caixa Postal 19044, 81531-990, Curitiba, Paraná, Brazil*

The search for novel magnetic materials, with ideally large spin polarization, high  $T_C$ , and possibly multi-functional characteristics, has motivated an intense activity on doping non-magnetic semiconducting oxides or insulating with magnetic ions [1]. Ceria (CeO<sub>2</sub>) thin film is an interesting material because of its attractive physical properties such as wide band gap of 3.6 eV, large dielectric constant of approximately 26 and lattice parameter which matches well with silicon. Also it has high transparency in the visible and near IR region and electro-optical performance and it is a highly efficient UV absorber [2]. In thin films, suitable thermal treatments may induce either reduction or oxidation of ceria. This means that a high amount of oxygen vacancies can be created or annihilated in ceria thin films. Thus, ceria appears to be a model system to analyze the role of point defects, at least oxygen vacancies, on the ferromagnetic exchange in diluted magnetic oxides (DMO) [3].

In this work we produced and studied the optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films obtained by modified Ultrasonic Spray Pyrolysis technique using as precursor solution an aqueous solution of Cerium Chloride and Cerium Acetate on Si(100) substrates. This deposition technique differs from the conventional Ultrasonic Spray Pyrolysis because here we first produce Cerium chloride films or Cerium Acetate films. Then we heat it to the pyrolysis temperature.

In order to analyze the optical and structural properties of the films, Raman spectroscopy and Photoluminescence measurements were performed. We're measuring magnetic properties of CeO<sub>2</sub> in order to understand the role of oxygen vacancies in the magnetic behavior of the films.

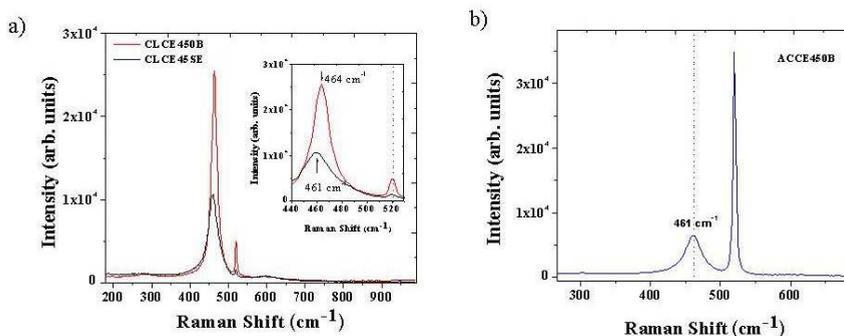


Figure 1: Raman Shift of CeO<sub>2</sub>, (a) cerium chloride as precursor, e (b) cerium acetate as precursor

[1] M. Bibes, A. Barthélémy, IEEE Transactions On Electron Devices **54**, 5 (2007).

[2] B. Elidrissi *et. al*, Thin Solid Films **379** (2000).

[3] Y. Zheng *et. al*, Journal of Crystal Growth **310** (2008).

## **P14 - Raman and infrared study of Layered Double Hydroxides (LDH) generated from Red mud**

M. V. P. de O. Cunha<sup>1</sup>, J. A. M. Corrêa<sup>1</sup>, S. G. Moreira, Claudio M. Rocha Remedios<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém, PA 66093-110*

<sup>2</sup>*Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa s/n, Belém, PA 66093-110*

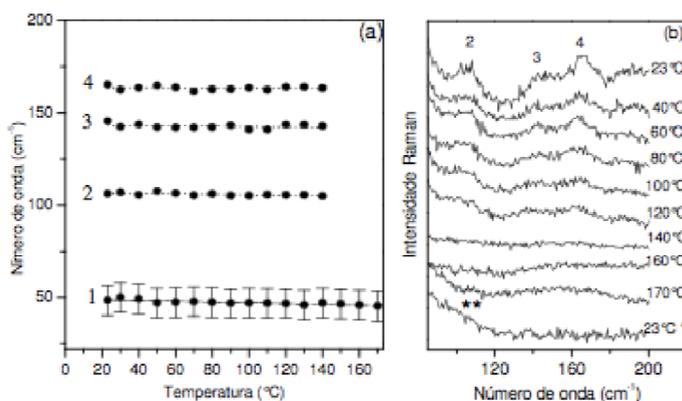
In this work we have presented a study carried out with Hydrotalcites (LDH) generated from Red mud. The red mud is a waste generated from refining bauxite for alumina production ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) by the Bayer process. Layered double hydroxides, also known as hydrotalcite-like compounds or simply hydrotalcites (HT) are bidimensional layered materials with the general formula  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-x/m})^{x-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{M}^{2+}$  is a divalent cation ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ),  $\text{M}^{3+}$  is a trivalent cation ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) and  $\text{A}^{m-}$  is an anion. These solids present a brucite-like structure, where metallic cations are located in the center of an edge-sharing octahedral network, substitutes for  $\text{Mg}^{2+}$ . Water molecules are found in the interlayer space. LDHs have received considerable attention in recent decades due to their potential applications in many different fields, such as ion exchangers, adsorbents, medical science and catalysts. Here two LDH samples were synthesized by the coprecipitation of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in an alkaline solution containing HCl/Red Mud Solution and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  solution in agreement with the stoichiometry of LDH. Until the obtention of the gel, Red Mud dissolved in HCl were slowly added to NaOH and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aqueous solution at 298 K for the first sample and at 330 K for the second sample. No precaution was taken to avoid contact with atmospheric  $\text{CO}_2$ ; consequently, some carbonate ions were introduced in the samples depending on their  $\text{CO}_3^{2-}$  affinity. The obtained samples were investigated by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and IR spectra. The X-ray powder diffraction pattern show that LHDs have been successfully synthesized and that samples do not exhibit additional phases. The results from three techniques used here indicate that samples have  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions incorporated in the structures and carbonate anion  $(\text{CO}_3)^{2-}$  is the major interlayer anion for samples synthesized under room temperature. However, for samples prepared at 330 K chloride anion is the major interlayer.

**P15 - Estudo de policristais de cafeína anidra por espectroscopia Raman**

Jose R. Maia, G. de Sousa Pinheiro, J. A. Lima Jr, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo<sup>1</sup>

*Universidade Federal do Ceará*

A cafeína ( $C_8H_{10}N_4O_2$ ) é um alcalóide natural pode ser encontrada em mais de 60 espécies de plantas em todo o mundo. O café é, sem dúvida, a principal fonte de cafeína na dieta humana, mas ela também pode ser encontrada em outras plantas como o guaraná e o cacau. Nos seres humanos a cafeína atua no sistema nervoso central onde pode provocar, desde sensação de bem estar e redução do sono até arritmias e insônia. Policristais de cafeína anidra na fase beta, foram investigados por meio de experimentos de espectroscopia Raman com variação dos parâmetros termodinâmicos temperatura e pressão, em uma região espectral entre 30 e 3200  $cm^{-1}$ . A partir dos resultados obtidos foi possível classificar os modos vibracionais nas CNPT. Da análise dos espectros Raman obtidos variando-se a temperatura entre 23 e 170°C, pode-se verificar que a cafeína anidra sofreu uma transição de fase estrutural em torno de 140°C, acompanhada pelo desaparecimento de três dos modos externos. Observou-se ainda que ao retornar a temperatura ambiente a cafeína não recupera a fase beta. Os espectros a altas pressões foram obtidos mediante utilização de uma célula de pressão a extremos de diamantes onde os cristais de cafeína foram submetidos a pressões de até 10,6 GPa. Quanto aos resultados, pode-se observar uma transição de fase em torno de 1GPa evidenciada pelo surgimento de uma banda Raman em aproximadamente 37 $cm^{-1}$  e uma outra transição compreendida em um intervalo de pressão de 6,2 e 7,5GPa, associada a uma descontinuidade na frequência de duas bandas de baixa energia.



**Fig. 1- (a) Número de onda em função da temperatura para a cafeína anidra, (b) Espectros Raman em função da temperatura para a cafeína anidra nas região dos modos externos.**

[1] R.L. M. Moreau *et. al*, Guanabara Koogon ISBN 8527714329 (2008).

[2] P. M. Frischknecht *et. al*, Phytochemistry **25**, 613 (1986).

[3] H. G. M. Edwards *et. al*, Spectrochimica Acta part A **61**, 1453 (2005).

## P16 - Estudo da Dinâmica de Líquidos Iônicos por Espectroscopia Raman

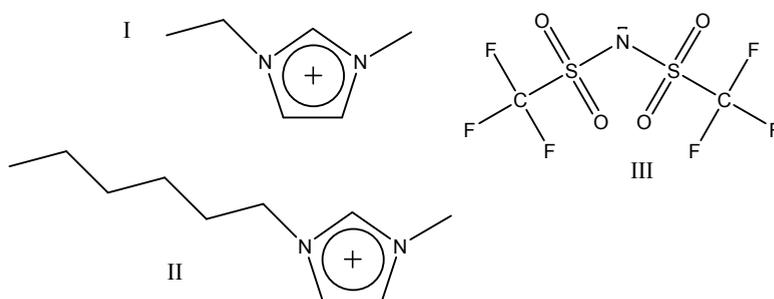
Tatiana C. Penna<sup>1</sup>, M. C. C. Ribeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química,  
Universidade de São Paulo, C.P. 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP

Sais com baixo ponto de fusão, os chamados líquidos iônicos, têm despertado grande interesse nos últimos anos devido às diversas aplicações, por exemplo, solventes alternativos em sínteses orgânicas e eletrólitos para baterias. Líquidos iônicos baseados no cátion 1-alkil-3-metilimidazólio são largamente estudados e são tipicamente sistemas viscosos, e bons formadores de vidro, ou seja, podem ser resfriados abaixo da temperatura de fusão do sólido correspondente, *i.e.* tornam-se líquidos super-resfriados, e sob posterior redução da temperatura, passam para um estado sólido amorfo na temperatura da transição vítrea  $T_g$ .

O espectro Raman de líquidos super-resfriados na região de frequências baixas ( $\omega < 100 \text{ cm}^{-1}$ ) contem informações de processos vibracionais intermoleculares e relaxação estrutural em escala de tempo de picosegundos [1]. A contribuição de relaxação, o chamado espalhamento quase-elástico IQES diminui com o resfriamento do sistema, enquanto que a contribuição vibracional pode ser dominada pelo pico de bóson em temperaturas baixas.

A dinâmica de misturas binárias de líquidos iônicos contendo o mesmo ânion, bis(trifluorometanosulfonil)imida, mas cátions diferentes, 1-etil-3-metilimidazólio e 1-hexil-3-metilimidazólio foi estudada por Espectroscopia Raman. Os dados obtidos foram confrontados com aqueles da espectroscopia de efeito Kerr óptico (OKE) para avaliar propostas referentes à heterogeneidade em escala nanométrica das misturas de líquidos iônicos [2]. Os resultados dessas duas técnicas devem ser consistentes entre si, pois ambas resultam de flutuações na polarizabilidade.



**Fig. 1- Estrutura dos íons 1-etil-3-metilimidazólio (I), 1-hexil-3-etilimidazólio(II) e bis(trifluorometanosulfonil)imida(III)**

[1] M. C. C. Ribeiro *et. al*, Phys. Rev. B **63**, 1 043 03 (2001).

[2] D. Xiao *et. al*, Phys. Chem. B, **112**, 13316 (2008).

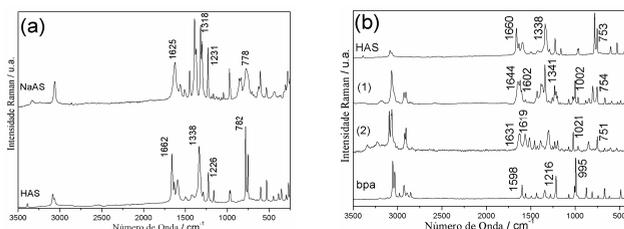
## P17 - Co-Cristal e Cristal: Síntese, Estudos Espectroscópicos Via Raman e Estruturais de Sistemas Supramoleculares obtidos através do Ácido Aminosalicílico, Ligante 1,2-bis(4-piridil)etano e Co(II)

Humberto C. Garcia<sup>1</sup>, R. T. Cunha<sup>1</sup>, R. Diniz<sup>1</sup>, L. F. C. de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular - Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora – MG, 36036-330

A síntese, o estudo espectroscópico e estrutural de sistemas supramoleculares nos últimos anos tornou-se foco de estudo de vários grupos de pesquisa. Uma opção para síntese destes novos sistemas está no ácido 4-aminosalicílico (HAS), uma molécula com grupos doadores e receptores de prótons, usada na confecção de medicamentos e o 1,2-bis(4-piridil)etano ou bpa, um ligante flexível e que apresenta propriedades ópticas e magnéticas [1]. A primeira síntese consistiu na reação de uma solução etanólica contendo HAS com uma solução do ligante bpa, com a formação de um material cristalino HASbpa (**1**) amarelo, obtido após a completa evaporação do solvente (40 dias). A segunda síntese consistiu na mistura de soluções contendo HAS e bpa, seguido da adição, por difusão de uma solução  $\text{CoCl}_2$ . Onde após 4 dias foi observado a formação de um material cristalino laranja  $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**2**).

A Figura 1(a) exibe os espectros Raman do HAS e seu sal NaAS, para fins de comparação com os compostos (**1**) e (**2**). O HAS exibe uma banda intensa em  $1662\text{ cm}^{-1}$  referente  $\nu\text{C}=\text{O}$ . O espectro do NaAS apresenta uma banda característica em  $1625\text{ cm}^{-1}$  atribuída  $\nu\text{OCO}$  confirmando a desprotonação do ácido.



**Figura 1. Espectros Raman, (a) Aminosalicilato de Sódio (NaAS) e HAS, e (b) o HAS, HASbpa (1),  $[\text{Co}(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2) e bpa ligante.**

A Figura 1(b) exibe os espectros Raman dos blocos construtores utilizados, para fins de comparação, juntamente com os dois compostos sintetizados. Para (**1**) observamos a presença de uma banda em torno de  $1644\text{ cm}^{-1}$  referente  $\nu\text{CO}$  da estrutura do HAS. A

presença do ligante bpa pode ser confirmada através de duas bandas intensas por volta de  $1602$  e  $1002\text{ cm}^{-1}$  referentes  $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$  e  $\nu\text{anel}$ . Para o composto (**2**) podemos observar a presença de uma banda em  $1631\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento  $\nu\text{OCO}$ , referente ao ânion  $\text{AS}^-$ . Outras duas outras bandas são também observadas em  $1619$  e  $1021\text{ cm}^{-1}$  sendo atribuídas ao ligante bpa, referentes  $\nu\text{CC}/\nu\text{CN}$  e  $\nu\text{anel}$ . Para (**2**) os espectros vibracionais exibem um maior deslocamento das bandas quando comparadas ao composto (**1**) sugerindo previamente a desprotonação do HAS e a coordenação do ligante bpa [1], confirmados através da difração de raios X.

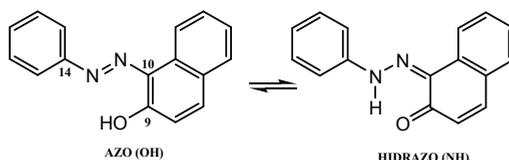
[1] H. C. Garcia *et. al*, J. Molec. Struct. **991**, 136 (2011).

## P18 - Estudo Espectroscópico do Equilíbrio Tautomérico em Azocorantes Derivados do 1-fenilazo-2-naftol

Gilson R. Ferreira, H. F. dos Santos, L. F. C. de Oliveira

*Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC), Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, Brazil*

Azo-corantes são de particular interesse para a química, uma vez que podem ser facilmente preparados com um amplo leque de doadores e grupos substituintes receptores e, além disso, a planaridade da ponte azo contribui para melhorar a deslocalização eletrônica e, conseqüentemente, aumentar a atividade óptica<sup>1</sup>. Para os derivados 1-fenilazo-2-naftol (Sudan I), uma característica importante é o equilíbrio tautomérico envolvendo a transferência do próton do anel naftol originando isômeros chamados azo (OH) e hidrazo (NH)<sup>2-3</sup> (Figura 1).



**Fig. 1- Estruturas das formas azo (OH) e hidrazo (NH) para o Sudan I.**

Neste trabalho, estudos experimentais e teóricos foram realizados em derivados do Sudan I envolvendo azo e diazocompostos. Técnicas espectroscópicas como Raman, UV/visível, infravermelho e RMN foram realizadas para todos os derivados do Sudan I sendo que o espectro Raman em estado sólido mostrou-se bastante sensível nas regiões caracterizadas como impressão digital das espécies tautoméricas. Os espectros Raman em solução de clorofórmio, tetracloreto de carbono e diclorometano apresentaram as mesmas bandas que o espectro obtido em estado sólido sugerindo a predominância do tautômero NH também em solução. Várias bandas experimentais foram observadas e todas correlacionadas com a teoria, sendo a mais intensa em  $1596\text{ cm}^{-1}$  devido  $\gamma_s\text{ CC } \gamma_s\text{ NN}$  das CH, em  $1227\text{ cm}^{-1}$   $\gamma_s\text{ CC } \gamma_s\text{ CN } \delta_s\text{ CH } \delta_s\text{ NH}$ ,  $984\text{ cm}^{-1}$   $\gamma_s\text{ CC } \delta_s\text{ CH } \delta_s\text{ NH}$ . Análise experimental de RMN de  $^{13}\text{C}$  apresentou  $171,78\text{ ppm}$  para o átomo C9. O RMN de  $^1\text{H}$  mostrou sinal na região de  $16,24\text{ ppm}$  para o H $\alpha$  presente nos grupos (OH ou NH). As estruturas para os isômeros OH e NH (Figura 1) foram totalmente otimizadas em fase gasosa no nível de Teoria B3LYP/6-311G++(d,p) com a inclusão de funções de polarização de átomos de hidrogênio. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  foram calculados no nível B3LYP/6-311++G(d,p) em solução de clorofórmio utilizando a geometria otimizada em fase gasosa. O efeito do solvente foi incluído através do modelo contínuo PCM caracterizado pela constante dielétrica macroscópica 4,71 (clorofórmio). Os espectros Raman teóricos apresentaram bandas na região ( $1638, 1259$  e  $1007\text{cm}^{-1}$ ) e mostraram uma boa concordância com as bandas obtidas experimentalmente.

[1] Dos; Santos. H. F et. al, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010)

[2] Alarcon, S.H et. al, *J. J. Mol. Structure.* **705** (2004)

[3] Dos Santos, H. F et, al, *Quím. Nova*, **22** (1999)

## P19 - Comportamento térmico de nanofibras de polianilina monitorado por espectroscopia Raman ressonante.

Marcelo M. Nobrega<sup>1</sup>, C. M. S. Izumi<sup>2</sup>, M. L. A. Temperini<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP. 676, São Carlos, Brasil

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores com maior aplicação devido ao seu baixo custo e estabilidade ambiental [1]. A estabilidade térmica é muito importante para o processamento de um material e sua aplicação em diferentes campos. Atualmente a polianilina nanoestruturada ganhou atenção devido sua maior eficiência nas propriedades frente à polianilina *bulk*. O comportamento térmico da PANI *bulk* é bem conhecido, entretanto não há na literatura a contrapartida para nanofibras de polianilina [2]. O objetivo do presente estudo é investigar e comparar através de espectroscopia Raman ressonante os comportamentos da PANI *bulk* e fibra submetidas a diferentes temperaturas.

Os espectros Raman ressonantes à temperatura ambiente das amostras aquecidas à 100, 150, 200, 250 e 300 °C para as radiações excitantes de 514,5 nm (laser de Ar<sup>+</sup>) e de 632,8 nm (laser He-Ne) foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Microscope System 3000. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 20°C/min até a temperatura desejada e mantidas por 25 minutos nesta temperatura.

Os espectros Raman para a PANI-ES, sal de esmeraldina, *bulk* são apresentados na Figura 1. A PANI-ES *bulk* quando aquecida apresentou, redução das bandas do radical cátion em 1252 e 1340/1320 cm<sup>-1</sup>, e aumento das bandas, características da forma base, em 1218, 1470 e 1590 cm<sup>-1</sup> indicando que o aumento de temperatura leva a desprotonação da PANI-ES. Os espectros da PANI-ES de fibras aquecidas apresentaram as bandas em 575, 1392 e 1645 cm<sup>-1</sup> sugerindo a formação de ligações cruzadas gerando segmentos fenazínicos [1]. A PANI-EB, base de esmeraldina, *bulk* e fibra apresentaram o mesmo comportamento térmico.

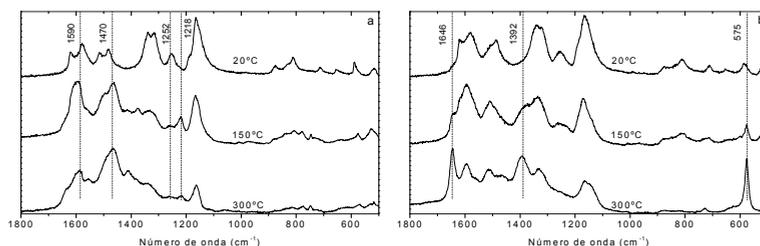


Fig. 1- Espectros Raman (a) PANI-ES *bulk* e (b) PANI-ES fibra.

Conclui-se que a formação das estruturas cíclicas nas amostras de PANI-ES fibra depende da orientação das cadeias e da presença de radicais cátions. A influência da orientação é justificada por não terem sido observados segmentos fenazínicos na PANI-ES *bulk*, e a presença de radicais cátions ao fato de não ocorrer a formação de cross-linking na PANI-EB fibra.

[1] G.M. do Nascimento et al., Spectrochimica Acta Part A 71, 869 (2008).

[2]. Z.Bao; C. X. Liu; N. J. Pinto. Synt Met. 87, 147 (1997).

## **P20 - Espectroscopia Raman aplicada ao estudo da formação do monólito metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS)/2-mercaptoetanol (MET): formação de polímero e determinação da quantidade do agente funcional**

Stéfanos L. Georgopoulos, S. P. Ribeiro, M. A. L. de Oliveira, L. F. C. de Oliveira

*Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-900*

Neste trabalho, estamos investigando a reação entre o metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS) e o 2-mercaptoetanol (MET), que gera um polímero, através de espectroscopia Raman com excitação no infravermelho (1064 nm). Tal polímero pode ser utilizado como monólito para troca iônica, uma vez que os grupos S-H presentes atuam como sítios de reação.

O experimento foi dividido em três etapas através da obtenção dos espectros Raman de cada espécie: o monômero MPTMS, o efeito da polimerização do MPTMS sem o MET e a polimerização do MPTMS com o MET. No caso do monômero, as bandas em *ca.* 1640 e 1030 podem ser atribuídas aos modos de estiramento C=C e Si-O respectivamente. Na polimerização do MPTMS sem o MET, há uma intensificação das bandas em torno de 1640  $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos estiramentos C=C, e nas bandas em 1030  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento Si-O; tal aumento de intensidade pode estar relacionado ao aumento do número de espécies C=C e Si-O envolvidas na estrutura do material.

Ao adicionar diferentes quantidades de MET na formação do polímero, ocorrem as seguintes situações: em qualquer quantidade de MET, há surgimento de uma nova banda em 2750  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento S-H, e o desaparecimento da banda em *ca.* 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Aumentando a quantidade de MET, ocorre a diminuição da banda em 1725  $\text{cm}^{-1}$  (referente à ligação C=O), até o completo desaparecimento, sugerindo ou que o MET foi adicionado onde havia a ligação C=C, ou que houve uma ressonância, entre os grupos C=C e C=O, fazendo com que o MET seja adicionado na carbonila. Simultaneamente, aumenta a intensidade da banda S-H ao aumentar a concentração do MET, em 2750  $\text{cm}^{-1}$ .

Pela análise dos espectros Raman, foi possível determinar e diferenciar variadas proporções na constituição do polímero, o que permitirá, em uma avaliação futura, medir a eficiência de troca do polímero usado como resina de troca, através da variação de intensidade da banda S-H pertencente ao MET, permitindo assim calcular o rendimento da troca iônica.

[1] Y. F. Gui *et. al*, J. Anal. Chem., 39 (2011), 341

## **P21 - Caracterização estrutural de materiais lignocelulósicos atacados por diferentes pré- tratamentos**

Márcia M. Lucchese, R. Ahmed, A. R. C. Muniz

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

A produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica vem sendo amplamente estudada com o objetivo de aumentar a produção de etanol. Para se produzir o etanol a partir destes materiais é necessário converter a celulose e a hemicelulose presentes na biomassa em açúcares, para isto faz-se pré-tratamentos físicos, físico-químicos, químicos ou com solventes com o objetivo de desorganizar estas estruturas. Posterior ao pré-tratamento é feita a hidrólise e, finalmente, a fermentação para produção de álcool [1]. A proposta deste trabalho é fazer um estudo com FT-Raman da quebra da lignocelulose [2] através de diferentes pré-tratamentos químicos: reação com ácido, base e com água quente [3].

[1] Bioetanol de cana de açúcar, energia para o desenvolvimento sustentável. BNDE e CGEE, Rio de Janeiro, 2008.

[2] R. H. Atalla, J Appl Polym Sci, Appl Polym Symp **37**, 295–301 (1983).

[3] K. Schenzeli, Cellulose, 8, 49-57 (2000).

## **P22 - Characterization of Schiff Base by using FT-Raman and FT-IR spectroscopies and Density Functional Theory calculations**

Gustavo O. M. Gusmão<sup>1</sup>, K. Pereira da Silva<sup>1</sup>, C. B. da Silva<sup>1</sup>, P. T. C. Freire<sup>1</sup>, F. E. A. Melo<sup>1</sup>, R. R. F. Bento<sup>2</sup>, J. L. B. Faria<sup>2</sup>, A. M. R. Teixeira<sup>3</sup>, L. E. da Silva<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>*Universidade Federal do Mato Grosso, Instituto de Física, Cuiabá-MT-Brasil*

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

<sup>4</sup>*Universidade Federal do Paraná, Setor Litoral, Matinhos-PR-Brasil*

Schiff bases are compounds derived from aldehydes and ketones that can be obtained by condensation reactions of the amino group of the amines with the carbonyl group. Schiff bases derived from aromatic amines and aromatic aldehydes have a wide variety of applications in many fields, e.g., Biology and Chemistry. Application of many new analytical devices requires the presence of organic reagents as essential compounds of the measuring system. Among others they are used both optical and electrochemical sensors, as well as in various chromatographic methods, to enable detection of enhance selectivity and sensitivity. Schiff bases have shown significant biological activity, as antibacterial and antifungal, among others [1]. The present work reports a study of the characterization of the Schiff base (4*E*)-4-(4-etoxybenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, performed through Fourier Transform infrared and Fourier Transform Raman spectroscopies. Density Functional Theory (DFT) calculations were also used in order to assign the normal modes of vibrations of the material. The FT-IR and FT-Raman spectra of the crystal were recorded at room temperature in the regions 400 cm<sup>-1</sup> to 4000 cm<sup>-1</sup> and 50 cm<sup>-1</sup> to 4000 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 calculated frequencies were observed to be in good agreement with those obtained experimentally through Raman and IR spectroscopies. This agreement allowed us to assign the normal modes present in the FT-IR and FT-Raman spectra of the (4*E*)-4-(4-etoxybenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona Schiff base.

[1] S. N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. Clercq, *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 74 (1999) 11-17, 1999.

## P23 - Estudo da química supramolecular de complexos metálicos envolvendo mistura dos ligantes 1,2,4-benzenotricarboxílico e hidrogeno-4-sulfobenzoato de potássio.

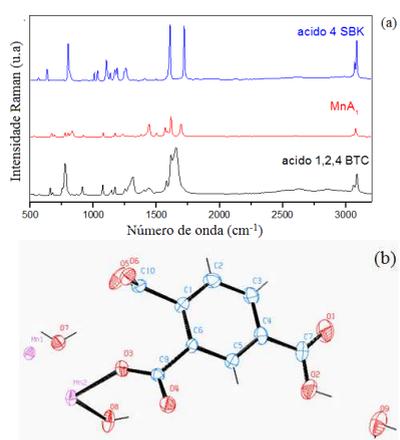
Giselle C. Pereira, R. Diniz, L. F. C. de Oliveira

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Departamento de Química  
Universidade Federal de Juiz de Fora

A química supramolecular é um campo da ciência altamente importante que envolve a compreensão de variadas propriedades dos sólidos, sendo definida como a “química além da molécula” [1]. Está relacionada a entidades organizadas de alta complexidade, resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas, moléculas e/ou íons, unidas por ligações metal-ligante e/ou por forças intermoleculares não covalentes [1]. Neste trabalho foi realizada a síntese envolvendo os ligantes 1,2,4-benzeno-tricarboxílico (ácido 1,2,4-BTC) e hidrogeno-4-sulfobenzoato de potássio (4-SBK) com o sal  $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ , dando origem à formação de um complexo branco na forma de cristais, chamado  $MnA_1$ .

Pela técnica de difração de raios x, foi possível confirmar a coordenação do metal pelo grupo carboxílico do ácido 1,2,4-BTC e a não coordenação com o 4-SBK. O complexo  $MnA_1$  possui sistema cristalino triclinico, com grupo espacial P-1 e o metal se encontra em uma geometria octaédrica distorcida, com interações de hidrogênio..

No espectro Raman do complexo pode-se observar a presença de bandas em 1614



**Fig. 1- (a) Espectro Raman dos compostos indicados; (b) célula unitária do complexo cristalino  $MnA_1$**

$cm^{-1}$  atribuídas ao  $\nu(CC)$  e em  $1696\text{ cm}^{-1}$  referente ao  $\nu(C=O)$  [2]. As bandas em  $1654\text{ cm}^{-1}$  e  $1401\text{ cm}^{-1}$  presentes no espectro Raman do ácido 1,2,4-BTC são deslocadas para  $1616\text{ cm}^{-1}$  e  $1377\text{ cm}^{-1}$  no espectro do complexo, respectivamente, indicando uma possível coordenação pelo grupo carbonila do grupamento carboxílico. A coordenação do íon manganês ao sítio do grupamento carboxílico é favorecida devido à neutralização dos ácidos em meio básico, e possivelmente à coordenação dos íons manganês nestes sítios. Analisando o espectro do íon hidrogeno-4-sulfobenzoato e do complexo formado observa-se que a banda em  $1033\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\nu(S=O)$ , encontra-se presente no espectro do ligante puro. Este fato indica uma não complexação entre o metal e o íon hidrogeno-4-sulfobenzoato, confirmada pelos dados de raios x [2].

[1] J. M. Lehn. Wiley-VCH, Paris, 1995.

[2] W. Lin-Ran, Y. Fank, Chem. Phys. **323**(2006) 376.

## P24 - Espectroscopia Raman de oligômeros e polímeros conjugados

Sandra. L. Nogueira<sup>1</sup>, M. D. R. Silva<sup>1</sup>, M. T. Jarrosson<sup>2</sup>, N. M. Barbosa Neto<sup>1</sup>, A. Marletta<sup>1</sup>, J.-P. Lère-Porte<sup>2</sup>, F. Serein-Spirau<sup>2</sup>, R. A. Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, Brazil

<sup>2</sup>Institut Charles Gerhardt, Equipe AM<sub>2</sub>N - Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés. ENSCM, Montpellier –France

Polímeros conjugados têm sido mostrados nas últimas décadas como materiais promissores para aplicação em novas tecnologias. A cadeia principal destes materiais conjugados consiste em um arranjo de elétrons  $\pi$  delocalizados. A existência simultânea de uma grande delocalização de elétrons e um pequeno bandgap faz desses materiais alvo de grande interesse do ponto de vista de estudo de física molecular e de grande relevância para o desenvolvimento de novas tecnologias [1].

Frequentemente, nesses compostos conjugados é observado dispersão nas frequências dos modos ativos do Raman quando se aumenta o número de unidades conjugadas da cadeia principal. Este efeito é conhecido e muito relevante no caso de polienos, mas pode ser observado também para vários outros oligômeros e polímeros conjugados com unidades aromáticas e heteroaromáticas [2]. Neste trabalho será analisada por Espectroscopia Raman uma série de novos sistemas conjugados solúveis e regioregulares que se baseiam em copolímeros e oligômeros do tipo (poli (2,5-dialcóxio-1,4-fenileno *bis* tienileno)). Estes materiais foram preparados via reação de acoplamento de Stille catalisada por paládio.

O espectro vibracional destes materiais mostra um caráter peculiar que se propriamente interpretado pode providenciar informações estruturais únicas. O papel da espectroscopia Raman e de Infravermelho é de fundamental importância para a compreensão estrutural desses materiais associada com a espectroscopia óptica.

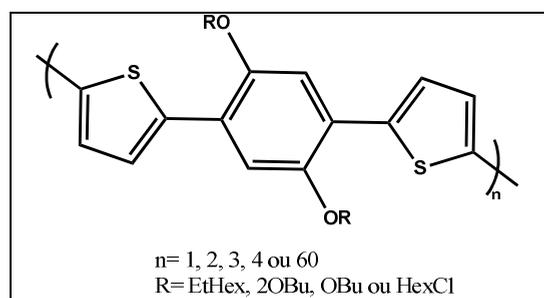


Fig. 1- Estrutura química principal dos oligômeros e polímeros

[1] S. Yang et al. / Synthetic Metals 141, 2004, 171–177

[2] C. Castiglioni et. al, Journal of Raman Spectroscopy, 24, 485-494 (1993)

## **P25 - Raman no estudo de blendas poliméricas**

Estácio Paiva<sup>1</sup>, I. C. Mota<sup>1</sup>, S. L. Nogueira<sup>1</sup>, H. D. R. Calado<sup>2</sup>, L. A. Guilherme<sup>1</sup>, N. M. Barbosa Neto<sup>1</sup>, A. Marletta<sup>1</sup>, R. A. Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, C.P 593, CEP: 38400-900 – Uberlândia, MG, Brasil.*

<sup>2</sup>*Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, C.P, CEP: 31270-901 – Belo Horizonte, MG, Brasil*

Nesse trabalho propomos o desenvolvimento de novos materiais, em especial, os dispositivos eletro- ópticos de propriedades mecânicas e físicas não imaginadas. Nossos sistemas compreendem as blendas poliméricas, constituídas de um polímero conjugado e um polímero condutor iônico (eletrólito polimérico). Os materiais escolhidos foram o polímero conjugado poli (2-metóxi-5-(2-etilhexiloxi)-p-fenilenovinileno)- MEH-PPV, o polióxido de etileno (PE-b-POE) (Mw = 780 daltons [1]) complexado com o sal inorgânico, o perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>) e o triflato de lítio(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). Para obter as blendas, foram preparadas soluções de MEHPPVe eletrólitos poliméricos em THF e acetonitrila, nas concentrações variadas, já para os eletrodos foram escolhidos o alumínio para injeção de elétrons e o FTO para injeção de buracos. Os nossos primeiros resultados mostram que as propriedades ópticas de absorção e emissão do polímero conjugado não mudam drasticamente com a introdução do eletrólito, analisadas através do cálculo do fator de Huang-Rhys (*S*) obtido de ~0,23 em média para todas as concentrações, já as propriedades vibracionais mostram que a ligação C=C do polímero conjugado não é quebrada, evidenciadas por espectroscopia Raman. Por fim, o nosso intuito é caracterizar estruturalmente e eletricamente essas blendas poliméricas para uma possível proposta de um dispositivo, que consiste em um diodo emissor de luz (LED).

[1] L. A. Guilherme et. al. , *Electrochimica Acta*, **53** (2007), 1503-1511.

**P26- Correlation between the vibrational spectra (Raman and infrared) of Patauá (*Oenocarpus bataua*) oil and B-carotene diluted in oleic acid**

C. M. Rocha Remédios, M. R. Pimentel Santos, Leidiane Cavalcante Figueira

*Universidade Federal do Oeste do Pará*

Studying the vibrational modes of any material can characterize important properties, such as a phase transition. The Raman spectroscopy is a widely used technique in characterizing the vibrational modes of materials. However, in general, organic materials present fluorescence excited by radiation with wavelengths in the visible spectrum. The techniques most commonly used to characterize the vibrational modes of these materials are the FT-Raman and Absorption in the infrared, FT-IR. Raman and infrared absorption spectra of Pataua oil were performed in the 400 to 1800  $\text{cm}^{-1}$  and 400 to 4000 $\text{cm}^{-1}$  region respectively. In our experimental setup, we used a FTIR spectrophotometer Vertex 70, Bruker with a resolution of 1  $\text{cm}^{-1}$ . Pataua oil is a product extracted from a fruit commonly found in the Amazon region and possesses a high concentration of beta-carotene. Like other vegetable oils, the Pataua oil has applications in food and cosmetics. Beta carotene solutions diluted in oleic acid were prepared at four different concentrations. The Raman (from 400 to 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) and infrared absorption (in the 400 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  region) spectra of these solutions were obtained at room temperature. The spectra of the solutions prepared in laboratory were correlated with the spectrum of Pataua oil. In the present work, we attempt to make a correlation between the vibrational spectrum of Patauai oil and the vibrational spectrum of a  $\beta$ -carotene in oleic acid solution. These last two substances are known to be the major components of the Pataua oil. The correlation between those spectra was done to better understand the spectra of the Pataua oil. Thus, we studied how the solvation effects in solution influences the vibrational modes.

**P27 - Temperature-dependent Raman scattering studies in 2-( $\alpha$ -methylbenzylamino)-3,5-dinitropyridine crystal MBANP**

Eduardo J. de Lima Gomes<sup>1</sup>, C. M. R. Remédios<sup>1</sup>, P. T. Cavalcante Freire<sup>2</sup>, J. Alves<sup>2</sup>, F. E. de Abreu Melo<sup>2</sup>, A. Oliveira dos Santos<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal do Pará (UFPA)*

<sup>2</sup>*Universidade Federal do Ceará (UFC)*

<sup>3</sup>*Universidade Federal do Maranhão – Campos de Imperatriz (UFMA)*

Raman spectra of polar organic nonlinear optical material 2-( $\alpha$ -methylbenzylamino)-3,5-dinitropyridine (MBANP) were studied at temperatures ranging from 300 to 10 K. Organic nonlinear optical materials have many applications such as frequency converters, Raman lasers, and electro-optic modulators. A recent single crystal Raman study of the MBANP showed that molecular vibrations contribute significantly to the linear electro-optic coefficient. In the same work a detailed assignment of the single crystal Raman bands has been undertaken assisted by DFT calculations. Single crystal MBANP, molecular formula  $C_{13}H_{13}N_3O_2$ , crystallizes in the monoclinic space group P21, point group 2 with unit cell dimensions of  $a = 5.392 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.354 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.924 \text{ \AA}$  and  $\beta = 94.60^\circ$ . The MBANP molecule is butterfly shaped containing two aromatic rings angled at  $84.6^\circ$ . In this present work the Raman scattering spectra were recorded with a Jobin Yvon T64000 spectrometer coupled to a liquid nitrogen cooled charge coupled device (CCD) detector. The slits were set for  $2 \text{ cm}^{-1}$  spectral resolution. For excitation the 514,5 nm line of an argon ion laser was used with a power density of about  $105 \text{ W/cm}^2$  to avoid thermal damage to the samples. The Stokes/Anti-Stokes intensity relationship served the purpose of verifying that temperature locally was not increased by the laser light. The measurements as a function of the temperature were carried out using a helium flux cryostat and the temperature was stabilized within  $\pm 0.1 \text{ K}$ . The spectra were taken following an appropriate thermal stabilization time. The effect of temperature change on the vibrational spectrum is discussed. The behavior of Raman spectra indicates that MBANP, possibly, undergoes a phase transition between 140 and 110 K.

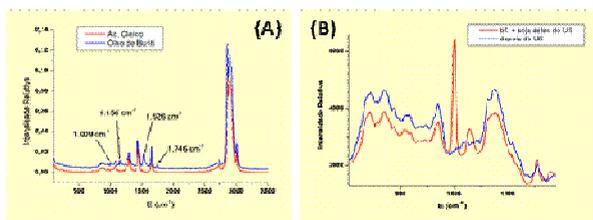
## P28 - Espectroscopia Raman Aplicada para Caracterizar Óleos Vegetais e Blendas Derivadas

Sanclayton G. C. Moreira<sup>1</sup>, C. M. R. Remédios<sup>1</sup>, J. Del Nero<sup>1</sup>, P. Alcantara Jr<sup>1</sup>,  
A. Righi<sup>2</sup>, C. Fantini<sup>2</sup>, M. A. Pimenta<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará UFPA, 66075-110 Belém - PA. ([sanclay@ufpa.br](mailto:sanclay@ufpa.br)).

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

Devido a suas riquezas naturais a Amazônia tem sido foco da ação de especuladores e empresas multinacionais com um grande número de espécimes coletadas e enviadas ilegalmente ao exterior e há até casos de registro de patentes e marcas como o cupuaçu, açaí, copaíba e andiroba. Se os cientistas que estão na Amazônia não estudar o seu ambiente (e os seus materiais), corremos o risco de que estrangeiros o façam e, isso de certa forma, já está acontecendo. Um óleo vegetal é uma mistura complexa, seja do ponto de vista da quantidade de componentes, seja da estrutura das moléculas destes componentes. O interesse neste tipo material move milhões de dólares nas indústrias de: alimentos, cosméticos, biodiesel, fármacos, etc. No ano de 2002 uma colaboração entre o Grupo de Física de Materiais da Amazônia e o Grupo de Polímeros da UNB (GPOL-UNB) resultou na produção de duas novas blendas poliméricas constituídas pelo poliestireno PS (ou metacrilato de metila) com o óleo de buriti em diferentes concentrações. Estas blendas poliméricas têm grandes possibilidades de aplicações tecnológicas [1] modificada pela presença de micro-gotas de um óleo vegetal que dependendo da concentração, sua cor varia do transparente ao amarelo-alaranjado. Devido à forte fotoluminescência presente em alguns óleos vegetais, este tipo de material se apresenta como bom candidato a dispositivos ópticos. O Grupo de Física de Materiais da Amazônia tem estudado diferentes propriedades físicas desses óleos com objetivo de caracterizar e propor aplicações [2-4]. Neste trabalho usamos a Espectroscopia Raman para analisar a estrutura dessas blendas 1(A) e a funcionalização do beta-caroteno no ácido oleico INDUZIDA por efeito de ultra-som 1(B). Os espectros identificam os componentes da blenda 1(A) e as intensidades dos modos vibracionais são proporcionais às concentrações dos componentes. Mostramos também que possível agregar novas estruturas como o beta caroteno de forma funcionalizada ou não em ácidos graxos com o ácido oleico 1(B). A espectroscopia Raman também se mostrou uma técnica importante na identificação e quantificação de adulterantes em ácidos graxos precursores na indústria de cosméticos.



**Figura 1- (A) Em azul espectro Raman do óleo de Buriti em vermelho espectro do ácido oleico e (B) desaparecimento de modos Raman depois da aplicação de ultra-som (500W).**

[1] J. A. Durães et. al, European Polymer Journal, **42** (12): 3324-3332 (2006).

[2] S. G. C. Moreira et al. Rev. Scient. Inst. **74**, 697(2003).

[3] S. G. C. Moreira et al. Intrum. Sc. Tecn. **31**, 93 (2003).

[4] M. L. S. Albuquerque et al., Vibrational Spectroscopy **33** (1-2): 127-131(2003)

## P29 - Aplicação de Espectroscopias Vibracional e Eletrônica no Estudo de Diferentes Complexos de NiCl<sub>2</sub> com Formamida

Aaron I. Freire, W. A. Alves

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR 465/Km 7, Seropédica 23890-000, RJ, Brasil

O mecanismo da hidrólise de formamida (FA) catalisada por metais de transição é ainda uma questão não esclarecida na literatura. Para um melhor entendimento dessa reação, seria então prudente investigar, inicialmente, quais os prováveis complexos presentes nessas soluções. Para isso, o sistema NiCl<sub>2</sub>/FA foi investigado pelas técnicas de infravermelho, Raman e UV-Vis-NIR, num estudo dependente de concentração.

Figura 1 mostra os espectros Raman de FA e suas soluções contendo concentrações variáveis do sal. Mudanças espectrais significativas podem ser vistas em 1307 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CN</sub> de FA) e próximo de 500 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>NiCl</sub>). Para a primeira região, uma nova banda em 1336 cm<sup>-1</sup>, cuja sua intensidade é dependente da concentração do sal, é atribuída à FA coordenada ao Ni (II). Devido à boa sensibilidade das bandas, esta região foi escolhida para a análise quantitativa [1] e um número médio de 5 moléculas de FA na esfera de coordenação do Ni (II) foi encontrado. A presença de uma banda em 487 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>NiCl</sub>), em baixas concentrações do sal, indica que um cloreto completa a sexta posição do octaedro, com formação de [Ni(FA)<sub>5</sub>Cl]Cl. Em soluções mais concentradas, o aparecimento de uma nova banda em 440 cm<sup>-1</sup> é devido à substituição de uma molécula de FA por um segundo cloreto, resultando no complexo [Ni(FA)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], que torna-se dominante em soluções próximas à saturação.

Soluções bem diluídas (abaixo de 0,1 molal) foram também investigadas por

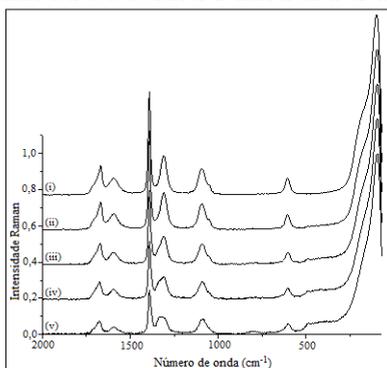


Figura 1 : Espectros Raman de FA e suas soluções contendo NiCl<sub>2</sub> em diferentes concentrações (mol kg<sup>-1</sup>): (i) solvente; (ii) 0,1; (iii) 0,5; (iv) 1,0; (v) 1,5.

espectroscopia de UV-Vis-NIR e tais espectros evidenciaram que a espécie [Ni(FA)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> é dominante. Isto permitiu a determinação de Δ<sub>o</sub> deste complexo e a inclusão de FA na série espectroquímica. Uma boa relação com amidas substituídas [2] foi alcançada a partir deste estudo.

[1] L. M. Pereira *et al.*, Vib. Spectrosc. **56**, 250 (2011).

[2] D. B. Powell *et al.*, Spectrochim. Acta A **41** 1023 (1985).

### **P30 - Estudo do comportamento térmico dos sais de croconato e esquarato por espectroscopia Raman e termogravimetria.**

Harlem V. Castro<sup>1</sup>, F. R. Faulstich<sup>2</sup>, R. Neumann<sup>2</sup>, L. F. C. de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup> NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-900.

<sup>2</sup> CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Setor de Caracterização Tecnológica – SCT Avenida Pedro Calmon, Rio de Janeiro, RJ, 900- Cidade Universitária, 21941-908.

Oxocarbons são compostos orgânicos formados essencialmente por carbono e oxigênio, apresentam-se como diácidos em sua forma neutra e seus ânions possuem fórmula geral  $C_nO_n^{2-}$  onde n varia de 3 a 6. Os ânions croconato (n=5) e rodizonato (n=6) foram sintetizados no século XIX,<sup>1</sup> o esquarato (n=4) foi sintetizado por Cohen e colaboradores em 1959 e o oxocarbone deltato (n=3) por Eggerding e West em 1976[1].

Em ambientes quentes ou de baixa umidade, o sal de croconato de potássio dihidratado ( $K_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$ ) apresenta coloração[2] diferente quando comparado com sua forma anidra ( $K_2C_5O_5$ ). A proposta deste trabalho consiste em monitorar o comportamento térmico do croconato e do esquarato de potássio ( $K_2C_4O_4$ ) através de DTG e por espectroscopia Raman acoplada a um dispositivo de platina microtermométrica.

Os espectros Raman do croconato (anidro e hidratado) mostraram perfis bastante semelhantes durante o aquecimento, indicando que as amostras não sofreram decomposição durante o tratamento térmico. A principal diferença está na banda em  $1240\text{ cm}^{-1}$  atribuída como  $\nu_{CC}$  referente ao composto hidratado que aparece dividida em duas no espectro do sal anidro em  $1256$  e  $1232\text{ cm}^{-1}$ . A remoção da água causa uma efetiva interação entre as camadas as quais são responsáveis por uma perturbação mais efetiva na estrutura da molécula do composto anidro. O esquarato em temperaturas acima de  $150^\circ\text{C}$  não apresenta o dublete referente ao modo de torção do anel, além da diminuição da intensidade dos modos  $\delta(C=O)$  sugerindo menor grau de interação na estrutura. A curva termogravimétrica para o composto hidratado, aponta uma perda gradativa de massa com início em  $25^\circ\text{C}$  e término em  $110^\circ\text{C}$ . Uma perda de 14,2 % em massa é consistente com a liberação de duas moléculas de água, o que concorda com os dados espectroscópicos. O esquarato e sal anidro apresentaram perda de massa somente em temperaturas superiores a  $140^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ , respectivamente.

[1] Cohen, S.; Lacher, J. R.; Park, J. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3480 (1959).

[2] Oliveira, L. F. C. Química nova, **15**, 551(1992)

### **P31 - Espectroscopia de absorção no infravermelho e Raman de complexos derivados do maltol (3-hidroxi-2-metil-4-pirona)**

Vianney O. dos Santos Jr.<sup>1</sup>, Paulo A. Z. Suarez<sup>1</sup> e Joel C. Rubim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), Instituto de Química, Universidade de Brasília (UnB) – santosjr@unb.br*

Complexos derivados do maltol (3-hidroxi-2-metil-4-pirona) são muito importantes devido às várias aplicações em biologia e catálise<sup>1</sup>. Em especial, complexos de maltol vem sendo estudados como catalisadores na reação de transesterificação de óleo vegetais para produção de biocombustíveis<sup>2,3</sup>. O entendimento dos mecanismos dessas reações é de grande importância para o desenho de novos catalisadores. Nesse sentido, a atribuição vibracional para esses compostos pode oferecer parâmetros estruturais que auxiliem no reconhecimento dos sítios catalíticos nesses complexos.

Neste trabalho foram registrados os espectros de absorção no infravermelho (IR) e Raman de complexos de maltol com estruturas do tipo  $M(C_6H_5O_3)_2.X.Y$ , onde M é um metal (M=Sn, Pt, Ni, Zn, Hg) e X e Y são ligantes esperados na estrutura cristalina ou nos mecanismos de reação propostos. A atribuição dos modos vibracionais observados foi realizada através de cálculos mecânico quânticos e análise de coordenadas normais. Os cálculos de otimização de geometria e de constantes de forças harmônicas das estruturas propostas foram realizados com o software *Gaussian 03* em nível *ab initio*, usando os métodos de Hartree-Fock (HF), teoria de perturbação de segunda ordem, teoria do funcional de densidade (DFT) e métodos híbridos. As bases utilizadas foram: RHF/3-21G\*, RHF/6-31+G, RHF/LANL2DZ, MP2/6-31+G, RB3LYP/6-31G(d,p). A análise de coordenadas normais (distribuição de energia potencial) foi realizada ajustando-se as constantes de força obtidas através dos cálculos mecânico quânticos às frequências vibracionais experimentais.

[1] P. Caravan *et al*, Journal of the American Chemical Society, **127**, 14 (2005).

[2] B. A. Silveira Neto *et al*, Journal of Catalysis **249**, 154 (2007).

[3] Y. C. Brito, *et al*, Applied Catalysis A: General **351**, 24, (2008).

## P32 - Análise de amostras de queijo Parmesão empregando espectroscopia Raman e Análise de Componentes Principais

Kamila de S. Oliveira<sup>1</sup>, N. S. Campos<sup>1</sup>, R. Stephani<sup>2</sup>, L. F. C. de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG.

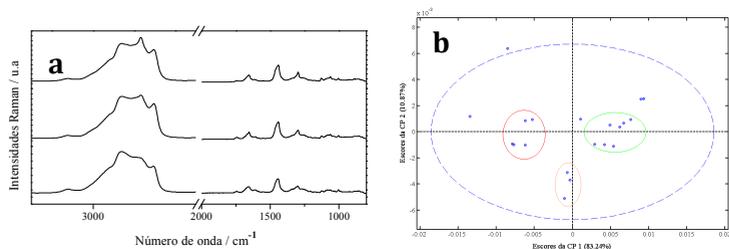
<sup>2</sup>Gemacom Tech, Juiz de Fora, MG

A espectroscopia Raman pode ser utilizada como uma ferramenta para controle de qualidade, identificação de composição ou detecção de adulteração, bem como base de pesquisa na elucidação de estruturas conformacionais ou mudanças que ocorrem durante o processamento de alimentos [1]. No presente trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada com o objetivo de analisar a composição química de amostras de queijo Parmesão, através da Análise de Componentes Principais (PCA), que é uma ferramenta quimiométrica que permite extrair informações relevantes de um determinado conjunto de dados [2]. Um total de vinte amostras de queijo Parmesão foram adquiridas no comércio da cidade de Juiz de Fora (MG). Essas amostras sofreram homogeneização através de mistura física em almofariz de ágata e os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro RFS 100 FT-Raman Bruker com linha de excitação em 1064 nm. Para a realização da análise exploratória, foi utilizado o software Matlab 7.5, tendo a normalização e a centralização dos dados na média como pré-processamento dos dados.

Os espectros Raman dos queijos apresentaram diferentes intensidades nos modos vibracionais característicos dos lipídios, principalmente na região de  $2885\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento simétrico  $\text{CH}_2$ . Isso pode ser observado na Figura 1a.

Para averiguar semelhanças entre os espectros, realizou-se uma análise exploratória empregando a Análise de Componentes Principais (PCA). De acordo com a Figura 1b, nota-se a presença de três principais grupos, que foram formados segundo diferenças espectrais nas regiões de modos vibracionais de lipídios.

Com os dados obtidos neste trabalho, comprova-se a utilização de ferramentas quimiométricas como uma alternativa bastante útil para a interpretação de dados espectroscópicos, principalmente quando se tem uma grande quantidade de informação e amostras de mesma natureza, mas com características diferentes.



**Figura 1: (a) Espectros Raman de três amostras de queijo Parmesão que ficaram em grupos diferentes na ACP, e (b) Gráficos de Escores da CP 1 versus CP 2 das amostras de queijo Parmesão.**

[1] E.C.Y. Li-Chan, Trends in Food Science & Technology. 7, 361 (1996).

[2] M. A. Z. Arruda *et. al*, Revista Analytica. 6, 38 (2003).

# **APRESENTAÇÕES EM PAINEL II**

**15 de Dezembro**

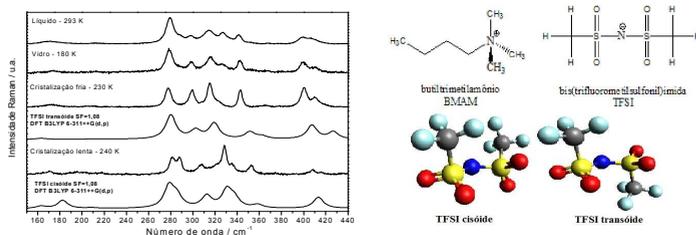


### P33 - Estudo por espectroscopia Raman das fases líquida, líquido super-resfriado, vítrea e cristalina de líquidos iônicos.

Luiz Felipe de O. Faria<sup>1</sup>, M. C. C. Ribeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química- USP, 05513-970, caixa-postal 26077, São Paulo-SP

Sais que apresentam baixo ponto de fusão, chamados de líquidos iônicos, têm despertado um grande interesse nos últimos anos devido suas aplicações, por exemplo, como solventes alternativos em sínteses orgânicas e eletrólitos para baterias. Algumas das características que tornam estes sais tão interessantes são seu baixo ponto de fusão, elevada estabilidade térmica e eletroquímica, anfifilicidade, pressão de vapor negligenciável, além de outras [1]. Vários líquidos iônicos são sistemas viscosos, facilmente super-resfriados, apresentando tipicamente transição vítrea em cerca de 190K [2]. Entre os líquidos iônicos mais pesquisados atualmente, destacam-se os derivados do cátion imidazólio e do ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida, os quais podem apresentar estado líquido super-resfriado, vítreo e cristalino. Aspectos estruturais destas diferentes fases podem ser investigados por espectroscopia Raman, conjuntamente a cálculos *ab initio* e dinâmica molecular. Para o estudo destes estados físicos diferentes os espectros Raman foram obtidos em função da temperatura e da pressão. A título de ilustração, a Figura 1 apresenta o espectro Raman da região de 150 à 440  $\text{cm}^{-1}$  do líquido iônico bis(trifluorometilsulfonil)imida butiltrimetilamônio (BMAMTFSI) em diferentes temperaturas, conjuntamente aos espectros Raman calculados por DFT para as diferentes conformações do ânion. Esta região do espectro Raman não apresenta bandas do cátion e é muito sensível as diferentes conformações do ânion TFSI, inseridas na Figura 1. Verifica-se através dos espectros calculados que o estado líquido e vítreo é caracterizado por uma mistura de confômeros do ânion TFSI, com maior proporção do confômero *trans*oide, e as fases cristalinas obtidas pelos processos de resfriamento lento e cristalização fria apresentam o ânion TFSI nas conformações *cis*oide e *trans*oide, respectivamente. Dado o exposto, este trabalho visa o estudo das estruturas de diferentes fases de líquidos iônicos distintos, avaliando a transição vítrea e cristalina ocorridas através de processos diferentes.



**Fig. 1- Espectros Raman do líquido iônico BMAMTFSI em diferentes fases e temperaturas e espectros Raman calculados para os confômeros *cis*oide e *trans*oide do ânion TFSI. A estrutura dos íons do líquido iônico é apresentada em anexo, bem como a estrutura dos dois confômeros do ânion TFSI.**

[1] N. V. Plechkova *et. al*, Chem. Soc. Rev. **37**, 123 (2008).

[2] K. R. Seddon, J. Chem. Tech. Biotechnol. **68**, 351 (1997).

## P34 - Reações Ácido-Base Monitoradas por Espectroscopia Raman

Elaine F. da Silva, W. A. Alves

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR 465/Km 7, Seropédica 23890-000, RJ, Brasil

Um desacordo na literatura tem sido constatado por nosso grupo de pesquisa, concernente à determinação de parâmetros termodinâmicos de adutos moleculares e sua relação com a força básica de alguns compostos aromáticos nitrogenados. Isto parece ser devido à falta de informações acerca da estequiometria real desses adutos. Por exemplo, a constante de formação do complexo piridazina (PRD): tioacetamida (TA) é maior do que a determinada para o complexo contendo piridina (Py), embora, sabe-se que esta última base tem um maior valor de afinidade ao próton [1]. Naquele estudo, somente complexos 1:1 foram considerados, ao contrário de nossos recentes trabalhos [2,3].

Sistemas ternários contendo complexos de formamida (FA), tais como 1FA:1Py e 2FA:1PRD, foram investigados com base nas variações espectrais exibidas nas regiões de estiramento do anel piridínico ( $991\text{ cm}^{-1}$ ) e piridazínico ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ). Considerando que cada base tem uma janela espectral na região característica do outro, a adição de FA permitirá uma avaliação da força básica de cada azabenzênio diretamente no meio reacional (*in situ*). Os dados da Tabela 1 mostram claramente que Py é, como esperado, uma base mais forte do que PRD, uma vez que os valores de grau de associação,  $1-\alpha$ , são muito maiores para todo o intervalo de concentração. Deve-se também destacar que, na concentração mais baixa de FA, a competição entre Py e PRD não é observada, pois a reação ocorre preferencialmente com a primeira base. Portanto, esses resultados indicam que a constante de formação do complexo 1FA:1Py deve ser maior do que a do 2FA:1PRD. Adicionalmente, o aumento da concentração de FA causa o decréscimo dos valores de  $1-\alpha$ , sugerindo que um outro equilíbrio também ocorre nessas soluções. De fato, a mudança nas intensidades relativas das bandas em  $1705$  e  $1680\text{ cm}^{-1}$  (modos C=O de FA) sugere que interações do tipo FA:FA estão presentes nesses sistemas. Investigações Raman desses complexos em diferentes temperaturas permitirão a determinação de funções termodinâmicas, tais como  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , e podem corroborar os dados aqui apresentados. Tais experimentos serão realizados em breve.

**Tabela 1: Determinação do grau de associação,  $1-\alpha$ , para adutos de formamida (FA)**

[FA]/M	[Py] = [PRD]/M	[1FA:1Py]/M	$1-\alpha_{(1FA:1Py)}$	[2FA:1PRD]/M	$1-\alpha_{(2FA:1PRD)}$
2,51	5,88	2,39	0,95	0	0
3,76	5,56	3,06	0,81	0,64	0,17
5,19	5,19	3,19	0,61	0,81	0,16
6,28	4,91	3,64	0,58	0,83	0,13
8,79	4,25	4,26	0,48	0,85	0,1

[1] J. H. Kim et al., J. Phys. Chem. A 108, 921 (2004).

[2] F. S. F. Jacinto et al., J. Raman Spectrosc. 40, 1585 (2009).

[3] E. F. da Silva et al., Vibrat. Spectrosc. 55, 273 (2011).

**P35 - Espectroscopia vibracional aplicada ao estudo da mulita  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$** 

Rafael M. Almeida<sup>1</sup>, R. L. Moreira<sup>1</sup>, F. M. S. Júnior<sup>2</sup>, C. W. A. Paschoal<sup>2</sup>, W. Paraguassu<sup>3</sup>, M. C. C. Júnior<sup>4</sup>, A. P. Ayala<sup>4</sup>, Z. R. Kahn<sup>5</sup>, M. W. Luffaso<sup>5</sup>

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

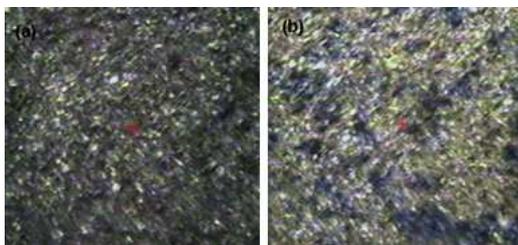
<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, Brasil.

<sup>3</sup>Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil.

<sup>4</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, PO Box 6030, 60455-970, Fortaleza - CE, Brasil.

<sup>5</sup>Department of Chemistry, University of North Florida, 1 UNF Drive, Jacksonville, FL, USA.

A mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) é uma das fases cristalinas mais comumente encontradas em cerâmicas industriais, tais como porcelanas, materiais refratários e isolantes térmicos de altas temperaturas. Em particular, compostos à base de bismuto com estrutura silimanita e mulita, tais como o  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  e o  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  (BMO) e respectivas soluções sólidas, têm atraído muita atenção devido à potencial aplicação como eletrólitos em células combustíveis, sensores de gás e dispositivos de microondas. Tais aplicações são possíveis devido a uma variedade de propriedades exibidas por esses materiais, a saber: fotoluminescência<sup>1</sup>, cintilação<sup>2</sup>, condutividade via oxigênio<sup>3</sup> e alto fator de qualidade,  $Q_\mu$ . O BMO cristaliza, à temperatura ambiente, segundo o grupo espacial *Pbam*, com cadeias de octaedros  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  compartilhando arestas ao longo do eixo *c* e um empilhamento alternado de pirâmides quadradas  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_5$  e poliedros  $\text{BiO}_8$  distorcidos no plano *ab*. Nesse trabalho, investigam-se as propriedades vibracionais do BMO no intuito de correlacionar os modos Raman e IV com os fônons calculados por dinâmica de rede. A obtenção de espectros IV dessa amostra é relativamente complicada, haja vista a dificuldade de sintetizar corpos densos e, em geral, a análise é realizada carregando a informação da porosidade do material, tal como se observa na Fig. 1a. Como a técnica IR é sensível à morfologia da superfície analisada, foi necessário tomar espectros de referências a partir de espelhos “rugosos” formados pela deposição de finas camadas de ouro sobre a superfície da amostra, conforme apresentado na Fig. 1b.



**Fig. 1-  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  com (a) superfície porosa e (b) após recobrimento com ouro.**

[1] V. V. Volkov and A. V. Egorysheva, *Optical Materials* **5** (1996), p. 273.

[2] V. V. Volkov and A. V. Egorysheva, *Inorganic Materials* **31** (1995), p. 463.

[3] I. Bloom et. al, *Solid State Ionics* **53** (1992), p. 739.

**P36 - Estudo Raman na especiação dos cianocomplexos de cobre em eluato salinos de resina troca iônica aplicada a recuperação de cianeto**

Clauson de Souza, A. M. Oliveira, M. S. S. Dantas, G. L. Silva, V. S. T. Ciminelli

*Departamento de Engenharia de Metalúrgica e Materiais – Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627. Belo Horizonte, Minas Gerais. CEP: 31270-901.*

Os efluentes aquosos da extração de ouro e prata envolvem, em geral, grandes volumes de solução com concentrações relativamente baixas de cianeto livre, cianeto WAD (“weak acid dissociable”), cianocomplexos metálicos. A aplicação de processos de recuperação de cianeto utilizando-se resinas de troca iônica (IX) aparece como uma opção interessante, uma vez que a concentração do cianeto na forma de cianocomplexos na fase resina reduz bastante o volume a ser submetido à processos de recuperação. A eluição das espécies metálicas das resinas IX de base forte através de com soluções salinas em pH alcalino têm sido testadas para evitar o envenenamento da resina pela precipitação de espécies como  $\text{CuCN}$ , tal como ocorrida na eluição ácida. O conhecimento do efeito deste eluente na especiação dos cianocomplexos de cobre gera informações como carga iônica e geometria do complexo que podem ser úteis na determinação de técnicas que promovam a eluição seletiva de cobre em relação a outros cianocomplexos adsorvidos na resina. O sistema  $\text{Cu-CN-H}_2\text{O}$  foi estudado através da construção dos diagramas de estabilidade termodinâmica e de medidas de espectroscopia Raman, confirmando que a distribuição dos cianocomplexos de cobre é função da razão molar  $\text{CN/Cu}$ , do pH, da concentração do cobre e da composição do eluente. A formação do tetracianocomplexo de cobre foi favorecida pelo aumento da razão molar  $\text{CN/Cu}$ , do pH, da concentração de cobre e de sais. Os resultados de espectros demonstraram que somente o efeito da força iônica não é suficiente para explicar as mudanças na especiação de cianocomplexos de cobre provocadas pela adição de um sal, sendo também dependentes da natureza deste sal.

### **P37 - Estudos do Espalhamento Raman em Função da Temperatura para o $\text{MgMoO}_4$ e o $\text{K}_2\text{WO}_4$**

J. C. Batista<sup>1</sup>, G. S. Pinheiro<sup>2</sup>, B. C. V. Neto<sup>1</sup>, G. D. Saraiva<sup>3</sup>, Cleânio L. Lima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Piauí, PI, Brasil*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, C. P. 6030, Fortaleza, CE, Brasil*

<sup>3</sup>*Faculdade de Educação Ciências e Letras do Serião Central, Universidade Estadual do Ceará, Quixadá, Brasil*

Os materiais da família dos molibidatos e tungstatos compreendem uma grande classe de compostos inorgânicos que apresentam propriedades físicas e químicas de grande interesse ao desenvolvimento de novas tecnologias. São propriedades como: detetores de radiação ionizante, cintilação e expansão térmica negativa (ETN). O interesse na classe de molibidatos e tungstatos aumentou recentemente devido a necessidade de se ter fontes de detecção e cintilações diferentes para experiências de física das partículas criogênicas. No entanto, outras propriedades relacionadas ao comportamento termodinâmico em altas temperaturas podem ser igualmente importantes, pois, estes materiais apresentam uma grande quantidade de fases cristalográficas, sendo que muitas dessas fases são moduladas. Alguns molibidatos e tungstatos como o  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , por exemplo, apresentam um comportamento diferente dos demais membros, uma vez que a fase modulada nesses compostos a alta temperatura ocorre imediatamente abaixo da fase hexagonal, e não abaixo da fase ortorrômbica. Sabe-se que estas fases moduladas nesses materiais podem aparecer como resultado de transições de fase estruturais induzidas por variação de temperatura e o que ocasiona essa modulação é uma rotação dos tetraedros  $\text{BO}_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) que se comportam como corpos rígidos – acompanhados de pequenos deslocamentos dos demais átomos [1,2]. Estudo realizado com espectroscopia Raman dependente da temperatura na caracterização da estrutura do  $\text{MgMoO}_4$  no intervalo de 280-880 K e do  $\text{K}_2\text{WO}_4$  no intervalo de 293 – 788 K indicaram que esses materiais mantêm-se na fase monoclinica no intervalo de temperatura de 280 - 470 K e 293-630 K respectivamente e que ambos apresentam duas transições de fase sendo uma em torno de 633 K e a outra em torno de 766 K para o  $\text{MgMoO}_4$ . Enquanto para o  $\text{K}_2\text{WO}_4$  uma em torno de 640 K e a outra em torno de 734 K. Embora não se tenham registros de estudos realizados com variação de temperatura para o  $\text{MgMoO}_4$ , para o  $\text{K}_2\text{WO}_4$  há registro na literatura de que a transição de fase que ocorre em 640 K leva o  $\text{K}_2\text{WO}_4$  a uma fase modulada que se dá devido as rotações e inclinações do tetraedro  $\text{WO}_4$ . Neste trabalho apresentaremos os resultados das observações realizadas por espectroscopia Raman para as transições de fase das estruturas dos compostos  $\text{K}_2\text{WO}_4$  e  $\text{MgMoO}_4$  [3].

[1] V. B. Mikhailik, *et. al*, Phys. Stat. Sol. **2**, (2005).

[2] V. B. Mikhailik, *et. al*, J. Phys. Condens. Matter **17** (2005)

[3] F. Alves Lima, dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, março de 2007

**P38 - Uso da espectroscopia Raman no estudo da imobilização de As(III) em um compósito magnético de  $Mn_3O_4$  e  $Fe_3O_4$**

Gabriela C. Silva, M. S. S. Dantas, V. S. T. Ciminelli

*Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG*

A sorção dos íons arsenito ( $AsO_3^{3-}$ ) e arsenato ( $AsO_4^{3-}$ ) e seus ácidos conjugados em óxidos metálicos é um dos processos que controlam a distribuição do arsênio no ambiente. Em especial, óxidos de manganês são oxidantes efetivos na transformação do As(III) a As(V), e permitem a imobilização de quantidades maiores de arsênio.

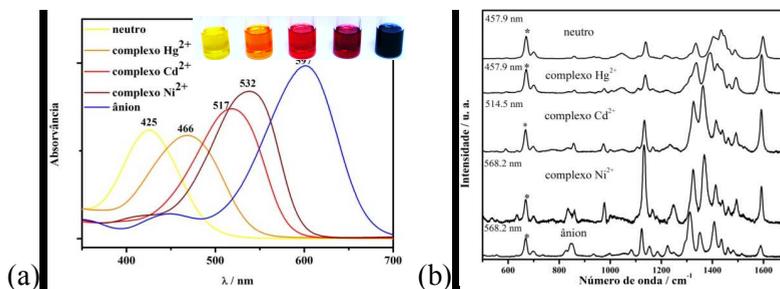
O presente trabalho pretende compreender a imobilização do As(III) na interface óxido de manganês-solução em um compósito magnético de óxido de manganês. Com esse propósito, um compósito magnético de  $Mn_3O_4$  e  $Fe_3O_4$  foi sintetizado, caracterizado e usado em experimentos de sorção de As(III). Os sólidos de  $Mn_3O_4$  e  $Fe_3O_4$  separados também foram usados na sorção de As(III) com intuito de comparação. Espectros Raman dos sólidos após a adsorção em diferentes concentrações (1 a 1000 mg/L) de As(III) foram obtidos para examinar os mecanismos de ligação do As. Medidas de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foram realizadas com o intuito de complementar as informações obtidas por Raman. Medidas de espectroscopia de absorção de raios-X (XANES) foram aplicadas para confirmar o estado de oxidação do As adsorvido.

### P39 - Caracterização Espectroscópica do Cation: Raman Ressonante, UV-Vis e Cálculos DFT de um Agente Complexante de Metais.

Luiz F. Lepre, F. Inoue, P. Corio, P. S. Santos, R. A. Ando

*Instituto de Química – USP, Departamento de Química Fundamental, Laboratório de Espectroscopia Molecular, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo-SP*

É bem conhecido que metais pesados não são biodegradáveis e apresentam pronunciada tendência na formação de complexos com biomoléculas contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio. Por essa razão, eles permanecem em ecossistemas por tempo indeterminado, expondo predadores a elevados índices de contaminação [1]. A molécula 1-(4-nitrofenil)-3-(4-fenilazofenil)triazeno, comercialmente conhecida como cation, tem sido utilizada como agente complexante para determinação espectrofotométrica de metais pesados [2]. Com o intuito de investigar as transições eletrônicas dos complexos, que dão origem a diferentes energias de absorção dependendo do metal, assim como os respectivos espectros vibracionais, foi realizado um estudo espectroscópico (UV-Vis e Raman ressonante) do cation em suas formas neutra e aniônica, e de seus complexos de  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , cujos resultados foram suportados por cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). A Figura 1a mostra os espectros eletrônicos (UV-Vis) das cinco espécies investigadas em solução de DMSO. A desprotonação do grupo triazeno ( $\text{N}=\text{N}-\text{NH}$ ) provoca um deslocamento substancial do  $\lambda_{\text{máx}}$  devido ao aumento do grau de deslocalização eletrônica do estado de transferência de carga do sistema  $\pi$  para o grupo elétron-sacador  $\text{NO}_2$  [3]. Nota-se que a energia dessa transição varia dependendo do metal ao qual o cation está ligado. A Figura 1b mostra os espectros Raman ressonante das espécies investigadas. Os principais modos vibracionais que permitem a distinção entre as espécies são:  $\nu(\text{CN})_{\text{azo}}$ ,  $\nu_s(\text{NO}_2)$  e  $\nu(\text{NN})_{\text{triazeno}}$  em cerca de 1130, 1330 e 1390  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Para suportar os resultados experimentais, foram realizados cálculos DFT para obter os espectros Raman teóricos, os valores de transição eletrônica de mais baixa energia e o contorno dos orbitais moleculares HOMO e LUMO para o cation nas formas neutra e aniônica.



**Fig. 1- Espectros UV-Vis (a) e Raman ressonante (b) dos complexos metálicos e das formas neutra e aniônica de cation. \* padrão interno.**

[1] G. Aragay, J. Pons, A. Merkoçi, Chem. Rev. 111, 3433 (2011).

[2] Gr. Popa et. al, Talanta 25, 546 (1978).

[3] R. Ando et. al, J. Raman Spectrosc. 39, 607 (2008).

## P40 - Caracterização do diterpeno-kaurano $C_{20}H_{28}O_4$ por espectroscopias FT-Raman e FT-IR e por cálculos computacionais usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

C. B. da Silva<sup>1</sup>, G. O. Gusmão<sup>1</sup>, P. T. C. Freire<sup>1</sup>, H. da Silva Santos<sup>2</sup>, A. S. Rodrigues<sup>2</sup>, Alexandre Magno R. Teixeira<sup>3</sup>, P. E. S. Caselli<sup>3</sup>, R. R. de F. Bento<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE, 60455-760, Brasil

<sup>2</sup> Universidade Estadual Vale do Acaraú-UVA, Sobral-CE, 62040-370, Brasil

<sup>3</sup> Universidade Regional do Cariri-URCA, Juazeiro do Norte-CE, 63010-970, Brasil

<sup>4</sup> Universidade Federal do Mato Grosso-UFMT, Cuiabá-MT, 78060-900, Brasil

O diterpeno-kaurano  $C_{20}H_{28}O_4$ , *rel-(1S,4aS,7S,8aS)-7-(1-vinyl)-tetradecahydro-1,4a-dimethylphenanthrene-7,8a-carbolactone-1-carboxylic acid* [1], investigado neste trabalho, é uma substância que foi isolada do *Cróton argyrophylloides* Mull. Arg., que é um pequeno arbusto muito comum no interior do semiárido nordestino [2]. O gênero *Cróton* pertence à família Euforbiácea que é comum no Nordeste do Brasil, sendo representado por 1.300 espécies. O uso na medicina popular deste gênero inclui o tratamento de câncer, prisão de ventre, diabetes, problemas digestivos, disenteria, feridas externas, febre, hipercolesterolemia, hipertensão, inflamação, vermes intestinais, malária, dor, úlceras e perda de peso [3]. O presente trabalho reporta um estudo de caracterização de policristais do diterpeno-kaurano  $C_{20}H_{28}O_4$  realizado através das técnicas de espectroscopias Raman e infravermelho com transformada de Fourier e de cálculos computacionais usando-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os espectros FT-IR e FT-Raman de amostras policristalinas foram registrados à temperatura ambiente e em baixas temperaturas (21 K à 295 K no aquecimento e até 50 K no resfriamento) nas regiões espectrais de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  e de  $50\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Usamos o programa Gaussian para a realização de cálculos DFT para obter as propriedades estruturais e vibracionais do material. As frequências calculadas foram ajustadas utilizando-se um fator de escala com o propósito de obter-se uma boa concordância com aquelas observadas experimentalmente. As atribuições das vibrações moleculares foram baseadas em cálculo da distribuição de energia potencial (PED) adequadamente definidas em coordenadas internas, e não apenas na observação visual dos modos normais de vibração. Este procedimento permitiu atribuir com melhor precisão as vibrações moleculares presentes nos espectros Raman e infravermelho do diterpeno-kaurano  $C_{20}H_{28}O_4$ , caracterizando, dessa forma, uma droga com potencial de ser explorada pela indústria farmacêutica.

[1] H. S. Santos *et al.* *J. Nat. Prod.* **72**, 1884 (2009)

[2] F.J.Q. Monte *Phytochemistry* **27**, 3209 (1988)

[3] A. Salatino *et al.* *J. Braz. Chem. Soc.* **18**, 11 (2007)

## **P41 - Determination of the Quantum Capacitance of Gated Bilayer Graphene Using a Five-Nearest Neighbor Tight-Binding Model**

Elie A. Moujaes, R. W. Nunes, and M. A. Pimenta

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970 Belo Horizonte, Brazil*

*Email: emoujaes@fisica.ufmg.br*

Graphene-based systems have recently attracted much attention from both the experimental and the theoretical points of view. Bilayer graphene is particularly interesting because it becomes a tunable band-gap semiconductor under the application of an external electric field perpendicular to the system due to a voltage difference ( $\Delta V$ ) between the top and bottom gates of the bilayer device. The system thus forms a capacitor with the usual electrostatic capacitance ( $C_G$ ) depending on its geometry. However since it is an atomic layer system, quantum effects come into play giving rise to the so-called quantum capacitance ( $C_Q$ ) which is directly related to the change of the density of states  $D(E)$  at the Fermi energy  $E_F$ . In this work, an analytical expression of  $C_Q$  for monolayer graphene will first be derived followed by the evaluation of  $C_Q$  for our bilayer device system allowing us to compare the different responses of mono- and bilayer graphene subject to  $\Delta V$ . Our Hamiltonian is of the tight-binding (TB) type with five nearest intra-layer (within the same layer) neighbours and three inter-layer (between the two layers) hopping parameters contrary to what most authors use to evaluate quantum capacitances which is a total of two intra-layer and one interlayer parameters at most. We expect our model to give a rather clearer and more exact form of the dependence of  $C_Q$  on  $\Delta V$ , liberate new information about gated bi layer graphene systems and possibly explain some discrepancies-found in the literature- between experimental and theoretical Raman shift curves for some particular values of  $\Delta V$ .

## **P42 - Estudo de Óleos Essenciais por Cálculos de Primeiros Princípio (Ab-initio)**

Heloisa O. Marques, J. L. Brito de Faria

*IF/UFMT*

Óleos essenciais são misturas complexas de substâncias lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. São obtidos de partes de plantas através de destilação por arraste com vapor de água, bem como os produtos obtidos por expressão dos pericarpos de frutos cítricos (Rutaceae). Também podem ser chamadas de óleos voláteis, óleos etéreos ou essências, derivam de algumas de suas características físico-químicas, como, por exemplo, a de serem geralmente líquidos de aparência oleosa à temperatura ambiente, com aroma agradável e intenso da maioria dos óleos voláteis, sendo, por isso, também chamados de essências [1]. Estes compostos voláteis têm como característica uma intercalação das ligações simples e duplas (sigma-pi), chamado conjugação. Que pode ser estudada através do conhecimento dos estados eletrônicos da molécula [2].

Para estudar o comportamento dos elétrons na matéria condensada, é necessário resolver um problema de muitos corpos, o qual exige conceitos estatísticos para determinar as propriedades intrínsecas dos materiais no limite termodinâmico. Com o intuito de obter resultados quantitativos é necessário fazer várias simplificações e aproximações, sendo a primeira e mais simples a aproximação na qual os elétrons não interagem entre si. Nesta aproximação, não se correlacionam diretamente os movimentos eletrônicos, mas se impõe o princípio da exclusão de Pauli e cada elétron se move em algum tipo de potencial efetivo médio produzido pelos seus companheiros. O estado do sistema é especificado por autoestados independentes de uma única partícula e por números de ocupação, estes últimos determinados no equilíbrio térmico através da estatística de Fermi-Dirac [3].

Cálculos Ab-initio (ou "*primeiros princípios*") fornecem a partir da solução da equação de Schroedinger (sob certas considerações), mas a sua solução exata para um sistema molecular com muitos elétrons é atualmente impraticável. Uma primeira aproximação, chamada de campo auto-consistente (self-consistent field - SCF) ou aproximação de Hartree, se baseia na interação de cada elétron com o potencial efetivo de todos os outros elétrons do sistema, inclusive ele mesmo [4,5].

[1] L. L. Radunz, Tese de Doutorado, UFV - Minas Gerais (2004)

[2] R. Gangemi et. al., Monatshefte für Chemie, **136** 325 (2005)

[3] H. P. M. Oliveira et al., Quim. Nova, **29** (2) 277 (2006)

[4] K. C. Múndin, D. E. Ellis, Brazilian Journal of Physics, **29** (1) 199 (1999)

[5] J. L. B. Faria, Tese de Doutorado, UFC - Ceará (2003)

### P43 - Theoretical Calculations of Raman scattering intensities in molecules of Environmental interests: A pseudo potential TDDFT approach

Alamgir Khan<sup>1</sup>, P. A. M. Vazquez<sup>1</sup>, L. N. Vidal<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química-Caixa postal nº 6154, UNICAMP 13083-970, Campinas (SP), Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Técnica Federal do Paraná, Curitiba (PR), Brasil

In the last few decades, technical developments of Raman spectroscopy permitted a high sensitive analysis of samples, has increased the interest in calculating the theoretical Raman intensities. Where, the intensities of the Raman lines are determined, within Placzek's polarizability theory, from the derivative of the dipole polarizability with respect to normal coordinates, using various quantum mechanical packages (*Ab Initio* and Density Functional Theory (DFT) methods). Since, Raman calculations involve the computations of force field and derivatives of the polarizability, the calculated intensities are very sensitive to the applied approximation. Therefore, the calculation of Raman intensities is a very useful test in establishing the efficiency of a particular method. In order to produce reliable results, within experimental precision, a large basis set (triple zeta) and the inclusion of electronic correlation at the CCSD level is required. These requirements, in terms of computational costs, limit the calculations to polyatomic molecules involving computations of limited number of electrons. A small reduction in the size of basis set can result in a big overall speed. Thus smaller basis set are indeed desirable to overcome the problems of computational costs and resources. Since, the response of core electrons is very small compared to the valence electrons, thus our group have suggested a pseudo-potential solution, and developed the polarized SBKJC pseudo potential basis. to compute the Raman properties of alkaline earth metals and chalcogens hydrides. This approach has been used to calibrate a set of diatomic halogens ( $X_2$ ,  $X= F, Cl, Br, I$ ) and small polyatomic bench mark molecules ( $X_2CO$ ,  $X= H, F, Cl, Br, I$ ) at DFT level (i.e PBE0, LB94 and CAMB3LYP), we observed a gain in time and computer resources to that of Sadlej-pVTZ, as reference basis set. The new strategy is now being applied, at DFT levels (PBE0 and CAMB3LYP), for studying Raman spectra for a series of organochlorinated pesticides (containing heavy atoms) at various laser excitation frequencies. The initial results show more than 50% time savings in the computations and huge amount of computer resources.

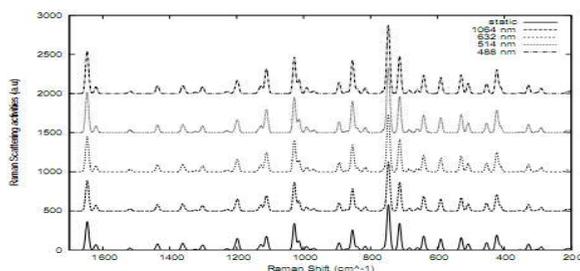


Fig. 1- Raman spectra of TDE (DDD) molecule at PBE0/pSBKJC level

[1] Luciano N. Vidal Thesis

## **P44 - Understanding differences in nano-structured carbon materials by Raman spectroscopy**

J. S. Soares, A. G. Cano-Márquez, L. G. Cançado, A. Jorio

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-010, Brazil (acanom@fisica.ufmg.br)*

Raman spectroscopy has shown to be an efficient tool for the identification of nano-structured carbon materials. It has been used for characterization of carbon fibers, glassy carbon, fullerenes, carbon nanoribbons and nanotubes, and graphene. It can provide information about hybridization, electronic structure, doping, structure, chirality, and mechanical and electronic properties [1].

The G band, a Raman feature present in most carbon samples, shows the presence of  $sp^2$  carbon bonds. The D and G' bands provide information on the electronic and structure of these materials; for example, disorder and/or chemical functionalization (which imply a hybridization change from  $sp^2$  to  $sp^3$ ).

In this work we measure and discuss the main differences between Raman features in four different nano-structured carbon materials: carbon nanodisks/nanocones, amorphous carbon, and two types of carbon nanoribbons. We used a 632 nm laser excitation, being of interest the change in the relative positions and intensities of the D, G, and G' peaks.

Understanding the differences in Raman features for these materials may allow a better knowledge and improvement on their physical, chemical and electronic properties which would at last, have a positive impact on their practical applications.

[1] A. Jorio et. al, Raman spectroscopy in graphene related systems. Wiley-VCH Germany 2011

### **P45 - Nanotubos de carbono e nanomagnetos moleculares em arranjos supramoleculares**

Gustavo de A. M. Sáfar, W. P. Barros, W. D. do Pim, M. A. Ribeiro, T. R. G. Simões,  
H. O. Stumpf

*Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901  
Belo Horizonte – MG.*

Arranjos supramoleculares de nanomagnetos moleculares tem sido amplamente estudados [1, 2]. Em especial, compostos de bis-oxamato de cobre tem sido usados na elaboração destes arranjos supramoleculares [3].

Neste trabalho, arranjos supramoleculares de nanotubos de carbono de parede única com nanomagnetos moleculares são investigados. A interação com os mesmos mostra uma alteração do ponto de vista eletrônico, magnético e óptico. Moléculas diversas, como compostos de coordenação contendo (orto-fenilenobis(oxamato)), ou  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ , foram usadas para alterar as propriedades dos nanotubos de carbono de camada única. Para caracterização, foram usadas técnicas como microscopia de varredura (AFM e MEV), Raman, absorção no infravermelho e UV-vis.

Tais arranjos nanométricos podem ser futuramente empregados em spintrônica, nanomedicina e outros ramos da tecnologia.

[1] M. Dul *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2281 (2010).

[2] D. Cangussu *et al.*, *Inorganica Chimica Acta*, **361**, 3394, (2008).

[3] M. C. Dias *et al.*, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21, 1274 (2010).

**P46 - Distribuição de cátions e propriedades magnéticas de nanopartículas magnéticas de  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  utilizando Espectroscopia Raman e Espectroscopia Mössbauer.**

Fábio Nakagomi<sup>1</sup>, S. W. da Silva<sup>2</sup>, A. F. Júnior<sup>1</sup>, M. S. Silva<sup>2</sup>, V. K. Garg<sup>1</sup>, A. C. Oliveira<sup>1</sup>, P. C. Morais<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil*

<sup>2</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil*

O estudo de materiais nano-estruturados é um dos campos de pesquisa mais promissores da atualidade. Dentre os vários tipos de nano-estruturas, as nanopartículas magnéticas (NMs) do tipo ferrita espinélio tem demonstrado grande potencial de aplicação nos mais variados campos, de vetorização de medicamentos a processos de catálise química. Dessa forma, as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) crescidas pelo método de reação de combustão foram estudadas utilizando Espectroscopia Raman e Espectroscopia Mössbauer.

Neste trabalho, demonstramos que as Espectroscopias Raman e Mössbauer podem ser utilizadas de modo complementar para determinar a distribuição de cátions entre sítios tetraédricos (sítio A) e octaédricos (sítio B) da estrutura espinélio. Os dados Mössbauer mostram que a população de íons de  $Fe^{3+}$  vai se distribuindo igualmente entre ambos os sítios em função da quantidade de zinco (x). Na estrutura espinélio cúbica, os modos acima de  $600\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações do oxigênio ligado ao metal do sítio A e são descritos por uma simetria  $A_{1g}$ . Devido a significativa diferença de massas entre os três íons envolvidos ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) uma tripla degenerescência do modo  $A_{1g}$  é observada. Os modos Raman localizados em 650, 668, e  $710\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos as ligações Zn-O (sítio B), Fe-O (sítio A) e Mg-O (sítio A), respectivamente. Como a intensidade integrada é proporcional à população metálica, foi possível quantificar a população de  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no sítio tetraédrico, e conseqüentemente, obter a distribuição de cations nas amostras. Nossos resultados confirmam a distribuição de cátions utilizando duas técnicas espectroscópicas distintas (Raman e Mössbauer).

**P47 - About the nature of elementary excitations in electron gas of nano-structured systems**

A. Arantes, Maria José V. Bell, V. Anjos

*Grupo de Espectroscopia de Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brazil*

In this work we investigate the resonant intersubband Raman scattering of two-dimensional electron systems in GaAs-AlGaAs single quantum wells. Self-consistent calculations of the polarized and depolarized Raman cross sections show that the appearance of excitations at the non renormalized single-particle energy are related to three factors: the extreme resonance regime, the existence of degenerate intersubband excitations in the electron gas, and degenerate interactions between the pairs of excitations. It is demonstrated that the physics that governs the problem is similar to the one that gives rise to the formation of the superconducting state in the BCS theory of normal metals.

## **P48 - Influence of deposition parameters on morphology and structure of nanocrystalline diamond films grown by CVD (*Chemical Vapor Deposition*)**

Lívia Elisabeth V. de S. Brandão<sup>1</sup>, R. G. T. Leal<sup>2</sup>, N. M. Balzaretto<sup>1, 2, 3</sup>

<sup>1</sup>*PGCIMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil*

<sup>2</sup>*CNANO, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil*

<sup>3</sup>*IF, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil*

The interest in the synthesis and characterization of nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond films has been growing in recent years due to the possible technological applications in microelectromechanical and nanoelectromechanical systems (MEMS/NEMS), optics, tribology and nanobiotechnology [1,2]. Usually these films are grown by chemical vapor deposition (CVD) on silicon substrates under Ar/CH<sub>4</sub> atmosphere at high temperatures (with or without the addition of hydrogen). In this work, we report the growth of self-standing nanocrystalline CVD diamond films onto ceramic substrates made of partially stabilized zirconia [3], using H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere and a CVD reactor assisted by microwave. The effect of the following parameters in the final morphology and structure of the nanodiamond films was investigated: pre-treatment of the substrate, gas concentration, deposition time and the addition of dopant (Boron). The films were characterized by x ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The results revealed information about the texture of the films, grain size distribution and defects. It was observed that the incorporation of Boron into nanodiamond films increased the average grain size and decreased the amount of defects.

[1] W. Kulisch *et. al*, Phys. Status Solidi A **208** (2011).

[2] C. J. Tang *et. al*, Diamond and Related Materials **20** (2011).

[3] M. M. Lucchese *et. al*, Diamond and Related Materials **14** (2005).

## **P49 - Raman scattering investigation of uniaxially strained serpentines on quartz substrate**

J. S. Soares<sup>1</sup>, Lucas A. M. Mussnich<sup>1</sup>, N. M. Barbosa Neto<sup>1,2</sup>, H. Chacham<sup>1</sup>, N. Shadmi<sup>3</sup>,  
E. Joselevich<sup>3</sup>, A. Jorio<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 38400-902*

<sup>3</sup>*Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot, 76100, Israel*

A large number of scientific works in the past and current decades have shown that Raman spectroscopy nicely fits the job of investigating the properties of carbon nanotubes (CNT). One of these properties is the distance between the carbon atoms in the crystalline structure of the nanotubes, or, in the language of the continuum approximation, the amount of strain existent in the tubes [1].

Our present work made use of these facts to study the behavior of AFM-nanomaniplated single-walled CNT's deposited on quartz substrates (a.k.a. carbon serpentines) [2]. The system showed some prominent features, among which it satisfied the continuum model for CNT's. Within this context, an increased downshift in the serpentine's G-band throughout the tube revealed a graded uniaxial strain profile increasing away from the point of manipulation [1]. No torsional strain was generated in the samples, as there was no shift in the radial breathing mode (RBM) along the tubes [3]. A question was thus raised: what is the mechanism behind the generation of the strain gradient?

We devised a tribological model to answer this question: apparently what we see is the relaxation of the tube via the propagation of deformation waves. One of the parameters of the model is the viscosity of the medium in which the waves propagate, and this gives information on the non-linear interaction between the CNT and its substrate. We also took into account effects of charge transfer [2].

Finally, we were led to yet another interesting inquiry: are there any applications for CNT's with a graded property?

[1] S. Reich, et al. *Physical Review B*, **61** 20 (2000)

[2] J. Soares et al. *Nanoletters*, **10** (2010) 5043-5048

[3] J. Kong et al. *Nanoletters* **7** 7 (2007) 2116-2121

## **P50 - Estudo de nanoestruturas de carbono encontradas em solos antropogênicos da Amazônia utilizando a espectroscopia Raman**

Jenaina R. Soares<sup>1</sup>, L. G. Cançado<sup>1</sup>, N. P. S. Falcão<sup>2</sup>, E. H. Martins Ferreira<sup>3</sup>, C. A. Achete<sup>3</sup>, A. Jorio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Icx, Universidade Federal de Minas Gerais – MG – Brasil*

<sup>2</sup>*Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) – AM – Brasil*

<sup>3</sup>*Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) – RJ - Brasil*

A Terra Preta de Índio da Amazônia (TPI) é uma variedade de solo extremamente fértil encontrada no norte do Brasil. Manifestando-se em pequenas manchas de tamanho médio de 20 ha [1], este solo diferencia-se da realidade típica das regiões tropicais, onde o nível de retenção de matéria orgânica do solo (MOS) é muito baixo devido à degradação promovida pelas fortes chuvas e altas temperaturas. Estes sítios de solos estáveis encontram-se distribuídos por toda a paisagem amazônica, e estima-se que cubram uma área correspondente à da França (10% da bacia amazônica, ou aproximadamente 600.000 Km<sup>2</sup>) [2]. A estabilidade da MOS, essencial para a produtividade a longo prazo, tem sido relacionada à presença de estruturas aromáticas policíclicas encontradas em partículas de Black Carbon (BC), cuja quantidade nesses sítios chega a ser 70 vezes superior à encontrada nos solos inférteis adjacentes [1].

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva amplamente utilizada na caracterização de materiais de carbono [3] e em física da matéria condensada. Neste trabalho os espectros Raman das formas de carbono encontradas em três diferentes amostras de TPI de Manaus - AM e uma amostra de solo de Belo Horizonte – MG são analisados utilizando um laser de 632,8 nm (1,96 eV). Espectros de amostras de carvão produzidas a partir de espécies vegetais típicas de Manaus - AM, a uma temperatura de 600 ° C, bem como de filmes finos de Diamondlike Carbono (DLC) que passaram por diferentes temperaturas de tratamento térmico são analisadas e comparadas com aquelas das TPI's. O modo induzido por defeito (banda D  $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) e o modo tangencial de estiramento (banda G  $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) são observados e da análise das formas das bandas observam-se diferentes fases para as amostras de TPI, permitindo a sua distinção das amostras de carvão produzidas em condições controladas de laboratório. A proporção entre as hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$  e a presença de cadeias policíclicas rompidas determinam a assinatura espectroscópica. Com esta informação tornou-se possível elaborar um modelo que relaciona a estrutura (o tamanho de cristalito) com a propensão de cada amostra de realizar ligações químicas através das extremidades livres dos cristalitos. O conhecimento da estrutura das formas de carbono encontradas nas TPI's é fundamental para os esforços de reproduzir suas características e, então, fornecer uma nova perspectiva para a implementação de técnicas agrícolas sustentáveis para a região dos trópicos.

[1] B. Glaser, Phil. Trans. R. Soc. B 362, 187 (2007).

[2] C. C. Mann, Science 297, 920 (2002).

[3] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 64, 075414 (2001).

## **P51 - Caracterização de Nanografites via Espectroscopia Raman**

Carolina P. Garín<sup>1</sup>, E. H. M. Ferreira<sup>1</sup>, B. S. Archanjo<sup>1</sup>, A. Jorio<sup>2</sup>, L. G. Cançado<sup>2</sup>, C. A. Achete<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), Duque de Caxias, RJ, 25250-020, Brazil*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte MG, 30123-970, Brazil*

<sup>3</sup>*Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), Univ. Federal do Rio de Janeiro, Cx. Postal 68505, Rio de Janeiro, 21945-970, RJ, Brazil Brasil*

Formas de carbono com hibridização  $sp^2$  tais como grafite, carbono ativado, carbono pirolítico, carbon black, nanotubos de carbono e grafeno, vem sendo extensivamente estudadas nas últimas décadas [1]. Uma das técnicas mais utilizadas neste estudo é a espectroscopia Raman, através da qual é possível se determinar o tamanho de cristalito  $L_a$  [2]. Neste trabalho iremos apresentar um estudo de caracterização estrutural de diversas formas de nanografites baseado em espectroscopia Raman. Os resultados, são comparados com medidas de difração de raio x, e microscopia eletrônica.

[1] M. S. Mauter, M. Elimelech, Environ. Sci. Technol. 42, 5843 (2008).

[2] F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).

## **P52 - Structural study on the growth of carbon nanostructures using a Pd-based catalyst**

Rodrigo Segura<sup>1</sup>, P. Häberle<sup>2</sup>, S. Hevia<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Química y Bioquímica, Universidad de Valparaíso, Chile*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa María, Chile*

<sup>3</sup>*Departamento de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile*

Carbon nanostructures were synthesized by decomposition of different carbon sources over an alumina supported palladium catalyst via Chemical Vapor Deposition (CVD). Several experimental conditions were varied to verify their influence in the synthesis products: temperature ramping rate, pre-annealing conditions, hydrogen pre-treatment, synthesis temperature and time, together with the use of different carbon sources. Depending on the experimental conditions carbon nanotubes and nanofibers with different shapes and structural characteristics were obtained [1]. Straight, coiled and branched morphologies are the most common. Among our findings, the addition of hydrogen plays a significant role in the structure of the carbonaceous products. For example, the decomposition of acetylene on palladium catalysts at 800 °C in the absence of hydrogen produces only carbon micro-spheres as synthesis products. The incorporation of increasing amounts of hydrogen modifies the outcome, from thick fibers to carbon nanotubes.

To verify the level of graphitization of the synthesis products we have used high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Raman spectroscopy.

The Raman spectra of the obtained carbon materials were analyzed within the framework of the so called “Three-Stage Model” (TSM) [2]. This model mainly relates D and G intensity ratio,  $I(D)/I(G)$  and the G peak-position, with the amorphization trajectory of the material.

Our results, based on these complementary techniques, indicate the decomposition of acetylene on a palladium based catalyst, produces the best degree of graphitization in carbon nanotubes for a temperature of 800 °C and 100 cc/min of hydrogen flow. Similar hydrogen flows on the same catalyst, produced highly graphitized nanofibers by the decomposition of methane at 850 °C [3].

This research was possible thanks to the financial support of the following grants: Fondecyt 11080232, 1100672, and Mecesus UVA 0604, Chile.

[1] R. Segura, A. Tello, G. Cárdenas, P. Häberle, Phys. Stat. Sol. (a) **204**, 513 (2007).

[2] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phil. Trans. R Soc. Lond. A **362**, 2477 (2004).

[3] R. Segura, P. Häberle, S. Hevia, J. Nanosc. Nanotech. (2011, in press)

### **P53 - Characterization and bioactivity study of nanohydroxyapatite on superhydrophilic vertically aligned carbon nanotubes using optical techniques**

A. O. Lobo<sup>1,2</sup>, João L. Rangel<sup>2</sup>, A. M. E. Santo<sup>3</sup>, F. R. Marciano<sup>1,2</sup>, Ú. A. Mengui<sup>4</sup>, A. A. Martin<sup>2</sup> and E. J. Corat<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Laboratório de Nanotecnologia Biomédica (NanoBio), Universidade do Vale do Paraíba, São Jose dos Campos, SP, Brazil*

<sup>2</sup>*Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica (LEVB), Universidade do Vale do Paraíba, São Jose dos Campos, SP, Brazil*

<sup>3</sup>*Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Instituto, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP, Brasil*

<sup>4</sup>*Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, SP, Brazil*

Vertically-aligned multi-walled carbon nanotubes (VACNT) is of particular interest in regenerative medicine [1]. Template-induced hydroxyapatite (HA) has broad prospects in applied fields of bone regenerative medicine. Thus, it becomes very attractive a combination these two excellent materials to bone tissue engineering applications. In this study the HA/VACNT nanocomposites were used as scaffolds to Human osteoblast cells culture. Superhydrophilic VACNT films were obtained by CVD [2] method and functionalized by oxygen plasma [3]. The fabrication of HA/VACNT nanocomposites was performed with a direct electrodeposition of the thin HA films on the VACNT films [4]. The bioactivity and biomineralization *in vitro* process of superhydrophilic HA/VACNT nanocomposites were investigated using simulated body fluid (SBF) and optical techniques. The characterization of HA/VACNT nanocomposites was performed before and after soaking 21 days in SBF and compared to superhydrophilic VACNT films. XRD, Raman spectroscopy, FT-IR (ATR) and  $\mu$ EDX were employed to investigate the structural and chemical properties. The morphology was investigated by FEG-SEM analysis. After 21 days was identified that others biological apatites were formed only on HA/VACNT nanocomposites. Optical techniques showing as an powerful tool to characterized and investigated the bioactivity *in vitro* process. These findings were very attractive to application of this new nanocomposites to bone tissue regeneration.

[1] V. Ramos, J.L. López-Lacomba, **Biomaterials** **29**, 94 (2008).

[2] A.O. Lobo, M.A.F. Corat, E.F. Antunes, M.B.S. Palma, C. Pacheco-Soares, E.E. Garcia, E.J. Corat, **Carbon**, **48**, 245 (2010).

[3] S.C. Ramos, G. Vasconcelos, E.F. Antunes, A.O. Lobo, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat. *Diam. Relat. Mater.* **19**, 752, (2010).

[4] A.O. Lobo, M.A.F. Corat, S.C. Ramos, J.T. Matsushima, A.E.C. Granato, C. Pacheco-Soares, E.J. Corat, *Langmuir*, **26**, 18308 (2010).

## **P54 - Espectroscopia Raman em Grafeno sob Aplicação de Altos Campos Magnéticos**

Fábio M. Ardito<sup>1</sup>, P. F. Gomes<sup>1</sup>, F. A. F. Iikawa<sup>1</sup>, M. J. S. Brasil<sup>1</sup>, M. Pimenta<sup>2</sup>, E. N. D. de Araújo<sup>2</sup>, F. O. Plentz<sup>2</sup>, L. Malard<sup>2</sup>, D. Mafra<sup>2</sup>, E. Granado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Unicamp, 13083-859, Campinas - SP*

<sup>2</sup>*Instituto de Ciências Exatas, UFMG, 30123-970, Belo Horizonte – MG*

O Grafeno apresenta propriedades únicas que o fazem interessante não apenas para estudo de física fundamental como também para aplicações. Por exemplo, os elétrons em sua estrutura de banda tem uma dispersão linear em baixas energias, sendo descrita pela equação de Dirac e se comportando como portadores sem massa. Uma das consequências dessa característica é o efeito Hall Quântico não usual, com platôs em múltiplos semi-inteiros de  $4e^2/h$  [1].

Uma técnica muito utilizada no estudo de grafeno é a espectroscopia Raman. Pelos picos dos fônons Eg e 2D é possível identificar os flocos de grafeno em uma amostra de grafite esfoliada mecanicamente. Por outro lado, espectroscopia Raman no grafeno com campos magnéticos externos tem sido pouco empregada na literatura, possivelmente pelas dificuldades técnicas que surgem ao se combinar micro-Raman com magnetos supercondutores. Efeitos de ressonância podem ocorrer quando a energia dos níveis de Landau cruza a energia do fônon Eg, conforme já observado em amostras de grafite com regiões de grafeno [2]. Além disso, pode-se explorar novas fases quânticas do grafeno que podem aparecer a altos campos magnéticos. Neste trabalho apresentamos nossos resultados preliminares de espectroscopia micro-Raman em flocos de grafeno em função de campos magnéticos até 15 T. Serão apresentadas correlações entre a forma e posição do fônon Eg com as propriedades eletrônicas do grafeno sob campo magnético.

[1] K. S. Novoselov *et al*, Nature, **438**, 197 (2005).

[2] C. Fageras *et. al*, PRL, **103**, 186803 (2009).

## **P55 - Resonant Raman spectroscopy of strained bilayer graphene**

Amanda Coimbra<sup>1</sup>, K. Novoselov<sup>2</sup>, M.A. Pimenta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil*

<sup>2</sup>*School of Physics & Astronomy, University of Manchester, UK*

In this work, we will study graphene samples deposited on a flexible substrate, in order to perform Raman spectroscopy of strained graphene. The samples were fixed to a sample holder that allowed us to strain graphene in a controlled manner. We have measured the Raman spectra in the region of the D ( $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) and G' bands ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ), characteristics of graphene materials. The G and G' bands are due to a 1<sup>st</sup> order Raman process, while the D band is induced by disorder in the structure. The D and G' bands are caused by a double resonance Raman process involving two phonons iTO near the K point (G' band), and one iTO phonon and a defect in the case of D band. Due to the nature of these processes, the bands D and G' exhibit a dispersive behavior and we can obtain information about the dispersion of electrons and phonons in a Resonant Raman experiment. Before straining the sample, it is observed that the G' band of a monolayer graphene can be fitted with only one Lorentzian with a width of about  $24\text{ cm}^{-1}$ , while in the case of bilayer graphene it is fitted with four Lorentzians. We will show the results in the shape of the G' band of the strained sample and the changes in the dispersive behavior by changing the excitation laser energy, and for some fixed laser energy changing the light polarization. Our results will be discussed in terms of the strain effect on the tight-binding parameters that describe the electronic structure of monolayer and bilayer graphene.

## **P56 - Estudo das propriedades elétricas em grafeno como função de fotoresiste – PMMA e moléculas de O<sub>2</sub>**

Alisson R. Cadore<sup>1</sup>, E. Morais<sup>1</sup>, I. D. Barcelos<sup>1</sup>, A. B. Gonçalves<sup>1</sup>, I. Silvestre<sup>1</sup>,  
R. G. Lacerda<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil*

O grafeno [1] ocupa uma posição privilegiada no desenvolvimento de novos dispositivos e processos, devido as suas propriedades que possibilitam a aplicação em diversas áreas [2]. Por ser um material que apresenta uma grande superfície, o grafeno é extremamente sensível ao ambiente ao seu redor. Desta forma, a aplicação como sensores de gases é uma de suas aplicações de grande potencialidade.

Nesse trabalho, através do processo de esfoliação de grafite sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, foi investigado a mudança no comportamento elétrico em dispositivos FET com base em grafeno, devido a influência de impurezas provenientes de resíduos de fotoresiste, bem como de gases adsorvidos, uma vez que impurezas, de modo geral, provocam alterações na estrutura eletrônica do grafeno. Para a observação de tais efeitos, se fez uso de técnicas de análise de imagens de Microscopia Óptica, de Força Atômica (AFM), Espectroscopia Raman e investigação de curvas de transistor como corrente fonte-dreno em função do potencial de *gate*.

Os resultados mostraram que a temperatura de tratamento e a sua taxa de aquecimento tem um papel fundamental no processo de remoção de PMMA do dispositivo – melhorando assim a mobilidade eletrônica – e a adsorção de impurezas gasosas, como o oxigênio, alteram a mobilidade dos portadores de carga, propiciando estudos do mecanismo de condução do grafeno, bem como sua aplicação como sensor para diversos gases de interesse industrial.

[1] Novoselov, K. S.; *et. al.* Science, **306** (2004)

[2] R. K. Joshi, H. Gomez, F. Alvi, A. Kumar,. J. Phys. Chem. C **114** (2010)

**P57 - Análise quantitativa do processo de dispersão de nanotubos de carbono em soluções aquosas de dodecil benzeno sulfonato de sódio**

Jonas P. Reis Júnior, A. Righi, C. Fantini

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG*

O estudo de dispersão de nanotubos de carbono de parede única (CNT) em soluções orgânicas e aquosas consolidou-se na literatura científica, contudo a definição de uma “boa dispersão” continua sendo um conceito que carece de conclusões sólidas [1]. Neste trabalho procuramos compreender o mecanismo de dispersão de CNT em solução aquosa de dodecil benzeno sulfonato de sódio (1% wt). Nessas amostras realizamos espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis-NIR) em soluções obtidas com tempos distintos de sonificação e centrifugação (30000g), de modo a compreender a dinâmica desse processo. Em seguida, foi feita a análise por espectroscopia Raman onde foram identificados os tipos de nanotubos existentes nas amostras assim como o estado de agregação desses nanotubos presentes nas dispersões [2].

[1] B.R. Prya *et al* ; *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (2)

[2] Axel Hagen and Tobias Hertel, *Nano Letters*, 2003, 3 (3)

**P58 - The use of Raman spectroscopy imaging to characterize carbon nanostructures**

J. S. Soares<sup>1</sup>, N. M. Barbosa Neto<sup>1,2</sup>, A. Cano<sup>1</sup>, A. D. de Souza<sup>1</sup>, J. R. Soares<sup>1</sup>, L. A. Maciel Mussnich<sup>1</sup>, L. G. Cançado<sup>1</sup>, Ado Jorio<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>*Faculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 38400-902, Brazil*

Our group has been working on the development of Raman spectroscopy to characterize carbon nanostructures, including graphene, carbon nanotubes and amorphous carbons [1,2]. We address both basic science, such as the theoretical aspects behind the double resonance induced by superlattice formation in rotationally disordered bilayer graphene, and application oriented works, such as the characterization of carbon nanotubes in biological systems and amorphous carbons in the anthropogenic Indian black earth from Amazonia.

[1] A. Jorio, R. Saito, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Raman spectroscopy on graphene related systems. Wiley-VCH, Berlin 2010.

[2] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. in Phys.* **60**(3), 413-550 (2011)

## P59 - Caracterização por Espectroscopia Raman de Nanotubos de Carbono Quimicamente Modificados por Grupos Carboxílicos

H. S. Mansur, Joyce C. C. Santos, A. A. P. Mansur, V. S. Ciminelli, M. S. S. Dantas

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Av. Antônio Carlos, 6627 – Bloco 2 – Sala 2233, Pampulha, Belo Horizonte/MG, CEP: 31.270-901

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais empregadas na caracterização de fulerenos e nanotubos de carbono (NTC). Um espectro típico de uma amostra de NTC de carbono possui, em geral, duas bandas bem características: a banda G, centrada em  $1580\text{-}1590\text{cm}^{-1}$ , associada aos modos de vibração tangencial do grafite, e a banda D, em aproximadamente  $1350\text{cm}^{-1}$ , associada a defeitos e/ou desordem [1]. Neste sentido, o grau de desordem na estrutura dos nanotubos de carbono pode ser estimado através da razão entre as intensidades relativas das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) [2], sendo que quanto menor o valor desta razão menor será a concentração de defeitos estruturais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a presença e extensão da modificação de nanotubos com grupos carboxílicos através da razão  $I_D/I_G$ , visando a melhoria da dispersão e das interações com a matriz em nanocompósitos.

Foram realizadas duas rotas de modificação dos NTCs: R1, utilizando solução de  $\text{HNO}_3$  e R2 através de uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Após filtração, lavagem e secagem, os espectros foram obtidos à temperatura ambiente pelo espectrômetro Raman CCD de  $1024 \times 256$  pixels, usando laser He-Ne com comprimento de onda de  $632\text{nm}$  e potência de  $20\text{mW}$ .

Os espectros coletados estão mostrados na Figura 1 na faixa de número de onda de interesse. Para os NTCs sem funcionalização a razão  $I_D/I_G$  foi igual a 1,25 enquanto que para os funcionalizados foram calculados os valores de 1,44 e 1,57 para R1 e R2, respectivamente. A avaliação destas intensidades relativas sugere a presença de defeitos nos nanotubos de carbono induzidos pela funcionalização química e que a rota de funcionalização R2 provavelmente promoveu uma maior desordem e modificação química em comparação com R1.

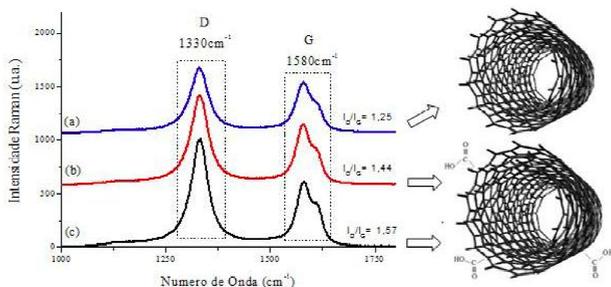


Figura 1. Espectros Raman para NTC (a) e NTC funcionalizados por R1 (b) e R2 (c)

[1] A. O. Lobo, Dissertação de Mestrado, ITA, 2008

[2] M. C. Paiva et. al, Carbon 42, 2849 (2004)

## **P60 - Crescimento de grafeno em folhas de Cobre por CVD**

Ingrid D. Barcelos, A. B. Gonçalves, S. Oliveira, E. A. Morais, R. G. Lacerda

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil*

O grafeno é uma folha de um átomo de espessura composta apenas por átomos de carbono, numa geometria hexagonal. Esse novo material tem sido alvo de muitas pesquisas em tanto do ponto de vista fundamental quanto aplicado. O motivo de tanto interesse no grafeno, além de boa resistência mecânica e condutividade térmica, reside na estrutura de bandas: o grafeno pode apresentar transporte balístico (pouco espalhamento) e o livre caminho médio dos portadores de carga pode chegar a alguns micrometros. Isso deixa a mobilidade de portadores (elétrons e buracos) muito alta, tornado um grafeno um forte candidato a sucessor do silício na indústria eletrônica. Além disso, atualmente, não existem muitos tipos de eletrodos condutores e transparentes que possam ser sintetizados em larga escala e de forma barata. No mercado estão disponíveis estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de estanho dopado com índio (ITO), que é o mais usado. O aumento do custo do índio e uma redução de sua oferta, motiva a procura por um novo material mecanicamente resistente e flexível. Bom condutor, transparente e flexível mono e bicamadas de grafeno poderiam substituir o ITO em aparelhos eletrônicos. Empresas, como a Samsung, Nokia e IBM já estão trabalhando para criar produtos a base de grafeno [1].

Nesse trabalho estamos interessados em estabelecer uma condição de crescimento de Grafeno por CVD (deposição química na fase vapor) em folhas de Cobre [2], utilizando alta concentração de metano em pressão atmosférica. Para isso, iniciamos um estudo sobre o crescimento que vai desde o tratamento térmico do substrato até a obtenção de um filme de grafeno de grande área e boa qualidade. Esse filmes foram caracterizados por espectroscopia Raman, e UV-VIS, e microscopia óptica. Análises dos espectros Raman revelam que o filmes crescido é constituído por monocamadas de grafeno, com poucos centros de nucleação de carbono, e também apresenta baixa densidade de defeitos. Além disso, medidas de transmitância foram realizadas mostrando que o grafeno é um material promissor para aplicações em eletrodos condutores e transparentes.

[1] A.K. Geim and K.S. Novoselov. Nature materials, **6**, 183 (2007)

[2] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla. J. Mater. Chem., (2010)

## **P61 - Raman Spectroscopy Studies of High-Pressure – High Temperature Treated Phases of Double Wall Carbon Nanotubes**

Acrisio L. Aguiar<sup>1,2</sup>, S. Le Floch<sup>2</sup>, D. Machon<sup>1</sup>, J. Tuailon<sup>2</sup>, E. Flahaut<sup>3</sup>,  
A. G. Souza Filho<sup>1</sup>, A. San Miguel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, CEP 60455-900, Fortaleza-Ceará, Brazil. E-mail: agsf@fisica.ufc.br*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures UMR 5586 Université Lyon 1 et CNRS Lyon, France.*

<sup>3</sup>*Université Toulouse and CNRS, Institut Carnot Cirimat, F-31062 Toulouse, France.*

Carbon nanotubes exhibit strong structural changes when submitted to high-pressure conditions, which has motivated a large number of experimental and theoretical works since they can be easily deformed by cross-sectional stress. In particular, individual SWNTs can be easily deformed by this kind of stress as predicted by theoretical calculations and confirmed by experiments. Starting from an almost perfect circular cross section, the shape of the tubes becomes polygonalized, oval or peanut-shaped as pressure increases. These morphological changes of SWNTs lead to modification of their electronic and vibrational properties to a large extent. For DWNTs, the outer tube is mechanically supported through its interaction with the inner tube, thus leading to higher collapse pressures than in the corresponding SWNT with similar diameter.[1] The onset of the outer tube collapse leads to a cascade-type collapse of the inner tube. The outer tube of the DWNT systems is modified in different ways by the combination of chemical/pressure interaction.

In this work, we studied DWNTs under different high pressure and high temperature conditions using Paris-Edinburg pressure cell [2] and we were able to add some points in Hp-HT phase diagram for nanotubes in order to estimate p-T conditions to observe nanotube transformation to diamond, graphite-like carbon and  $sp^3$  polymerized phases. X-ray photoelectron spectroscopy measurements were used to confirm the  $sp^3$  character of new carbon-based phases. Resonant Raman scattering experiments also unveiled the structural changes in the DWNTs due to the extreme processing conditions. The behavior of radial breathing mode and disorder-induced mode indicate the presence of lattice defects, which are attributed to the bridge between the outer tubes. DWNTs appear as excellent candidate materials for the engineering of nanotubes based composite materials, with a decoupled role of the inner and outer tubes: the outer tube ensuring the chemical coupling with the matrix and the inner tube acting as mechanical support for the whole system.

[1] A. L. Aguiar *et al.* Journal of Physical Chemistry C 115, 5378 (2011)

[2] G. Morard *et al.* High Pressure Research, 27, 223 (2007)

## **P62 - Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono de Parede Tripla submetidos a altas pressões**

Rafael S. Alencar<sup>1</sup>, A. L. Aguiar<sup>1</sup>, P. T. C. Freire<sup>1</sup>, J. M. Filho<sup>1</sup>, M. Hiroyuki<sup>2</sup>, Y. A. Kim<sup>2</sup>, M. Endo<sup>2</sup>, A. G. S. Filho<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>*Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-shi, Japan*

*E-mail: [rafael\\_alencar@fisica.ufc.br](mailto:rafael_alencar@fisica.ufc.br); [agsf@fisica.ufc.br](mailto:agsf@fisica.ufc.br)*

Recentemente foi desenvolvido o método de síntese de nanotubos de carbono de paredes tripla (TWNTs-Triple Wall Carbon Nanotubes) [1]. Neste trabalho, apresentamos um estudo de espectroscopia Raman nesses tipos de tubos em função da pressão hidrostática. As propriedades mecânicas dos nanotubos dependem do diâmetro e do número de camadas. Modelos teóricos e experimentos mostram que os nanotubos de carbono de parede simples, quando submetidos à pressão hidrostática, colapsam a partir de uma pressão crítica  $P_c$  que escala com o inverso da terceira potência do diâmetro [2]. Os nanotubos de parede dupla também apresentam esse fenômeno, mas a pressão de colapso escala com o inverso da terceira potência do diâmetro médio (calculado como sendo a média dos diâmetros dos nanotubos interno e externo). Estudar as propriedades eletrônicas, mecânicas e vibracionais dos nanotubos de carbono com poucas camadas é importante para desenvolver modelos para descrever as propriedades dos nanotubos de parede múltipla, que é o tipo de nanotubo mais usado em aplicações tais como em nanocompósitos. Tais propriedades se mostram extremamente dependentes da pressão. Foi utilizado óleo de parafina (Nujol) como meio transmissor de pressão e uma célula de pressão de diamante (DAC-Diamond Anvil Cell). A evolução dos modos radiais (RBM) e tangenciais (Banda G) em função da pressão foi analisada de forma detalhada e comparada com os resultados existentes para os nanotubos de parede simples e dupla. As modificações nas condições de ressonância dos modos RBM sob pressão também é observada e analisada.

[1] D. Y. Sun *et al.* Phys Rev B 70, 165417 (2004)

[2] H. Muramatsu *et al.*, Advanced Materials, 23 (2011)

### P63 - Multicamadas de grafeno epitaxial comportando-se como folhas isoladas de grafeno

Thiago G. Mendes-de-Sá, A. M. B. Goncalves, S. D. Costa, A. Righi, R. Magalhães-Paniago, R. G. Lacerda

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil

E-mail: [grasiano14@yahoo.com.br](mailto:grasiano14@yahoo.com.br)

Neste trabalho, investigamos o processo de crescimento bem como a estrutura do grafeno epitaxial crescido na face do carbono de substratos de carbeto de silício (SiC). O crescimento foi realizado à pressão atmosférica, em um forno sob atmosfera de Argônio (Ar). A produção do grafeno acontece quando aquecemos o substrato de SiC a temperaturas em torno de 1775 °C. Nesta condição, ocorre a sublimação dos átomos de Si e os de carbono remanescentes na superfície se ligam com hibridização  $sp^2$ . Técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica foram utilizadas para caracterizar o material produzido. Análises dos espectros de Raman mostraram um material com estrutura semelhante ao grafeno. Além disso, a técnica de difração de raios-X indicou a presença de várias camadas de grafeno, com distâncias interplanares entre aquelas do grafite com empilhamento Bernal e do grafite turbostrático. Esses resultados demonstram que o material preparado pode ser considerado um grafite desacoplado, onde a interação entre os planos é fraca, com cada um destes se comportando como um grafeno isolado. Sendo assim, esse material possui um grande potencial para aplicações do grafeno em microeletrônica, podendo apresentar inclusive vantagens em relação à monocamada de grafeno.

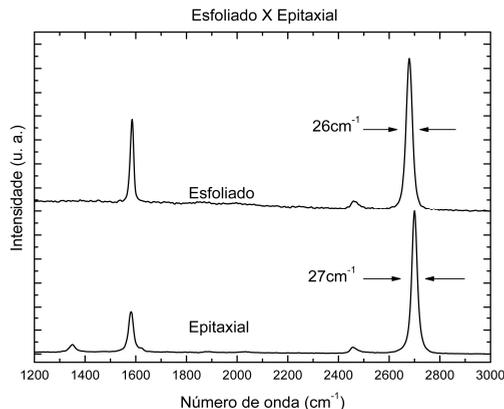


Fig. 1- Comparação do espectro Raman de uma amostra de grafeno esfoliado (parte superior da figura) e de uma amostra de grafeno epitaxial na face do carbono do SiC (parte inferior da figura). Ambas amostras são do Laboratório de Nanomateriais – DF – UFMG.

## **P64 - Combined Optical Spectroscopic Approach for Analysis of Chiral Indices of Semiconducting and Metallic SWCNTs**

Sangram K Sahoo<sup>1</sup>, R. M. A. Lima<sup>1</sup>, F. Plentz<sup>1</sup>, M. A. Pimenta<sup>1</sup>, M. Strano<sup>2</sup>, C. Fantini<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Presidente Antonio Carlos, 6627, 30123-970 Belo Horizonte, Brazil*

<sup>2</sup>*Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, USA*

Since its discovery in 1993, high aspect ratio single walled carbon nanotubes (SWCNT) are known to structurally consists of ordered tubular arrays of covalently bonded  $sp^2$  carbon atoms having unusual structure dependent physical properties and have shown continued promising diversified applications in various fields of basic sciences and applied technology [1,2]. The electronic properties of SWCNT have been found to be independent of length but highly dependent on diameter ( $d$ ) and roll up angle ( $\theta$ ) with respect to a graphene sheet and are represented by the unique combination of chiral indices  $n$  and  $m$ .

Specific practical applications as well as structure dependent chemical reactions of SWCNT are generally based on the accurate identification of tube type and parameters which in turn dependent on the  $n,m$  value. Almost all current practical bulk SWCNT growth methods produce varieties of structures. Therefore it is essential to fabricate simple, reliable and reproducible methods for accurate sorting (distribution) and characterization of nanotubes composition with specific  $n, m$  indices. High resolution microscopic imaging tools such as HRTEM, STM, AFM, etc. have successfully been used to distinguish between the structure of individual nanotubes. High instrumentation cost along with statistical uncertainties are primary drawbacks of the above techniques for routine use.

On the other hand electronic and vibrational microspectroscopic techniques such as UV-Visible absorption, photoluminescence [3, 4], infrared and resonance Raman methods [5] are suitable low cost reliable techniques for regular use for accurate indexing of nanotubes. Each of these techniques has its own experimental advantages and disadvantages. In this study we present a multispectral 2D contour map approach for chiral indexing and structural distribution and correlation of separated semiconducting and metallic SWCNT sorted by a range of different procedures. We validate the complementarity of all techniques (UV-Visible-NIR electronic absorption, NIR photoluminescence and UV-Visible-NIR resonance Raman) used in the current study for characterization of the composition of SWCNT.

[1] S. Iijima *et. al*, Nature **363**, 603 (1993).

[2] H. S. P. Wong *et. al*, Carbon nanotube and graphene device physics, Cambridge University Press, 2010.

[3] S. M Bachilo *et. al*, Science **298**, 2361 (2002).

[4] J. R. Rocha *et. al*, Anal. Chem. ASAP Article, 2011 (doi: 10.1021/ac2014788).

[5] C. Fantini *et. al*, Phys. Rev. Lett. **93**, 147406 (2004).

# **APRESENTAÇÕES EM PAINEL III**

**16 de Dezembro**



**P65 - Raman Spectra of a Schiff Base under High Pressure Conditions**

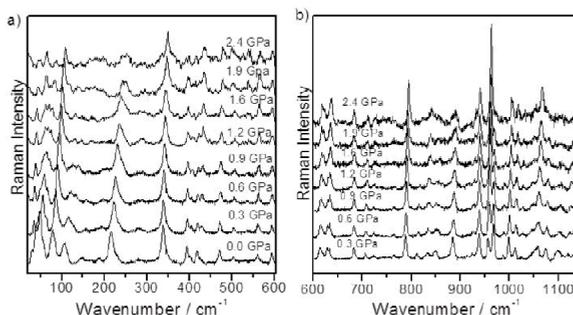
Katiane P. da Silva<sup>1</sup>, G. O. M. Gusmão<sup>1</sup>, P. T. C. Freire<sup>1</sup>, F. E. A. Melo<sup>1</sup>, R. R. F. Bento<sup>2</sup>, J. L. B. Faria<sup>2</sup>, L. E. Silva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal do Ceará, CEP 60455-760 Fortaleza – CE, Brazil*

<sup>2</sup>*Universidade Federal do Mato Grosso, CEP 78060-900 Cuiabá – MT, Brazil*

<sup>3</sup>*Universidade Federal do Paraná, CEP 83260-000 Matinhos – PR, Brazil*

Schiff bases are compounds derived from aldehydes and ketones and are obtained by condensation reactions of the amino group of the amines (-NH<sub>2</sub>) with the carbonyl group (C=O). Schiff bases derived from aromatic amines and aromatic aldehydes have a wide variety of applications in many fields, including biology, inorganic and analytical chemistries [1]. Application of many new analytical devices requires the presence of organic reagents as essential compounds of the measuring system. They are used, e.g., in optical and electrochemical sensors, as well as in various chromatographic methods, to enable detection of enhance selectivity and sensitivity. Schiff bases are important intermediates in many enzymatic reactions involving the interaction of the amino group of an enzyme, usually a lysine residue with a carbonyl group of the substrate [2]. Additionally, Schiff bases have shown significant biological activity, among them antibacterial, antifungal, antimicrobial, anti HIV and anticancer activity [3,4]. We report in this work 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 (4E)-4-(4-etoxybenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona, 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, all structure-deformation and rocking vibration suffering modifications. Above 3 GPa the signal of the Raman effect is lost and possible explanations for this phenomenon are also furnished.



**Fig. 1- Raman spectra of Schiff base of recorded at different pressures during compression experiments.**

[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).

[4] S. N. Pandeya et. al, Pharmaceutica Acta Helvetiae 74, 11 (1999).

## **P66 - Propriedades vibracionais do Esquarato de Sódio em Condições de Altas Pressões**

Gardênia S. Pinheiro<sup>1</sup>, P. T. C. Freire<sup>1</sup>, F. E. A. Melo<sup>1</sup>, A. G. Souza Filho<sup>1</sup>, H. V. Castro<sup>2</sup>, L. F. C. de Oliveira<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG, Brasil*

Oxocarbonos são compostos orgânicos formados essencialmente por carbono e oxigênio, apresentam-se como diácidos em sua forma neutra e possuem fórmula geral  $C_nO_n^{2-}$  onde  $n$  varia de 3 a 6 [1]. Estes compostos apresentam características particulares muito interessantes, tais como, estruturas cíclicas planares e elevada simetria molecular. As interações supramoleculares, incluindo ligações de hidrogênio e ligações do tipo  $\pi$ , desempenham um papel fundamental na estrutura cristalina deste tipo de compostos. Investigar as interações não covalentes nessas estruturas pode fornecer uma melhor compreensão dos mecanismos de cooperação dessas interações em estruturas supramoleculares [2]. Em condições de altas pressões hidrostáticas, esses materiais podem experimentar variações significativas nas interações intermoleculares e revelar detalhes do arranjo molecular que não podem ser observados à pressão ambiente. Neste trabalho, estruturas de esquarato de sódio foram estudadas através de espectroscopia Raman em condições extremas de pressão hidrostática e o comportamento dos modos vibracionais foi associado com a evolução da estrutura à medida que a pressão aumenta.

[1] V. E. Oliveira *et. al*, Química Nova **32**, 7 (2009).

[2] S. Li *et. al*, The Journal of Physical Chemistry B **115**, 29 (2011).

## P67 - Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos Envolvendo o Íon Rodizonato e Íons Lantanídeos

Thiago D. B. Barroso<sup>\*1</sup>, V. E. de Oliveira<sup>1</sup> e L. F. C. de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Departamento de Química – ICE – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-900.

Oxocarbonos são íons orgânicos, cíclicos e planos, formados essencialmente por átomos de carbono e oxigênio em quantidades estequiométricas  $(C_nO_n)^{-2}$ , onde  $3 \leq n \leq 6$  [1]. Complexos formados pelo íon rodizonato (Rdz,  $n=6$ ) e alguns íons lantanídeos (M:  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  e  $Er^{3+}$ ) são interessantes devido à possibilidade de obtenção de blocos construtores em sistemas supramoleculares [2].

Os complexos foram sintetizados a partir da adição das soluções aquosas dos respectivos cloretos dos metais ( $MCl_3$  - a abertura dos óxidos foi realizada em HCl 65 %) sobre solução de  $RdzK_2$ .

As análises termogravimétricas indicam início de decomposição  $\sim 130^\circ C$  para os complexos com lantanídeos, mais instáveis se comparados ao sal de potássio ( $\sim 299^\circ C$ ).

Nos espectros de absorção no infravermelho dos complexos observa-se uma diminuição no número total de bandas quando comparados com o do precursor, sugerindo maior simetria dos complexos obtidos. Para o composto  $Rdz_2La_3$  verificou-se o deslocamento das bandas Raman referente aos modos  $\nu(C=O)$  e  $\nu_{sim}(C=C)$  de 1552 para 1466 e de 1252 para  $1109\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; para os complexos  $Rdz_2Gd_3$  e  $Rdz_2Ho_3$  observam-se bandas em 1476 e  $1487\text{ cm}^{-1}$  para o modo  $\nu(C=O)$  e 1091 e  $1082\text{ cm}^{-1}$  para o  $\nu_{sim}(C=C)$ . Os deslocamentos observados sugerem perturbações à simetria molecular do ânion Rdz após coordenação com os metais lantanídeos.

Sugere-se que os compostos formados são poliméricos devido à baixa solubilidade em solventes convencionais, e com maior simetria molecular (comparados ao precursor  $RdzK_2$ ). Para o complexo  $Rdz_2La_3$  a proposta estrutural é a de um arranjo (tris)bidentado, estando cada íon Rdz ligado a dois átomos de lantânio através de oxigênios adjacentes. Para o complexo  $Rdz_2Gd_3$  sugere-se um arranjo estrutural monodentado, estando cada íon metálico ligado a dois íons Rdz através de átomos de oxigênio. A simplicidade dos espectros vibracionais (Figura 1) corrobora a idéia de maior grau de deslocalização eletrônica sobre o sistema oxocarbônico nos compostos sintetizados, e uma provável similaridade estrutural dos mesmos.

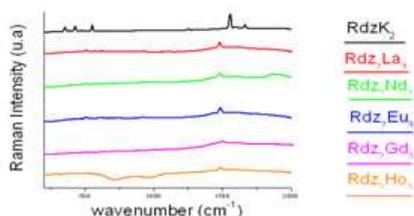


Figura 1: Espectros Raman dos complexos Sintetizados

[1] L. F. C. de Oliveira, Quím. Nova, 1992, **15**, 55.

[2] V. E. de Oliveira, Quím. Nova, 2009, **32**, 1917.

## P68 - Síntese e caracterização espectroscópica de líquido iônico derivado de Oxocarbono

Carolina N. Cunha<sup>1</sup>, M. C. C. Ribeiro<sup>2</sup>, L. F. C. de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG*

<sup>2</sup>*Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP*

Líquidos iônicos são sais que apresentam baixa temperatura de fusão e, em geral, em temperatura ambiente possuem estado de agregação líquido<sup>1</sup>. Uma característica destes LIs, é a formação de estruturas supramoleculares de elevada organização no estado líquido<sup>2</sup>. Este trabalho refere-se ao íon imidazólio, na forma do seu cátion 1-butil-3-metilimidazol (BMI). Suas propriedades físico-químicas são influenciadas pela variação do contra-íon; neste estudo será utilizado o ânion oxocarbono divalente croconato ( $C_5O_5^{2-}$ ), estas espécies são importantes na formação de arranjos supramoleculares. Oxocarbons são compostos formados essencialmente por carbono e oxigênio, organizados em estruturas altamente simétricas na forma de planos cíclicos, apresentam sistemas  $\pi$ -deslocalizados com espectros eletrônicos característicos em função do efeito Jahn-Teller<sup>3</sup>. O composto iônico foi caracterizado por espectroscopia vibracional, termogravimétrica (TG e DSC) e reologia (viscosidade e densidade). No espectro Raman do BMI.C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>, observa-se bandas marcadoras do ânion croconato em 1708 e 623 cm<sup>-1</sup>, atribuídas aos modos  $\nu(C=O)$  e de respiração do anel, respectivamente. Tais bandas se encontram deslocadas em 16 e 8 cm<sup>-1</sup> em relação ao precursor, sugerindo alteração do ambiente químico. A banda em 1024 cm<sup>-1</sup>, referente ao modo de deformação do anel imidazol, sofreu um deslocamento de 35 cm<sup>-1</sup> em relação ao íon livre, observado em 989 cm<sup>-1</sup><sup>4</sup>. Esta modificação do número de onda pode estar associada à presença de um ânion volumoso como o íon croconato. A banda em 1118 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao modo  $\nu(CN)$ , que para o precursor ocorre em 1124 cm<sup>-1</sup>. No espectro Raman polarizado, observa-se duas bandas referentes aos estiramentos simétricos (C=C) e (C=O) do íon croconato, bem como uma banda referente ao estiramento simétrico do grupo (C=C), atribuída ao íon imidazólio. As bandas observadas em 536 e 551 cm<sup>-1</sup> devem estar associadas a modos de deformação do anel e da carbonila, respectivamente. Através da curva termogravimétrica observa-se que o BMI.C<sub>5</sub>O<sub>5</sub> apresenta considerável estabilidade térmica, sua decomposição inicia-se próximo a 300°C. A análise de DSC, mostra que a temperatura de transição vítrea ocorre próximo a 10°C. A viscosidade foi medida para as temperaturas de 35 e 70°C sendo obtidos os valores de 12275 e 485,01 mPa.s, respectivamente, para uma composição com 2300ppm de água. O BMI.C<sub>5</sub>O<sub>5</sub> possui densidade de 1,0979g/cm<sup>3</sup>.

O composto é líquido em temperatura ambiente em função da baixa energia do retículo, e sua estrutura é formada por interações coulômbicas entre o cátion e o anion, com ligações de hidrogênio fracas. A Tg em 10°C é característica de líquidos iônicos, bem como sua estabilidade térmica em alta temperatura.

[1] R.A.F. de Mattos, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2007.

[2] D. Thiele, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

[3] L.F.C. de Oliveira, S.R. Mutarelli, N.S. Gonçalves e P.S. Santos; Quim. Nova, 15 (1992) 55.

## P69 - Dependência temporal da intensidade SERS da 4-mercaptopiridina adsorvida em nanotubos de ouro

Daniel C. Rodrigues<sup>1</sup>, G. F. S. Andrade<sup>2</sup>, M. L. A. Temperini<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo

<sup>2</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora

Estudou-se o comportamento das intensidades SERS para tempos de até 35 min da 4-mercaptopiridina (4MPy) adsorvida sobre nanotubos de Au (AuNT) construídos por sputtering sobre membranas porosas de policarbonato (PCM) com diâmetro de poro de 400 nm. Tipicamente, 200 espectros ( $\lambda_0 = 632,8$  nm, 10 s de exposição) foram registrados consecutivamente sob densidades de potência variáveis de  $1,5 \times 10^5$ ,  $3,0 \times 10^4$  e  $1,5 \times 10^4$  W.cm<sup>-2</sup>. Na região estudada (910 a 1290 cm<sup>-1</sup>) o espectro SERS da 4MPy apresenta quatro bandas em 1015, 1060, 1095 e 1214 cm<sup>-1</sup>, cujas atribuições são  $\nu_{CC, \text{resp. anel}}$ ,  $\beta_{CH}$ ,  $\nu_{CC, \text{trigonal}}/\nu_{C=S}$  e  $\beta_{CH}/\delta_{NH}$ , respectivamente [1].

A Figura 1A mostra a área integrada da banda em 1095 cm<sup>-1</sup>, normalizada para cada densidade de potência aplicada. Observa-se uma intensificação inicial seguida de seu decréscimo, estabilização ou incremento dependendo da potência incidida sobre o substrato. Este comportamento é similar para outras bandas. Resquícios de policarbonato em torno dos AuNTs [2] são responsáveis pela fluorescência observada nos espectros SERS da 4MPy. A comparação da fluorescência revelou o mesmo comportamento nas três densidades de potências estudadas, descartando a eliminação do policarbonato como fonte da intensificação dos espectros SERS. Como o aumento de intensidade para tempos menores é fortemente relacionado à potência incidente, é possível supor que o laser mude a estrutura dos AuNTs resultando numa ressonância plasmônica mais eficiente com a radiação excitante. A queda na intensidade das bandas da 4MPy é atribuída à sua degradação pela exposição continuada à radiação excitante. Foi investigada a ocorrência de algum processo de superfície. A Figura 1B mostra que a intensidade relativa das bandas SERS em 1095 cm<sup>-1</sup> (tione) e 1015 cm<sup>-1</sup> (tiol) cai nas três potências estudadas, indicando a conversão da forma tione para a forma tiol da 4MPy na superfície dos AuNT. Assim, nos próximos passos pretende-se investigar a dependência deste processo com o pH do meio.

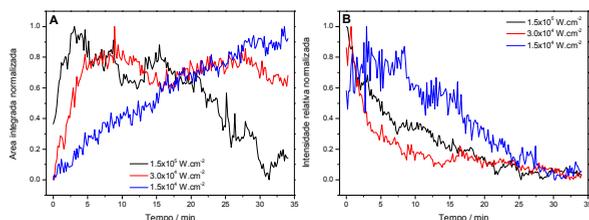


Figura 1: (A) Área integrada normalizada da banda em 1095 cm<sup>-1</sup> da 4MPy e (B) intensidade relativa normalizada das bandas em 1095 e 1015 cm<sup>-1</sup> da 4MPy. Ambas em função do tempo e da densidade de potência da radiação excitante.

[1] J. Baldwin *et al.*, *Langmuir* **12**, 6389 (1996).

[2] D. Barreca *et al.*, *J. Nanosci. Nanotech.* **5**, 1883 (2005).

## P70 - Estudo Raman ressonante de supramoléculas obtidas a partir da reação de anilina e 1,4-benzoquinona

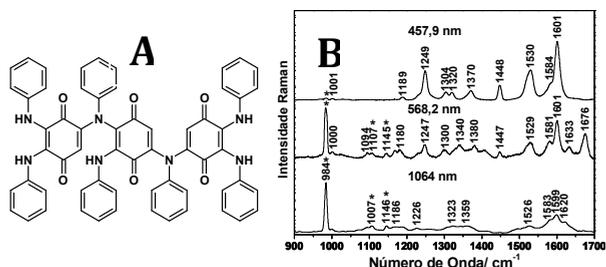
Claudio H. B. Silva, D. C. Ferreira, R. A. Ando, V. R. L. Constantino, M. L. A. Temperini

*Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Butantã, São Paulo, SP, Brasil, C.P. 26077, CEP 05513-970*

A reação entre anilina e 1,4-benzoquinona resulta em uma mistura de produtos supramoleculares formados por mecanismo complexo, constituído de reações de adição da anilina à 1,4-benzoquinona, seguidas por reações de reoxidação e hidrólise [1,2]. A Figura 1(A) apresenta a estrutura proposta para um dos produtos [1].

Foi mostrado recentemente que estes produtos apresentam semelhança com os produtos de reação quando se pretende preparar polianilina a partir de anilina e persulfato de amônio em meio básico ou levemente ácido [1,2]. O objetivo deste trabalho foi caracterizar por espectroscopia Raman ressonante o produto de reação entre anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq).

O espectro de absorção UV-VIS-NIR da AnBzq (não mostrado) apresenta uma banda intensa e larga com máximo em 430 nm, e outras bandas de menor intensidade em 280 e 550 nm. Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se as radiações excitantes 1064, 568,2 e 457,9 nm (Figura 1B). O espectro obtido com radiação excitante de 1064 nm apresenta baixa intensidade em relação à banda em  $984\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{SO}_4)$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ , padrão interno), já que se encontra fora da condição de ressonância. Os espectros obtidos com radiações de 568,2 e 457,9 nm, em ressonância com as transições em 550 e 430 nm, respectivamente, apresentam diferentes padrões de intensificação Raman. Para a radiação excitante em 568,2 nm, nota-se a intensificação seletiva das bandas em  $1633$  e  $1676\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas provavelmente a modos envolvendo os grupos carbonila, enquanto no espectro obtido em 457,9 nm, essas bandas não aparecem, e modos associados aos anéis benzênicos são preferencialmente intensificados. Os diferentes padrões de intensificação ilustram o comportamento bicromofórico do produto AnBzq, auxiliando na caracterização dessa complexa estrutura supramolecular (Figura 1A).



**Fig. 1- (A) Estrutura proposta para o produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona e (B) Espectros Raman obtidos com diferentes radiações excitantes (\* $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).**

[1] D. C. Ferreira *et al.*, J. Phys. Chem. B **115**, 1368 (2011).

[2] S. P. Surwade *et al.*, Synth. Met. **159**, 445 (2009).

## **P71 - Estudo do efeito bactericida de nanopartículas de prata na presença de quitosana e antibióticos por ensaios biológicos e espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS)**

Aline L. Filgueiras<sup>1</sup>, S. Amorin<sup>1</sup>, M. Lopes<sup>2</sup>, V. L. Silva<sup>2</sup>, C. G. Diniz<sup>2</sup>, A. C. Sant'Ana<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Depto. Química, Univers. Federal de Juiz de Fora

<sup>2</sup> Depto. Parasit. Microbiol. e Imunologia, Univers. Federal de Juiz de Fora

O efeito antibacteriano das nanopartículas de prata (AgNps) é conhecido há muitos anos. No entanto, a atividade dessas nanopartículas é cada vez mais investigada devido ao aumento do número de linhagens de bactérias resistentes a antibióticos.

Na literatura há relatos que AgNps, quando incorporadas à quitosana, levam à intensificação da atividade bactericida em um processo sinérgico, pois quando combinadas AgNps e quitosana o efeito resultante é maior do que a soma do efeito dos dois quando usados separadamente [1]. Neste trabalho estão sendo desenvolvidos ensaios biológicos (concentração inibitória mínima e concentração bactericida mínima) para se verificar a intensificação da ação dos antibióticos na presença de AgNps e quitosana, na expectativa de que estas estruturas possam ser utilizadas futuramente como uma alternativa para conter linhagens bacterianas mais resistentes.

Através da espectroscopia SERS, estão sendo estudadas as adsorções química ou física dos antibióticos sobre AgNps, com o objetivo de propor razões para as mudanças na atividade bioquímica observada.

A metodologia do trabalho baseia-se na obtenção de AgNps de variados tamanhos quando incorporadas ou não com a quitosana. Estas devem ser muito pequenas para maximizar a área superficial nos ensaios biológicos e, a partir dos resultados mais promissores quando da mistura com os antibióticos, a interação destes com a superfície metálica será investigada por SERS. Para a obtenção destes espectros uma outra síntese foi realizada, com a produção de AgNps grandes o suficiente para obter-se a ressonância do plasmon de superfície com a radiação excitante ( $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ ). Em uma síntese alternativa, estão sendo construídas nanoestruturas de prata sobre vidro silanizado por deposições sucessivas do metal [2].

As AgNps mostraram atividade bactericida mais efetivas que o nitrato de prata, apresentando um valor de concentração inibitória mínima entre 16-32  $\mu\text{g/mL}$  contra as bactérias *P.aeruginosa*, *E. coli*, *S.epidermidis*, *S.aureus*, *E.faecalis*.

[1] M. Monge. *et. al.*, Cent. Eur. J of chem. **9**(1), 7 (2011)

[2] P. Corio *et. al.*, Vibrational Spectroscopy. **54**, 133 (2010)

## **P72 - Mecanismo de Near Field em sistemas bidimensionais**

Rodolfo V. Maximiano, A. Jorio, e L. G. Cançado

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970, Belo Horizonte, Brasil*

Espectroscopia Raman é uma das principais técnicas usadas para caracterizar grafeno, e também tem sido utilizada no estudo de outros tipos de materiais de espessura atômica como MoS<sub>2</sub> e BN. No entanto, para poder investigar características nanodimensionais nesses sistemas, como defeitos pontuais e estiramento local, técnicas ópticas como espectroscopia Raman apresentam uma forte restrição devido à baixa resolução espacial, causada pelo limite de difração da luz[1]. A técnica tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS)[2] é uma opção para o aumento desta resolução que nos permite ir além do limite de difração, obtendo uma precisão espacial cem vezes menor do que o comprimento de onda de excitação. Para isso, uma ponta metálica é posicionada alguns nanômetros acima da superfície da amostra, agindo como uma antena óptica, que gera campos locais em regime de campo próximo (near field) com altas densidades energéticas. A resolução especial é determinada, então, pelo diâmetro da ponta[1,2].

Neste trabalho, desenvolvemos uma teoria geral que descreve o aumento do sinal Raman em sistemas 2D para experimentos de TERS. Nós geramos duas equações mestras que dão o valor da intensidade Raman em regime de campo próximo como função da distância ponta-amostra, do tensor de polarizabilidade Raman, configuração do laser incidente, e orientação da ponta relativamente ao plano. A análise leva em conta ambos os regimes espacialmente coerentes e incoerentes de espalhamento. Nós analisamos os resultados para os modos vibracionais E<sub>2g</sub> e A<sub>1</sub> que ocorrem em sistemas bidimensionais com simetria hexagonal D<sub>6h</sub> (por exemplo, grafeno e BN) levando em conta a polarização da luz incidente nos modos linear e radial. Determinamos os ângulos ótimos para medir o sinal Raman em cada um desses casos. Todos esses parâmetros formam um guia para experimentos TERS em materiais bidimensionais, que pode ser estendido para materiais opacos com superfícies planas.

[1] L.G. Cancado *et. al*, Phys. Rev. Lett. 103, 186101 (2009).

[2] A. Hartschuh, Angew. Chemie (Int. Edition) 47, 8178 (2008).

## P73 - Síntese de nanopartículas de Au por redução controlada por temperatura e aplicação como substrato SERS

Linus P. F. Peixoto<sup>1</sup>, G. F. S. Andrade<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora, R. José Lourenço Kelmer s/n, CEP 36036-900, Juiz de Fora, MG

O controle sobre a forma e tamanho de nanopartículas de metais de cunhagem é de grande interesse para a maximização do desempenho e reprodutibilidade da técnica SERS [1]. O uso de moldes com alta afinidade pela superfície das nanopartículas, que permitem o controle sobre suas formas e tamanhos, pode causar a diminuição do desempenho SERS porque os adsorbatos de interesse podem não ser capazes de deslocar esses moldes. O uso de nanopartículas com tamanho e forma controlada sem o uso de moldes pode ajudar a resolver esse problema.

Neste trabalho são apresentadas nanopartículas de Au (AuNP) obtidas a partir da redução por íons citrato de íons  $\text{AuCl}_4^-$  lentamente sobre núcleos obtidos a partir da redução por boroidreto de sódio em meio com excesso do sal de ouro. O processo de redução é realizado a  $T = 70^\circ\text{C}$  por até 10 h; com esse procedimento, a redução e a reorganização das nanopartículas ocorrem ao longo de várias horas sem que haja separação de agregados da suspensão [2]. A Figura 1A apresenta os espectros no UV-visível das AuNP obtidas. A banda em maior comprimento de onda se desloca para maior comprimento de onda e aumenta de intensidade com o tempo de reação; essa banda é atribuída à absorção de plasmon de superfície de AuNPs com forma diferente da esférica e com tamanho maior do que as partículas precursoras. Essas nanopartículas foram utilizadas como substratos SERS utilizando FT-Raman (FT-SERS), com o corante cristal violeta como molécula-prova e espectros FT-SERS desse corante foram obtidos, como apresentado na Figura 1B.

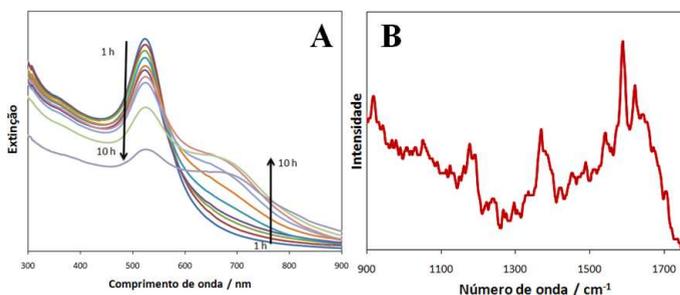


Figura 1: (A) Espectros de extinção das suspensões de Au-NP em função do tempo de reação; (B) Espectros FT-SERS de cristal violeta  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  na suspensão de Au-NP após 9 h de reação.

Estes resultados indicam que estas AuNPs são promissoras para serem utilizadas como substratos SERS. Estas nanopartículas poderão ser utilizadas para imobilização para a construção de um sensor SERS.

[1] C.J. Murphy, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13857 (2005).

[2] X.Y. Dong, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2070 (2010).

## P74 - Síntese de nanopartículas de ouro a partir de ácidos húmicos e sua aplicação no efeito Raman intensificado por superfícies (SERS)

Cintia R. Petroni<sup>1</sup>, P. Corio<sup>1</sup>, G. F. S. Andrade<sup>2</sup>

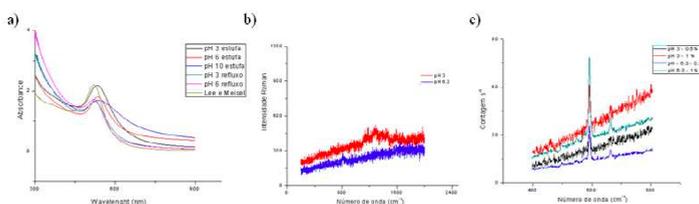
<sup>1</sup>Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química – Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - CEP 05513-970 - São Paulo – SP

<sup>2</sup>Departamento de Química – Un. Fed. Juiz de Fora - Juiz de Fora - MG

Este trabalho mostra a síntese de nanopartículas (NPs) de ouro modificadas por um ácido húmico (AH) comercial em diferentes valores de pH. Os ácidos húmicos possuem uma grande capacidade de interação com poluentes orgânicos e inorgânicos, uma vez que possuem um grande número de grupos funcionais em sua estrutura [1]. Além de uma alternativa de síntese de nanopartículas, os resultados deste trabalho demonstram uma relação entre sua atividade óptica e o pH do meio no qual foram sintetizadas.

A caracterização das nanopartículas de ouro modificadas por ácidos húmicos (NP Au/AH) foi obtida por absorção de plasmon de superfície no UV-Vis e por espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS). Tais nanopartículas foram estão utilizadas como substratos para o estudo espectroscópico da interação de poluentes orgânicos com substâncias húmicas. Nesse contexto, o desempenho SERS das nanopartículas obtidas foi avaliado, utilizando os corantes vermelho do Congo (VC) e azul do Nilo (AN) como moléculas-prova.

Para efeito de comparação foram sintetizadas nanopartículas de ouro com adição de citrato de sódio pelo método de Lee e Meisel [2]. Conforme mostrado na Figura 1, os espectros SERS do VC nas NP Au/AH sintetizadas em diferentes pHs não apresentam as bandas características do corante. Por outro lado, os espectros na presença de azul do Nilo (AN) apresentaram as bandas características da espécie adsorvida. Isso pode ter ocorrido porque, na presença de ácido húmico, as NPs de Au têm um excesso de carga negativa e podem repelir o vermelho do Congo. Como o azul do Nilo é um corante catiônico, pode haver atração eletrostática entre as espécies, o que explica a observação do sinal SERS para o AN. Estas observações podem indicar a obtenção de nanopartículas seletivas à carga dos adsorbatos.



**Fig. 1- (a) Espectros de extinção comparativo entre as NPs de Au/HA e as obtidas pelo método de Lee e Meisel em diferentes condições, (b) Espectros SERS das NPs na presença de VC  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (lexc = 632,8 nm) e (c) Espectros SERS das NPs na presença de AN  $1,0 \cdot 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> (lexc = 632,8 nm).**

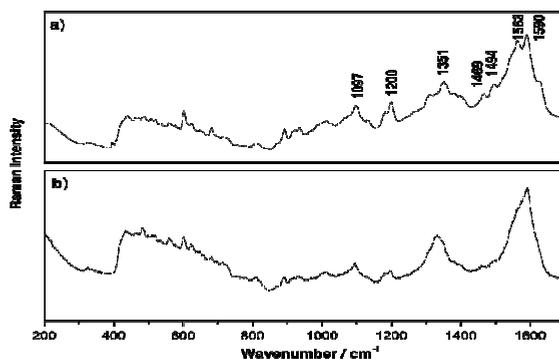
[1] R. A. Alvarez-Puebla, D.S. Santos, R.F. Aroca, *The Analyst*, 132, 1210-1214 (2007).

[2] P. C. Lee e D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, 86, 3391-3395 (1982).

**P75 - Use of Ag-modified Carbon Nanotubes as SERS-active Substrate**Katherine M. Lupo<sup>1,2</sup>, L. H. F. de Lima<sup>2</sup>, P. Corio<sup>1</sup><sup>1</sup>*Department of Chemistry, Elmhurst College, Elmhurst, Illinois 60139, USA*<sup>2</sup>*Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, Brazil*

Improving upon SERS-active substrates has been an important area of research in past years. It has been shown previously that Ag-modified single-walled nanotubes (SWNT) may be a candidate for being a SERS-active substrate due to electron transfer between the Ag and the SWNTs [1]. However, due to the mainly nonpolar interactions in NTs, it is difficult to get an even distribution of Ag on the surface of the NT. Ag particles tend to congregate to polar defect sights on the NT surface. To overcome this problem, and to aid in electron transfer, we chemically modified the surface of multi-walled nanotubes (MWNT) and SWNTs. By adding more defect sights as well as polar groups, we hope to increase the distribution and decrease the size of Ag particles on the NT surface. First, we oxidized the NTs to introduce carboxyl groups to the NT surface. Once functionalized, the NTs were treated with cysteamine to add thiol groups to the defect sites. Finally, the NTs were thermally treated with silver acetate to add Ag nanoparticles to the NT surface.

To test the SERS enhancement of the Ag-modified NTs, Janus Green was used as a probe molecule. The substrates tested were MWNT-Ag, MWNT-COOH-Ag, MWNT-SH-Ag, SWNT-Ag, SWNT-COOH-Ag, and SWNT-SH-Ag. Of the six substrates tested, it was found that none of the MWNT samples exhibited signal enhancement under both 514 nm and 632.8 nm laser excitation. Of the SWNT samples, SWNT-COOH-Ag and SWNT-SH-Ag were shown to have a SERS enhancement at 632.8 nm laser excitation. Spectra of the SERS enhancement is shown in figure 1. Peaks known to belong to Janus Green are noted [2].



**Fig. 1- Janus Green SERS sepectra on a) SWNT-COOH-Ag and b) SWNT-SH-Ag**

[1] P. Corio et. al, Chem. Phys. Lett. 383 (2004).

[2] C.E. Bonancêa et. al, Appl. Catal., B 77 (2008).

## P76 - Utilização de nanocubos de Ag na análise de traços de compostos organofosforados utilizando SERS.

Jean C. S. Costa<sup>1</sup>, A. C. Sant'ana<sup>2</sup>, R. A. Ando<sup>1</sup>, P. H. C. Camargo<sup>1</sup>,  
P. Corio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970, São Paulo, SP – Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Química – Un. Fed. Juiz de Fora - Juiz de Fora – MG - Brazil

A utilização de técnicas espectroscópicas na caracterização de fenômenos em superfície é amplamente difundida atualmente. Diferentes metodologias tem sido desenvolvidas para a construção e otimização de nanoestruturas metálicas visando estabelecer correlação entre morfologia, propriedades ópticas e o seu potencial para serem utilizadas em análises químicas usando SERS (*Surface-enhanced Raman Scattering*). Neste trabalho reportamos a preparação e caracterização de *nanocubos de prata* e sua utilização como substrato SERS de alto desempenho no estudo de dois compostos da classe dos organofosforados: triclofon e glifosato. Esses compostos são amplamente utilizados como herbicidas e pesticidas, contudo, há poucos trabalhos utilizando SERS como ferramenta analítica em sua detecção. Isso se deve à baixa afinidade por superfícies metálicas, baixa seção de choque Raman e decomposição catalítica e fotoquímica quando adsorvidos sobre nanoestruturas e expostos à radiação *laser*. Torna-se, portanto, importante o desenvolvimento de substratos SERS apropriado e de elevado desempenho para possibilitar o estudo qualitativo e quantitativo dessa importante classe.

Neste sentido, iniciamos nossos estudos com a síntese dos nanocubos de Ag com tamanho definido. Os nanocubos de Ag foram obtidas pela redução de AgNO<sub>3</sub> em etileno glicol na presença de polivinilpirrolidona, e apresentaram *c.a.* 100 nm ( Fig. 1a). Estas nanoestruturas foram então empregadas como substratos SERS para detecção do triclofon e do glifosato. Os espectro foram obtidos a partir de uma suspensão aquosa contendo os nanocubos e os herbicidas em concentração  $\sim 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> (Fig. 1).

Cálculos DFT foram realizados para a atribuição das bandas e entendimento da geometria de adsorção. Os resultados indicam que a interação do triclorfon com Ag ocorre pelos oxigênios dos grupos metoxi ((P-O-CH<sub>3</sub>)), enquanto a interação do glifosato ocorre predominantemente através do grupamento (C-NH<sub>2</sub>-C).

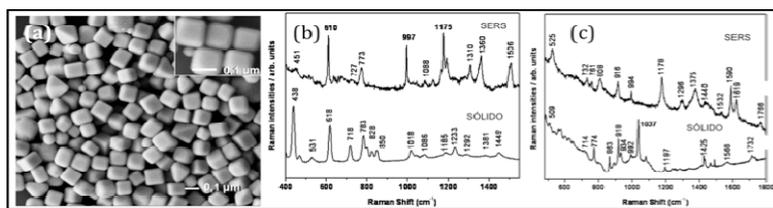


Fig. 1- (a) Imagens MEV para nanocubos de Ag. (b) SERS e sólido do triclofon (c) SERS e sólido do glifosato.  $\lambda_0 = 632,8$  nm.

[1] Y. Sun and Y. Xia, *Analyst*, **128**, 686 (2003).

[2] J. C. S. Costa, *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **430**, (2009).

## **P77 - The SERS effect of copper and silver electrodes in ionic liquids and the effect of water**

L. A. F. da Costa<sup>1</sup>, A. G. Brolo<sup>2</sup>, Joel C. Rubim<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Química da UnB – [jocrubim@unb.br](mailto:jocrubim@unb.br)*

<sup>2</sup>*Department of Chemist, University of Victoria – [broloag@uvic.ca](mailto:broloag@uvic.ca)*

Room temperature ionic liquids (ILs) as those derived from dialkylimidazolium present electrochemical windows that can be as large as 5 to 6 V [1]. It is also known that the presence of water in these ILs causes a considerable decrease of their electrochemical window, both in the anodic and cathodic limits [2]. Despite several investigation on metal/ILs interfaces, the effect of water on the structure of this kind of interface has not yet been investigated. In this work, the surface-enhanced Raman scattering (SERS) was used in a structural investigation of silver and copper electrodes in contact with ionic liquids (ILs). The investigated ILs were the 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluor-borate (BMI.BF<sub>4</sub>) and the 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluorosulfonilimide) (BMI.NTf<sub>2</sub>). This study was performed in the absence and presence of water. Cyclic voltammetry measurements have shown that the addition of water causes a decrease in the electrochemical windows of the investigated metals in the ILs, but this effect is more prominent for BMI.BF<sub>4</sub>. AFM measurements performed on the copper and silver electrodes in BMI.BF<sub>4</sub> after the oxidation-reduction cycles have shown the formation of nanostructured surface corresponding to metal bumps with sizes in the 50-100 nm range. It has been observed that the addition of small quantities of water causes a remarkable loss of SERS intensity of the BMI<sup>+</sup> cation adsorbed on copper while for silver this effect occurs in a lesser extent. The suppression of the SERS intensity of copper was attributed to the presence of a Cu<sub>2</sub>O film on the copper surface that increases the copper surface affinity for water. As the copper oxide film is partially reduced water molecules remain adsorbed on the surface avoiding that the BMI<sup>+</sup> cations chemically adsorb on the SERS-active sites. The presence of water on the copper electrode in BMI.BF<sub>4</sub> was also investigated by potential modulated infrared absorption spectroscopy (PMIRAS) and the results show that the water molecules are present on the copper surface as predicted by the SERS results.

[1] Suarez et. al, J. Electrochim. Acta 1997, 42, 2533.

[2] O'Mahony, A. M. et. al, J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 2884.

### **P78 - Efeito do eletrodo de Au no acoplamento elétron-fônon em filmes de poli(p-fenileno vinileno)**

Eralci M. Therézio<sup>1</sup>, A. A. Hidalgo<sup>2</sup>, O. N. Oliveira Jr.<sup>3</sup>, R. A. Silva<sup>1</sup>, A. Marletta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia-MG, Brazil*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, 64049-690, Teresina-PI, Brazil*

<sup>3</sup>*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos - SP, Brazil.*

e-mail: [therezio@doutorado.ufu.br](mailto:therezio@doutorado.ufu.br) ou [therezio@gmail.com](mailto:therezio@gmail.com)

Efeitos de interface entre os eletrodos metálicos e filmes orgânicos são cruciais para o desempenho global de dispositivos orgânicos eletrônicos, especialmente nos casos em que é obrigatória uma melhora efetiva nas propriedades optoeletrônicas do polímero [1, 2]. Neste trabalho, investigamos os efeitos de eletrodos de ouro (Au) depositados sobre filmes de poli (p-fenileno vinileno) (PPV). Enquanto uma camada fina Au (16 nm) não afeta os espectros de absorção e emissão de PPV, uma camada de 64nm de espessura de Au induz um deslocamento para maiores energias em ambos os espectros, devido à redução do grau de conjugação efetiva dos segmentos de PPV. Após a combinação de fotoluminescência e espectroscopia de espalhamento Raman, observamos que os *clusters* de Au interagem preferencialmente com os anéis fenil da cadeia polimérica, levando a mudanças nos modos de vibrações em 1100 e 555 cm<sup>-1</sup> e uma mudança significativa no acoplamento elétron-fônon inferida a partir dos parâmetros Huang-Rhys. Estes resultados são consistentes com as previsões teóricas em cálculos *ab initio* da literatura, o que implica que as propriedades finais de dispositivos poliméricos podem ser aprimoradas com condições adequadas para a deposição do eletrodo [3].

[1] H. Becker *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 1893 (1997).

[2] H. Wu *et al.*, Org. Electron. **6**, 118 (2005).

[3] W. H. Brito *et al.*, J. Chem. Phys. **133**, 204703 (2010).

## P79 - Nanoestruturas de metal-semicondutor orgânico para aplicações em espalhamento Raman amplificado em superfície

Priscila Alessio<sup>1,2</sup>, J. A. De Saja Saez<sup>2</sup>, R. F. Aroca<sup>3</sup>, C. J. L. Constantino<sup>1</sup>

1. Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP Univ Estadual Paulista, Presidente Prudente/SP, 19060-900, Brazil.

2. Faculty of Science, University of Valladolid, Valladolid, 47011, Spain.

3. Materials and Surface Science Group, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Windsor, Windsor/Ontario, N9B 3P4, Canada

Filmes híbridos contendo metal - semicondutores orgânicos foram fabricados via co-evaporação térmica a vácuo (filmes co-PVD). A contribuição deste trabalho é o desenvolvimento de substratos SERS ativos já contendo corantes orgânicos. O processo de fabricação foi realizado por co-evaporação de nanopartículas de prata (AgNPs) e pigmentos orgânicos semicondutores, fornecendo um método simples e rápido, além de permitir usar pequenas quantidades de materiais. A técnica mostrou-se adequada para as três diferentes moléculas de corante testados: ftalocianina de ferro (FePc) e dois perilenos tetracarboxílicos substituídos (PTCDs). O crescimento dos filmes co-PVD foi monitorada por microbalança de cristal de quartzo e espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). A estrutura dos filmes co-PVD foi caracterizada em escala nanométrica por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (SEM-FEG), revelando uma distribuição espacial bastante homogênea das AgNPs, que apresentam principalmente uma forma esférica. Em escala micrométrica, micro-Raman e espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) mostraram que os filmes são muito homogêneos morfologicamente e apresentam uma amplificação significativa no sinal de espalhamento Raman, como pode ser visto na figura 1.

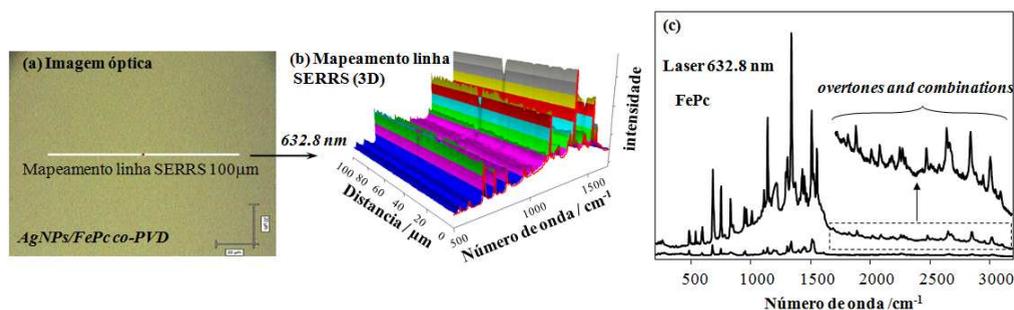


Figura 1: (a) Micro-Raman combinando microscopia óptica e mapeamento de linha SERRS; (b) mapeamento de linha SERRS em 3D; e (c) amplificação Raman, todos para o filme Co-PVD de FePc.

## P80 - Espectroscopia Raman intensificada por superfície de biomoléculas em colóide de ouro

Dhieniffer F. de Carvalho<sup>1</sup>, A. C. Sant'Ana<sup>1</sup>

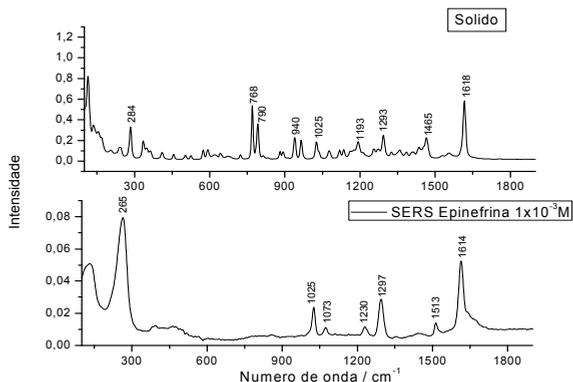
<sup>1</sup>Universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF

O efeito SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) consiste em uma intensificação significativa do espalhamento Raman de um adsorbato na superfície de nanoestruturas metálicas. A alta sensibilidade leva a fatores de intensificação SERS da ordem de  $10^6$ - $10^{10}$ .<sup>1</sup>

Neste trabalho, investiga-se o uso de nanopartículas metálicas de ouro (AuNPs), construídas pela redução do  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{NaBH}_4$  sobre seed de prata, como sensores SERS de biomoléculas. A síntese é feita em banho de gelo e a adição do  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ao redutor é feita bem lentamente. Os espectros foram obtidos com linha de excitação no 1064 nm.

Epinefrina ou adrenalina é um importante composto para a transferência de mensagens no sistema nervoso central dos mamíferos, existente como um cátion orgânico nos tecidos do sistema nervoso e do corpo biológico.<sup>2</sup>

A figura 1 apresenta o espectro Raman normal da epinefrina sólida e o espectro SERS da mesma em colóide de ouro. As intensidades relativas não são as mesmas e alguns modos foram mais intensificados no espectro da espécie adsorvida, o que pode estar associado aos sítios de adsorção. A atribuição dos modos será realizada a partir de cálculos teóricos. Também serão investigados os espectros SERS da melatonina, da rifampicina e da L-carnosina.



**Fig. 1- Espectro Raman da epinefrina sólida e espectro SERS da epinefrina ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) em colóide de ouro**

[1] Kneipp, K. *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 443, (2006).

[2] J.A. Ni *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, **378**, 151 (1999).

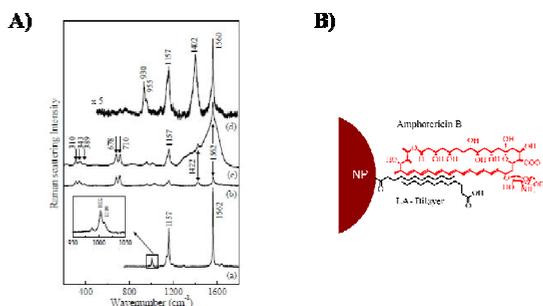
## P81 - Estudo SERRS do arranjo molecular da anfotericina B adsorvido em nanopartículas de óxido de ferro revestidas com uma bicamada de ácido láurico

C. M. B. Santos<sup>1</sup>, Sebastião W. da Silva<sup>1</sup>, L. R. Guilherme<sup>2</sup>, P. C. Morais<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília DF, 70910-900, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Goiás, CP 459, Anápolis GO 75132-903, Brasil

Sistemas nanométricos para entrega de drogas (drug delivery systems -DDS) têm sido propostos e desenvolvidos para alcançar a redução de efeitos tóxicos sistêmicos de drogas clássicas ao alvejar sistemas biológicos específicos. Apesar dos efeitos tóxicos em humanos, a anfotericina B (AmB), que é um potente antifúngico, tem sido amplamente utilizada no tratamento de micoses sistêmicas. Contudo, a eficácia terapêutica e a toxicidade da AmB dependem da sua organização molecular, que por sua vez depende da forma como a AmB se âncora no DDS selecionado. Este trabalho relata o estudo da AmB adsorvido em um DDS, que consiste de nanopartículas de magnetita recobertas com uma bicamada de ácido láurico. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raios X (XRD), potencial zeta e absorção atômica foram utilizados para caracterizar os materiais produzidos. Além disso, Surface-Enhanced Raman Scattering Resonance (SERRS), usando colóides de prata, foi empregado para sondar a adsorção de AmB no DDS. Encontramos que o efeito SERRS aumenta o sinal Raman da superfície enxertada com AmB por cerca de uma ordem de magnitude. Em relação à cadeia de polieno da AmB o espectro SERRS mostrou um forte redshift da energia vibracional associado ao modo bending do C-C-H acoplado ao C=C-C (1002-930 cm<sup>-1</sup>). Além disso foi verificado que o modo vibracional associado a  $\nu_s(\text{C-C}) + \delta(\text{C-C-H})$  permanece constante (Fig. 1A). Estes resultados sugerem que apenas a cadeia de polieno do anel macrolactone da AmB interage eficazmente com a bicamada de ácido láurico, Este resultado permitiu propor um esquema para o ancoramento da AmB na superfície das nanopartículas pré funcionalizada (Fig. 1B).



**Fig. 1- A) Espectros Raman Ressonante da (a) AmB (pó) e (b) AmB diluída em DMSO/água. Espectros SERRS da (c) AmB diluída em DMSO/água e (d) da amostra MFLB-AmB. B) Proposta esquemática para o ancoramento da AmB na superfície das nanopartículas pré funcionalizada.**

## P82 - Estudo SERS dos produtos de degradação fotocatalítica da alizarina vermelha S na presença e na ausência de estruturas plasmônicas

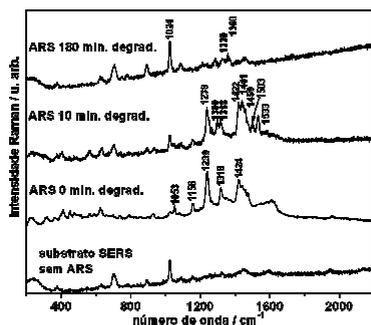
Michele L. de Souza<sup>1</sup>, P. Corio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Inst. Quím. USP – Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – São Paulo, SP – Brasil

A degradação de poluentes orgânicos em meios aquáticos utilizando Processos Oxidativos Avançados (POAs) mediados por TiO<sub>2</sub> tem sido muito difundida embora energia de *band-gap* deste semiconductor encontre-se na região do UV (3,2 eV, 380 nm). A radiação UV que chega à superfície da Terra constitui menos que 5% da radiação solar, tornando-se assim uma limitação na aplicação deste semiconductor no tratamento de águas poluídas utilizando fontes naturais de irradiação. A busca pelo aumento da eficiência da atividade fotoquímica deste material promove o desenvolvimento de estratégias como a extensão de sua excitação para a região visível ou a intensificação do campo eletromagnético de interesse na superfície do semiconductor, aumentando assim a geração de pares “elétrôn-buraco” (e<sup>-</sup>/b<sup>+</sup>).

Determinados corantes, quando adsorvidos ao semiconductor, atuam transferindo elétrons quando excitados no visível, causando sua própria degradação enquanto possibilita a ação catalítica do semiconductor. Trata-se de uma estratégia para a extensão da absorção do TiO<sub>2</sub> para o visível. Outra estratégia concerne na adição de nanopartículas metálicas apresentando plasmons de superfície: a oscilação coletiva de elétrons leva a intensificação do campo elétrico local nas proximidades do semiconductor consequentemente levando ao aumento da eficiência catalítica. A adição de nanopartículas metálicas também pode atuar na diminuição da recombinação do par e<sup>-</sup>/b<sup>+</sup> fotogerado através da captura do elétron pelo metal e conseqüentes reações com moléculas adsorvidas.

É proposto no presente trabalho o estudo dos produtos de degradação da alizarina vermelha S (ARS) frente à degradação fotocatalítica sob irradiação visível e UV/visível através de espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS). São investigados quatro sistemas catalíticos distintos: (a) NPs Ag (fig. 1); (b) Degussa P25; (c) Degussa P25 contendo NPs Ag fotorreduzidas; (d) Degussa P25 contendo NPs Ag quimicamente adsorvidas. O processo de degradação apresentou diferentes velocidades de acordo com o catalisador e a radiação utilizada (estudado através da descoloração do corante em espectroscopia UV-visível), e o estudo SERS dos produtos de degradação podem auxiliar na compreensão dos mecanismos em cada sistema.



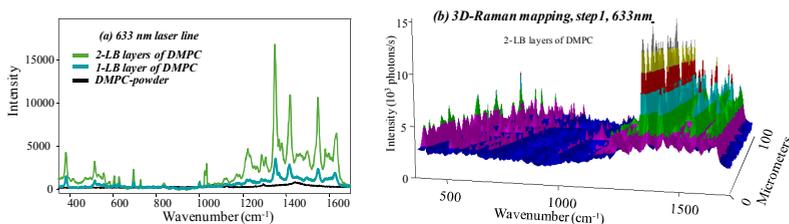
**Fig. 1. SERS dos produtos de degradação da ARS por NPs de Ag sob radiação UV**

[1] G. Liu, H. Hidaka, *et al.*, J. Mol. Cat. A **153**, 221 (2000).

[2] M. L. de Souza, P. Corio, Vib. Spectroscopy **54**, 137 (2010).

**P83 - SERS of phospholipids in LB films as a biological membrane mimetic system**Pedro H. B. Aoki<sup>1</sup>, R. F. Aroca<sup>2</sup>, C. J. L. Constantino<sup>1</sup><sup>1</sup>*DFQB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, Presidente Prudente, SP, Brazil.*<sup>2</sup>*Department of Chemistry and Biochemistry, University of Windsor, Windsor, ON, Canada.*

The lipid fraction of the biological membranes is mainly composed by phospholipids with different chain length and ionic character. Therefore, phospholipids are widely used as mimetic systems of biological membranes in studies involving the cross resistance to drugs and the development of different compounds such as anesthetics, antibacterial, and others. In this context, the Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) are powerful techniques that can be applied to produce ordered layers of phospholipids structured as mono or bilayers onto water subphase and solid substrates, respectively. However, the analytical detection of phospholipids in the LB films is challenging due to the very small amount of material per unit of surface area, and the characterization of this mimetic system defies the detection limits of most analytical techniques. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is the best analytical method to provide molecular fingerprint characterization for the system with trace detection capability. In this report, the SERS spectra of two different phospholipids, the zwitterionic DMPC and the anionic DPPG, deposited as mono and bilayers LB films onto silver nanostructures evaporated on glass substrates are discussed. For the LB monolayers of DMPC, the stability and reproducibility of the SERS spectra was not satisfactory due to a possible catalytic degradation of the phospholipid at the silver surface. However, for the LB bilayer of DMPC this degradation effect was overcome, and reproducible SERS spectra were collected, as shown in Figure 1a. Thanks to the long range plasmonic enhancement in SERS, the joint contribution of DMPC bilayer provides SERS reproducibility, as can be seen in the Raman mapping in Figure 1b. Notably, for the DPPG phospholipid, the reproducibility SERS spectra are reduced and there are areas of the LB film where significant variations are observed. Considering that the same methodology was used in both cases and that the main difference between these phospholipids is the absence of a nitrogen group in the DPPG molecule, the question of reproducibility of DPPG SERS spectra might be related to molecular organization with respect to the enhancing surface. In DMPC, the nitrogen group has a good affinity with the Ag film and its absence might cause a molecular rearrangement in the LB film.



**Fig. 1- (a) Raman spectra of the DMPC powder and SERS spectra for 1 and 2 LB layers of DMPC; (b) SERS Line Raman mapping recorded for 2 layers LB of DMPC.**

## **P84 - Near-field optical antennas fabricated with electrochemical etching method**

Alexandre D. de Souza, N. M. Barbosa Neto, L. G. Cançado, A. Jorio

*Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*

Advances in the production of optical antennas that enable us to effectively convert free-propagating optical radiation into localized energy, and vice versa, have given a stimulus to the rapid development of apertureless scanning near-field optical spectroscopy (NSOM) and microscopy techniques, such as tip-enhanced Raman scattering (TERS) [1]. A capability of optical antennas to enhance light by a few orders of magnitude and to localize light energy within dimensions beyond the diffraction limit is caused by both the lightning rod effect and localized surface plasmons excitation. And the possibility of performing spectroscopy and imaging on a 10 nm scale is critically related to the characteristics of the tips apex, such as radius of curvature and shape, material, crystallinity and crystallographic texture. However, there are several technological challenges that require further research to make it a robust measurement tool for nanotechnology.

One of the problems faced by many research groups and appears to be a critical issue in TERS is preparation of reproducible metallic sharp gold tips. The fabrication process of sharp gold tips is not as developed as production of Pt-Ir or tungsten tips used in atomic force microscope (AFM). And the most used technique to produce tips used in TERS is the electrochemical etching of metallic gold wire [2], because it is a very simple way to produce tips and also one of the less expensive processes compared to the others, such as focused ion beam (FIB) process, for example. One can achieve well-defined tips suitable for TERS experiments if several parameters are tuned to control the size and shape of the tip apex, such as the nature and concentration of active electrolyte, the solvent, the magnitude and type of applied voltage (ac, dc or pulse current), and the value of the cutoff current. All these issues will be discussed in this work.

[1] Novotny L and Hecht B 2006 *Principles of Nano-Optics* (Cambridge: Cambridge University Press).

[2] Eligal *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 033701 (2009).

## P85 - Aplicação de compósitos de nanotubos de carbono e nanopartículas de prata como substrato sers ativo para detecção de cristal violeta

Leandro H. F de Lima, C. M. S. Izumi<sup>2</sup>, P. Corio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil

E-mail: leandroholanda@usp.br; celly@ufscar.br; paola@iq.usp.br;

Um grande avanço na pesquisa em nanotubos de carbono foi observado nas últimas décadas, justificado pela versatilidade destes materiais. Através de funcionalizações químicas e/ou processos físicos é possível a produção de novos materiais com propriedades modificadas para aplicações específicas. Um exemplo é a incorporação de nanopartículas metálicas na superfície de nanotubos de carbono que produz compósitos com propriedades interessantes para aplicação em substratos SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)<sup>1</sup>.

Neste trabalho foram utilizados compósitos de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT – Single-Walled Carbon Nanotubes) contendo nanopartículas de prata, previamente preparados<sup>2,3</sup>. Foram misturadas 10mg de SWNTc-Ag, com 2 mL de uma solução de cristal violeta (CV), variando as concentrações de  $10^{-4}$  a  $10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup>, com a finalidade de testar a atividade SERS do substrato. Os espectros Raman foram registrados com as amostras imobilizadas sobre uma lamina de vidro, com linhas do laser em 514,5 e 632,8 nm.

Esse compósito foi avaliado como substrato SERS utilizando com molécula prova o cristal violeta (CV). Monitorou-se a banda em 1175 cm<sup>-1</sup>, modo característico de deformação C-H do anel aromático da molécula de CV. Esta banda foi observada com intensidade significativa para concentrações de até  $10^{-8}$  mol.L<sup>-1</sup> de CV. Um mapeamento Raman da intensidade desta banda mostra que é possível detectá-la em diversos pontos sobre a superfície do compósito. Os resultados obtidos mostram que o compósito preparado é um promissor substrato SERS ativo.

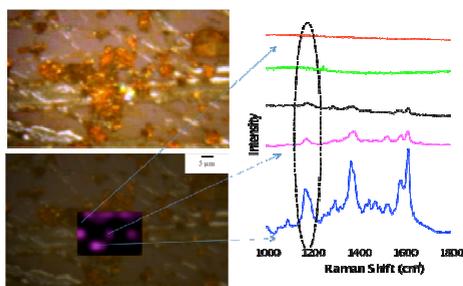


Fig. 1 – (a) Microscopia Raman do SWNTc-Ag/CV imobilizado em placa de vidro ;(b) mapeamento Raman monitorando a intensidade da banda do CV em  $\sim 1175$  cm<sup>-1</sup> e (c) espectro SERS representativo do CV em SWNTc-Ag mostrado em (b) em 632.8 nm.

[1] D. Tassis. et al. Chemical Reviews. **106**, 1105 (2006).

[2] G. Conturbia et al. J. Nanosci. Nanotechnol. **9**, 5850 (2009).

[3] Y. Lin. et al. ACS Nano, **4**, 871, (2009).

## P86 - Estudo da adsorção da p-fenilenodiamina em superfícies de cobre ou ouro por espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS)

Bruno G. Fonseca, D. F. Carvalho, A. C. Sant'Ana

*Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora*

Nanopartículas de cobre ou de ouro foram sintetizadas com distribuição de tamanhos adequadas para a obtenção de espectros Raman intensificados pela superfície utilizando-se a radiação excitante de comprimento de onda 1064 nm. Na síntese das primeiras foi utilizado o método de Creighton et al.[1], a partir de boroidreto e citrato de sódio. As últimas foram obtidas a partir da metodologia de Oldenburg et al.[2], por crescimento de nanocasca de ouro sobre nanopartículas de sílica e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura.

Na Fig. 1 são apresentados os espectros obtidos. Os padrões espectrais do adsorbato em cobre (c) e em ouro (b) são parecidos, mas muito diferentes do obtido no espectro Raman da molécula no estado sólido (a).

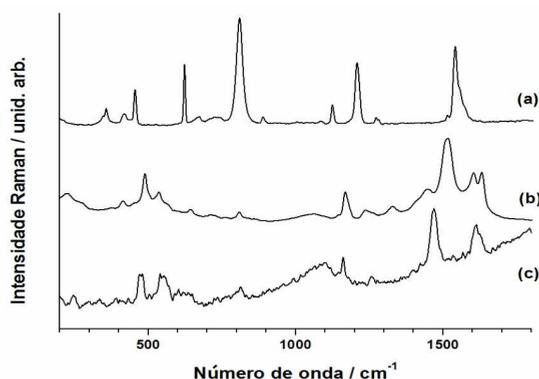


Figura 1: Espectro da p-Fenilenodiamina sólida (a), adsorvida em ouro (b) e em cobre (c).

A p-fenilenodiamina é facilmente oxidada e radical cátion e a atribuição da espécie neutra e radicalar é bem descrita na literatura [3,4]. A banda atribuída ao estiramento CN observada para a espécie neutra em 1265 cm<sup>-1</sup>, sofre deslocamento para ca. 1470 e 1450 cm<sup>-1</sup> nos espectros SERS em cobre e ouro, respectivamente, característico da espécie radicalar. Isto sugere a ocorrência de processo redox durante a adsorção, o que colabora na redução do óxido de cobre formado na superfície das nanopartículas de cobre em meio aquoso.

[1] J.A.Creighton et al., J.Phys. Chem., 87, 4793 (1983).

[2] S.J. Oldenburg et. al, J. Chem. Phys., 111, 4729 (1999).

[3] E.Akalin, S.Akyuz, J. Mol. Struct. 563-564, 579 (2001).

[4] D.M.Chipman et. al, J. Chem. Phys. 97, 8073 (1992).

**P87 - Síntese e Estudo Espectroscópico de Complexos Formados a Partir do Ácido Tiofeno-2-propanóico e Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) e Zn(II)**

Ana L. A. Fernandes, N. L. G. D. Souza, L. F. C. de Oliveira

*Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora.*

Diversas derivações do tiofeno são conhecidas por apresentarem atividades biológicas (farmacêuticas e clínicas). Alguns desses derivados têm sido amplamente utilizados para síntese de anti-álérgicos, anti-enxaquecas, antibacterianos intestinais e para o tratamento da gripe [1]. Do ponto de vista clínico, os carboxilatos do tiofeno têm sido utilizados para o tratamento de osteoporose como inibidores de reabsorção óssea na cultura de tecidos. As atividades biológicas dessa classe de compostos são consideravelmente aumentadas quando formam complexos com íons metálicos [1]. Este trabalho tem como propósito a síntese e o estudo espectroscópico de complexos formados entre os metais Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) e Zn(II) e o ácido tiofeno-2-propanoico (THP), denominados respectivamente CoTHP, CuTHP, NiTHP, MnTHP e ZnTHP, buscando compreender a relação entre estrutura e propriedades espectroscópicas. Dentre os compostos formados apenas o CuTHP apresentou-se na forma de monocristal; os demais foram obtidos na forma de pó.

O espectro de IV do ligante apresenta uma banda em  $1704\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo  $\nu_a(\text{COO})$ . Esse é deslocado para  $1590\text{ cm}^{-1}$  para o complexo CuTHP, o que sugere uma complexação em ponte entre o sítio metálico e o grupamento carboxilato. Para os complexos ZnTHP, MnTHP, NiTHP e CoTHP ocorre o deslocamento para duas regiões,  $1557/1619\text{ cm}^{-1}$ ,  $1555/1613\text{ cm}^{-1}$ ,  $1569/1626\text{ cm}^{-1}$ ,  $1566/1615\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esse fato indica a ocorrência de dois modos de coordenação: bidentada ( $\Delta\nu \approx 84\text{ cm}^{-1}$ ) e em ponte ( $\Delta\nu \approx 144\text{ cm}^{-1}$ ). Outras duas bandas em  $1220$  e  $1231\text{ cm}^{-1}$  referentes aos modos  $\delta_a(\text{CH})$  e  $\nu_s(\text{COO})$ , respectivamente, obtiveram valores de número de onda superiores para os complexos, indicando também a complexação. Por fim banda em  $827\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo  $\nu_s(\text{C-S})$  referente ao ligante, não sofre alteração nos complexos quando comparado ao ligante livre, indicando que os íons metálicos não se coordenam através do enxofre [2,3]. O Raman do ligante apresenta uma banda em  $1413\text{ cm}^{-1}$  referente aos modos acoplados  $\nu_s(\text{COO}) + \nu(\text{C-C})$  da cadeia alifática. A intensidade relativa dessa banda é alterada para todos os complexos formados, indicando também uma complexação através do grupamento carboxilato. As bandas em  $922$  e  $651\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas respectivamente aos modos  $\gamma_s(\text{C-H})$  e  $\delta(\text{C-C})$  do anel tiofênico; tais bandas são deslocadas para maiores números de ondas para os complexos, indicando que a complexação deve alterar a conformação do anel tiofênico [2].

Os resultados obtidos mostram a formação de cinco compostos, sendo que o composto de cobre apresentou duas peculiaridades: foi o único a se apresentar apenas complexado em ponte, e seu espectro de IV exibiu menor quantidade de bandas, indicando uma maior simetria que os demais.

[1] D. Panagoulis et al, J. Inorg. Biochem. **101**, (2007).

[2] P. Drożdżewsk et. al, Polyhedron. **23**, (2004).

[3] K. Nakamoto. Jonh Wiley. **5**, (1970).

## **P88 - Diferenciação de neoplasias tumorais tireoidianas por espectroscopia Raman**

Rani de S. Alves<sup>1</sup>, A. S. Bandiera<sup>2</sup>, A. A. Martin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, São José dos Campos – SP – 12244-000 - Brasil

<sup>2</sup>Serviço de Cirurgia de Cabeça e Pescoço, Instituto do Câncer do Estado de São Paulo, Av. Dr. Arnaldo, 251, Cerqueira César, São Paulo – SP – 01246-000 - Brasil

A tireoide é a maior glândula do corpo humano e é responsável pela produção dos hormônios triiodotironina (T3) e tiroxina (T4), reguladores do metabolismo. A glândula tireoideia é frequentemente acometida por tumores, sendo esta a neoplasia endócrina mais comum [1]. Os carcinomas tireoidianos são classificados, basicamente, em diferenciados (papilíferos e foliculares) e indiferenciados (anaplásicos e medulares), sendo os primeiros com maior incidência [2].

A principal ferramenta para a detecção de nódulos tireoidianos é o exame de ultrassonografia, mas que, entretanto, é inespecífico, o que não possibilita a caracterização do nódulo quanto a sua natureza. Consequentemente punciona-se a maioria dos nódulos, através do método conhecido como punção aspirativa por agulha fina (PAAF), que se mostra excelente no diagnóstico do carcinoma papilífero, com sensibilidade e especificidade bastante elevadas, porém, é pouco específica no carcinoma folicular, resultando em “padrão folicular”. Portanto, a não identificação total é comum e o tratamento é frequentemente cirúrgico. Assim, fica evidente a necessidade de se buscar novos métodos de diagnóstico que promova a classificação destas lesões com alta sensibilidade e especificidade. A espectroscopia Raman surgiu nesse contexto como um método mais eficiente de diferenciação entre o tecido normal e tumores benignos e malignos. Neste estudo, foram analisadas amostras normais e tumorais da glândula tireoideiana obtidas pela microdissecção tecidual do procedimento de biópsia. As diferenças morfológicas ocasionaram padrões espectrais distintos, possibilitando a classificação das amostras em agrupamentos, conforme o grau de similaridade. Os espectros foram posteriormente confrontados com a análise histopatológica e os grupos foram devidamente nomeados por tecido normal (TN) e lesão maligna (LM). Os resultados obtidos mostram que a análise por Raman é segura e confiável, uma vez que apresenta elevados índices de sensibilidade e especificidade.

[1] INCA, Revista Brasileira de Cancerologia, **48(2)**: 181-185 (2002).

[2] C. S. B. Teixeira, *et al.*, The Royal Society of Chemistry, **v.134**, 2361-2370 (2009).

**P89 - Síntese e Caracterização Espectroscópica de Polienais Conjugados**

Rafaella F. Fernandes<sup>1</sup>, L. F. Maia<sup>1</sup>, M. R. C. Couri<sup>1</sup>, L. A. S. Costa<sup>2</sup>, L. F. C de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NEEM – Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora – MG

<sup>2</sup>NEQC – Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora – MG

Psittacofulvinas pertencem a uma classe de substâncias caracterizada por aldeídos de cadeia linear e polinsaturada, sendo conhecido como psittacofulvina se encontrada naturalmente em penas de papagaios ou por parrodieno se o polienal for preparado sinteticamente. Os parrodienos sintéticos apresentam significativa atividade anti-inflamatória, antioxidante e antitumoral, porém, polienais naturais são poucos explorados [1].

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 [2]. Dessa forma, objetiva-se, a partir deste trabalho, a síntese e caracterização de uma cadeia carbônica com números de insaturações entre dez e doze, e, posterior analogia com os polienos naturais encontrados em espécies de corais quando, observa-se neste, algum processo de origem infecciosa. Ressalta-se que são encontradas na literatura discussões sobre polienos com cadeias contendo de duas a sete insaturações [1]. O processo de síntese para obtenção de aldeídos com número ímpar de duplas ligações provém da autocondensação do crotonaldeído, e, via condensação aldólica entre crotonaldeído e acetaldeído, tem-se cadeias com número par de insaturações. Ambos os processos são catalisados por piperidina.

Neste trabalho utiliza-se a espectroscopia Raman com o intuito de analisar e monitorar o processo da síntese de parrodienos através de ajustes do método proposto por Stradi e colaboradores [1]. Os espectros Raman dos produtos sintéticos obtidos com excitação em 1064 nm apresentaram duas bandas majoritárias: 1522  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_1(\text{C}=\text{C})$ ] e 1130  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu_2(\text{C}-\text{C})$ ]. De acordo com dados teóricos, no nível HF/6-311+G(d,p), uma cadeia contendo dez insaturações apresenta os modos  $\nu_1$  e  $\nu_2$  em 1532 e 1120  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, usando-se um fator de escala igual a 0,86. Estes modos vibracionais, no entanto, não são puros, mostrando a combinação de diversos outros modos, especialmente, da deformação angular  $\delta\text{C}-\text{H}$ . Os resultados citados mostram que a técnica é uma boa escolha para a investigação desta classe de polienos encontrada em corais, e uma pesquisa relacionada a este tipo de moléculas pode ser útil na compreensão do papel destes compostos no ecossistema marinho.

[1] R. Stradi *et al.*, US. Patent 0175555 A1 (2005).

[2] V. E. de Oliveira *et al.*, J. Raman Spectrosc. **41**, 642 (2010).

## **P90 - Caracterização Espectroscópica de Pigmentos identificados no octocoral *Leptogorgia punicea***

Felipe D. dos Reis<sup>1</sup>, L. F. Maia<sup>1</sup>, V. E. de Oliveira<sup>1</sup>, B. G. Fleury<sup>2</sup>, L. F. C. de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Departamento de Química – ICE – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-900.

<sup>2</sup>Departamento de Ecologia, IBRAG, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 20559-000 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

*Leptogorgia punicea* é um octocoral bem distribuído na costa brasileira que apresenta coloração variando de vermelho à púrpura. Estudos prévios feitos por espectroscopia Raman (ER) *in situ* revelaram que o pigmento responsável pela cor das colônias é um polienal derivado da classe das psittacofulvinas [1]. O polienal identificado para *L. punicea* e outras espécies de corais, é encontrado dentro da matriz calcária denominada de esclerito, que reveste o esqueleto interno do octocoral. Além de conferir cor aos corais os polienais podem estar associados a processos anti-inflamatórios. Entretanto, análises feitas por ER com excitação em 1064 nm dos extratos brutos combinados (MeOH:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 1x, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2x), não mostraram bandas referentes a polienais, mas indicaram a presença do carotenóide astaxantina devido a presença das bandas em 1521, 1159 e 1008 cm<sup>-1</sup>, atribuída aos modos vibracionais  $\nu_1(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu_2(\text{C}-\text{C})$  e  $\rho_3(\text{C}-\text{CH}_3)$ . Apesar da astaxantina já ter sido descrita para diversos organismos marinhos, esse é primeiro relato da ocorrência em *L. punicea*. A ausência de bandas dos polienais no extrato bruto está relacionada à dificuldade de extração desse tipo de pigmento quando inserido em matriz composta de carbonato de cálcio. Para extração da substância inclusa, estamos adaptando uma metodologia que permita a purificação e isolamento dos polienais, a fim de elucidar a estrutura por outros métodos espectroscópicos além da ER, ainda não descritos na literatura. Análise por ER de uma das frações obtida através do método utilizado, mostrou bandas principais em torno de 1501 e 1117 cm<sup>-1</sup>, atribuídas às vibrações  $\nu_1(\text{C}=\text{C})$  e  $\nu_2(\text{C}-\text{C})$ , respectivamente, características dos polienais. O isolamento do polienal também pode ser confirmado por ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H. A espectroscopia Raman se mostrou uma técnica valiosa na identificação desses pigmentos, visto que pode ser utilizada tanto para avaliação dos componentes presentes nas partes externas (*in situ*), quanto das substâncias inseridas em compartimento celulares extraídas por solventes orgânicos.

[1] L. F. Maia *et. al*, J. Raman Spectrosc. 42, 653 (2011).

## P91 - Identificação de carotenóides dos corais-sol por Espectroscopia Raman

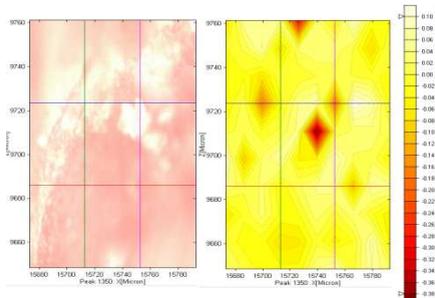
Maria Edwiges R. Oliveira<sup>1</sup>, L. F. Maia<sup>1</sup>, V. E. Oliveira<sup>1</sup>, B. G. Fleury<sup>2</sup>, B. G. Lages<sup>2</sup>, A. C. Pinto<sup>3</sup>, L. F. C. de Oliveira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Departamento de Química – ICE – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-900.

<sup>2</sup>Departamento de Ecologia, IBRAG, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 20559-000 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>3</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Os corais-sol *Tubastraea coccinea* e *T. tagusensis* são espécies invasoras no litoral brasileiro de coloração alaranjada e amarela, respectivamente. A cor alaranjada da espécie *T. coccinea* foi atribuída à presença dos alcaloides halogenados aplisnopsinas [1]. Entretanto, estudos realizados por espectroscopia Raman com excitação em 633 e 1064 nm, em análises *in situ* e de extratos brutos tem revelado a presença de carotenóides, através das bandas observadas nas regiões em torno de 1519  $\nu_1(\text{C}=\text{C})$ , 1157  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_1(\text{C}-\text{C})$  e 1006  $\text{cm}^{-1}$   $\rho(\text{C}-\text{CH}_3)$ . De acordo com dados da literatura essas bandas caracterizam o pigmento astaxantina, um carotenóide comumente encontrado nos organismos marinhos [2], mas que ainda não havia sido descrito para *Tubastraea* spp. A análise *in situ* feita nas linhas de excitação em 633 e 1064 nm mostraram também a presença de bandas em torno de 1085  $\nu_1(\text{CO}_3)$  e 703  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_4(\text{CO}_3)$  correspondentes a aragonita, componente do esqueleto interno. Com exceção das bandas atribuídas ao  $\text{CO}_3^{2-}$  os espectros obtidos das análises *in situ* e dos extratos brutos foram muito semelhantes. A espécie *T. tagusensis* mostrou um perfil espectral parecido ao de *T. coccinea*. A distribuição dos carotenóides nos tecidos de *T. coccinea* foi investigada através da análise por mapeamento de micro-imagem Raman. Os resultados mostraram que a distribuição dos carotenóides não é homogênea, mas abrange uma extensa área da amostra, representada no mapa de contornos (Fig.1). O conjunto de dados sugere que a coloração dos corais-sol poderia também ser atribuída aos carotenóides.



**Fig. 1-** Imagem do tecido de *T. coccinea* (esquerda) e mapa de contorno (direita) obtidos através da integração das bandas presentes na região entre 1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Gradiente de cores: branco representa maior intensidade das bandas integradas.

[1] Bialonska, D. & Zjawiony, J. K. Mar. Drugs **9**, 166 (2009).

[2] Maoka, T. Mar. Drugs **9**, 278 (2011).

## P92 - Estudo *in vivo* de câncer de mama por espectroscopia Raman

João L. Rangel<sup>1</sup>, L. Raniero<sup>1</sup>, R. A. Canevari<sup>1</sup>, L. N. Z. Ramalho<sup>2</sup>, F. S. Ramalho<sup>2</sup>, H. da S. Martinho<sup>3</sup>, A. A. Martin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica (LEVB), IP&D, Universidade do Vale do Paraíba, Avenida Shishima Hifumi, 2911, CEP 12244-000, São José dos Campos, SP, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Patologia e Medicina Legal, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3.900, Ribeirão Preto, SP, Brasil

<sup>3</sup>Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, 09210-170, Santo André, SP, Brasil

Neste trabalho, tecidos de mama de rata normal e alterados foram analisadas por espectroscopia Raman. Para a realização do estudo, tumores da glândula mamária foram induzidos em 15 ratas por uma administração de dose única de 50 mg/Kg de DMBA (7,12-Dimetilbenzeno(a)anthraceno) diluído em 1 mL de óleo de soja dada intragastricamente por gavages. O grupo controle foi composto por 5 ratas e submetido pelo processo de gavage com óleo de soja. Sete semanas após a aplicação da droga foram encontrados tumores palpáveis no grupo DMBA, enquanto nenhum tumor foi encontrado no grupo controle. Espectros Raman foram coletados utilizando o sistema de FT-Raman (Bruker RSF/100) de três maneiras distintas: (a) *in vivo* transcutânea, utilizando uma fibra óptica, (b) em seguida, a pele foi retirada e novas medidas foram realizadas (*in vivo* sem pele) e finalmente, (c) o animal foi sacrificado e retirada parte do tecido mamário (*ex vivo*) da mesma região, analisada diretamente no espectrômetro [1]. A análise dos espectros Raman foi baseada nas composições bioquímicas dos respectivos tecidos associados aos dados histopatológicos. O tratamento dos dados foi feito utilizando a ferramenta de estatística multivariada do software Minitab®. Para reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados, a análise de componentes principais (PCA) foi usada na faixa espectral de 900-1800 cm<sup>-1</sup>. A análise discriminante quadrática (ADQ) foi feita utilizando as PC's geradas pelo PCA. A curva ROC, foi utilizada a fim de criar uma relação de sensibilidade e especificidade [2].

Os resultados mostraram que os espectros Raman transcutâneo *in vivo* de tecidos normais e anormais foram corretamente classificados em uma proporção de 73%, ao passo que, dos dados *in vivo* sem pele obteve-se uma proporção correta de classificação de 86%. Os resultados das medidas *ex vivo* apresentaram maiores valores de especificidade e sensibilidade chegando a 96% e 97%, respectivamente, indicando a grande influência do sinal Raman da pele, diminuindo a especificidade da análise em cerca de 10%. Os espectros sem pele, *ex vivo*, possuem picos com maior largura de banda e contribuição de colágeno, proteína, lipídios e bandas de DNA. Isso sugere que um tecido normal tem maior concentração de lipídios e os tecidos malignos possuem maior concentração de proteínas. Para uma maior confirmação e validação dos dados sugere-se a possibilidade de realizar simulações de primeiros princípios a nível molecular combinando estudos experimentais e teóricos a fim de entender a evolução da doença, assim como, estudar seu início e sua progressão.

[1] A. F. G. Flores, *et. al*, Theor Chem Acc (2011).

[2] L. Lugosi, I. Molnár, Orvosi Hetilap Rev. **141**, 1725-1728 (2000).

## P93 - Aplicação da espectroscopia Raman acoplada ao confocal no estudo da interação de Nanotubos de Carbono com membranas biológicas

M. M. Pereira<sup>1</sup>, Humberto M. Brandão<sup>2</sup>, N. R. Raposo<sup>1</sup>, B. C. Carvalho<sup>2</sup>, J. S. Soares<sup>3</sup>,  
L. O. Ladeira<sup>3</sup>, A. Jorio<sup>3</sup>

<sup>1</sup>UFJF, Juiz de Fora, MG, Brasil

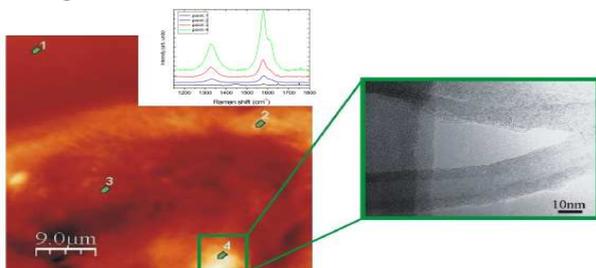
<sup>2</sup>Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora, MG, Brasil

<sup>3</sup>UFMG, Juiz de fora, MG, Brasil

Nas últimas duas décadas, a nanotecnologia tornou-se um campo amplo de pesquisas em todo o mundo, sobretudo os nanomateriais como os nanotubos de carbono (NTC). Tais nanomateriais têm potencial emprego em eletrônicos, agropecuária, medicina e indústria farmacêutica [1]. Assim, pesquisas têm sido realizadas utilizando NTC como vetores de fármacos e de DNA visando aplicação na terapia gênica. Porém, pouco se sabe sobre sua capacidade de interação com membranas biológicas e, especialmente, a zona pelúcida (ZP) de embriões de mamíferos que é constituída por glicoproteínas que formam poros nanométricos e funcionam como barreira protetora contra os menores vírus existentes na natureza.

O objetivo do trabalho foi utilizar a espectroscopia Raman para determinar se MWNTs conseguem transpor a ZP intacta de embriões bovinos produzidos *in vitro*. Inicialmente 3 embriões do grupo controle e 3 do cultivado com 0,2µg/mL MWNT foram lavados em solução salina fosfatada para remover MWNTs adsorvidos à superfície da ZP e, mantidos em lâmina em temperatura ambiente. Os espectros Raman foram coletados em vários pontos das amostras após incidência de um laser de He-Ne (632,8 nm), utilizando-se um espectrômetro (Andor™ Technology – shamrock sr-303i) acoplado a um microscópio óptico confocal invertido (Eclipse TE2000-U, Nikon).

Na figura 1 observa-se a imagem espectroscópica Raman do embrião gerada com auxílio de um filtro espectral para banda G do MWNT. No ponto1 (ar), não se observou o pico da banda G (1580 cm<sup>-1</sup>), todavia, nos pontos 2 (interface ar/ZP), 3 (ZP) e 4 (interior do embrião) ocorreu um aumento progressivo da intensidade da banda G, indicando que os MWNTs conseguiram transpor a ZP e entrar em contato com os blastômeros. Em conclusão, observou-se que a técnica de espectroscopia Raman é um eficiente método para compreender a interação entre MWNT e a ZP, uma das mais importantes barreiras biológicas de mamíferos.



**Figura 1. Imagem confocal (filtro para banda G) de embriões bovinos cultivados com MWNT (0,2µg/ml), evidenciando a faixa espectral da banda G (detalhe superior) e a morfologia (TEM) do MWNT utilizado (detalhe direito).**

[1] G. F. an g *et al.* J Agric Food Chem. 57 (2009)

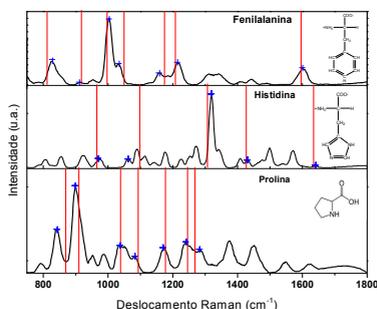
## P94 - Modelamento dos modos vibracionais de três aminoácidos do fator natural de hidratação

Bruna G. Carvalho, R. S. Alves, P. K. Oliveira, M. G. Tosato, L. Raniero, P. P. Favero, A. A. Martin

*Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, São José dos Campos – SP – 12244-000 - Brasil*

O fator natural de hidratação da pele (NMF) é essencial para a manutenção da água dentro das células cutâneas, sendo encontrado exclusivamente no estrato córneo (de 20-30% do peso seco do estrato córneo). O NMF é uma combinação de várias substâncias com baixo peso molecular, tais como aminoácidos livres ou derivados, pirrolidona de ácido carboxílico, lactato, ureia, amônia, ácido úrico, glicosamina, creatinina, citrato, sódio, potássio, cálcio, magnésio, fosfato, cloro, açúcares. Os aminoácidos são os constituintes de maior concentração do NMF (40%) e, conseqüentemente, de maior importância [1].

Neste trabalho, foram obtidos espectros Raman de três (fenilalanina, histidina e prolina) aminoácidos puros, adquiridos comercialmente, e foram realizados também modelamentos computacionais para cada composto no vácuo, a fim de que houvesse o confronto entre a prática e a teoria. Os modos vibracionais teóricos de cada componente foram obtidos a partir do cálculo da Matriz Hessiana utilizando a Teoria do Funcional da Densidade aplicada no software VASP® [2,3]. Na Figura 1 podem-se observar os espectros de cada um dos aminoácidos juntamente com os valores calculados teoricamente para os principais modos vibracionais. Os resultados mostram que prática e teoria corroboram entre si, já que o erro máximo encontrado foi de apenas 3,400. Ou seja, o modelamento é capaz de prever os modos vibracionais dos compostos estudados, fazendo-se uma importante ferramenta auxiliadora para a aplicação da espectroscopia Raman.



**Figura 1: Espectros Raman dos aminoácidos fenilalanina, histidina e prolina. Os pontos azuis representam os valores encontrados experimentalmente e as linhas vermelhas os obtidos com a Matriz Hessiana.**

- [1] A. V. Rawlings, C.R. Harding, *Dermatologic Therapy*, **17**, 43-48 (2004)  
[2] S. Kumar *et. al.*, *Indian J. Phys.*, **84** (5), 563-573 (2010)  
[3] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev.* **54b**, 11169 (1996)

## **P95 - Análise comparativa entre tecido dentário e resina composta através da Espectroscopia Raman**

Layane Q. Schultz<sup>1</sup>, J. L. B. de Faria<sup>1</sup>, E. A. de Oliveira<sup>1</sup>, R. R. de F. Bento<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IF, Universidade Federal de Mato Grosso, MT, Brasil

O esmalte dentário é o tecido mais mineralizado do corpo humano. A sua composição é de 96% de material inorgânico e 4% de material orgânico e água. Na dentina, o material inorgânico representa 70% este material inorgânico é principalmente composto por um fosfato de cálcio relacionado com a hidroxiapatita hexagonal, cuja fórmula química é  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [1]. A cárie não é um problema em seu estágio inicial, em que ela pode ser revertida. Quando a desmineralização do esmalte ocorre, minerais serão substituídos principalmente pela água. O esmalte dentário apresenta um espectro Raman com forte polarização anisotrópica. A perda de minerais produz uma alteração da simetria local. O dente em geral é reconstruído com o uso de resinas compostas, quando se tem a cárie estabelecida no tecido. O objetivo deste trabalho é fazer uma análise comparativa entre tecido dentário e resinas compostas, afim de propor métodos de diagnóstico odontológico, utilizando a técnica de espectroscopia Raman.

[1] A.C. Ko et. al, Proceedings of SPIE, 6093, 147-156 (2006).

**P96 - Vibrational Spectroscopy of a Schiff Base: (4E)-4-(4-metoxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona**

Tarsila M. Oliveira<sup>1</sup>, I. G. S. Filho<sup>1</sup>, R. R. F. Bento<sup>1</sup>, J. L. B. Faria<sup>1</sup>, R. J. Ramos<sup>1</sup>, L. E. Silva<sup>1</sup>, P. T. C. Freire<sup>2</sup>, G. O. M. Gusmão<sup>2</sup>, A. M. R. Teixeira<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará*

<sup>3</sup>*Departamento de Física, Universidade Estadual Vale do Acaraú*

The Schiff Bases and its complexes have a variety of biological applications, such as clinic, analytical and pharmacology. Study of a new type of the chemotherapy Schiff Bases is attracting the attention of medicinal chemistry. Recent studies with Schiff Bases and theirs metal complexes have been more active than those of its respective ligands. In this context, the bioactive derivatives based in the 4-aminoantipyrine core and its metal complexes had been investigated and diverse biological activities such as: analgesic, anti-inflammatory, antimicrobial, and the anticarcinogenic had been described. The conformational behavior and structural stability of (4E)-4-(4-metoxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona were investigated by utilizing density functional theory (DFT) with the standard B3LYP/6-311+G method and basis set combinations. The vibrational wavenumbers of (4E)-4-(4-metoxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona were computed at DFT levels and complete vibrational assignments were made on the basis of normal coordinate calculations. Normal coordinate analysis has been carried out to support the vibrational analysis. The results were compared with the experimental values. The observed Fourier transform infrared (FT-IR), Raman Spectroscopy and Fourier transform Raman (FT-Raman) vibrational wavenumbers were analyzed and compared with the theoretically predicted vibrational spectra. The assignments of bands to various normal modes of the molecules were also carried out.

# **ÍNDICE DE AUTORES**



## A

Abagaro, B. T. O., 19, **42**  
Abreu Melo, E., 71  
Achete, C. A., 23, 96, 97  
Achiba, Y., 13  
Aguiar, A. L., **107**, 108  
Aguiar, C. J., 41  
Ahmed, R., 65  
Alcântara Jr., P., 72  
Alencar, R. S., **108**  
Alessio, P., **127**  
Almeida, E. W. C., 23  
Almeida, R. M., 33, **81**  
Alves, J., 71  
Alves, R. S., **136**, 142  
Alves, W. A., 73, 80  
Amorin, S., 119  
Ando, R. A., 85, 118, 124  
Andrada, D. M., 40  
Andrade, G. F. S., **37**, 117, 121, 122  
Anjos, V., 93  
Aoki, P. H. B., **131**  
Arantes, A., 93  
Araújo, E. N. D., 100  
Araújo, P. T., 31  
Ardito, F. M., 100  
Archanjo, B. S., 97  
Armond, A. S. Z., 23  
Aroca, R. F., 127, 131  
Ayala, A. P., **15**, 32, 81

## B

Balzaretti, 94  
Bandiera, A. S., 136  
Baptista, D. L., 32  
Barberis, G. E., 27  
Barbosa Neto, N. M., **31**, 68, 69, 95, 104, 132  
Barcelos, I. D., 102, **106**  
Barone, P. W., 13  
Barroso, T. D. B., **115**  
Batista, J. C., 83  
Batista, R. J. C., 31  
Bell, M. J. V., **93**

Belo, G. S., 50  
Bento, R. R. F., 66, 86, 113, 143, 144  
Bernardino, N. D., **46**  
Bonfim, R. P. F., **52**  
Branco, J. R. T., 51, 53  
Brandão, H. M., **141**  
Brandão, L. E. V. S., **94**  
Brasil, M. J. S., 100  
Brito, D. D. S., 19  
Brito de Faria, J. L., 88  
Brolo, A. G., 37, 38, 125  
Buchanan, D. A., 50

## C

Cadore, A. R., **102**  
Calado, H. D. R., 69  
Camargo, P. H. C., 124  
Campos, C. E. M., 30  
Campos, N. S., 76  
Cançado, L. G., 23, 31, 90, 96, 97, 104, 120, 132  
Canevari, R. A., 140  
Cano-Márquez, A. G., **90**, 104  
Capaz, R. B., 13  
Carneiro, A., 13  
Carrara, S., 31  
Carvalho, B. C., 141, **142**  
Carvalho, D. F., **128**, 134  
Carvalho, I. A. S., 51, **53**  
Caselli, P. E. S., 86  
Castro, H. V., **74**, 114  
Cavalcante, L. S., 21  
Cavalcante Figueira, L., **70**  
Cavalcante Freire, 71  
Chacham, H., 3, 31, 95  
Ciminelli, V. S. T., 28, 82, 84, 105  
Coimbra, A. O., 3, **101**  
Constantino, C. J. L., **16**, 127, 131  
Constantino, V. R. L., 118  
Corat, E. J., 99  
Corio, P., 85, 122-124, 130, 133  
Corrêa, J. A. M., 58  
Costa, J. C. S., **124**  
Costa, L. A. F., 125  
Costa, L. A. S., 137

Costa, R. C. C., **49**  
Costa, S. D., 3, 109  
Couri, M. R., C., 137  
Cunha, C. N., **116**  
Cunha, M. V. P., 58  
Cunha, R. T., 61

## D

da Paz, M. C., 39  
da Silva, C. B., 66, 86  
da Silva, E. E., 41  
da Silva, E. F., **80**  
da Silva, J. H., 19, 48  
da Silva, L. E., 66  
da Silva, S. W., 39, 50, 92, **129**  
da Silva, T. G., 57  
da Silva Santos, H., 86  
Dantas, M. S. S., 20, 28, 82, 84, 105  
De Saja Saez, J. A., 127  
de Souza, N. S., 30  
Del Nero, J., 72  
Dias, A., **11**, 36  
Dieing, T., 34  
Diniz, C. G., 119  
Diniz, R., 61, 67  
dos Santos, D. P., **38**  
dos Santos, F. E. O., 48  
dos Santos, H. F., 23, 62  
dos Santos, V., 21  
dos Santos Jr., V. O., **75**  
Dresselhaus, M. S., 32

## E

Edwards, H. G. M., **14**  
Endo, M., 32, 108  
Eon, J. G., 52

## F

Falcão, N. P. S., 96  
Fantini, C., 3, 13, 40, 56, 72, 103, 110  
Faria, A. L. P., **51**

Faria, D. L. A., 7, 45, 46, 47  
Faria, J. L. B., 66, 113, 143, 144  
Faria, L. F. O., **79**  
Faulstich, F. R., 74  
Fávero, P. P., 142  
Fernandes, A. L. A., **135**  
Fernandes R. F., **137**  
Ferreira, A. L., **57**  
Ferreira, D. C., 118  
Ferreira, E. H. M., **8**, 23, 96, 97  
Ferreira, G. R., **62**  
Filgueiras, A. L., **119**  
Filho, I. G. S., 144  
Filho, J. M., 42, 108  
Flahaut, E., 107  
Fleury, B. G., 138, 139  
Fonseca, B. G., **134**  
Fortulan, C. A., 30  
Freire, A. I., **73**  
Freire, P. T. C., **19**, 35, 42, 48, 59, 66, 86,  
108, 113, 114, 144  
Furtado, C. A., **40**

## G

Garcia, H. C., **61**  
Garcia-Flores, A. F., 27, 54, **55**  
Garg, V. K., 92  
Gárin, C. P., **97**  
Georgi, C., 32  
Georgopoulos, S. L., **64**  
Gil, O. M., **45**  
Gomes, A. M. M., 15  
Gomes, E. R. M., 41  
Gomes, P. F., **27**, 100  
Gonçalves, A. B., 102, 106, 109  
Gonçalves J. S., 21  
Gonçalves, N. S., 33  
Gontijo, R. N., **56**  
Gopalakrishnan, J., 55  
Gordon, R., 37  
Granado, E., 27, 54, 55, 100  
Guatimosim, S., 41  
Guilherme, L. A., 69  
Guilherme, L. R., 129  
Gusmão, G. O. M., **66**, 86, 113, 144

## H

Hanuza, J., 35  
Hartmann, N., 32  
Hartschuh, A., 32  
Häberle, P., 98  
Hevia, S., 98  
Hidalgo, A. A., 126  
Hiroyuki, M., 108  
Hollricher, O., 34  
Honorato, S. B., 15

## I

Iikawa, F. A. F., 100  
Inoue, F., 85  
Izumi, C. M. S., 63, 133

## J

Jarrosso, M. T., 68  
Jorio, A., 23, 31, 41, 90, 95-97, 104, 120, 132, 141  
Joselevich, E., 95  
Júnior, A. F., 92  
Júnior, F. M. S., 81  
Júnior, M. C. C., 81

## K

Kahn, Z. R., 81  
Khan, A., **89**  
Kaneko, U. F., **54**, 55  
Kim, Y. A., 32, 108

## L

Lacava, Z. G. M., 39  
Lacerda, R. G., 41, 102, 106, 109  
Ladeira, M. S., **41**  
Ladeira, L. O., 41, 141  
Lages, B. G., 139  
Lakshmana, A., 10

Lameiras, F. S., 53  
Lazzeri, M., 12  
Le Floch, S., 107  
Leal, R. G. T., 94  
Leite, M. F., 41  
Lepre, L. F., **85**  
Lère-Porte, J.-P., 68  
Lima, C. L., **83**  
Lima, L. H. F., 123, **133**  
Lima, R. M. A., 110  
Lima Gomes, E. J., **71**  
Lima Jr., J. A., 59  
Lobo, A. O., 99  
Longo, E., 21  
Lopes, I. M. F., 51  
Lopes, M., 119  
Lucchese, M. M., **65**  
Luffaso, M. W., 81  
Lupo, K. M., **123**

## M

Machado, K. D., 57  
Machon, D., 107  
Maczka, M., 35  
Mafra, D. L., 3, 100  
Magalhães-Paniago, R., 109  
Maia, L. F., 137-139  
Maia, L. Q. C., 56  
Maia, J. R., **59**  
Majuste, D., **28**  
Malard, L. M., 3, 13, 100  
Mallick, B., 10  
Mansur, A. A. P., 105  
Mansur, H. S., 105  
Marciano, F. R., 99  
Marletta, A. 68, 69, 126  
Marques, H. O., **88**  
Martin, A. A., 99, 136, 140, 142  
Martinez, J. C. C., 48  
Martinho, H. S., 140  
Matos, J. M. E., 21  
Mauri, F., 12  
Matazo, D. R. C., **24**  
Maximiano, R. V., **120**  
Mazali, I. O., 22

Melo, F. E. A., 19, 42, 59, 66, 113, 114  
Mendes, I. C., **20**  
Mendes-de-Sá, T. G., **109**  
Mendes Filho, L., 19  
Mendes Filho, J., 35, 59  
Mengui, Ú. A., 99  
Min, Q., 37  
Minko, A., 50  
Miranda, A. M., **23**  
Moais, P. C., 39  
Mota, I. C., 69  
Morais, E., 102, 106  
Morais, P. C., 129  
Moreira, E. C., 32  
Moreira, G. F., 23  
Moreira, R. L., 23, **36**, 80  
Moreira, S. G., 58, **72**  
Moujaes, E. A., 3, **87**  
Moura, L. C., 52  
Moura, L. G., 3, **13**,  
Morais, P. C., 50, 92  
Muniz, A. R. C., 65  
Muniz, E. P., 53  
Mussnich, L. M., 31, **95**, 104

## N

Nakagomi, F., **50**, **92**  
Neto, B. C. V., 83  
Neumann, R., 74  
Nishide, D., 13  
Nóbrega, M. M., **63**  
Noda, L. K., **33**  
Nogueira, S. L., **68**, 69  
Novoselov, 101  
Nunes, R. W., 3, 87

## O

Oliveira, A. C., 15, 92  
Oliveira, A. M., 82  
Oliveira, E. A., 143  
Oliveira, F. M. S., 49  
Oliveira, K. S., **76**  
Oliveira, L. F. C., **9**, 25, 49, 61, 62, 64, 67,

74, 76, 114, 115, 116, 135, 137-139  
Oliveira, M. A. L., 64  
Oliveira, M. E. R., **139**  
Oliveira, P. K., 142  
Oliveira, S., 106  
Oliveira, T. S., **144**  
Oliveira, V. E., 115, 138, 139  
Oliveira dos Santos, A., 71  
Oliveira Jr., O. N., 126

## P

Paiva, E., **69**  
Paraguassu, W., **35**, 81  
Paschoal, A. R., **32**  
Paschoal, C. W. A., 81  
Peixoto, L. P. F., **121**  
Penna, T. C., **60**  
Pereira, G. C., **67**  
Pereira, M. M., 141  
Pereira da Silva, K., 66  
Petroni, C. R., **122**  
Pim, W. D., 91  
Pimenta, M. A., **3**, 13, 40, 72, 87, 100, 101,  
110  
Pimentel Santos, M. R., 70  
Pinheiro, G. S., 83, 114  
Pinto, A. C., 139  
Pizani, P. S., 30  
Plentz, F. O., 100, 110  
Puglieri, T. S., 46, **47**

## R

Ramalho, F. S., 140  
Ramalho, L. N. Z., 140  
Ramos, R. J., 144  
Rangel, J. L., **99**, **140**  
Raniero, L., 140, 142  
Raposo, N. R., 141  
Reis, F. D., **138**  
Reis Júnior, J. P., **103**  
Resende, R. R., 41  
Ribeiro, E., 57  
Ribeiro, M. A., 91

Ribeiro, M. C. C., **29**, 60, 79, 116  
Ribeiro, R. L., 51  
Ribeiro, S. P., 64  
Righi, A., 3, 13, 40, 56, 72, 103, 109  
Rocha Remédios, C. M., **58**, 70, 71, 72  
Rodrigues, A. S., 86  
Rodrigues, D. C., **117**  
Rodrigues, M. I. C., 48  
Rubim, J. C., 75, **125**

## S

Safar, G. A. M., **91**  
Sahoo, S. K., **110**  
Saito, R., 40  
San Miguel, A., 107  
Sansiviero, M. T. C., 45  
Sant'Ana, A. C., 119, 124, 128, 134  
Santo, A. M. E., 99  
Santos, A. P., 40  
Santos, C. M. B., **39**, 129  
Santos, E. B., **22**  
Santos, J. C. C., **105**  
Santos, P. S., 24, 85  
Saraiva, A. A. F., 19  
Saraiva, G. D., 32, 83  
Sawatzki, J., **26**  
Schmidt, U., 34  
Schultz, L. Q., **143**  
Segura, R., **98**  
Serein-Spirau, F. 68  
Serrano, R. L., 54  
Shadmi, N., 95  
Shinohara, H., 13  
Silva, C. H. B., **118**  
Silva, G. C., **84**  
Silva, G. L., 82  
Silva, J. G., 42  
Silva, K. P., **113**  
Silva, L. E., 113, 144  
Silva, M. D. R., 68  
Silva, M. S., 92  
Silva, R. A., 68, 69, 126  
Silva, V. L., 119  
Silveira, E. S., 57  
Silvestre, I., 102

Simões, T. R. G., 91  
Soares, J. R., **96**, 104  
Soares, J. S., 31, 41, 90, 95, 104, 141  
Sousa Pinheiro, G., 59  
Souza Filho, A. G., 32, 35, 107, 108, 114  
Souza Filho, F. E., 19  
Souza, A. D., **132**  
Souza, C., **82**  
Souza, D. S., 104  
Souza, L. A. C., 20,  
Souza, L. G. D., **25**  
Souza, M. L., **130**  
Souza, N. L. G. D., 135  
Stephani, R., 76  
Strano, M., 13, 110  
Stumpf, H. O., 91  
Suarez, P. A. Z., 75

## T

Teixeira, A. M. R., 66, **86**, 144  
Teixeira, N. G., 36  
Temperini, M. L. A., 38, 63, 117, 118  
Therézio, E. M., **126**  
Tosato, M. G., 142  
Tuailon, J., 107

## U

Umopathy, S., **10**

## V

Vaknin, D., 27  
Vargas, F., **34**  
Vazquez, P. A. M., 89  
Veloso, B. R., 20  
Venezuela, P., **12**, 13  
Viana, B. C., 19, **21**, 48  
Vidal, L. N., 89  
Vieira, H. S., 40