



IV EnBraER

ENCONTRO BRASILEIRO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Livro de Resumos

06 a 09 de dezembro de 2015
Independência Trade Hotel
Juiz de Fora - MG

www.enbraer.org

Patrocínio Master

HORIBA
Explore the future



Patrocínio

RENISHAW

WITec
focus innovations

Ocean Optics

US Bio solutions

RepoSpec
REPOSITÓRIO ESPECTROSCÓPICO

Realização

NEEM
Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular

Secretaria Executiva

PARTNER
PRODUÇÕES

IV EnBraER

Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman

Livro de Resumos

Organizadores

Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Antônio Carlos Sant'Ana

Celly Mieko Shinohara Izumi

Gustavo Fernandes Souza Andrade

Wagner de Assis Alves

Rodrigo Stephani

Mariana Ramos de Almeida

Erix A. Milán Garcés

TEMPLO

Juiz de Fora - MG

2015

© Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610)

Projeto gráfico

Partner Produção e Marketing de JF Ltda.

Revisão Técnica

Mariana Ramos de Almeida

Linus Pauling de Faria Peixoto

Bruno Guilherme da Fonseca

Débora Guimarães de Oliveira

Patricia Lopes de Oliveira

Patrícia Barros Santos

Editoração

Templo Gráfica e Editora Ltda.

Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 1. 2015. Resumos. / Organização Luiz Fernando Cappa de Oliveira [et al]. Juiz de Fora: Templo, 2015.

200 p.: il.

ISBN 978-85-98026-56-5

1. Espectroscopia. 2. Enbraer. 3. Raman.

CDU 543.4

E-BOOK
2015

AGRADECIMENTOS

Patrocínio Master:



HORIBA

Patrocínio:



Agências de Fomento:



Realização:



Secretaria Executiva:



Apoio:



PALAVRA DA COMISSÃO

Boas vindas!

É com especial prazer que damos as boas vindas a todos os participantes do IV Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER), realizado em Juiz de Fora de 06 a 09 de Dezembro de 2015.

Este é o quarto evento, realizado desde 2009, e o primeiro sediado em Juiz de Fora, MG, organizado pelo Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), sediado no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Neste evento em particular, pretendemos continuar cumprindo os principais objetivos que levaram à criação do mesmo: colocar em contato pesquisadores, alunos, cientistas de aplicação e desenvolvedores de instrumentação na área de espectroscopia Raman no Brasil junto com convidados de renome internacional nas variadas áreas nas quais a técnica tem se mostrado poderosa ferramenta analítica e de caracterização de materiais.

Nos três dias do evento, serão apresentadas quatro conferências com convidados estrangeiros, e outras nove conferências com especialistas renomados do Brasil nas suas respectivas áreas. Além disso, dezesseis sessões orais de apresentação de trabalhos submetidos ao evento e duas palestras técnicas contemplam a programação científica. Haverá ainda a entrega do Prêmio EnBraER a duas personalidades brasileiras cujos trabalhos ao longo de suas vidas os habilitam a serem sempre lembrados como grandes nomes da espectroscopia Raman, no Brasil e no exterior: os professores Oswaldo Sala (Universidade de São Paulo) e Josué Mendes Filho (Universidade Federal do Ceará).

Outra novidade importante é o lançamento do sítio espectroscopia.org, ou mais especificamente RepoSpec, de nosso conhecimento o primeiro repositório de dados espectroscópicos brasileiro, criado pelo NEEM e pela Innóvite e apoiado pela Bruker do Brasil.

Por fim, teremos um número especial da *Vibrational Spectroscopy*, dedicado aos trabalhos apresentados no evento, mostrando a importância nacional e internacional do principal evento na área de espectroscopia Raman do país.

Assim, agradecemos a todos os participantes, provenientes de mais de 20 grupos de pesquisa no Brasil, que atenderam ao convite e estão presentes abrilhantando o evento, e desejamos a todos, pesquisadores, alunos, cientistas de aplicação e patrocinadores, um excelente período durante o evento.

Comissão Organizadora

SUMÁRIO

COMISSÕES E COMITÊ	07
INFORMAÇÕES GERAIS	09
ALIMENTOS E BEBIDAS	10
PROGRAMAÇÃO GERAL DO IV EnBraER	11
CERTIFICADOS	16
APOIO AOS PALESTRANTES	16
EXPOSITORES	16
WORKSHOP	17
PALESTRAS CONVIDADAS	18
PALESTRAS TÉCNICAS	32
RESUMO DOS TRABALHOS DO IV EnBraER	36
ÍNDICE DE AUTORES	193

COMISSÕES E COMITÊS

COMISSÃO ORGANIZADORA

Luiz Fernando Cappa de Oliveira (Presidente)

Antônio Carlos Sant'Ana

Celly Mieke Shinohara Izumi

Gustavo Fernandes Souza Andrade

Wagner de Assis Alves

Rodrigo Stephani

Mariana Ramos de Almeida

Erix A. Milán Garcés

COMITÊ CIENTÍFICO

Anderson Dias (UFOP)

Antônio Gomes Souza Filho (UFC)

Dalva Lúcia Araújo de Faria (USP)

Erlon Henrique Martins Ferreira (INMETRO)

Ítalo Odone Mazali (UNICAMP)

Luiz Fernando Cappa de Oliveira (UFJF)

Luiz Gustavo Cançado (UFMG)

Newton M. Barbosa (UFU)

Paulo Sérgio Pizani (UFSCar)

Sebastião Silva (UNB)

Wagner Assis Alves (UFRJ)

Waldeci Paraguassu (UFPA)

COMITÊ DE AVALIAÇÃO DOS TRABALHOS

Alejandro Pedro Ayala (UFC)
Anderson Dias (UFOP)
Antônio Carlos Sant'Ana (UFJF)
Antônio Gomes Souza Filho (UFC)
Carlos José Leopoldo Constantino (UNESP)
Celly Mieko Shinohara Izumi (UFJF)
Dalva Lúcia Araújo de Faria (USP)
Diego Pereira dos Santos (UNICAMP)
Erix A. Milán Garcés (UFJF)
Glaucio Braga Ferreira (UFF)
Gustavo Fernandes Souza Andrade (UFJF)
Indhira Oliveira Maciel (UFJF)
Italo Odone Mazali (UNICAMP)
Joel Rubim (UnB)
Lenize Maia (UFJF)
Luiz Fernando Cappa de Oliveira (UFJF)
Márcia Temperini (USP)
Mariana Ramos de Almeida (UFJF)
Newton M. Barbosa (UFU)
Paola Corio (USP)
Paulo Sérgio Pizani (UFSCar)
Rodrigo Stephani (UFV)
Romulo Augusto Ando (USP)
Sebastião Silva (UnB)
Wagner Assis Alves (UFRJ)

EQUIPE DE APOIO

Bruno Guilherme da Fonseca
Débora Guimarães de Oliveira
Linus Pauling de Faria Peixoto
Patrícia Lopes de Oliveira
Patrícia Barros Santos

INFORMAÇÕES GERAIS

Local do Congresso

Centro de Convenções do Independência Trade Hotel

Av. Presidente Itamar Franco, 3.800

Bairro Cascatinha - Juiz de Fora - MG

Telefone: (32) 3025-7500

Site: www.independenciatradehotel.com.br

Secretaria

Localizada no hall de entrada do Centro de Convenções do Hotel (Salão Da Vinci), onde ocorrerá o credenciamento e entrega de material dos pré-inscritos e a realização de novas inscrições, atendimento aos conferencistas, palestrantes e expositores.

Horário de Atendimento:

06/12/2014 (domingo) – 14h00 às 18h00

07/12/2014 (segunda-feira) – 09h00 às 18h00

08/12/2014 (terça-feira) – 09h00 às 18h00

09/12/2014 (quarta-feira) – 09h00 às 12h00

Solenidade de Abertura

A solenidade de abertura do evento será realizada no dia 06 de dezembro, às 18h, no auditório principal. Será presidida pelo presidente do 4º EnBraER – Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman.

Estacionamento

O Independência Trade Hotel disponibiliza vagas de estacionamento, ao custo de R\$ 2,00 (dois reais) por hora. Os congressistas do EnBraER farão jus a um desconto e pagarão o valor de R\$ 10,00 (dez reais) a diária. Basta apresentar o crachá para obter o desconto.

ALIMENTOS E BEBIDAS

Almoço

RESTAURANTE DO INDEPENDÊNCIA TRADE HOTEL

Localizado no hall do hotel (Andar “P”). Estará aberto ao público durante o almoço e concederá um desconto aos congressistas. Para ter direito ao desconto, bastará apresentar o crachá.

Coffee Breaks

Serão servidos às 10 horas e às 16 horas, na Feira de Negócios do 4º EnBraER, para todos os participantes inscritos.

Coquetel de Abertura

Será servido logo após a solenidade de abertura do evento, no dia 06 de dezembro, às 20 horas, na Feira de Negócios do 4º EnBraER, para todos os participantes inscritos.

Happy Hour de Confraternização (Adesão)

Será realizado no dia 07 de dezembro, segunda-feira, às 20h, no Restaurante do Hotel. O convite especial para o happy hour poderá ser adquirido na Secretaria do Evento, enquanto houver disponibilidade.

FUMANTES E USO DE PARELHOS CELULARES

É proibido fumar nas dependências do Centro de Convenções do Independência Trade Hotel, sendo necessário, para tal, utilizar a varanda do espaço.

Solicita-se que durante as apresentações técnicas, conferências e minicursos, os celulares sejam desligados ou programados para o modo silencioso.

PROGRAMAÇÃO GERAL

6 de dezembro - Domingo

9h às 16h	Workshop: Theory and Practice of Raman Spectroscopy in Forensic Analysis Prof. Dr. Howell GM Edwards Local: Departamento de Química – UFJF
15h às 17h	Entrega de material e registo de participantes
18h	Abertura:
18h30	Palestra de Abertura: Sondando Novos Materiais e Interfaces Utilizando a Espectroscopia Raman Profa. Dra. Márcia L. A. Temperini (USP)
19h30	Homenagens
20h às 22h	Coquetel de Abertura

7 de dezembro - Segunda-feira

9h às 10h	Plenária 1: Biomedical imaging: measurements of molecular changes associated with disease Dra. Malgorzata Baranska (Jagiellonian University, Poland)
10h às 10h20	Coffee-break
10h20 às 10h50	Apresentação longa 1: Advanced Applications of Raman Spectroscopy in Life Science Prof. Dr. Airton A. Martin (UNIVAP)
10h50 às 11h50	Comunicações orais (1-3)

10h50 às 11h10	ID 017 - SERS study of breast cancer cells treated with photodynamic therapy in vitro A. B. Veloso, S. W. da Silva, J. P. F. Longo, L. A. Muehlmann, P. E. N. de Souza, B. F. Silva, M. C. Rodrigues, K. R. Py-Daniel, M. P. Garcia, R. B. Azevedo, P. C. Morais (UnB)
11h10 às 11h30	ID 064 - Avaliação da composição de suplementos alimentares através da espectroscopia Raman Letícia Portela de Souza, Rodrigo de Souza Cesar, Rafael Arromba de Sousa, Mariana Ramos Almeida, Celly M. S. Izumi (UFJF)
11h30 às 11h50	ID 126 - Espectroscopia Raman aplicada à identificação de carotenoides em esponjas marinhas Maia, L.F.; Gonzaga, T.A.; Lobo-Hajdu, G.; Edwards, H.G.M.; de Oliveira, L.F.C. (UFJF)
11h50 às 12h20	Palestra técnica 1: New generation Raman imaging: Confocal 3D Raman imaging meets highest spectral resolution F. Vargas, Thomas Dieing, Ute Schmidt, Wolfram Ibach, and Olaf Hollricher (WITec)
12h20 às 14h	Intervalo para almoço
14h às 15h	Plenária 2: Recent advances on resonant Raman scattering in graphene and MX ₂ -type two-dimensional layered materials Prof. Dr. Cristiano Fantini (UFMG)
15h às 16h	Plenária 3: Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS): Strategies in Highly Sensitive Molecular Detection and Bioanalysis Dr. Santiago Sánchez-Cortés (Instituto de Estructura de la Materia, Madrid. Spain)
16h às 16h30	Cooffe-break
16h30 às 17h	Apresentação longa 2: Codeposição de nanopartículas de Au e filmes finos para aplicações em SERS Carlos J. L. Constantino (UNESP)
17h às 18h20	Comunicações Orais (4-7)
17h às 17h20	ID 142 - SERS no regime de uma molécula como sonda do estado de agregação de dispersões coloidais Diego Pereira dos Santos, Marcia Laudelina Arruda Temperini (UNICAMP)

17h20 às 17h40	ID 119 - Detecção SERS do pesticida thiram por extração líquido-líquido com suspensão de nanofios de prata Evandro Ivanov, Paola Corio (USP)
17h40 às 18h	ID 061 - Síntese e caracterização de nanorods de Au recobertos com camada ultrafina de SiO ₂ : Uma alternativa para intensificação de fluorescência e Raman Flávia Campos Marques, Gustavo Fernandes Souza Andrade (UFJF)
18h às 18h20	ID 101 - Efeito do tempo de equilíbrio de adsorção para análises SERS em regime de uma única molécula M. L. de Souza, A. G. Brolo, M. L. A. Temperini (UFF, USP)
18h30 às 20h	Sessão de Pôsteres

8 de dezembro - Terça-feira

9h às 10h	Plenária 4: Raman spectroscopy for special applications in material science and analytical chemistry for life sciences Dr. Herbert M. Heise (South-Westphalia University of Applied Sciences, Iserlohn, Germany)
10h às 10h20	Coffee-break
10h20 às 10h50	Apresentação longa 3: O controle das propriedades químicas de superfícies nanoestruturadas de ouro ou prata para a adsorção de biomoléculas Prof. Dr. Antônio C. Sant'Ana (UFJF)
10h50 às 11h50	Comunicações orais (8-10)
10h50 às 11h10	ID 107 - Estudo do efeito CARS (Coherent Raman Anti-Stokes Scattering) em materiais bidimensionais Lucas Lafetá, Ado Jório, Leandro Malard (UFMG)
11h10 às 11h30	ID 008 - Análise de formas de banda Raman de líquidos iônicos Tatiana C. Penna, Luiz F. O. Faria, Mauro C. C. Ribeiro (USP)
11h30 às 11h50	ID 139 - Sondando a reatividade de interfaces: investigação da interação de deidroíndigo com laponita Nathália D'Elboux Bernardino, Dalva L. A. de Faria e Vera R. L. Constantino (USP)

11h50 às 12h20	Palestra Técnica 2: High-speed Tip-Enhanced Raman Imaging M. Chaigneau, J. L. Rangel, I. Carvalho, A. V. Krayev, S. A. Saunin (HORIBA)
12h20 às 14h	Intervalo para o almoço
14h às 15h	Plenária 5: Raman applications on the development of new solid forms of active pharmaceutical ingredients Prof. Dr. Alejandro P. Ayala (UFC)
15h às 16h	Plenária 6: Raman spectroscopy in archaeometry: a story about laboratory investigations and in situ analysis Dr. Peter Vandenabeele (Ghent University, Ghent, Belgium)
16h às 16h30	Coffee-break
16h30 às 17h	Apresentação longa 4: From Food Science to elementary excitations on Fermi liquids: light as a spectroscopic tool Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos (UFJF)
17h às 18h20	Comunicações Orais (11-14)
17h às 17h20	ID 152 - G-Band Raman Excitation Profile Asymmetries in SWNTs Eduardo. B. Barros, Erik H. Haroz, Juan G. Duque, Hagen Telg, Jeffrey R. Simpson, Algela R. H. Walker, Jeffrey A. Fagan, Ming Zheng, Junichiro Kono, Stephen Doorn (UFC)
17h20 às 17h40	ID 133 - Excitações elementares de gás de elétrons em poços quânticos de diferentes tamanhos via espectroscopia Raman ressonante Leonarde do Nascimento Rodrigues, Alison Arantes, Maria Jose Valenzuela Bell, Virgílio de Carvalho dos Anjos (UFJF)
17h40 às 18h	ID 006 - Raman Spectroscopy on Suspended TMDs layers Bartolomeu C. Viana, Anderson G. Vieira, Nestor Perea-Lopez, Zhong Lin, Chanjing Zhou, A.L. Elias, Humberto Terrones, Mauricio Terrones (UFPI)
18h às 18h20	ID 151 - Espalhamento Raman em amostras vítreas de BaSi2O5: cristalização “in situ” P.S.Pizani, R. B. Belloti, A. M. Rodrigues, E.D. Zanotto (UFSCar)
18h30 às 20h	Sessão de Pôsteres

9 de dezembro - Quarta-feira

9h às 10h	Plenária 7: Espectroscopia Raman como uma ferramenta poderosa na Ciência dos Materiais Prof. Dr. Italo O. Mazali (UNICAMP)
10h às 10h20	Coffee-break
10h20 às 10h50	Apresentação longa 5: The electrochemical reduction of CO ₂ in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate probed by surface-enhanced Raman scattering (SERS) Prof. Dr. Joel Rubim (UnB)
10h50 às 11h30	Comunicações Orais (15-16)
10h50 às 11h10	ID 029 - Estudo vibracional de novas formas sólidas: Efavirenz M. M. Marques, G. C. Lima, A.C.S. Marques, L. D. Prado, H.V.A. Rocha, G. B. Ferreira, J. A. L. C. Resende. (UFF)
11h10 às 11h30	ID 010 - Clivagem de ligações peptídicas: atividade catalítica de alguns íons trivalentes, confirmada por espectroscopia vibracional Thiago B. da Costa Campos, Wagner de Assis Alves (UFRJ)
11h30 às 12h30	Plenária 8: Resonance Raman spectroscopy in 1D and 2D nanocarbon materials Prof. Dr. Antonio Gomes Souza Filho (UFC)
12h30	Encerramento

CERTIFICADOS

Serão entregues na Secretaria do Evento, da seguinte forma:

Participação: enviado por e-mail

Participação no Workshop: enviado por e-mail

Apresentação de trabalho (Pôster): enviado por e-mail

Apresentação de trabalho (Oral): entregue no dia da apresentação

APOIO AOS PALESTRANTES

Os autores devem testar seus arquivos nos computadores na Sala de Apoio e entregar seu pen drive para o técnico responsável à disposição. O mesmo encaminhará o material para o auditório. Solicita-se que os apresentadores procurem a Sala de Apoio ao Palestrante com pelo menos 01 hora de antecedência de sua sessão.

Os equipamentos audiovisuais disponíveis para as apresentações são datashow e notebook.

EXPOSITORES

Haverá uma área reservada para exposição comercial, no Salão da Vinci do Centro de Convenções, apresentando os seguintes parceiros:

- BRUKER
- HORIBA
- RENISHAW
- OCEAN OPTICS / US BIOSOLUTIONS
- WITEC
- REPOSPEC

WORKSHOP

Dia 06 de dezembro (Domingo)

Tema: Theory and Practice of Raman Spectroscopy in Forensic Analysis Palestrante: Professor Howell GM Edwards

Manhã: 9:00h - 12:00h

Lecture 1 - Forensic Science - Role of Raman spectroscopy: Theoretical Principles of the Technique as Applied to the Forensic Analysis of Organic and Inorganic Materials.

Lecture 2 - Raman Spectroscopy at Longer Wavelengths: Application to Forensic Geoarchaeology and Forensic Art Analysis.

Lecture 3 - The Forensic Interrogation of Contraband Materials, Drugs of Abuse, Explosives and their Precursors: Raman Spectroscopy and International Security.

Tarde: 13:00h -16:00h

Practical demonstrations around the principles and case studies illustrated in the morning session, using FT and visible instruments from Nucleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM – UFJF).

PALESTRAS CONVIDADAS

Sondando Novos Materiais e Interfaces Utilizando a Espectroscopia Raman

Márcia L. A. Temperini

*Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP
(mlatempa@iq.usp.br)*

Palavras-chave: Raman ressonante; polianilina, SERS, fator de intensidade

Serão mostrados nossos estudos mais recentes realizados no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQUSP. Será enfatizado como a espectroscopia Raman ressonante pode ser uma excelente técnica na caracterização de polianilinas e seus compósitos. Serão também mostrados nossos estudos de espectroscopia por espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS), principalmente no regime de poucas moléculas como obtê-lo e como interpretar as razões de intensidade Stokes/anti-Stokes nessa condição de espectros SERS de uma única molécula. Será discutida a utilização do Fator de Intensidade SERS para avaliar o desempenho de substratos.

Biomedical imaging: measurements of molecular changes associated with disease

M. Baranska

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, Cracow, Poland, & Jagiellonian Center for Experimental Therapeutics (JCET), Jagiellonian University, Bobrzynskiego 14, Cracow, Poland, (baranska@chemia.uj.edu.pl)

Keywords: analytical vibrational spectroscopy, imaging spectroscopy, biomedical samples

My scientific interest is focused on bioactive compounds investigated by means of spectroscopic methods, particularly modern Raman techniques. The very new direction of my research is related to lifestyle diseases, their development and methods of curing, specifically to finding new drugs with endothelium bioactivity.

In this lecture several examples of application of confocal Raman spectroscopy to study in vitro endothelial cells, and ex vivo blood cell and tissue of various mice models, i.e. atherosclerosis, diabetes, liver diseases, will be demonstrated. Spectroscopic measurements were combined with AFM, SNOM, IR spectroscopy and/or fluorescence microscopy, to obtain reference data or additional information about the samples.

Endothelium plays an important role in cardiovascular system and it regulates vascular homeostasis. Confocal Raman imaging was used to monitor a single live human aorta endothelial cell (HaoEC) upon an uptake of arachidonic acid (AA). As a result a formation of lipid droplets (LDs) was observed, which play a role in diverse cellular functions that may be altered in metabolic syndromes, obesity, steatosis and atherosclerosis [1].

Acute coronary syndrome (ACS) represents the major cause of death in the industrialized world. The main goal of this study was to analyze the relative distribution of lipids, proteins and hemoprotein in situ inside aortic plaques from apolipoprotein E and LDL receptor double knockout (apoE/LDLR^{-/-}) mice fed an Low Carbohydrate High Protein (LCHP) diet [2].

The other diseases, caused by the malfunction of endothelium is diabetes. In this

work the en face aorta of healthy (C57) and diabetic mice (db/db model) was investigated in order to find spectroscopic and microscopic differences between both samples. The confocal Raman imaging was combined here with atomic force microscopy (AFM) in order to get additional topographic and physical information about the same area of sample [3].

Tissues of liver were taken from mice models fed on special diets, LCHP or HF (High Fat). LCHP model did not represent large liver steatosis, but major changes in the degree of lipid unsaturation were observed. On the other hand, for HF model more advanced steatosis was noticed with some modification in the degree of lipid unsaturation, in reference to the control [4].

Raman mapping of red blood cells is also presented. For the first time we were able to observe the oxidation process of iron ions inside the porphyrin ring of hemoproteins in erythrocytes. The chemical Raman images were correlated with the AFM topographic information and SNOM results from the same sample area [5].

1. K. Majzner, K. Kochan, N. Kachamakova-Trojanowska, E. Maslak, S. Chlopicki, M. Baranska, *Anal. Chem.*, **2014**, 86(13), 6666–6674.
2. P. Wrobel, K.M. Marzec, S. Chlopicki, E. Maślak, A. Jasztal, M. Franczyk-Żarów, I. Czyżyńska-Cichoń, T. Moszkowski, R.B. Kostogrys, M. Baranska, *Scientific Reports* **5**, **2015**, 14002.
3. M. Pilarczyk, L. Mateuszuk, A. Rygula, M. Kepczynski, S. Chlopicki, M. Baranska, A. Kaczor, *PLOS One*, **2014**, 9(8):e106065.
4. K. Kochan, E. Maslak, C. Krafft, R. Kostogrys, S. Chlopicki, M. Baranska, *J. Biophotonics*, **2015**, 8(7), 597–609.
5. K.M. Marzec, A. Rygula, B.R. Wood, S. Chlopicki, M. Baranska, *J. Raman Spectrosc.*, **2015**, 46, 76–83.

Advanced Applications of Raman Spectroscopy in Life Science

Airton A. Martin^{*a}, Cláudio A. T. Soto^a, Renata A. Canevari^a, Priscila P. Fávero^a

^aLaboratory of Biomedical Vibrational Spectroscopy, Institute for Research and Development (IP&D), Universidade do Vale do Paraíba (Univap) (* amartin@univap.br)

Keywords: Raman spectroscopy, cancer, *in vivo* confocal Raman, human skin, glycation, AGEs.

Raman spectroscopy has been applied to the analysis of biological samples for the last 12 years, providing detection of changes occurring at the molecular level during the pathological transformation of the tissue. *In vivo* Confocal Raman technique combined with molecular modeling has also been successfully applied in the analysis of skin aging process providing new insights in this field. A change in the collagen structure, lipids, keratin and water content has also been studied to determine the glycation effect on the human skin. In this talk we will presented the latest biomedical applications of Raman spectroscopy in life science. It will be shown that Raman spectroscopy (RS) has been used for biochemical and molecular characterization of cancer tissue and gene expression analysis. It will be also described the application of *in vivo* confocal Raman spectroscopy as an important sensor for detecting human skin aging effect, in particular, advanced glycation products (AGEs).

This project was approved by local ethics research committee (221.402/CEP/2013 and 132.812) that follows the resolution of Brazilian Health Ministry. A Confocal Raman spectrometer (River Diagnostics® model 3510 - Netherlands) instrument was used with 785 nm diode laser as an excitation source of the sample whose power was set to 20 mW, and the integration time was 5 seconds. The laser spot was about 2 μm , and the Raman signal was collected by a CCD detector. Figure 1, shows the typical Raman spectra for thyroid samples. For the *in vivo* measurements, the human research subjects were positioned with the forearm in a bulkhead of aluminum, which contains a fused silica optical

window. Skin evaluations were performed from surface down to 120 μm .

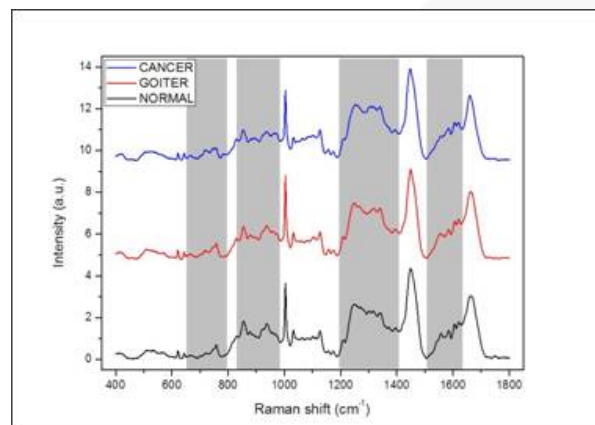


Figure 1: Average spectral of normal tissue, goiter and cancer tissue. The grey regions are of greater variability between the spectra.

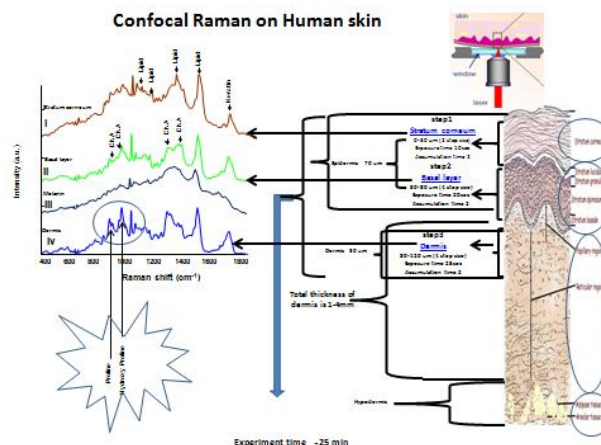


Figure 2. The confocal Raman spectra of each human skin layers showing the typical collagen spectra at the derme.

Raman may assist in the screening of cancer through its biochemical phenotype beyond the diagnostic confirmation and provide the biochemical process for glycation and aging process.

Recent advances on resonant Raman scattering in graphene and MX₂-type two-dimensional layered materials

C. Fantini, B. R. Carvalho, J. A. Martins, E. G. Silva Neto, E. Del Corro, L. M. Malard, A. Righi, M. A. Pimenta

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.
(*fantini@fisica.ufmg.br)*

Palavras-chave: Raman ressonante, MoS₂, nanoestruturas bidimensionais.

Resonant Raman scattering has been largely applied to the study of carbon nanomaterials such as carbon nanotubes and graphene. Recently, this technique has been applied to the study of a new class of two-dimensional layered materials, the dichalcogenides transition metals.

In this presentation, recent advances in the investigation of both graphene and dichalcogenides transition metals will be presented. Twisted bilayer graphene and ¹³C isotopic enriched graphene samples have been investigated by Raman spectroscopy using many excitation laser lines to probe their resonance behaviors. Raman spectra of twisted bilayer graphene is composed by some unexpected Raman modes others than the G, D and 2D bands usually observed in the graphene Raman spectra. The new features observed are originated from double resonance processes due to quantum electronic states inside the graphene Brillouin zone [1,2]. Moreover, a strong resonance of the G-band as a function of the twisting angle is observed, because the electronic transitions between van-Hove singularities present in the density of electronic states in these materials. In the case of the isotopic enriched graphene redshifts of G and 2D bands due to the increasing of the isotope mass were observed. The dispersion of the 2D band was also obtained in order to check possible changes in the Fermi velocity as a function of ¹³C isotope concentration and no dependence has been observed [3].

Single and few layers of MX₂-type transition metal were investigated using many laser excitation energies. In the case of MoS₂,

changes in the wavenumbers of the first order A_{1g} and E_{2g} modes are associated with the number of layers. A continuous variation of the laser excitation energy in the range close to the direct band-gap reveals the presence of new dispersive features and a resonance behavior of the Raman modes. Exciton-phonon couplings are also observed for by resonance Raman scattering [4]. Results for different MX₂-type materials and a comparative study of the resonance Raman process for these materials and graphene will be presented.

1. A. Righi, S. D. Costa, H. Chacham, C. Fantini, P. Venezuela, C. Magnuson, L. Colombo, W. S. Basca, R. S. Ruoff, M. A. Pimenta, *Physical Review B*, 2011, **84**, 241409.
2. A. Righi, P. Venezuela, H. Chacham, S. D. Costa, C. Fantini, R. S. Ruoff, L. Colombo, W. S. Basca, M. A. Pimenta, *Solid State Communications*, 2013, **175**, 13.
3. B. R. Carvalho, Y. Hao, A. Righi, J. F. Rodriguez-Nieva, L. Colombo, R. S. Ruoff, M. A. Pimenta, C. Fantini, *Phys Rev. B*, 2015, **92**, 125406.
4. B. R. Carvalho, L. M. Malard, J. M. Alves, C. Fantini, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* 2015, **114**, 136403.

Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS): Strategies in Highly Sensitive Molecular Detection and Bioanalysis

S. Sanchez-Cortes*, A. Garcia-Leis

Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC. Serrano, 121. 28006 Madrid. Spain
 (*s.sanchez.cortes@csic.es)

Keywords: SERS, plasmonic nanoparticles, pollutant detection, biomolecules.

The strong intensification of the electromagnetic field in the presence of nanoparticles (NPs) with plasmonic properties results in a substantial enhancement of the effective Raman leading to SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) [1]. In the present work we propose strategies to further increase the cross section of the above technique focused on the detection of specific analytes and biomolecules. In this sense, the nanofabrication of anisotropic NPs and the molecular linking of nanoparticles to create an interparticle cavity, are two interesting options to take into account in this sense.

Nanofabrication of anisotropic NPs, mainly triangular nanoplates and nanostars, is currently an interesting field of research with promising applications in detection experiments based on SERS. On these nanosystems, strong enhancement factors can be achieved without the need of a previous activation [2]. Another strategy for increasing the performance of these nanoparticles is their assembly by means of bifunctional molecules leading to the formation of interparticle junctions (hot spots), where a high intensification of the field occurs. These gaps were induced by functionalization of NPs with bifunctional molecules which lead to two different roles: a) NPs linking to create hot spots; and b) the molecular hosting inside the interparticle gaps aimed to detect compounds of interest and eventually inducing photocatalysis processes on the molecules allocated inside such cavities.

The application of plasmonic substrates to biomolecules requires an optimization process in which the selection

of the most appropriated substrate must be done [3]. In particular, the adsorption of peptides on the surface of NPs is of a great interest due to two reasons: a) biofunctionalization, and b) biondiagnosis. The SERS analysis of the adsorption of peptides and proteins provides more insight about the interaction mechanism, revealing the groups that are interacting directly with the surface [4]. On the other hand, the precise structure of the polypeptidic chain can be also deduced from the SERS bands. In this work, several examples based on the application of SERS on the analysis of the adsorption of peptides and proteins and their interaction with drugs is shown.

- 1– R. Aroca, *Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Chichester, 2006..
- 2 – A. Garcia-Leis, J. V. Garcia-Ramos and S. Sanchez-Cortes S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5.
- 3 – E. Lopez-Tobar, B. Hernandez, M. Ghomi, S. Sanchez-Cortes *J. Phys. Chem. C* **2015**, *117*, 1531.
- 4 – E. Lopez-Tobar, B. Hernandez, J. Gomez, A. Chenal. J.V. Garcia-Ramos, M. Ghomi, S. Sanchez-Cortes *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8273.

Raman spectroscopy for special applications in material science and analytical chemistry for life sciences

H.M. Heise

South-Westphalia University of Applied Sciences, Interdisciplinary Center for Life Sciences, Frauenstuhl 31, D-58644 Iserlohn, Germany (heise.h@fh-swf.de)

Keywords: analytical vibrational spectroscopy, material analysis, cyclodextrin inclusion complexes

Most of my research projects have been devoted to analytical vibrational spectroscopy. Within this field qualitative and quantitative analytical chemistry was carried out with many different facets for life sciences and material analysis to underline the versatility of Raman spectroscopy. For my PhD thesis a 9-atoms molecule of ethyl cyanide had been studied with special focus on the correct assignment of fundamental bands [1]. Later studies were devoted to the development of new analytical methods within the food and biotechnology area. Of great interest had been the quantitative analysis of the adulteration of olive oil by FT-Raman spectroscopy and classification of pure and adulterated vegetable oil [2]. Another application has been the monitoring of anaerobic fermentation processes with special focus on short chain fatty acids using pH-modulation and difference spectroscopy. For the analysis of blood glucose preliminary measurements were carried out for comparison of different vibrational spectroscopies [3].

Other applications were for the characterisation of a special PDMS, which can be used for fabrication of planar waveguides (most downloaded paper in *J. Molecular Structure* in 2014) [4]. Another intensive and fruitful collaboration with Indian scientists can be reported for the study of a special type of multiwall carbon nanotubes (MW CNTs), for which we also studied dispersion effects from different excitation wavelengths [5]. Further more recent results based on special band

deconvolution will be reported.

Another area of research have been inclusion complexes with cyclodextrins (CD). For studying special cotton fabrics that had been treated with a derivatised and chemically bound CD, also inclusion complexes with ferrocen were investigated [6]. Further applications were concerned with the study of complexes with azo-aromatic dyes in β -cyclodextrin and two different derivatives. Solid compounds of the pure dyes and CDs were studied as well as the inclusion adducts by using mainly a Kaiser dispersive Raman or a FT-Raman spectrometer. For all solid compounds IR-spectra were recorded by using the KBr-pellet method for comparison. However, for adduct characterisation Raman spectroscopy was more successful for the support of the formation of inclusion complexes.

- 1) H.M. Heise, F. Winther and H. Lutz, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, 90, 531-571
- 2) H.M. Heise, U. Damm, P. Lampen, et al., *Appl. Spectrosc.* **2005**, 59, 1286-1294
- 3) H.M. Heise, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 5, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (Eds.), **2002**, Wiley, Chichester, 3280-3294
- 4) D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H.M. Heise, *J. Molecular Structure* **2010**, 976, 274-281
- 5) H.M. Heise, R. Kuckuk, A.K. Ojha, et al., *J. Raman Spectrosc.* **2011**, 42, 294-302
- 6) H.M. Heise, R. Kuckuk, A. Bereck, D. Riegel, *Vibrational Spectroscopy* **2010**, 53, 19-23

O controle das propriedades químicas de superfícies nanoestruturadas de ouro ou prata para a adsorção de biomoléculas

Antônio Carlos Sant'Ana

Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG.

(antonio.sant@ufjf.edu.br)

Palavras-chave: SERS, biomoléculas

Nanoestruturas de ouro ou prata são promissoras na construção de sistemas metal-biomoléculas com propriedades interessantes para interações específicas com tecidos biológicos. A ampla versatilidade destes metais frente a modificações químicas pela interação com os mais diversos adsorbatos leva a fenômenos superficiais como coadsorção, interações laterais, labilidade e competição pela superfície. A compreensão destas propriedades é imprescindível na construção dos sistemas de interesse envolvendo antibióticos, peptídeos e proteínas. O uso de modificadores de superfície adequados permite controlar a afinidade de adsorbatos de interesse pelo metal, bem como, melhorar a estabilidade destes sistemas em diferentes ambientes químicos. Mercaptanas ou polímeros promotores de ligações de hidrogênio permitem a ancoragem molecular através deste tipo de ligação. A espectroscopia por espalhamento Raman intensificado por superfície mostra-se uma técnica adequada para estudar interações químicas na interface dos sistemas nanoestrutura metálica-biomolécula.

Raman applications on the development of new solid forms of active pharmaceutical ingredients

Alejandro P. Ayala*^a, Jéssica C. Fonseca^b, Beatriz B. Pinheiro^b, Yara S. Oliveira^b, Maria Silmara A. Santana^a, Keilla F. Silva^a, Luciana P. P. Nogueira^a

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, ^b Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil
(* ayala@fisica.ufc.br)

Keywords: drug, crystal engineering, neglected diseases.

Crystal engineering applications on the pharmaceutical industry have been object of interest for years because of their potential to modify the physicochemical properties of active pharmaceutical ingredients. Although this area is mainly identified with the production of co-crystals, strategies for the design and preparation of multi-component solid forms could often lead to the formation of salts, solvates, inclusion compounds, solid solutions and amorphous solids. Mainly, the search for new crystalline forms aims to improve the solubility, however, other properties can be modified through this method. In particular, our research group has focused efforts on the application of crystal engineering methods to drugs used in the treatment of neglected diseases, AIDS and tuberculosis. This group of diseases, combined with malaria, has a great social and economic impact in developing countries.

In this contribution will be discussed the use of Raman spectroscopy as a support tool for the development of new solid forms of drugs traditionally used for neglected diseases, among others. Raman imaging combined with chemometric methods was also applied to investigate the ingredients distributions in formulated products. Examples of crystalline compounds, as well as amorphous will be presented. Amorphous solids are particularly interesting because of its high solubility, but, generally, they exhibit a low stability. Crystal structures produced by the previous methods are

usually stoichiometric. However, in some cases, it is possible to obtain solid solutions. Crystalline solid solutions (mixed crystals) could allow a continuum of physical properties due to its variable stoichiometry, but are not generally susceptible of design and the preparation of homogeneous phases is not trivial. In this presentation, will be also discussed examples of this type of compounds considering its impact on the physical and chemical properties.

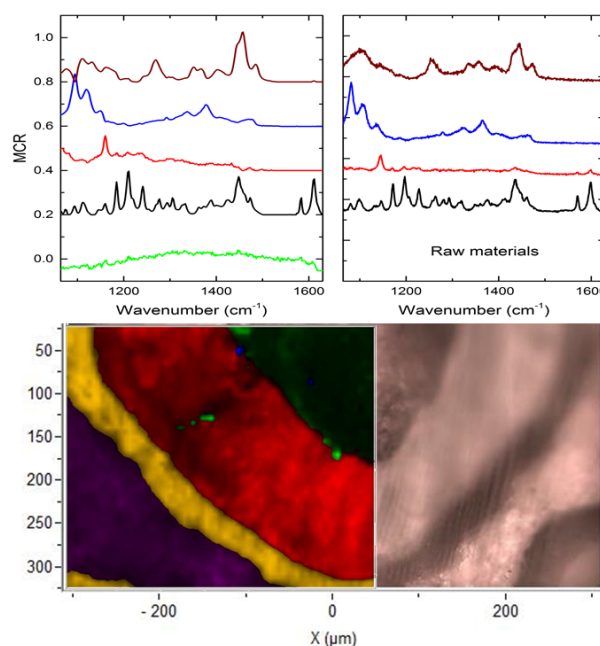


Figure 1: Raman image of microcapsules of drug processes using multivariate curved resolution analysis.

Raman spectroscopy in archaeometry: a story about laboratory investigations and *in situ* analysis

Peter Vandenabeele

Department of archaeology, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 35, B-9000 Ghent (Belgium),
(peter.vandenabeele@UGent.be)

Keywords: art, archaeometry, *in situ* analysis

Archaeometry is the research area where methods from chemistry and spectroscopy are used to help solving research questions in archaeology or art history. In their turn, these questions also inspire scientists to optimise and develop new techniques.

An important issue in analytical archaeometry¹ is that people should try to maximise the amount of information that is obtained, while minimising the (risk on) damage on the artefact. A first approach to reach this goal, is to minimise the sample size by using sensitive analytical techniques. Moreover, if several complimentary non-destructive investigations can take place on the same sample, the information that is extracted from the object is maximised. This goal can also be achieved by using non-destructive analytical techniques that can be applied during *in situ* examinations. For these, sensitive mobile instrumentation should be used.

Raman spectroscopy is a favourable approach in this research area^{2,3}. Indeed, thanks to several advantageous properties, the technique has gained a lot of attention. The non-destructive character, ease of interpretation when working with reference databases and the ability to record spectra from micrometer-sized particles, are well appreciated. Moreover, due to instrumental developments, sensitive fibre-optics based spectrometers are available for *in situ*

investigations.

During this presentation, these approaches will be illustrated with several examples from laboratory studies as well as from *in situ* campaigns.



- [1] H.G.M. Edwards, P. Vandenabeele. Analytical archaeometry – selected topics, RSC Publishing, Cambridge, **2012**
- [2] P. Vandenabeele, H.G.M. Edwards, L. Moens, Chem. Rev. **2007**, 107(3), 675-686.
- [3] P. Vandenabeele, H.G.M. Edwards, J. Jehlicka, Chem. Soc. Rev. **2014**, 43, 2628-2649.

From Food Science to elementary excitations on Fermi liquids: light as a spectroscopic tool

Virgílio de Carvalho dos Anjos

*Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais, Laboratório de Espectroscopia de Materiais,
Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330,
Juiz de Fora - MG, Brazil.
(virgilio.anjos@gmail.com)*

Keywords: Food Science, glass matrix, semiconductor heterostructures

In this talk we present some examples how to use light to extract information from physical systems. The first applications are referred to Food Science. We start with the use of confocal Raman microscopy and artificial neural network as a practical method to assess and quantify adulteration of fluid milk by addition of whey. Quantitative determination of adulteration was performed through a feed-forward artificial neural network (ANN). Different ANN configurations were evaluated in order to select the best predictor model. Because sample preparation and post processing of spectra were not required, the method has potential applications in health surveillance and food quality monitoring. Another spectroscopic tool is the Fourier transform - near infrared spectroscopy which was applied to detect the presence of antibiotic and anti-inflammatory in milk in small concentrations. The identification of these chemicals was obtained with the aid of a chemometric analysis, namely, principal component analysis (PCA).

As a nonlinear optical tool we present a thermal lens study on the thermal diffusivity, thermal conductivity and optical path variation with temperature (ds/dT) of a glass matrix called PZABP ($60\text{P}_2\text{O}_5$. 15ZnO . $5\text{Al}_2\text{O}_3$. 10BaO . 10PbO (mol%)) doped with ZnTe and co-doped with Yb^{3+} . The outcomes indicate high values for the thermal diffusivity and a relatively small thermal conductivity around $2.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $3.4 \times 10^{-3} \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ respectively. On the other hand, a low ds/dT value, $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,

was obtained as required for an active laser medium. Moreover, it has been observed that the matrix allows high concentration of dopants without compromising its thermal properties. As a result, PZABP glasses may be pointed out as a promising material to applications in high power photonics devices.

Finally we present the electronic Raman scattering of quantum wells in semiconductor heterostructures. We show how one can extract information of many body interactions, i.e., Coulombian and excitonic (vertex corrections) effects via control of the incoming and outgoing light polarization. For the incoming laser energy resonant with transitions between valence and conduction band, the electronic excitations can be mapped by a mechanical analogue of this problem, the Newton's pendulum.

Espectroscopia Raman como uma ferramenta poderosa na Ciência dos Materiais

Italo O. Mazali

*Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,
UNICAMP, Campinas, SP, Brasil
(mazali@iqm.unicamp.br)*

Palavras-chaves: sistema vítreo, nanopartículas, fármacos

Neste seminário serão apresentados os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Materiais Funcionais do IQ/Unicamp que envolvem a aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de sistemas químicos integrados (SQI) baseados em matrizes mesoporosas contendo nanopartículas de óxidos semicondutores altamente dispersos. As matrizes mesoporosas são obtidas a partir da devitrificação controlada de vidros precursores e a espectroscopia Raman é ferramenta-chave desde a caracterização do sistema vítreo, na elucidação do mecanismo de devitrificação bem como na identificação das fases constituintes da matriz cerâmica porosa final. As matrizes porosas são utilizadas como microrreatores para a obtenção de nanopartículas de óxidos semicondutores “in situ” via ciclos de impregnação-decomposição empregando precursores metalorgânicos *single source*. Nesta etapa, a espectroscopia Raman é utilizada na determinação de gradientes de distribuição das nanopartículas e, adquirir papel fundamental, no estudo do crescimento das nanopartículas em regime de confinamento quântico, pelo método *layer-by-layer*, empregando o Modelo de Confinamento de Fônons. A perspectiva da obtenção de novas propriedades tornou esta uma das mais ativas áreas dentro da ciência dos materiais contemporâneos. Sua evolução conduziu a inserção de duas novas importantes variáveis dentro da Química do Estado Sólido: a morfologia e a estruturação hierárquica. Esta última variável acarreta propriedades decorrentes da “somatória de forças” (efeito sinérgico) de seus componentes com tamanho e morfologia

controlados. A metodologia de ciclos de impregnação-decomposição também possibilita a obtenção de sistemas nanoestruturados hierarquicamente do tipo *core-shell* e a espectroscopia Raman se mostrou uma adequada para monitorar esse arranjo bem como variações de tamanho do caroço e da casca. Os trabalhos do LMF/IQ/Unicamp também envolvem a síntese de nanopartículas metálicas e, neste caso particular, serão apresentados resultados envolvendo a preparação de substratos SERS ativos para o sensoriamento de fármacos.

The electrochemical reduction of CO₂ in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate probed by surface-enhanced Raman scattering (SERS)

Vianney O. Santos Jr.^{1,2}, Isabela R. Leite¹, Alexandre G. Brolo³ and Joel C. Rubim^{1*}

¹*Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) – Instituto de Química da Universidade de Brasília. CP 04478 – 70910-000 – Brasília – DF – Brazil.*

²*Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT), ANP, SGAN 603, Módulo H - CEP: 70830-902, Brasília, DF, Brazil.*

³*Department of Chemistry, University of Victoria, P.O. Box 3065, Victoria, British Columbia, Canada, V8W 3V6.*

(*jocrubim@gmail.com)

Keywords: SERS, CO₂ reduction, ionic liquid.

The electrochemical conversion of CO₂ into value-added products using room temperature ionic liquids (RTIL) as solvent/electrolyte has been proposed as an alternative to minimize the environmental effects of CO₂ emissions [1]. A key issue in the design of electrochemical systems for the reduction of CO₂ is the *in situ* identification of intermediate surface species as well as reaction products. Copper electrodes, besides being used as cathodes in the electrochemical reduction of CO₂ [2], present surface-enhanced Raman scattering (SERS) when properly activated. In this sense, the electrochemical reduction of CO₂ over a copper electrode in the RTIL 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄) was investigated by cyclic voltammetry (CV) and by *in situ* SERS. The CVs have shown that the presence of CO₂ on the BMI.BF₄ anticipates the reduction of BMI⁺ to the corresponding carbene. SERS spectra excited at 632.8 nm (Fig.1) have shown signals at 2112 and 2072 cm⁻¹ assigned to CO adsorbed on the copper surface at two different sites. The features at 1935 and 1989 cm⁻¹ are assigned to CO adsorbed at the Cu₂O thin film and disappear for potentials more negative than -0.2 V. The SERS signal at 2280 cm⁻¹ is assigned to the anti-symmetric CO₂ stretching, ν_{as} (CO₂), of chemically adsorbed CO₂. The SERS signals at 2280, 2112 and 2072 cm⁻¹ shift to lower wavenumbers as the potential is made more

negative. Other products of CO₂ reduction in BMI.BF₄, besides CO, were identified, including BMI carbene and the BMI-CO₂ carboxylate adduct, characterized by the SERS signal at 1669 cm⁻¹, the ν_{as} (CO₂²⁻).

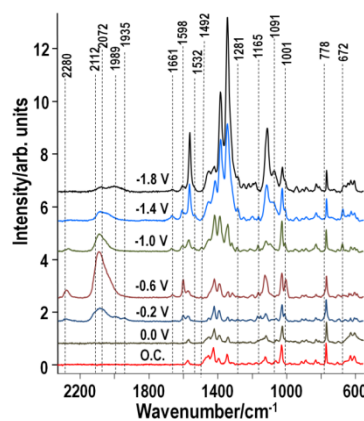


Fig.1. SERS spectra of a copper electrode in BMI.BF₄/CO₂ at the indicated potentials. The numbers are wavenumbers of SERS signals not observed in the SERS spectra of pure BMI.BF₄ at the copper surface [3]. O.C. = open circuit. Potentials are related to the Pt quasi reference electrode.

(1) J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castano, A. Irabien, *Green Chem.*, 2015, 17, 2304-2324.

(2) E.A. Batista, M.L.A. Temperini, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, 629, 158-163.

(3) C.R.R. Brandao, L.A.F. Costa, H.S. Breyer, J.C. Rubim, *Electrochem. Commun.*, 2009, 11, 1846-1848.

Resonance Raman spectroscopy in 1D and 2D nanocarbon materials

Antonio Gomes Souza Filho^{1,*}

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.

*(*agsf@fisica.ufc.br)*

Palavras-chave: Resonance Raman, Nanocarbon.

The simplicity of the structure of 1D and 2D carbon materials along with their remarkable properties make these nanomaterials model systems for advancing physical sciences in general (and in particular nanoscience) as well as open up possibilities for designing novel devices. The properties of these systems can be tailored by many ways and strain plays an important role on shaping the physical properties of nanocarbons and to unveil many novel phenomena. Resonance Raman spectroscopy is a quite powerful technique for probing these phenomena because it probes both electrons and atomic arrangements in these materials by means of phonon spectrum. In this talk we discuss recent results obtained in 1D (nanotubes and linear carbon chains) and 2D (graphene) nanocarbons under extreme strain conditions (high pressure). Emphasis will be given to results obtained in linear carbon chain, which is a model for a truly 1D system and it is predicted to be the stiffest material under tension. The Raman spectrum of chains is strongly resonant and both the intensities and frequencies of these vibrational modes depend on the laser excitation energy, whereby both bond strength and electronic gap depend on the length of the chain. The resonance Raman window for the long carbon chains show a band gap about 2.13 eV, which is very close to the values calculated by using the state of the art ab initio methods including many body corrections.

PALESTRAS TÉCNICAS

New generation Raman imaging: Confocal 3D Raman imaging meets highest spectral resolution

F. Vargas, Thomas Dieing, Ute Schmidt, Wolfram Ibach, and Olaf Hollricher

WITec GmbH, Lise-Meitner Str. 6, 89081 Ulm, Germany (www.witec.de)

Keywords: Raman imaging, spectral resolution.

In the past decade confocal Raman imaging gained in importance in the characterization of heterogeneous materials and is applied in almost all fields of research. In polymer science phase separation processes, polymorphism, chemical and structural composition, can be visualized (1-3). In pharmaceuticals the identification and distribution of the ingredients in tablets, lotions, powders, and medical devices plays a key factor for the development of new products (4-8). In life science imaging of cells and tissues on a molecular level is possible, without specified labeling or staining, thus allowing identification of sub-cellular components or follow processes such as drug uptake (9, 10). A lot of the above listed research areas require fast Raman imaging capabilities at highest possible lateral and spectral resolution. Until recently, the acquisition of highest lateral resolution images over large surface areas was limited by the computer memory. In addition to this, for high spectral resolution only long focal length spectrographs with comparably low light throughput were available resulting in long integration times and thus impractically long acquisition times for Raman images.

New developments in computer memory management and data acquisition routines facilitate the acquisition of hundreds of thousands Raman spectra in one data file. Fig. 1a shows a 3D Raman image of a carbon-tetrachloride - alkane-water emulsion. This image was acquired from a

sample volume of $100 \times 100 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^2$ by acquiring $200 \times 200 \times 20 = 800000$ complete Raman spectra with an integration time of 0.06 s per spectrum. The implementation of new photonic fiber allows to acquire these spectra with a 600 mm spectrometer equipped with a 300 g/mm grating. Modern Raman data evaluation routines allow a fast identification of the corresponding chemical or molecular species and their distribution in the analyzed sample volume. In this image green color corresponds to the alkane phase, blue to the water phase, and orange to the carbon tetrachloride and oil phase.

The high spectral resolution 2D Raman image (Fig. 1b) was acquired from a sample area of $10 \times 10 \text{ } \mu\text{m}^2$ by acquiring 100x100 complete Raman spectra with an integration time of 0.08 s per spectrum. For this high resolution image the same 600 mm spectrometer was used in combination with an 1800 g/mm grating, providing a spectral resolution better than 0.2 cm^{-1} . The short integration time highlights the high throughput of the spectroscopic system. In this Raman image the distribution of carbon tetrachloride (yellow color) was imaged at room temperature. The triplet of Raman bands at 460 rel. 1/cm , characteristic for CCl_4 , could be clearly resolved (Fig. 1c).

The aim of this contribution is to present the newest achievements in confocal Raman imaging microscopy. The highlights will be cosigned with examples from various fields of applications.

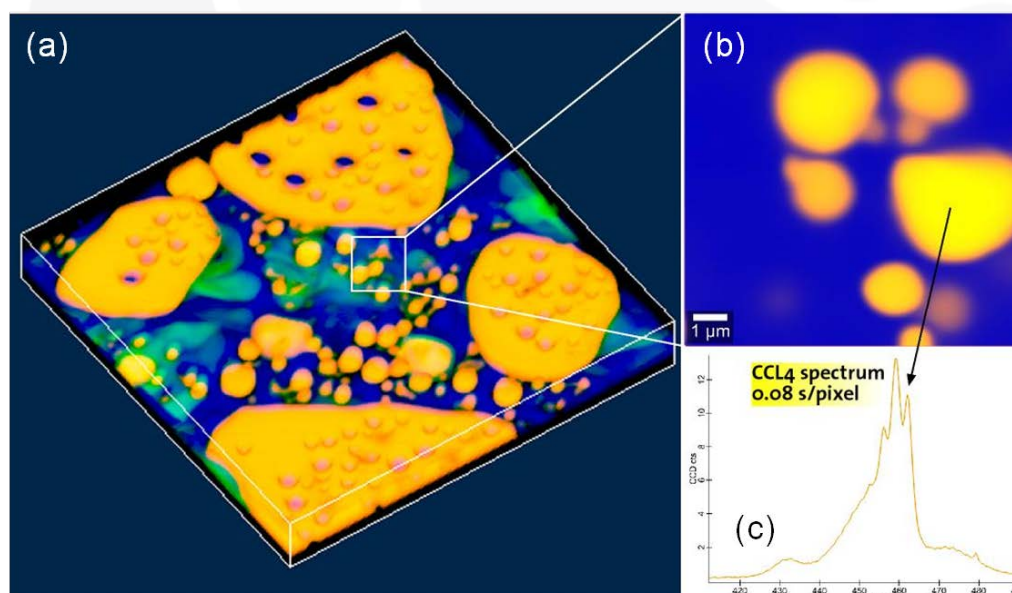


Figure 1. Confocal Raman imaging study of an emulsion consisting of carbon tetrachloride (orange), alkane (green) and water (blue): 3D Raman image (a), zoom in Raman image with high spectral resolution (b), and high spectral resolution Raman spectrum of carbon tetrachloride acquired at room temperature (c).

1. J. Zhang *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**, 8616-8621 (2013).
2. J. Yang, R. Sekine, H. Aoki, S. Ito, *Macromolecules* **40**, 7573-7580 (2007).
3. U. Schmidt, S. Hild, W. Ibach, O. Hollricher, *Macromolecular Symposia* **230**, 133-143 (2005).
4. D. Lunter, R. Daniels, *Journal of biomedical optics* **19**, 126015 (2014).
5. B. Kann, B. J. Teubl, E. Roblegg, M. Windbergs, *Analyst* **139**, 5069-5074 (2014).
6. P. D. A. Pudney *et al.*, *Applied spectroscopy* **67**, (2013).
7. B. Mostaghaci, B. Loretz, R. Haberkorn, G. Kickelbick, C.-M. Lehr, *Chemistry of Materials* **25**, 3667-3674 (2013).
8. C. Mattheus *et al.*, *Chemphyschem* **14**, 155-161 (2013).
9. K. Czamara, J. Natorska, P. Kapusta, M. Baranska, A. Kaczor, *Analyst*, (2015).
10. C. Grosse *et al.*, *Anal Chem*, (2015).

High-speed Tip-Enhanced Raman Imaging

M. Chaigneau^{*1}, J. L. Rangel², I. Carvalho², A. V. Krayev³, S. A. Saunin³

¹*HORIBA Scientific, Palaiseau, France (*marc.chaigneau@horiba.com)*

²*HORIBA Instruments Brasil, Jundiai, Brasil*

³*AIST-NT Inc, California, United States*

Keywords: High-speed, TERS, Raman Imaging.

Tip Enhanced Raman Scattering (TERS), a technique that provides molecular information on the nanometer scale, has been a subject of great scientific interest for 15 years. But regardless of the recent achievements and applications of TERS, ranging from material science and nanotechnology, strain measurement in semiconductors, to cell biological applications, the TERS technique has been hampered by extremely long acquisition times, measured in hours, required for collection of reasonably high pixel density TERS maps.

In this talk, specifics of the TERS setup that enable fast, high pixel density nano-Raman imaging will be discussed: The innovative integration of technologies brings high-throughput optics and high-resolution scanning for high-speed imaging without interferences between the techniques. The latest developments in near-field optical probes also provide reliable solutions for academic and industrial researchers alike to easily get started with nanoscale Raman spectroscopy [1].

Thanks to those latest instrumental developments, we will present the nanoscale imaging of nanopatterns imprinted flakes of graphene and graphene Oxide, nanotubes and self-assembled monolayers of organic molecules, with a spatial resolution routinely obtained in TERS maps in the 15 - 20 nm

range and a best resolution achieved being of 7 nm [1].

1 - Horiba web site,
<http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-afm-and-nano-raman/>, accessed in 21/07/2015

RESUMO DOS TRABALHOS DO IV ENBRAER

Estudo das Condições da Ressonância da banda D no Coque de Antraceno ao Estágio de Carbonização

O. A. Maslova^{1,2,*}, M. R. Ammar³, C. Fantini Leite¹, e M. Pimenta¹

1 -- Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil (* o_maslova@rambler.ru)

2 -- Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

3 -- CNRS, CEMHTI UPR 3079, Université d'Orléans, Orléans, France

Palavras-chave: carbonização, bandas D e G, energia de excitação.

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais de carbono, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina, os quais podem ser correlacionadas a propriedades óticas, elétricas, térmicas ou mecânicas. Neste trabalho, estudou-se o comportamento peculiar da banda D ($\sim 1330\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$) que aparece nos espectros Raman dos coques de antraceno ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) durante a pirólise no estágio de carbonização ($400\text{--}1000^\circ\text{C}$) [1]. A origem desta banda em materiais carbonos tem sido comumente atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito de distorção na rede ou do tamanho finito de partículas, ou seja, do tamanho do domínio planar do cristal de grafite [2, 3]. Geralmente a banda D exibe o comportamento dispersivo com diferentes energias de excitação, que é conhecido por ser uma manifestação do processo de dupla de ressonância [4]. Nossos resultados mostram que o caráter dispersivo da banda D depende da temperatura de pirólise, e sua intensidade parece ajustar a diferentes conteúdos de heteroátomos o que é completamente incomum e provavelmente exclui a presença da dupla ressonante em alguns casos.

A fim de acompanhar a variação das bandas D em função das energias de excitação, que poderia nos ajudar a esclarecer a origem de ressonância da banda D para o neste tipo de carbono sp^2 , realizamos experiências Raman variando a energia de excitação complementada com medidas in-situ a elevadas temperaturas. Como foi encontrado anteriormente [5], o conteúdo em hidrogênio

no coque de antraceno diminui consideravelmente com o aumento da temperatura de pirólise e os heteroátomos libertam-se quase completamente da sua estrutura até 900°C (final de carbonização). Esta libertação dos átomos de hidrogênio parece assim permitir o processo de dupla ressonância no material carbonizado, que resulta em resultados típicos de carbono sp^2 a temperaturas de pirólise mais elevadas.

1 – A. Oberlin, *Carbon*, **1984**, 22, 521.

2 – J. Robertson, *Material Science and Engineering*, **2002**, 37, 129.

3 – O. A. Maslova et al., *Phys. Rev. B*, **2012**, 86, 1.

4 – R. P. Vidano et al., *Solid State Commun.*, **1981**, 39, 341.

5 – J. N. Rouzaud, A. Oberlin, *Carbon*, **1989**, 27, 517.

Estudo de Cerâmica UO_2 por Imagem Raman e Difração de Elétrons Retro-Espalhados

O. A. Maslova^{1,2*}, X. Iltis³, A. Canizarès⁴, G. Guimbretiere⁴, M. R. Ammar⁴, C. Genevois⁴,
E. de Bilbao⁴, L. Desgranges³, P. Simon⁴

1-- Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil (*o_maslova@rambler.ru)

2 -- Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

3 – CEA Cadarache, Saint Paul les Durance, France

4—CNRS CEMHTI, UPR3079-Université d'Orléans, Orleans, France

Palavras-chave: Imagem Raman, EBSD, ângulos de Euler, UO_2 .

Neste trabalho apresentamos resultados de estudos de uma cerâmica UO_2 combinando duas técnicas de análise de superfície --- imagem Raman e difração de elétrons retro-espalhados. O dióxido de urânio é uma estrutura fluorita com o grupo espacial O_h , para o qual a teoria de grupos prevê um modo ativo em Raman (T_{2g}), que aparece no espectro Raman em 445 cm^{-1} [1]. Teoricamente, o UO_2 deve ter uma estrutura homogênea, com a única linha T_{2g} tendo a mesma intensidade em toda a superfície do monocristal. Na cerâmica, mesmo para a simetria cúbica, a intensidade da linha Raman depende de uma orientação relativa da polarização do feixe de luz incidente e espalhado em correspondência com os eixos cristalográficos [2].

Nossos estudos anteriores aplicando a imagem Raman [3] permitiram demonstrar a presença de heterogeneidades estruturais na superfície da amostra, geralmente considerada homogênea, entre a vizinhança dos contornos dos grãos e o interior de um único grão, como também entre os grãos de cerâmica. É por isso que estamos interessados em rastrear a origem de heterogeneidades, quer de natureza cristalina ou relacionados com a estequiometria local da amostra

Neste trabalho, uma atenção especial é dada ao comportamento da intensidade da banda T_{2g} que deveria variar de acordo com as diferentes orientações cristalinas. A fim de esclarecer a origem da variação da intensidade do pico T_{2g} nos mapas Raman relevantes, calculamos as intensidades desta banda utilizando os ângulos

de Euler extraídos na mesma zona de superfície da amostra via difração de elétrons retro-espalhados (EBSD), que foram então reconstruídas como um mapa, por analogia a imagem Raman. Ambas as imagens foram comparadas encontrando os grãos com a escala de cores idênticos que nos permitiu distingui-los por intensidades máximas e mínimas do T_{2g} , bem como para atribuir os dados obtidos para as respectivas orientações cristalinas.

1 - V. G. Keramida and W. B. White, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 1561.

2 - A. Hammouda et al., *Vib. Spectrosc.*, **2012**, 62, 217.

3 – O. A. Maslova et al, to be submitted.

Espalhamento Raman ressonante em nanoestruturas bidimensionais do tipo MX_2

Cristiano Fantini*, Bruno R. Carvalho, Juliana M. Alves, Leandro M. Malard, Marcos A. Pimenta

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

(*fantini@fisica.ufmg.br)

Palavras-chave: Raman ressonante, MoS_2 , nanoestruturas bidimensionais.

Nos últimos anos, após os primeiros trabalhos com grafeno, nanoestruturas bidimensionais tem despertado muito interesse tanto do ponto de vista de pesquisa fundamental quanto aplicações. Uma grande família desses materiais nanoestruturados são os semicondutores bi-dimensionais conhecidos como metais de transição dicalcogenados, estruturas laminares da forma MX_2 , onde M é um metal de transição e X é um elemento da família dos calcogênios (coluna 6A). Muitos desses materiais se cristalizam em estruturas semelhantes à do grafite, em geral, os metais de transição encontram-se organizados em uma rede triangular bidimensional localizada entre duas redes de átomos calcogênios formando uma rede hexagonal. Assim como o grafeno, uma ou poucas camadas dessas estruturas laminares podem ser isoladas formando nanoestruturas estáveis e com propriedades físicas distintas daquelas dos materiais bulk. Serão apresentados resultados obtidos por espalhamento Raman ressonante sobre propriedades estruturais e eletrônicas do MoS_2 e WS_2 , que formam estruturas semicondutoras com gap variável de acordo com o número de camadas. A partir do espalhamento Raman ressonante é possível caracterizar esses materiais quanto ao número de camadas a partir das frequências dos modos vibracionais, e, ao mesmo tempo, excitar os gaps direto e indireto de maneira a observar as transições excitônicas e os acoplamentos éxciton-fônon.

A figura 1 mostra os espectros Raman de MoS_2 e WS_2 monocamada e bulk. Para as energias de excitações de 2,05 eV no MoS_2 e 2,33 eV para o WS_2 , que estão próximas dos respectivos gaps, além dos modos Raman de primeira ordem $A'_1(A_{1g})$ e $E'(E_{2g})$ observa-se também o modos de segunda ordem originados

de fônons fora do ponto Γ da zona de Brillouin [1]. Serão apresentados os perfis de excitação Raman ressonante para os modos de primeira e de segunda ordem a partir dos quais observa-se a dependência dos acoplamentos éxciton-fônon com as simetrias dos fônons [2].

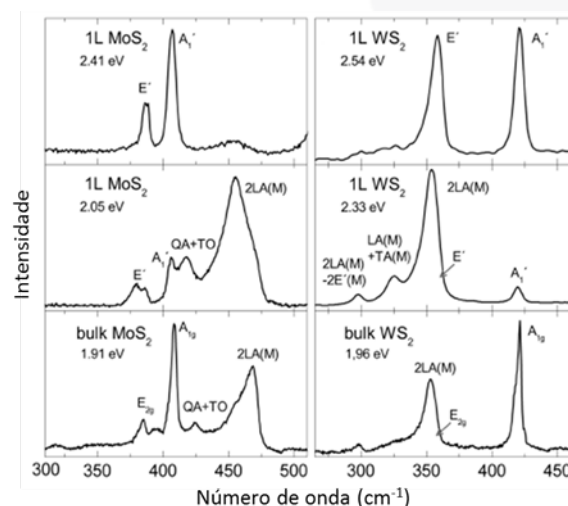


Figura 1-Espectros Raman do MoS_2 (esquerda) e WS_2 (direita) monocamada e bulk.

1 – M. A. Pimenta, E. Del Corro, B. R. Carvalho, C. Fantini, L. M. Malard, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 41-47.

2 – B. R. Carvalho, L. M. Malard, J. M. Alves, C. Fantini, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 114, 136403.

Análise por Espectroscopia Vibracional (FT-Raman, FT-IR), DRX e FRX em Camarões Fósseis das Formações Ipubi e Romualdo, Bacia Sedimentar do Araripe, Nordeste do Brasil

João Hermínio da Silva^{1,*}, Gilberto Dantas Saraiva², Antonio Álamo Feitosa Saraivas³, Olga Alcântara Barros³, Paulo de Tarso Cavalcante Freire⁴, Naiara Cipriano Oliveira⁴, Amauri de Paula Jardim⁴, Alexandre Rocha Paschoal⁴, Bartolomeu Cruz Viana Neto⁵

¹*Universidade Federal do Cariri – UFCA, Cariri, Juazeiro do Norte, CE, (*herminio@fisica.ufc.br)*

²*Departamento de Física – Feclesce - UECE, Quixadá, CE,* ³*Laboratório de Paleontologia da URCA/LPU, Crato, CE,* ⁴*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE,*

⁵*Departamento de Física da UFPI/ Petrônio Portela, Teresina, PI*

Palavras-chave: Espectroscopia vibracional, fósseis, difração de raios-

A Bacia do Araripe está situada na região do Cariri, sul do estado do Ceará, Nordeste do Brasil. Formada há mais de 130 milhões de anos, ela é conhecida mundialmente pela excelência de seus fósseis quanto ao estado de preservação, diversidade e quantidade. Os fósseis podem ser constituídos tanto por restos originais dos organismos como por minerais que ocupam o seu lugar ou ainda por uma combinação de ambos. Na maioria dos casos a matéria orgânica se degrada e é substituída por compostos minerais. Considerando a sua constituição química, os fósseis podem ser estudados por técnicas de espectroscopia vibracional [1], difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX) para identificar e caracterizar os compostos que constituem o material fossilizado. O material analisado no presente trabalho consta de dois espécimes fósseis de camarão que foram estudados por DRX, FRX, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman. Um foi coletado na Formação Ipubi, e o outro coletado na Formação Romualdo. De acordo com os resultados de FRX do camarão da Formação Ipubi, o cálcio é o elemento químico dominante tanto na matriz quanto no fóssil, correspondendo a 44% e 61%, respectivamente. Similarmente, as medidas de FRX do camarão da Formação Romualdo indicam a predominância do cálcio no fóssil e na matriz. As medidas de espectroscopia Raman mostram bandas largas produzidas pelas duas amostras. Estas bandas foram interpretadas como estiramento antissimétrico

do CO₃, em 1450 cm⁻¹ devido ao carbonato de cálcio, além de bandas em 1333 e 1560 cm⁻¹ que podem ser atribuídas a vibrações envolvendo carbono. Tal resultado aponta para fossilizações envolvendo o carbonato de cálcio, o que é esperado para fósseis da Formação Romualdo. Por outro lado, estudos anteriores mostraram que a piritização, com a introdução de FeS₂ nos espécimes, é um importante processo de fossilização na Formação Ipubi [2]. Isso indica que a calcificação pode também ter desempenhado um papel relevante na preservação de fósseis desta última Formação. Uma comparação entre os resultados dos fósseis de camarão das duas formações geológicas é fornecida, mostrando-se também os indícios de ocorrência de hidroxiapatita, que pode estar presente na carapaça que envolve esses crustáceos. A existência de outros compostos químicos também é comentada.

1 - P.T.C. Freire, *et al. Journal of Raman Spectroscopy*, v. 45, p. 1225-1229, 2014.

2 - P.T.C. Freire, *et al. In Pyrite: synthesis, characterization and uses*. N. Whitley, P.T. Vinsen (Eds). p. 123, Nova Publisheres, 2013.

Silver nanoparticles dispersed in agarose gel as substrates for surface-enhanced Raman scattering (SERS)

Karolyne V. de Oliveira and Joel C. Rubim*

Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) – Instituto de Química da Universidade de Brasília.
 CP 04478 – 70910-000 – Brasília – DF – Brazil. (*jocrubim@gmail.com)

Keywords: Silver nanoparticles, agarose gel, adsorption isotherms.

Due to the SERS property of detecting analytes at the single molecule (SM) level [1], researchers have developed different procedures to prepare SERS-active substrates [2]. A key task on the preparation of SERS substrates is to confine the molecule adsorbed on the NPs in a transparent and viscous medium. In this sense, the agarose (Agar) gel appears as an interesting alternative to prepare NPs gels [3].

In this work we describe the synthesis of AgNPs dispersed in Agar gel (AgNP/Agar) and the adsorption isotherms of methylene blue (MB) and benzotrizole (BTA) adsorbed on AgNP surface as determined by SERS intensities. Thin films of AgNP/Agar were dip coated with 60 μL of the MB or BTA solution. SERS (and SERRS) spectra were acquired at 632.8 nm excitation using Raman mapping procedure.

Raman maps of MB on the AgNP/Agar at two concentrations are shown in Fig.1. At 2×10^{-8} M a SM spectrum of MB monomer (Fig.1(c)) is very different from the spectrum at a complete monolayer of MB (Fig.1(d)) where signals from dimers dominates. At MB concentrations below 2×10^{-7} M the best fit of experimental data for the first monolayer were obtained for a Langmuir isotherm (inset Fig.1(e)), while for higher concentrations the second layer follows a Frumkin isotherm (inset Fig.1(f)). The respective adsorption constants are 3×10^7 and $2.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. For BTA the best fit was obtained for a Frumkin isotherm with an adsorption constant of $6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. The results show that MB and BTA adsorbs chemically on the AgNP surface.

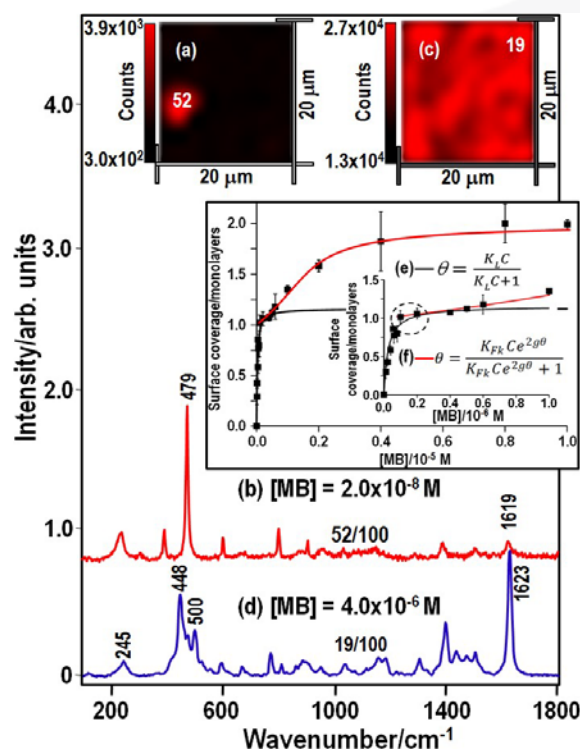


Fig.1. Raman maps at the indicated concentrations obtained at 479 cm^{-1} (a) and 1623 cm^{-1} (c). (b) and (d) are SERRS spectra from MB monomer (SM) and dimers, respectively. Each map consists of 100 spectra recorded at 2 μm interval. The inset shows adsorption isotherms: Langmuir (e) and Frumkin (f) fittings to the experimental data (■).

- (1) E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2012**, 63, 65-87.
- (2) M.K. Fan, G.F.S. Andrade, A.G. Brolo, *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 693, 7-25.
- (3) P. Aldeanueva-Potel, E. Faucher, R.A. Alvarez-Puebla, L.M. Liz-Marzan, M. Brust, *Anal. Chem.*, 2009, 81, 9233-38.

Raman Spectroscopy on Suspended TMDs layers

Bartolomeu C. Viana^{1,*}, Anderson G. Vieira¹, Cleânio da Luz-Lima¹, Gardênia S. Pinheiro¹, Nestor Perea-Lopez^{2,3}, Zhong Lin^{2,3}, Chanjing Zhou^{2,3}, A.L. Elias^{2,3}, Humberto Terrones⁴, Mauricio Terrones^{2,3,5}

*1 Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Piauí, Brazil; 2 Department of Physics, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA; 3 Center for 2D and Layered Materials, Pennsylvania State University, Materials Research Institute, University Park, Pennsylvania, USA; 4 Department of Physics, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, USA; 5 Department of Chemistry, Department of Materials Science and Engineering & Materials Research Institute, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, (*bartolomeu@ufpi.edu.br)*

Palavras-chave: TMDs, Raman spectroscopy, thermal conductivity.

In this work we report the Raman and PL characteristics of suspended semiconducting transition metal dichalcogenides (TMDs) films with applied strain. Most of the Raman and photoluminescence (PL) studies of sTMD have been performed on the substrate where the corresponding material was grown or transferred after exfoliation (i.e. SiO₂, Al₂O₃, graphene, etc.). [1,2] However, the properties of TMDs thin layers are strongly influenced by the underlying substrate. Our suspended TMDs samples were fabricated by transferring monolayers of WS₂ onto Si₃N₄ substrates that were previously drilled by a focused ion beam (Ga⁺). Strain was applied to the suspended TMDs layers by means of differential pressure. Raman spectra exhibited higher intensity peaks for both of the corresponding main vibrational modes (E' and A'₁) in the suspended region when compared to the regions of the TMDs that were directly onto the Si₃N₄ substrate. Interestingly, the most intense Raman signals were consistently collected at the edges of the holes. On the other hand, the PL spectra showed an increase in intensity in the entire suspended region and no effect of the edges of the holes was noticed. Finally, applied temperature effects on the TMDs layers resulted in shifts of the peak positions in Raman spectra. The recorded shifts have been analyzed and the thermal coefficient were calculated based in another work.[3]

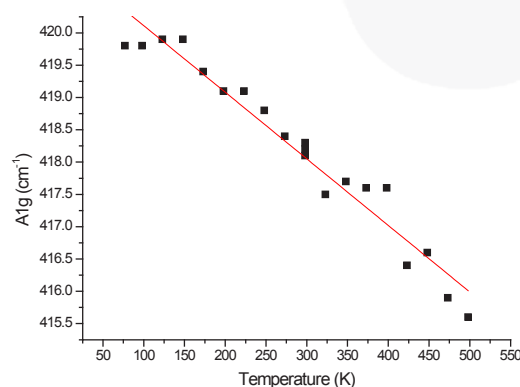


Figure1. Position of the A_{1g} peak as a function of temperature for CVD WS₂.

References:

- 1 - Elías et al, *ACS nano*, **2013**, 7, 5235-5242.
- 2 - Ribeiro-Soares and Dresselhaus, *Brazilian Journal of Physics*, **2013**, 278-282.
- 3 - Balandin et al, *Nano Letters*, **2008**, 8, 902-907.

Second-Order Overtone and Combination Raman Modes in Bilayer Graphene: First-Principles Calculations

P. Venezuela^{1,*}, M. Calandra² and F. Mauri²

1 – Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. 2- Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux, et de Cosmochimie, Sorbonne Universités – UPMC Paris 06, Paris, France
 (* vene@if.uff.br)

Palavras-chave: (Graphene, Double-resonant Raman, Ab initio calculations)

Double-resonant Raman (DRR) spectroscopy is a very important characterization tool for graphitic materials. In general, the 2D band is the most intense DRR peak in this kind of material. The 2D band involves the creation of two optical phonons with wave-vector close to the K-point of the Brillouin Zone. Nevertheless, there are several other DRR peaks in graphitic materials that may be useful in these materials characterization.

Here, we present *ab-initio* calculations for intensities, positions and line shapes of small intensity DRR peaks in bilayer graphene. We use the methodology presented in detail in [1], where density functional theory calculations were used to investigate the 2D band in bilayer graphene.

Recently, several experimental papers reported results for small intensities DRR peaks in bilayer graphene. The first measurements appeared in Refs. [2] and [3]. In these works the Raman spectra for bilayer graphene between 1650 and 2300 cm^{-1} were reported. In this region of the spectra it is possible to identify several DRR bands. More recently, these DRR bands were measured with several different laser energies [4,5].

In bilayer graphene there are also DRR bands in the region of the spectra between 160 and 200 cm^{-1} [6]. These bands are due to layer breathing phonon modes. Additionally, Stokes-anti-Stokes bands measurements have been also reported recently [7].

In our calculations we are able to reproduce the

experimental measurements reported in Refs. [2] to [7] with excellent agreement. In FIG. 1, for instance, our results are shown, in the region of the spectra between 1650 and 2400 cm^{-1} , for three different laser energies. More importantly our calculations allow a full interpretation of the experimental results. We are able to unambiguously determine the origin of all DRR processes concerning the phonons branches, wave-vectors and relevant electronic processes.

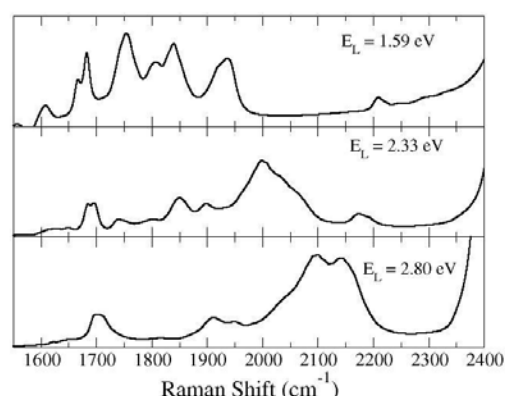


FIG 1 – Calculated DRR bands for bilayer graphene for three different laser energies.

- 1 – Herziger *et.al.*, *Phys.Rev.Lett.*, **2014**, *113*, 187401.
- 2 – Rao *et.al.*, *ACSNano*, **2011**, *5*, 1594-1599.
- 3 – Cong *et.al.*, *ACSNano*, **2011**, *5*, 1600-1605.
- 4 – Lui *et.al.*, *NanoLett*, **2012**, *12*, 5539-5544.
- 5 – Qiao-Qiao *et. al.*, *Acta Phys. Sin.*, **2014**, *63*, 147802.
- 6 – Lui and Heinz, *Phys.Rev.B*, **2013**, *87*, 121404.
- 7 – Herziger *et.al.*, *Phys.Rev.B*, **2012**, *85*, 235447

Análise de formas de banda Raman de líquidos iônicos

Tatiana C. Penna, Luiz F. O. Faria, Mauro C. C. Ribeiro^{1,*}

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP (* mccribei@iq.usp.br)

Palavras-chave: líquidos iônicos, *dephasing*, relaxação reorientacional.

Formas de banda Raman do modo de estiramento $C\equiv N$ foram analisadas em líquidos iônicos baseados nos ânions $[SCN]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$, e $[B(CN)_4]^-$, com um cátion comum, 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_1im]^+$. Funções de correlação no tempo vibracional e reorientacional foram obtidas pela transformada de Fourier dos espectros Raman isotrópico e anisotrópico. Extensiva comparação é feita entre os resultados obtidos neste trabalho para o líquido iônico em temperatura ambiente $[C_2C_1im][SCN]$ e dados disponíveis na literatura para sais fundidos em temperatura alta de tiocianatos de metais alcalinos [1].

Relaxação vibracional foi analisada de acordo com o modelo de Kubo para *dephasing* vibracional, pelo qual a função de correlação vibracional, $C_v(t)$, é dada por:

$$C_v(t) = \exp \left\{ - \langle \Delta \omega^2 \rangle \left[\tau_c^2 \left(e^{-\frac{t}{\tau_c}} - 1 \right) + \tau_c t \right] \right\}$$

sendo $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ a amplitude de flutuação de frequência vibracional e τ_c o tempo de correlação das flutuações. A Figura 1 mostra a comparação entre $C_v(t)$ experimental e calculada para os líquidos iônicos estudados neste trabalho. A distribuição $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ determina o *dephasing* vibracional do modo $C\equiv N$ em $[C_2C_1im][SCN]$, portanto, caracterizado como alargamento não-homogêneo. No caso dos ânions $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$, e $[B(CN)_4]^-$, a função de correlação vibracional é determinada por ambos os parâmetros $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ e τ_c .

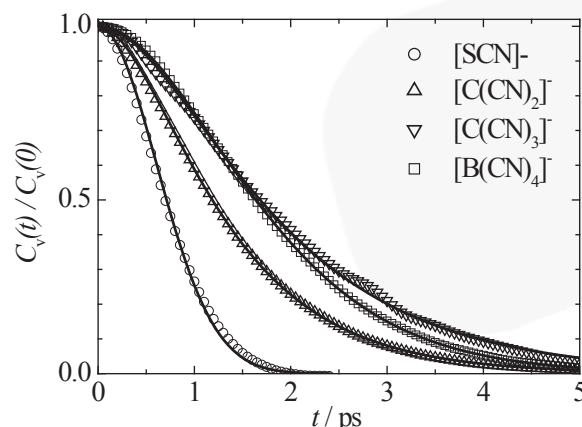


Figura 1. Funções de correlação vibracional, $C_v(t)$, obtida pela transformada de Fourier da banda Raman isotrópica do modo de estiramento $C\equiv N$ de líquidos iônicos (símbolos). A linha contínua sobre os símbolos é a $C_v(t)$ calculada pelo modelo de Kubo para cada líquido iônico.

O decaimento da função de correlação reorientacional no intervalo de tempo de 1,0 ps não correlaciona com a viscosidade. Simulações por dinâmica molecular (MD) foram realizadas e deram suporte às análises dos espectros Raman: a função de correlação reorientacional do ânion $[SCN]^-$ decai mais rapidamente que dos outros ânions, apesar de $[C_2C_1im][SCN]$ ser o mais viscoso entre os líquidos iônicos investigados neste trabalho. A análise de formas de banda Raman indica que a dinâmica em tempo curto desses líquidos é determinada pela estrutura local [2].

1 – T. Kato, *Mol. Phys.*, **1987**, 60, 1079-1092.

2 – T. C. Penna, L. F. O. Faria, M. C. C. Ribeiro, *J. Mol. Liq.*, **2015**, 209, 676-682.

Codeposição de nanopartículas de Au e filmes finos para aplicações em SERS

S. A. Camacho,¹ P. H. B. Aoki,¹ F. F. de Assis,² A. M. Pires,¹ K. T. de Oliveira,² R. F. Aroca,³ C. J. L. Constantino^{1*}

¹ - FCT, UNESP Univ Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, Brazil (*case@fct.unesp.br).

² - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil.

³ - Materials and Surface Science Group, University of Windsor, Windsor, On, Canada.

Palavras-chave: Langmuir-Blodgett, nanopartículas de Au, protoporfirina de zinco.

Materiais organometálicos são foco de pesquisas intensivas visando aplicações tais como dispositivos emissores de luz, células solares, transistores e sensores [1]. A técnica Langmuir-Blodgett (LB) [2] de fabricação de filmes finos (espessura de monocamada a nanômetros), por sua vez, tem se mostrado adequada no desenvolvimento de dispositivos em eletrônica orgânica, pois permite o controle da arquitetura supramolecular dos filmes finos aplicados nos dispositivos.

Neste trabalho discutimos uma estratégia para incorporar, por codeposição, nanopartículas de ouro (AuNPs) em filmes LB de uma protoporfirina de zinco (protoporfirina IX dimetil éster de zinco(II)) com o objetivo de ativar o efeito SERS. Inicialmente, as propriedades dos filmes de Langmuir (monocamadas formadas na interface água/ar – Figura 1a) da protoporfirina foram investigadas para a subfase aquosa contendo AuNPs por meio de isotermas de pressão de superfície vs área molecular média (π -A).

As isotermas π -A para os filmes de Langmuir da protoporfirina mostraram um deslocamento significativo para maiores área na presença de AuNPs na subfase, indicando uma interação entre ambos os compostos, com as AuNPs posicionando-se entre as moléculas de protoporfirina na interface água/ar. Esta interação é o fator chave que permite a transferência das monocamadas de Langmuir para substratos sólidos, formando os chamados filmes LB, neste caso contendo protoporfirina+AuNPs por codeposição (Figura 1b).

A incorporação das AuNPs no filme LB da protoporfirina foi confirmada por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível, microscopia óptica e comparando-se o sinal Raman de filmes LB da protoporfirina depositados com e sem AuNPs na subfase aquosa (Figura 1). Esta estratégia é um aporte importante aos métodos de

ativação do efeito SERS pela simplicidade e possibilidade de ser estendido a distintas moléculas que podem ser depositadas na forma de filmes LB.

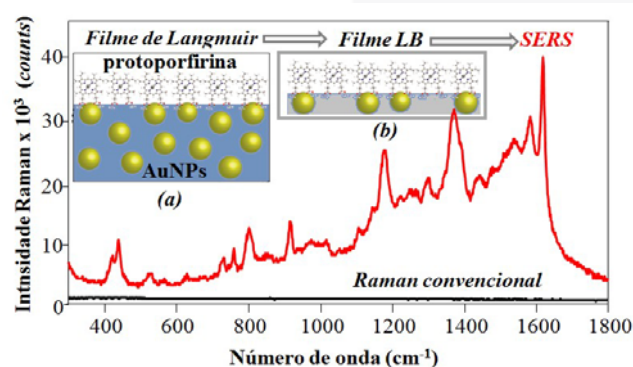


Figura 1: espectros Raman e SERS para uma monocamada LB de protoporfirina de zinco codepositada com AuNPs. Inserções: a) filme de Langmuir da protoporfirina na interface água/ar com AuNPs na subfase aquosa; b) monocamada LB sobre vidro contendo protoporfirina+AuNPs codepositadas.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq e CAPES.

1 – Q. A. Acton, *Metalloporphyrins – Advances in Research and Application*, Ed. 2013, Ed. Scholarly Editions.

2 – M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*, Ed.1996, Ed. Cambridge University Press.

Clivagem de ligações peptídicas: atividade catalítica de alguns íons trivalentes, confirmada por espectroscopia vibracional

T. B. C. Campos*; W. A. Alves

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68563, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brasil (thiagodquim@gmail.com)*

Palavras-chave: Raman, Infravermelho, Íons Trivalentes.

Interações metal-amida podem auxiliar na compreensão dos mecanismos de clivagem de ligações peptídicas. Testes biológicos comprovam a atividade catalítica de íons bivalentes, tais como Zn, Ni, Cu e Fe, mas também demonstram a inatividade de Al e Fe(III) [1]. Nosso grupo tem então empregado espectroscopia vibracional para reproduzir tais testes e um bom acordo tem sido alcançado [2-6]. Ou seja, os íons bivalentes mencionados estabilizam uma estrutura zwitteriônica de amida, que é o intermediário ativo no processo de catálise, ao contrário dos íons trivalentes citados, em que uma forma neutra, inativa, é favorecida. A primeira é caracterizada por um “downshift” de ν_{CO} e “upshift” de ν_{CN} , enquanto a segunda produz “upshifts” de ambos os modos. A carga triplamente positiva poderia explicar a estabilização da forma neutra, cujos átomos de O e N estão simultaneamente envolvidos na coordenação. Contudo, o moderado poder catalítico de Ce(III) e Cr(III) [7,8] indica que a forma neutra não é estabilizada por esses íons, o que nos leva a utilizar as espectroscopias Raman e de IV para a confirmação desses resultados. De fato, os modos ν_{CO} de formamida (FA), nos espectros de IV, em 1714 e 1680 cm^{-1} , estão acompanhados por outros em 1640 e 1628 cm^{-1} , quando os respectivos haletos de Ce e Cr(III) são adicionados. Nos espectros Raman, a vibração ν_{CN} de FA, originalmente observada em 1310 cm^{-1} , exibe outra em 1336 cm^{-1} , na presença de Ce(III), mas a substituição por Cr(III) leva ao aparecimento de dois novos componentes em 1329 e 1355 cm^{-1} . Observa-se, portanto, um “downshift” na região ν_{CO} e um “upshift” na região ν_{CN} , o que leva à estabilização da forma zwitteriônica de FA e mostra excelente acordo com os testes

biológicos [7,8]. As duas novas bandas na região ν_{CN} , quando Cr(III) está presente, são suportadas por duas outras em 350 e 300 cm^{-1} , que são atribuídas aos modos ν_{as} e ν_{s} , ClCrCl [9], mas numa conformação *cis*-octaédrica. Neste caso, a distância Cr-FA no plano equatorial difere daquela no eixo axial. Nenhuma banda atribuída à vibração CeCl foi observada nos espectros, sugerindo que o haleto é incapaz de substituir as moléculas de FA na esfera de coordenação, que encontram-se igualmente distanciadas do íon metálico e produzem apenas uma banda na região ν_{CN} . Finalmente, nossos resultados claramente mostram que o estado de oxidação do metal não pode ser o único parâmetro relacionado à estabilização de uma ou outra forma de amida.

- 1 - K. B. Grant, M. Kassai, *Curr. Org. Chem.*, **2006**, 10, 1035.
- 2 - L. M. Pereira, W. A. Alves, *Vib. Spectrosc.*, **2011**, 56, 250.
- 3 - A. I. Freire, W. A. Alves, *Spectrochim. Acta A*, **2012**, 89, 259.
- 4 - A. I. Freire, W. A. Alves, *Vib. Spectrosc.*, **2014**, 73, 73.
- 5 - F. G. Camacho, W. A. Alves, *Spectrochim. Acta A*, **2015**, 151, 11.
- 6 - T. B. C. Campos, E. F. Silva, W. A. Alves, *Vib. Spectrosc.*, **2013**, 65, 24.
- 7 - H. Y. Shrivastava, B. U. Nair, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2001**, 285, 915.
- 8 - M. Yashiro, Y. Sonobe, A. Yamamura, T. Takarada, M. Komiyama, Y. Fuji, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 629.
- 9 - B. Sopotranjanov, V. Stefov, M. Zugic, V. M. Petrusevski, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 482-483, 109.

Caracterização estrutural e vibracional dos titanatos do tipo ATiO_3 ($\text{A} = \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Co}$) pelo método de reação do estado sólido

R. C. da Costa^{1,*}, T. A. de Toledo¹, T. R. Cunha¹, G. J. Poltronieri¹, J. W. M. Espinosa², P. S. Pizani¹

1 – Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, São Carlos-SP, Brasil.

(* reniltonfisico@yahoo.com.br)

2 – Universidade Federal de Goiás, Engenharia de Produção, Catalão-GO, Brasil.

Palavras-chave: Espalhamento Raman, Solução Sólida, Compósito

O estudo de materiais cerâmicos do tipo ATiO_3 tem sido amplamente explorados devido ao seu grande potencial em diversas aplicações tecnológicas [1]. O titanato de níquel, NiTiO_3 (NT), e o titanato de cobalto, CoTiO_3 (CT), tem estrutura romboédrica em condições ambientes e podem ser empregados como um lubrificante a seco devido à sua elevada dureza [2]. Por outro lado o titanato de chumbo, PbTiO_3 (PT) é um material ferroelétrico com estrutura tetragonal em condições ambientes cujas propriedades físicas tais como vibracional, estrutural, dielétrica, etc. são bem conhecidas na literatura [3]. Os efeitos da substituição atômica nesses materiais do tipo ATiO_3 sobre as propriedades vibracionais e estruturais foram estudados por espalhamento Raman e difração de raios-x. Observou-se que para o sistema $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{TiO}_3$ há a formação de uma solução sólida devido ao fato dos raios cristalinos serem muito próximos, para o $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ observou-se que para teores de Ni entre 0.0 e 0.4, há a formação de uma solução sólida com a redução do número de onda do modo E (TO1) e do fator de tetragonalidade, que influenciam diretamente na temperatura de transição de fase tetragonal ferroelétrica para cúbica paraelétrica, temperatura de Curie. Para concentrações superiores a 0.4, observa-se a formação de um compósito PbTiO_3 e NiTiO_3 , denunciada pelo fato de nessa região, recuperarmos os valores do fator de tetragonalidade e do número de onda do modo E (TO1) [4]. Os valores das temperaturas de Curie foram estimados pelas medidas de espalhamento Raman com temperatura que variou entre 300 e 950K. Estes resultados são importantes para os dispositivos que utilizam

combinações de materiais ferroelétricos-dielétricos uma vez que as soluções sólidas podem melhorar as perdas dielétricas, enquanto os compósitos permitem reduzir a constante dielétrica, útil para dispositivos que operam na região do micro-ondas.

1 - N. Dharmaraj, H. C. Park, C. K. Kim, H. Y. Kim, and D. R. Lee, Mater. Chem. Phys., **2004**, 87, 5 - 9.

2 - D. J. Taylor, P. F. Fleig, and R. A. Page, Thin Solid Films, **2002**, 408, 104 - 110.

3 - G. Shirane, R. Pepinsky, and B. C. Frazer, Acta Cryst., **1956**, 9, 131 - 140.

4 - R. C. da Costa, T. A. de Toledo, J. W. M. Espinosa, and P. S. Pizani, AIP Advances, **2015**, 5, 077113, 1-7.

Estudo da dinâmica de líquidos iônicos por espectroscopia Raman de baixa frequência.

T. A. Lima^{*1}, L. F. O. Faria¹, V. H. Paschoal¹, M. C. C. Ribeiro¹

1 – Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
(*thamires@iq.usp.br)

Palavras-chave: Espalhamento quase-elástico, pico de bóson, transição vítrea.

O Espectro Raman de baixa frequência do estado vítreo caracteriza-se pela presença de um excesso¹ na densidade de estados vibracionais (pico de bóson - BP) quando comparado ao modelo de Debye, $g(\omega) \sim \omega^2$. No caso dos líquidos os espectros exibem um intenso espalhamento quase-elástico (QES), cuja intensidade varia consideravelmente com a temperatura ou a pressão.

O presente trabalho objetiva a compreensão da dinâmica dos líquidos iônicos (LIs) formados pelos cátions $[C_4C_1C_1C_1N]^+$ e $[C_1C_4C_4C_4N]^+$ e pelo ânion $[Tf_2N]^-$, por meio do estudo do comportamento do BP e do QES em diferentes pressões e temperaturas.

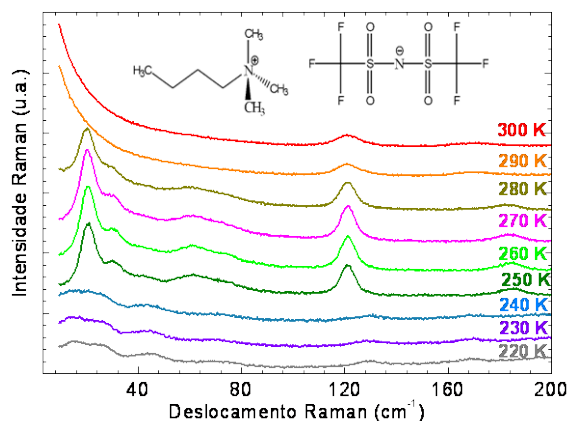


Figura 1: Espectros Raman do $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ em diferentes temperaturas.

Na Figura 1 temos, por exemplo, os espectros de baixa frequência de $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$ em função da temperatura. No estado vítreo, $T \leq 240 K$, fica evidente a dinâmica vibracional intermolecular com uma banda larga com máximo em $20 cm^{-1}$ (pico de bóson), o qual é bastante diferente das bandas finas observadas no cristal devido aos modos coletivos de propagação de ondas observados devido à cristalização a frio em $250 K \leq T \leq 280 K$ e do espalhamento quase elástico

observado em $T \geq 290 K$.

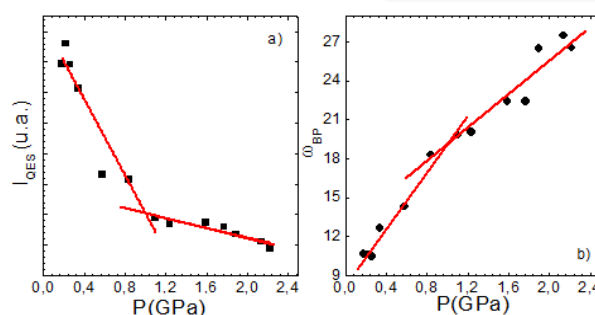


Figura 2: Comportamento a) da intensidade do QES e b) da frequência do BP com o aumento da pressão.

Os espectros Raman em função da pressão indicaram a presença apenas da transição líquido-vidro no intervalo de pressão estudado (0 - 2,3 GPa). Na figura 2, observamos a quebra na inclinação do comportamento da intensidade do QES e da frequência do BP com a pressão do $[C_4C_1C_1C_1N][Tf_2N]$, característica dessa transição^{2,3}, em aproximadamente 1,2 GPa.

Dado o exposto, o trabalho também objetiva investigar questões ainda em aberto na literatura sobre essas transições e suas correlações com o QES e com o BP.

1-Kumar, Pradeep, et al., *Scientific reports*, 3 (2013).

2-Penna, Tatiana C., et al. *The Journal of chemical physics* 138.10 (2013): 104503.

3-Terki, F., et al. *Journal of Physics: Condensed Matter* 9.19 (1997): 3955.

Transições de fase de líquidos iônicos em altas pressões

Luiz F. O. Faria* e Mauro C. C. Ribeiro

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP (*lfofaria@usp.br)

Palavras-chave: líquidos iônicos, alta pressão, cristalização.

Líquidos iônicos (LIs) são sais fundidos em baixas temperaturas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [1]. A ocorrência de forças de natureza distinta (interações Coulômbicas, interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio, etc) em LIs implica em uma rica fenomenologia de transições de fase. Cristalização, transição sólido-sólido e transição vítrea foram observadas na redução da temperatura [2,3]. Todavia, o entendimento do efeito da variável termodinâmica pressão na estrutura e comportamento de fases de LIs é escasso. Neste trabalho utilizamos espectroscopia Raman com auxílio de uma cela de diamantes para investigar transições de fase de LIs em altas pressões. Foram investigados LIs com o ânion trifluorometanosulfonato, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, ou triflato, $[\text{TfO}]^-$ (ver Figura 1). A escolha deste ânion reside no fato dos grupos SO_3 e CF_3 serem boas sondas para estudo do ambiente de coordenação.

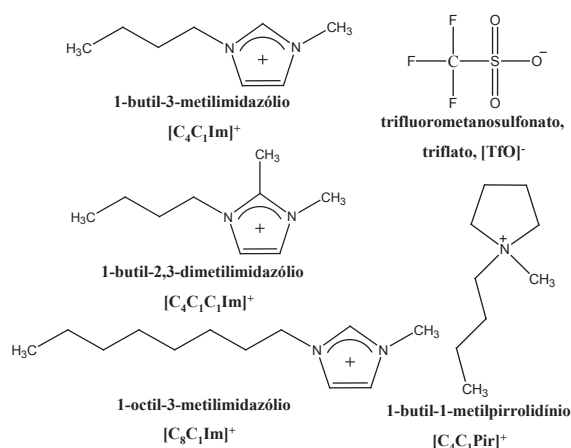


Figura 1: Estrutura dos íons.

O LI triflato de 1-butil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{TfO}]$, cristaliza em $\sim 1\text{ GPa}$ ou apresenta transição vítrea dependendo da forma com que a pressão é aumentada. $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{TfO}]$ cristaliza quando a pressão é aumentada em pequenos intervalos ($\sim$

0,1 GPa) mas vitrifica-se quando a pressão é aumentada em um único passo para um valor elevado (acima de 1 GPa). Além disso, o espectro para fase cristalina de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{TfO}]$ formada em altas pressões exibe uma forte histerese no processo de descompressão para pressão atmosférica. A Figura 2 apresentando a frequência do modo $\nu_s(\text{SO}_3)$ em função da pressão ilustra todos esses eventos.

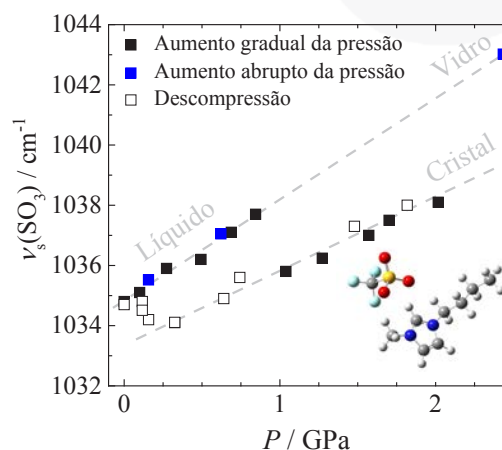


Figura 2: Dependência da frequência vibracional do modo $\nu_s(\text{SO}_3)$ com a pressão no LI $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{TfO}]$.

Neste trabalho também foram investigados LIs com outros cátions (ver Figura 1) de forma a permitir o estudo do efeito do aumento da cadeia alquil, da remoção do principal sítio de interação cátion-ânion e da remoção da carga deslocalizada no anel imidazólio no comportamento de fases em elevadas pressões.

- 1 - R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6357–6426.
- 2 - A. V. Mudring, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 544–564.
- 3 - L. F. O. Faria, J. R. Matos, M. C. C. Ribeiro, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9238–9245.

Espectroscopia Raman e a solubilização alcalina de tecidos biológicos: avaliação do processo

N. S. Campos^{a*}, C. M. S. Izumi^a, R. A. Sousa^a

^aUniversidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brasil (*nairascampos@gmail.com)

Palavras-chave: solubilização alcalina, osso de rato, Espectroscopia Raman.

A solubilização alcalina é uma alternativa aos métodos convencionais de preparo de amostras biológicas e alimentícias para determinação de metais. [1] Os mecanismos químicos de atuação destes reagentes ainda são pouco estudados e o método tem sido aplicado apenas para tecidos moles. Neste trabalho, aplicou-se a espectroscopia Raman como ferramenta de investigação do mecanismo de atuação do reagente alcalino TMAH[®] (hidróxido de tetrametilamônio) na solubilização de um tecido de osso (osso de rato Wistar-OR).

A amostra seca e macerada foi submetida ao procedimento de solubilização alcalina baseado na literatura. [1] Obteve-se uma solubilização parcial e o resíduo foi lavado com água deionizada e armazenado em dessecador à vácuo.

Os espectros FT-Raman das amostras OR antes e após a solubilização alcalina são apresentadas na Figura 1. Antes do tratamento alcalino, observou-se modos vibracionais relacionados à parte mineral e do osso: a banda em 960 cm⁻¹ é atribuída ao ν_1 do grupo PO₄³⁻ e a banda em 1070 cm⁻¹ ao ν_1 do grupo CO₃²⁻. Adicionalmente, as bandas em 1005 (fenilalanina), 1250 (amida III), 1448 (δ_{CH_2}) e 1666 (amida I) cm⁻¹ estão relacionadas aos componentes proteicos presentes no osso. [2] No resíduo da solubilização, nota-se a presença das bandas relacionadas ao fosfato e carbonato; contudo, há uma diminuição de intensidade das bandas atribuídas a proteínas comparadas com a intensidade das bandas relacionadas ao fosfato e carbonato.

Os resultados conferem indícios de que o reagente TMAH[®] atua promovendo a solubilização da parte proteica, indicando que

essa alternativa é mais adequada para os tecidos moles. No caso de ossos, essa metodologia pode ser aplicada na determinação de metais contidos preferencialmente na região proteica do tecido.

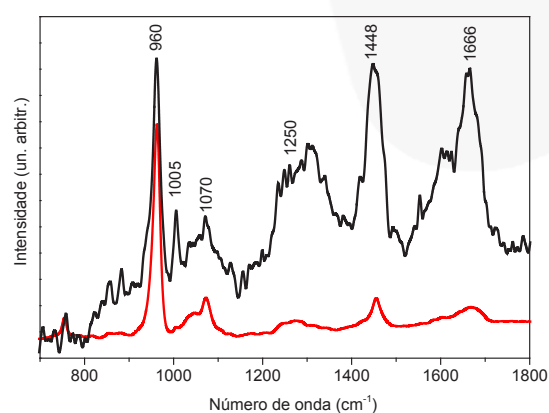


Figura 1-Espectros FT-Raman da amostra OR (—) antes da solubilização alcalina e (—) resíduo obtido após a solubilização alcalina. ($\lambda_0 = 1064$ nm)

Referências

- 1 - R. A. Sousa, C. M. Sabarense, G. L. P. Prado, K. Metze, S. Cadore, *Talanta*, **2013**, 104, 90-96.
- 2 - S. Bohic, C. Rey, A. Legrand, H. Sfihi, R. Rohanizadeh, C. Martel, A. Barbier, G. Daculsi, *Bone*, **2000**, 26, 341-348.

Unfolding equilibrium reaction of the protein barstar probed by using resonance Raman spectroscopy

E. A. Milán-Garcés^{1†*}, P. Thaore¹, J. B. Udgaonkar¹ and M. Puranik²

¹National Centre for Biological Sciences, Bangalore 560065, India.

²Indian Institute of Science Education and Research, Pune-411008, India.

[†]Present address: Departamento de química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil. (*eamilang@yahoo.es)

Keywords: protein, unfolding, resonance Raman.

Ultraviolet resonance Raman (UVRR) spectroscopy is a powerful technique to monitor the secondary structure and tertiary contacts of proteins during folding and unfolding reactions. Previous studies from our group showed that the UVRR spectral characteristics of the protein barstar suggest that the residue Trp53 is placed in highly hydrophobic local environment [1]. The spectrum also shows signatures of CH- π interaction between the side chain of Trp53 with the CH groups of Phe56. It was demonstrated recently that the information contained in the Raman bands of Trp53 can be useful for monitoring the formation of CH- π and packing interactions during an equilibrium refolding reaction of barstar [2]. Based on the results a scheme with the steps of the equilibrium refolding reaction of barstar has been proposed [2].

Here, we studied the denaturant-induced equilibrium reactions of a single Trp (Trp53) mutant of barstar monitored using UVRR spectroscopy. Fig. 1 shows the UVRR spectra of the protein barstar at different concentration of GdnHCl denaturant. The results suggest that during the equilibrium unfolding of barstar the core change in a continuous manner. There is a decrease in the strength of the CH- π and packing interactions due the continuous expansion of the protein core, which allow increasing in the mobility of Trp53 side chain. The spectral signatures also indicate that there is an increase in the conformational heterogeneity of the protein during unfolding.

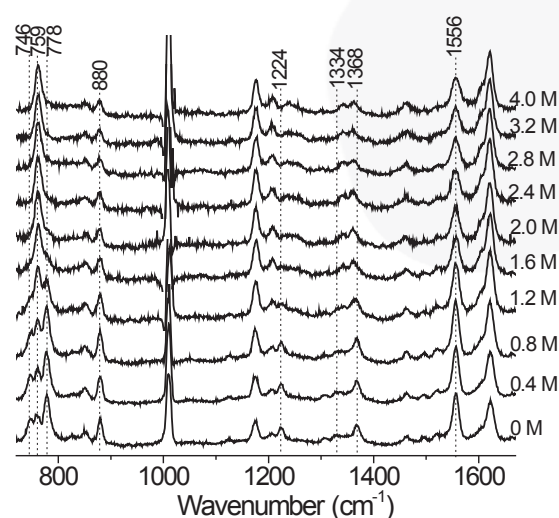


Fig. 1. UVRR of protein barstar at different concentrations of denaturant.

The results obtained in this study correspond to local changes in the core where Trp53 is placed. However, the information will be useful as a starting point for the interpretation of future equilibrium and kinetics studies of the unfolding reaction of barstar using UVRR spectroscopy.

1 - E. A. Milán-Garcés, J. B. Udgaonkar and M. Puranik. *J. Raman Spectrosc.*, **2014**, 45, 814–821.

2 - E. A. Milán-Garcés, P. Thaore, J. B. Udgaonkar and M. Puranik. *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119 (7), 2928-2932.

Detecção de oxocarbonos em baixas concentrações, utilizando a espectroscopia Raman amplificada por superfície

Stéfanos L. Georgopoulos^{1*}, Erix A. Milán Garcés¹, Gustavo F. S. Andrade¹ e Luiz Fernando Cappa de Oliveira¹.

Departamento de química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil. (* stefanos.georgopoulos@gmail.com)

Palavras-chave: oxocarbonos, esqurato, croconato, SERS.

Ácido esquárico ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$) e ácido crocônico ($\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$) pertencem à família dos oxocarbonos, formando em soluções aquosas ânions divalentes de fórmula $\text{C}_n\text{O}_n^{2-}$, planares e de elevada simetria [1]. Em concentrações abaixo de 0,1 mol/L, não foi possível observar, pelo espectro Raman normal, nenhuma banda característica. Neste trabalho, o efeito SERS foi utilizado para detecção dos oxocarbonos em diferentes concentrações. As figuras 1 e 2 mostram os espectros SERS dos oxocarbonos, obtidos com colóides de prata. As maiores contribuições aos espectros vêm dos modos $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CC})$ e os modos do anel, como estão mostradas na Tabela 1. Foram obtidos espectros para o $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ em solução de concentração $3,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L e para o $\text{H}_2\text{C}_5\text{O}_5$, em concentração de $6,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

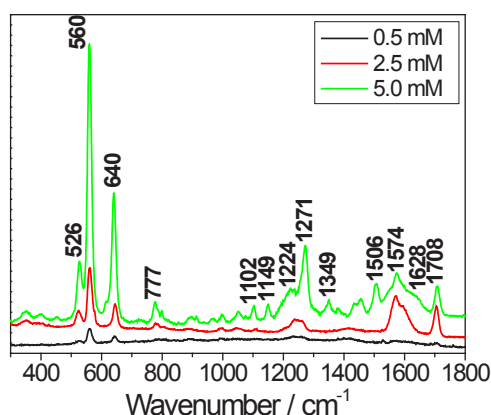


Fig1. Espectro SERS do ácido crocônico em diferentes concentrações.

A técnica SERS mostrou-se eficaz em detectar estas espécies, em concentrações da ordem de 10^4 vezes menor, em comparação ao espectro Raman normal. Os espectros mostram características similares aos publicados anteriormente, em outros estudos [1-4].

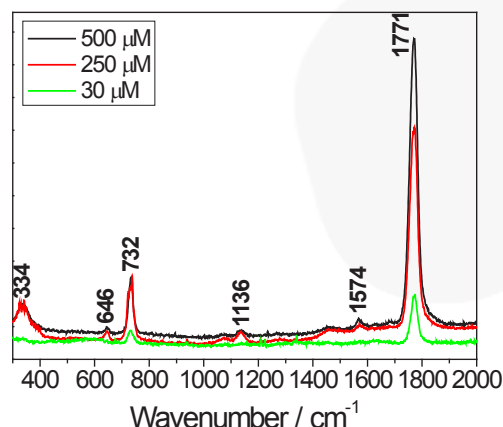


Fig2. Espectro SERS do ácido esquárico em diferentes concentrações.

Tabela 1. Tentativas de atribuições dos ácidos crocônico e esquárico [1-4].

Ácido Croc.	Atrib.	Ácido Esq.	Atrib.
526	δCO o.p.	334	δCO i.p.
560	δanel	646	δanel
641	Resp. anel	732	Resp. anel
1271	νCC	1136	νCC
1575	νCO	1574	νCO
1708	νCO	1771	νCO

ν , estiramento; δ , deformação; o. p., fora do plano; i. p., no plano.

- 1- L.F.C. De Olivera et al., *Química Nova*, **1992**, 15, 55.
- 2- A.C. Sant'ana et al., *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 571, 247.
- 3- M. Ito, R. West., *JACS*, **1963**, 85, 2580.
- 4- T. Kolev et al., *Cent. Eur. J. Chem.*, **2008**, 6, 393.

CNPq, FAPEMIG, CAPES

SERS study of breast cancer cells treated with photodynamic therapy in vitro

A. B. Veloso^{1*}, S. W. da Silva¹, J. P. F. Longo², L. A. Muehlmann², P. E. N. de Souza¹, B. F. Silva², M. C. Rodrigues², K. R. Py-Daniel², M. P. Garcia², R. B. Azevedo², P. C. Morais¹

*1 – Institute of Physics, University of Brasilia, Campus Universitario Darcy Ribeiro, Asa Norte, 70919-970, Brasilia,, Brazil (*abessav@gmail.com)*

2 – Institute of Biologics Sciences, University of Brasilia, Campus Universitario Darcy Ribeiro, Asa Norte, 70910-900, Brasilia, Brazil

Palavras-chave: SERS; Photodynamic Therapy; principal components analysis.

Photodynamic therapy (PDT) is a technique for cancer treatment in which the administration of drugs that, when excited by light at a specific wavelength, trigger the formation of reactive species that lead to the cell death. However, PDT may induce, in non-lethally treated cancer cells, resistance to the treatment and this reaction is not well understood [1]. Therefore, it is necessary to evaluate the response to treatment. In this sense, the Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) can be important for assessing the PDT effect on cancer cells.

In this research, murine breast cancer cells (line 4T1) grown in vitro were used. For treatment by PDT, nanoemulsions of chloroaluminum phthalocyanine (AlClPc) (40 μM), diluted to two different final concentrations (5 μM and 10 μM), were used as photosensitizer. After the full treatment, exposure to nanoemulsions for 10 minute, followed by LED exposure with an energy fluency of 10 J/cm^2 , the cells were separated into survivors and dead cells and then they were frozen in liquid nitrogen. Untreated cells were also analyzed for experiment control. Electrodeposited silver films were used to obtain the SERS effect. A triple Jobin Yvon spectrometer was used for Raman analysis and argon lasers (488nm) were the excitation source. Multivariate analysis were performed by principal components analysis (PCA).

The results shows that the spectral features of the all samples are remarkably similar. However, the PCA analysis shows that SERS spectra are statistically different. The figure 1 shows the PCA analysis obtained for

30 spectra of 5 different cellular groups. It is possible to observe a clear distinction between the control group and PDT-treated groups. Similar behavior is also observed for cells treated with 5 μM and 10 μM of AlClPc concentration.

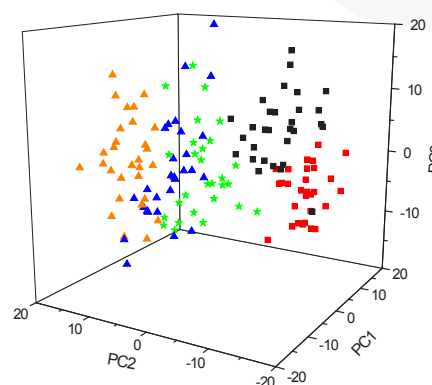


Figure 1: PCA of control cells (black), surviving cells (green ((5 μM)) and blue (10 μM)), and dead cells (red (5 μM) and orange (10 μM)).

In conclusion, SERS and PCA analysis were successfully used in the study of the PDT in cancer cells treatment. Results suggested that different concentrations of nanoemulsion of AlClPc trigger different response mechanism.

REFERENCES

1 – R. M. Amin, C. Hauser, I. Kinzler, A. Rueckb and C. Scalfi-Happ. *Photochem. Photobiol. Sci.*. 2012, 11, 1156–1163.

The importance of evaluating the real metal concentration in nanoparticles post synthesis for their applications: A case-study using silver nanoparticles

E. B. Santos, R.M. Galazzi, M.A.Z. Arruda and I. O. Mazali

1 - Instituto de Ciência e Tecnologia/UNIFESP, São José dos Campos - SP

2 - Instituto de Química - UNICAMP, Campinas - SP, (*mazali@iqm.unicamp.br)

Palavras-chave: Silver, Nanoparticle, Quantification.

Silver nanoparticles (AgNP) are widely used as SERS substrate and surface plasmon resonance bands are dependent on the size and shape. Although the literature is plentiful regarding different strategies for NP synthesis and characterization, the establishment of the accurate content of the metal present in their structures is not receiving the same attention, and this important information is occasionally ignored completely. Once the real content of a metal in a NP is determined as being of the utmost importance, it is easy to rationalize that all of the results obtained from a study involving a NP are dependent on such information. Even when focusing on metal quantification, the main question when NPs are employed in a study is whether the effect observed is related to the NP only or to their synergic effect with the “free” metal ions, when they are used as a soluble salt in the initial stage of the synthesis. To answer this open question and using AgNP as an example, the main purpose of this work [1] was to establish possible differences in the silver concentration in the AgNP solution after its synthesis employed Lee–Meisel method (named AgNP-total), as well as in different fractions obtained from this solution, named resuspended AgNP (AgNP-res), and the supernatant (Ag-sup). These samples were characterized through HRTEM and UV-Vis to support the results of Ag determination. This determination was carried out using both the ICP-MS and ICP OES techniques after microwave-assisted decomposition of each sample. Evidence of the formation of silver species, such as Ag_4^+ , Ag_n clusters ($n < 10$ atoms), and ultra-small AgNP (diameter < 5 nm), can be obtained by analyzing the UV-Vis absorption spectra of the AgNP-total. The formation of these types of

silver structures (do not have metallic properties) indicates that the Ag^+ ions available in the AgNO_3 solution are not totally reduced to plasmonic AgNP during the synthesis. In other words, the yield of the AgNP synthesis is less than 100%. This is problematic when the purpose is the application of the AgNP-total directly without purification. Depending of the type of application, such as SERS-active substrate, this can be a huge problem for the interpretation and validation of the results. After evaluate the real concentration of silver in the AgNP solution post synthesis and their fractions by ICP-MS and ICP OES techniques, approximately 50% of Ag was found in the supernatant solution as free ions, and the other 50% found in the AgNP-res fraction was silver nanoparticles. This behavior confirms the results of UV-Vis and was also confirmed by HRTEM. From our results, a decrease of 7% was found in the NPs contents three months after synthesis. The solution presenting NPs should be evaluated at the time of use to guarantee the real concentration of the NPs. From our point of view and based on the results obtained through this work, only the fraction named AgNP-res should be used for studies involving the NPs, once that Ag free ions, if present in this fraction, will occur at extremely low concentration.

Referências:

1-R.M. Galazzi *et al.*,

Doi:10.1016/j.talanta.2015.06.016.

Estudo da não-coincidência Raman no DMSO e suas soluções eletrolíticas

Jocasta N. L. de Avila^{1,*}, Paulo Sérgio Santos²

1,2 – Laboratório de Espectroscopia Molecular (Lab. 411), Instituto de Química da Universidade de São Paulo, CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brasil. (*jocasta@usp.br)

Palavras-chave: (DMSO, não-coincidência Raman, solvatação)

Além do seu uso como solvente para espécies orgânicas e inorgânicas e como carreador de fármacos, muitos aspectos da auto-associação do DMSO e sua interação com eletrólitos são ainda objetos de disputa na literatura^[1]. No presente estudo o deslocamento de frequência e o efeito de não-coincidência Raman (NCR)^[2] no modo $\nu(\text{SO})$, ca. 1050cm^{-1} , foi investigado para DMSO puro e em soluções de eletrólitos (I^- , SCN^- , Li^+ e Mg^{2+}), ca. 50% m/m. Estas soluções foram classificadas como superiônicas por meio da obtenção das curvas de *Walden*.

Para os sistemas DMSO/ânion foi possível perceber significativas mudanças na forma de linha e na intensidade integrada da banda Raman atribuída ao modo $\nu(\text{SO})$, além de uma concentração crítica, ca. 20% m/m, quando ocorre a inversão de NCR (de positivo para negativo, Fig. 1A) justificada por interações fortes de curto alcance^[3]. Para o sistema DMSO/ SCN^- é possível verificar que o modo $\nu(\text{CN})$ do ânion tiocianato também sofre deslocamento significativo.

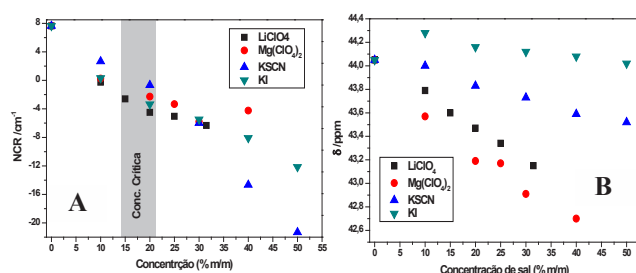


Figura 1. (A) Variação de NCR e (B) deslocamento químico de ^{13}C em soluções de DMSO.

Valores negativos de NCR também foram observados na presença de cátions (Li^+ , Mg^{2+}), os quais causam alterações ainda mais drásticas no espectro vibracional do DMSO devido ao aparecimento de duas bandas $\nu(\text{SO})$, revelando um caso extremo de solvatação. A introdução de éter coroa na solução, mesmo em alta

concentração, consegue reverter apenas parcialmente a associação do Li^+ ao DMSO. O comportamento relativo ao Mg^{2+} é semelhante ao de Li^+ , porém menos drástico, sendo entendido com base no potencial iônico muito elevado do Li^+ .

Mg^{2+} e SCN^- em solução de DMSO cria as condições para um efeito competitivo, envolvendo as interações DMSO- Mg^{2+} , DMSO- SCN^- e a formação do par iônico $\text{Mg}^{2+} \dots \text{SCN}^-$. A espécie preferencial nas soluções é o par iônico, com a observação de duas bandas distintas de $\nu(\text{CN})$, relativas ao SCN^- associado e não-associado ao cátion metálico.

Os efeitos de deslocamento de frequência e NCR são verificados, de maneira indireta, pelos dados de RMN de ^{13}C (Fig. 1B) que indicam interação significativa cátion/dipolo(SO) e interação de transferência de carga dos ânions para o DMSO.

A análise da região de baixa frequência Raman^[4] ($\geq 4\text{cm}^{-1}$) com a diminuição da temperatura, mostrou a formação de sólido cristalino para as misturas DMSO/ Mg^{2+} e DMSO/ I^- caracterizados pelos modos de rede na região entre $4\text{-}140\text{cm}^{-1}$. Por outro lado, DMSO/ Li^+ e DMSO/ SCN^- formaram sólidos amorfos caracterizados pela presença do pico de bóson em ca. 30cm^{-1} .

De modo geral, espécies iônicas perturbam fortemente o equilíbrio da associação do DMSO.

1. A. Kirilov, *J. Phys. Chem.*, **2012**, *117*, 9439-9448.
2. D. E. Logan, *Chem. Phys.*, **1986**, *103*, 215-225.
3. A. Kirilov, *J. Raman Spec.*, **1993**, *24*, 167-172.
4. E. P. J. Parrot, *Applied Spec.*, **2015**, *69(1)*, 1-25.

Silver nanoparticles-chitosan on hydrophobic paper as a platform for detection of pharmaceutical molecules by using surface-enhanced Raman spectroscopy

E. B. Santos^{1,*}, F. A. Sigoli,² I. O. Mazali²

1- Instituto de Ciência e Tecnologia/UNIFESP, São José dos Campos-SP
 (*eliasbarsan@gmail.com)

2- Instituto de Química da UNICAMP, Campinas - SP, (mazali@iqm.unicamp.br)

Keywords: Silver nanoparticles, SERS sensor, pharmaceuticals detection.

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) has been employed for a wide range of analysis, including pharmaceuticals and other organic compounds in low concentration level.¹ The SERS technique is especially useful when fast and nondestructive chemical signatures are required, with limits of detection often dependent on the properties of the substrates.² In order to further increase SERS applications as an analytical technique several fabrication methods have been developed to generate effective SERS substrates.² Silver paper-based substrates represent a new and outstanding approach to efficient and low-cost SERS sensors for molecular analysis.² In the present work, silver nanoparticles were synthesized using sodium borohydride in a solution containing dissolved chitosan following procedure already reported.³ The colloidal solution (AgNP-chit) was deposited on hydrophobic cellulose paper (HCP), forming a pattern of six dots with different number of depositions (1-10D). These materials were tested as SERS substrates. After that, it was employed for detection of Paracetamol, Nacetyl-L-cysteine, and Diazepam.

The surface plasmon band of the AgNP--chit solution located at 398 nm indicated the formation of very small silver particles, which was confirmed by TEM analysis, for a size distribution of 2-22 nm. SEM images showed the formation of stable AgNP-chit patterns on HCP with diameters of ~1500µm. EDS elemental analysis indicates high concentrations of silver on those structures. After drop-drying the solutions containing 4aminobenzenethiol (10^{-6} mol.L⁻¹) or the pharmaceuticals (10^{-4} mol.L⁻¹) on AgNP-chit

substrates, the SERS measurements were carried out using a laser line at 633 nm and 20 s of exposure time. The average SERS intensities increase with the number of AgNPchit depositions, achieving a stable condition with 7D. Thus, the substrate with 7D was chosen to be used as SERS sensor for detection of the pharmaceuticals. In Fig. 1 is shown the results for Paracetamol detection, where can be observed that this compound was easily detected in different dots of the substrate. There are a significant variation in the SERS spectral profile, which can be originate due different molecular orientation of the molecules on the AgNP-chit substrate surface.

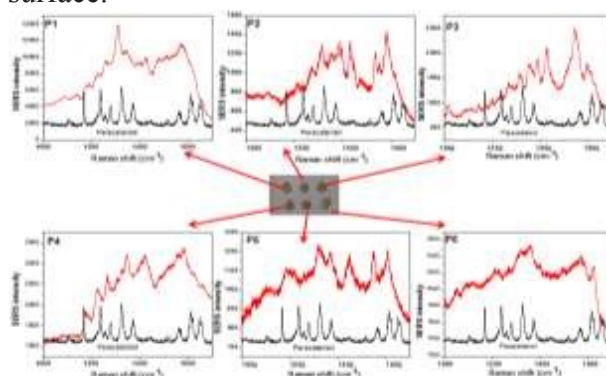


Fig. 1. SERS spectra of Paracetamol (10^{-4} mol.L⁻¹).

Similar results were obtained for the others two pharmaceuticals, showing that the AgNP-chit substrate and the present methodology have potential to be applied in molecular analysis, using SERS as analytical technique.

1- B. Sharma *et al.*, *MRS Bull.*, **2013**, 38, 615.

2- M. Fan *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 693, 7.

3- E.B. Santos *et al.*, *New J. Chem.*, **2014**, 38, 5369.

Influência da potência do laser nos espectros Raman de nanofios de Si

L. M. Amaral¹, A. D. Rodrigues^{1,*}, A. J. Chiquito.

1 – Dep. de Física, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil. (ariano@df.ufscar.br)*

Palavras-chave: aquecimento por laser, forma de linha, nanofios semicondutores.

Em virtude da enorme razão área/volume e da pobre difusão de calor, a caracterização de nanoestruturas semicondutoras por técnicas ópticas demanda um controle minucioso da potência utilizada na iluminação a fim de se evitar aquecimentos indesejados das amostras. Tal efeito pode ser ainda intensificado em medidas em que aparatos microscópicos são utilizados para focalizar feixes em regiões de dimensões da ordem micrômetros, gerando altas densidades de potência. No caso da espectroscopia Raman, o aquecimento gerado pela excitação pode levar a interpretações equivocadas dos resultados, uma vez que os espectros apresentam alta sensibilidade a variações da temperatura da amostra. Adicionalmente, ao se utilizar lasers com feixes de perfil de intensidade gaussiana, a baixa difusão de calor das amostras nanoestruturadas associada à distribuição transversal de potência do feixe gera uma heterogeneidade de temperatura da região iluminada. Ao invés de picos com formas Lorentzianas simétricas com posição central igual à energia dos fônons com $q = 0$, os espectros resultantes apresentarão formas assimétricas que são compostas por picos de diferentes energias, cujos valores dependem da distribuição de temperatura da região da qual os espectros foram tomados. Alguns autores reportam estudos da modificação da forma de linha espectral em função do gradiente de temperatura induzido pela fonte de excitação em medidas com amostras semicondutoras de nanofios [1,2] e nanopartículas [3]. Todavia, esses estudos são baseados no cálculo de forma de linha utilizando-se o modelo de correlação espacial [4], que prevê a ocorrência de linhas naturalmente assimétricas pela quebra da regra de seleção em $q = 0$, ainda que não haja efeitos de heterogeneidade de temperatura. As amostras de nanofios de silício, objetos deste

estudo, foram crescidas por método vapor-líquido-sólido, por meio do qual se consegue um bom controle do diâmetro médio dos fios de 100nm. Essas dimensões descartam a ocorrência de efeitos de localização que justifiquem a utilização do modelo de correlação espacial para o cálculo dos espectros teóricos. As medidas Raman foram realizadas utilizando um laser com distribuição transversal de intensidade de modo TEM₀₀ variando-se a densidade de potência, a fim de se produzir diferentes distribuições de temperatura. O modelo elaborado para a análise de forma de linha baseia-se no fato de que o aumento da temperatura diminui a harmonicidade das oscilações, gerando potenciais de ligação assimétricos e, por consequência, linhas espectrais assimétricas mesmo para amostras com temperaturas homogêneas. Considera-se também que a distribuição transversal de temperatura gera contribuições de picos referentes a modos ópticos com diferentes energias, em virtude do processo de decaimento de fônons ópticos do centro da zona de Brillouin em fônons acústicos, via anarmonicidade. Através de ajustes dos espectros teóricos com os experimentais, pudemos então determinar a variação de temperatura produzida em função da densidade de potência do laser utilizada.

1 - S. Piscanec et al., *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, 241312.

2 - K. W. Adu et al., *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 155333.

3 - R. Kumar et al., *Silicon*, **2014**, 6, 117-121.

4 - I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.*, **1986**, 58, 739-741.

Rifampicin adsorbed onto magnetite nanoparticle: SERS study and insight on the molecular arrangement and light effect [1]

Q. S. Ferreira¹, S. W. da Silva^{1*}, C. M. B. Santos², G. C. Ribeiro³, L. R. Guilherme³ and P. C. Morais^{1,4}

¹University of Brasília, Institute of Physics, Brasília DF 70910-900, Brazil

^bState University of Southwestern Bahia, Department of Basic Studies and Instrumentals, Itapetinga, Bahia BA 45700-000, Brazil

³State University of Goiás, CP 459, Anápolis GO 75132-903, Brazil

⁴Huazhong University of Science and Technology, School of Automation, Wuhan 430074, China (*swsilva@unb.br)

Palavras-chave: SERS, Rifampicin, photochemical degradation, magnetic fluid, drug delivery

Rifampicin (RIF) is one of the most popular anti-tuberculosis (ATB) agents belonging to the ansamycin antibiotics family. Shortly, the RIF acts via the inhibition of the DNA-dependent RNA polymerase against several forms of Mycobacterium via the formation of a stable enzyme-drug complex which results in suppression of the RNA chain formation. However, conventional tuberculosis (TB) treatment using RIF requires high doses combined with long term therapy. Moreover, RIF presents drawbacks such as limited aqueous solubility, reduced bioavailability, strong pH dependent solubility and reduced stability while exposed to light. To overcome the drawbacks presented by RIF different nanoparticle-based drug delivery systems (DDS) have been proposed following different administration protocols, among them we can mention the liposomes, the solid lipid-based and the silica-based nanoparticle.

In this study the surface-enhanced Raman scattering (SERS) technique was used to assess key information regarding the surface adsorption of RIF onto magnetite nanoparticle previously dressed with a bilayer of lauric acid (LA). The effects of white light illumination on the physicochemical properties of the RIF molecule were also investigated. Transmission electron microscopy (TEM), Dynamic Light Scattering (DLS), zeta-potential and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy were also employed to characterize the investigated materials. Vibrational mode assignments for

the SERS spectra and comparison between the data recorded from the free and adsorbed RIF (see Figure 1) provided insights for the adsorption of this biomolecule onto the LA-bilayer dressed magnetite nanoparticle. The results suggested that the species binding to the outer carboxylate group of the LA-bilayer is more likely the piperazine nitrogen adjacent to the imine nitrogen. The SERS data also revealed the enhancement of the RIF molecule stability to white light irradiation while adsorbed onto the magnetite nanoparticle.

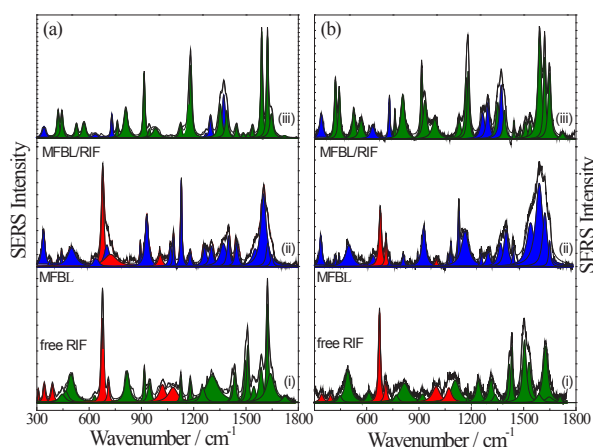


Figure 1. SERS spectra of (i) the free RIF, (ii) the MFBL and (iii) the MFBL/RIF samples, before (left panels) and after (right panels) exposure to light.

[1] *J. Raman Spectrosc.* (2015) DOI: 10.1002/jrs.4718

Estudo Analítico de Constituintes Majoritários de Óleos Essenciais Por Espectroscopia Raman

Q. S. Martins^{1,*}, J.L.B. Faria¹, A.P.A. Moraes¹, R.R.F. Bento¹, A.M.R. Teixeira², C. M. A. Valentini³, R. A. P. G Faria³, L.E. da Silva⁴

1 – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá-MT, Brasil. (*quesle@fisica.ufmt.br)

2 – Universidade Estadual Vale do Acaraú, Sobral-CE, Brasil.

3 – Instituto Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT, Brasil.

4 – Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, Brasil.

Palavras-chave: Óleos Essenciais, Cálculos DFT.

O estudo analítico de constituintes de óleos essenciais por espectroscopia Raman visa apresentar uma abordagem consistente sobre a atividade vibracional apresentada nesse tipo de material. Os óleos essenciais têm despertado grande interesse da indústria em geral por suas várias aplicações, a exemplo, a indústria de alimentos tem o devido interesse em aspectos por suas atividades antioxidante e antimicrobiana que tem demonstrado[1].

Ainda emprega-se a estes, o embasamento teórico discutido a partir da aplicação e resultados de cálculos de primeiros princípios ou *ab-initio* de forma que os dados adquiridos possam ser comparados com resultados experimentais das medidas propostas. Assim, os óleos essenciais foram submetidos a análise por espectroscopia Raman[2] com fonte monocromática com frequência de excitação de 633nm. A identificação dos componentes majoritários foram obtidos por processos físico-químicos e após essa identificação, suas estruturas moleculares foram submetidas a cálculos DFT [Figura 1].

Este trabalho apresenta o espectro vibracional dos óleos medidos e calculados e seus respectivos componentes majoritários seguido de uma interpretação comportamental dos espectros relacionados com a molécula considerada aqui como primária à estrutura dos óleos essenciais. Assim, seguiu-se de forma a

proporcionar um aprofundamento da técnica de espectroscopia Raman para o estudo e análise em óleos essenciais das mais diversas natureza.

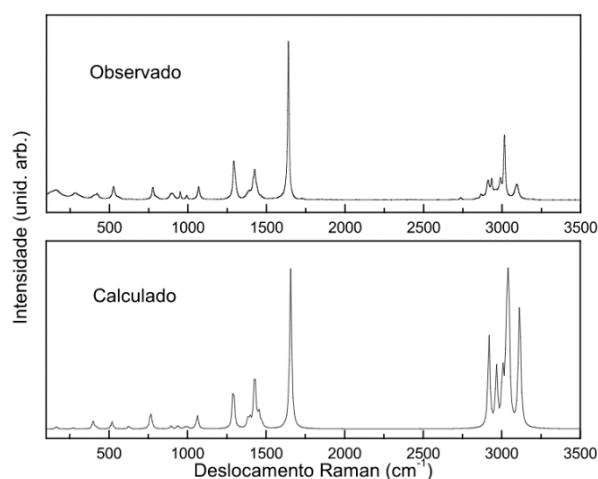


Figura 1 - Espectros Raman do Isopreno medido e calculado por meio de Cálculos de Primeiros Princípios.

Referências:

- 1 – Bizzo, H.R.; Hovell, A.M.C.; Rezende, C.M. *Química Nova*, **2009**, 32, 588-594.
- 2 – Li-Chan, E. C. Y., et al. *Applications of Vibrational Spectroscopy in Food Science*, John Wiley & Sons, Jan 18, **2011** - Science - 872 pages

Desenvolvimento de ferramenta computacional para caracterização de amostras de nanotubos de carbono de parede única utilizando as técnicas de espectroscopia Raman e de absorção óptica

FERNANDES, Janaina*; GONTIJO, Rafael; RIGHI, Ariete; PIMENTA, Marcos A; FANTINI, Cristiano

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil (*janarfer@gmail.com)*

Palavras-chave: nanotubos, espectroscopia, MatLab.

A síntese de nanotubos de parede única (SWNT) gera amostras geralmente compostas por um número variado de espécies de SWNTs com diferentes propriedades que podem ser determinadas a partir de um par de índices (n,m) , ou, igualmente, pelo seu diâmetro e ângulo quiral (d_t, θ) [1].

Obter amostras ricas em determinadas espécies de nanotubos é de grande interesse para o desenvolvimento de tecnologias que utilizem SWNTs [2]. A caracterização de SWNTs por espectroscopia Raman é feita principalmente observando picos na região entre 50 e 300 cm^{-1} que correspondem à frequência do modo radial de vibração (ω_{RBM}) característica de cada espécie de nanotubo. Utilizando a energia de transição óptica (E_{ii}) e ω_{RBM} é possível atribuir índices (n,m) às diferentes espécies[2]. Para verificar se um número satisfatório de espécies presente na amostra é necessário obter espectros em uma grande variedade de energias de excitação, o que exige muito tempo. Já a absorção óptica sozinha não pode ser considerada um método muito eficiente à superposição de bandas de SWNTs de diferentes quiralidades que gera grandes incertezas na análise dos espectros obtidos. A combinação dos dois métodos se mostrou eficiente para caracterização de amostras[2].

Neste trabalho, foi desenvolvida uma ferramenta computacional na plataforma

MatLab com interface gráfica do usuário (GUI) que utiliza simulações de medidas do modo de vibração radial na espectroscopia Raman [1] para obter sua curva quantitativa de distribuição de diâmetros a partir de um número reduzido de medidas realizadas em espectroscopia Raman e de absorção óptica.

A ferramenta computacional desenvolvida também fornece dados importantes para a caracterização da amostra, como o diâmetro das espécies dominantes e sua respectiva classificação quanto à quiralidade assim como outras propriedades.

1 – PESCE, Pedro. *Radial Breathing mode resonance Raman cross-section analysis in single-walled carbon nanotubes*. **2012**, 59, Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

2 – GONTIJO, Rafael. *Caracterização Óptica de soluções de nanotubos de carbono de paredes únicas quiralmente enriquecidas por cromatografia*. **2015**, 99, Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

High-speed Tip-Enhanced Raman Imaging

M. Chaigneau¹, J. L. Rangel², I. Carvalho², A. V. Krayev³, S. A. Saunin³

¹*HORIBA Scientific, Palaiseau, France (*marc.chaigneau@horiba.com)*

²*HORIBA Instruments Brasil, Jundiaí, Brasil*

³*AIST-NT Inc, California, United States*

Keywords: High-speed, TERS, Raman Imaging.

Tip Enhanced Raman Scattering (TERS), a technique that provides molecular information on the nanometer scale, has been a subject of great scientific interest for 15 years. But regardless of the recent achievements and applications of TERS, ranging from material science and nanotechnology, strain measurement in semiconductors, to cell biological applications, the TERS technique has been hampered by extremely long acquisition times, measured in hours, required for collection of reasonably high pixel density TERS maps.

accessed in 21/07/2015.

In this talk, specifics of the TERS setup that enable fast, high pixel density nano-Raman imaging will be discussed: The innovative integration of technologies brings high-throughput optics and high-resolution scanning for high-speed imaging without interferences between the techniques. The latest developments in near-field optical probes also provide reliable solutions for academic and industrial researchers alike to easily get started with nanoscale Raman spectroscopy [1].

Thanks to those latest instrumental developments, we will present the nanoscale imaging of nanopatterns imprinted flakes of graphene and graphene Oxide, nanotubes and self-assembled monolayers of organic molecules, with a spatial resolution routinely obtained in TERS maps in the 15 - 20 nm range and a best resolution achieved being of 7 nm [1].

References

1 - Horiba web site,
<http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-afm-and-nano-raman/>,

Estudo espectroscópico de hemicianinas em solventes moleculares e iônicos

L. A. Cozer^{1,*}; N. M. Monezi¹; R. A. Ando¹

*1 – Instituto de Química – Universidade de São Paulo(*larissa.cozer@usp.br)*

Palavras-chave: solvatocromismo, hemicianinas, líquidos iônicos

Uma das principais estratégias para o estudo do processo de solvatação é a utilização de moléculas cuja energia de transição eletrônica varie com o solvente. Esta propriedade é conhecida como solvatocromismo e é geralmente caracterizada por espectroscopia UV-Vis, em que se observa a variação da banda de absorção eletrônica em posição, intensidade e formato com a variação do solvente. [1] O solvatocromismo associado a um cromóforo depende da solvatação dos estados eletrônicos envolvidos na transição, ou seja, da interação entre o solvente e os estados eletrônicos fundamental e excitado. [2]

As hemicianinas possuem propriedades solvatocrômicas pronunciadas, onde a transição de menor energia é caracterizada como uma transferência de carga intramolecular. A Figura 1 ilustra o iodeto de 2-[4-(dimetilamino)estiril]1-metilpiridí, cujo estado fundamental possui um elevado momento de dipolo e o estado excitado, menor momento de dipolo. [2] Isto acarreta em um solvatocromismo negativo, ou seja, há um deslocamento da banda de absorção para maior energia com o aumento da polaridade do solvente, como pode ser observado na Figura 1, espectros UV-vis das soluções com concentração 3.10^{-4} mol.L⁻¹.

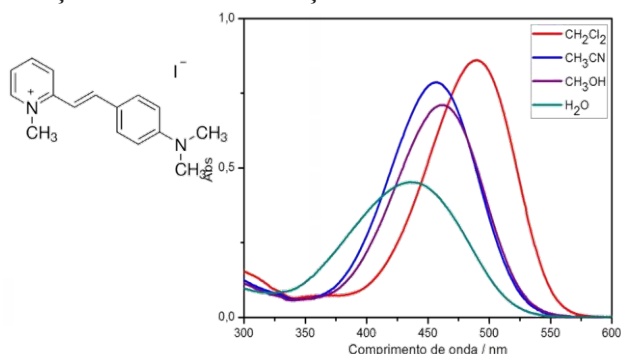


Figura 1. Estrutura do iodeto de 2-[4-(dimetilamino)estiril]1-metilpiridí e espectros UV-Vis em diferentes solventes.

espectros vibracionais são alterados nos diferentes solventes, foram obtidos os espectros Raman dessas soluções assim como da hemicianina sólida, mostrados na Figura 2. Pode-se observar que há um deslocamento das bandas em 1164, 1552 e 1588 cm⁻¹ nos diferentes solventes (CH₂Cl₂, Butilmetilimidazólio triflato (BMI-Triflato), CH₃CN, e H₂O). Os modos vibracionais associados a essas bandas são: $\phi_{9b} + \delta CH$, $\phi_{9a} + \phi_{8b} + \delta CH$ e $\nu(C=C) + \phi_{14}$, respectivamente.

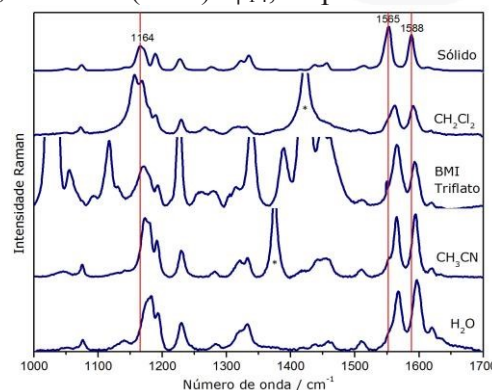


Figura 2. Espectros Raman do composto sólido (1064nm) e em diferentes solventes moleculares e em BMI-triflato (785 nm).

Observa-se o deslocamento das bandas para maior número de onda com o aumento da polaridade do solvente, indicando a estabilização do estado eletrônico fundamental. Para o líquido iônico observa-se um menor deslocamento das bandas com relação aos solventes mais polares, o que pode ocorrer por conta de uma interação específica entre o ânion do líquido iônico e o cátion da hemicianina.

Referências Bibliográficas

- 1 - M. Panigrahi, S. Patel, B. K. Mishra, J. Mol. Liq., **2013**, 177, 335-342.
- 2 - C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2319-2352.

Com o intuito de investigar como os

Estudo do comportamento térmico do MEH-PPV através da espectroscopia Raman

Alvaro C. C. Barra* (IC), Celly M. S. Izumi (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal De Juiz de Fora (*alvaro_cagnin@hotmail.com)

Palavras-chave: Polímeros condutores, MEH-PPV, comportamento térmico.

O poli [2-metóxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno], MEH-PPV, é um polímero condutor com propriedades foto e eletroluminescentes. O processamento deste polímero envolve tratamentos térmicos e as propriedades ópticas do MEH-PPV dependem fortemente da temperatura [1]. Neste trabalho, estudou-se o efeito da temperatura na estrutura do polímero através da espectroscopia Raman e no infravermelho.

A curva termogravimétrica do MEH-PPV realizada em ar sintético indica que a degradação térmica do polímero ocorre entre 220 e 500°C. Com o objetivo de monitorar o efeito da temperatura no polímero, foram registrados espectros Raman ($\lambda_0 = 785$ nm) em um intervalo de temperatura de -125°C à 275°C utilizando um acessório de temperatura Linkam FTIR600. As bandas Raman do MEH-PPV à 25 °C, Fig 1A, são relacionadas à cadeia principal: 1624, 1581, 1552, 1309, 1282, 1111, 965 e 600 cm^{-1} .

Nos espectros Raman registrados até 200°C (antes da decomposição térmica, Fig 1B), observa-se um deslocamento da banda em 1625 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ vinileno) para 1619 cm^{-1} com o aumento da temperatura. Adicionalmente, há um aumento da razão I_{1625}/I_{1553} . Estes dois resultados indicam uma diminuição do comprimento de conjugação em função da temperatura [2] e estão de acordo com o observado para o poli(*p*-fenilenovinileno); com a diminuição da temperatura há um aumento do comprimento de conjugação devido a uma menor desordem conformacional [3].

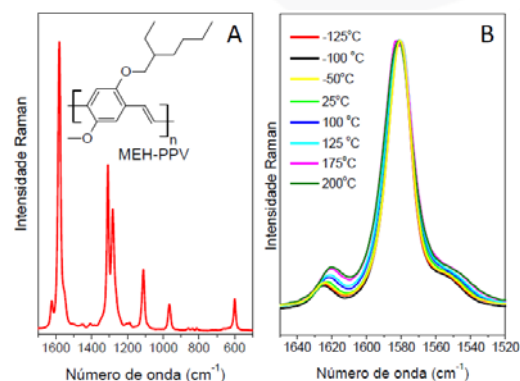


Figura 1. A- Espectro Raman do MEH-PPV (25°C) e B- Espectros Raman do MEH-PPV em diferentes temperaturas, espectros normalizados em relação a banda mais intensa em 1581 cm^{-1} . $\lambda_0 = 785$ nm.

Nos espectros registrados entre 225 e 275 °C, nota-se um aumento da intensidade relativa da banda em 966 cm^{-1} , atribuída à deformação C-H fora do plano no grupo vinileno na forma *trans*. O aparecimento desta banda está relacionado à distorção da forma planar *trans* e pode ser utilizado como um marcador da distorção ao redor do grupo vinileno. Observa-se uma relação direta entre a intensidade relativa e a temperatura, sugerindo que o aumento de temperatura e consequentemente a degradação térmica induz à distorção da estrutura planar ao redor do grupo vinileno.

Agradecimentos: FAPEMIG, CNPq e UFJF.

1. A. Köhler, S. T. Hoffmann, H. Bässler *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11594.
2. A. Sakamoto, Y. Furukawa, M. Tasumi *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1490.
3. J. Yu, M. Hayashi, S. H. Lin, K. K. Liang, J. H. Hsu, W. S. Fann, C. I. Chao, K. R. Chuang, S. A. Chen, *Synth. Met.* **1996**, 82, 159.

α -L-Glutamic acid under high pressures: observation of phase transitions through Raman scattering

C. LuzLima^{1,*}, G.S. Pinheiro¹, B.C. Viana¹, J.A. Bordes², J.V.B. Moura^{1,3}, P.T.C. Freire³

¹*Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella Bloco 03, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550 Teresina, PI, Brazil. (*cleanio@ufpi.edu.br)*

²*Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550 Teresina, PI, Brazil.*

³*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, C. P. 6030, CEP 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil.*

Palavras-chave: L-glutamic acid, High pressure, Phase Transitions.

The present work reports the effect of the hydrostatic pressure on the structural and vibrational properties of the α -L-glutamic acid by Raman spectroscopy. Monocrystalline samples were obtained by slow evaporation method. The characterization of the crystals was performed by X-ray diffraction measurement. One of the crystals obtained is shown in Figure 1 and is possible to observe it has a prismatic form. This form is characteristic of the α -phase while the β -phase presents a plate form [1-3]. When high pressure was applied to single crystals of the α -L-glutamic acid, several changes in the Raman spectrum were observed in three ranges of pressures: 1.9-2.3 GPa, 3.3-3.7 GPa and 5.66.0 GPa. Figure 2 presents the Raman spectra for several values of pressure in the spectral region 160-850 cm^{-1} , where the arrows indicate some of the changes observed. On release of pressure, the observed spectral changes are reversible, and the initial spectrum is recovered.



Figure 1 - α -L-glutamic acid crystal obtained by slow evaporation method.

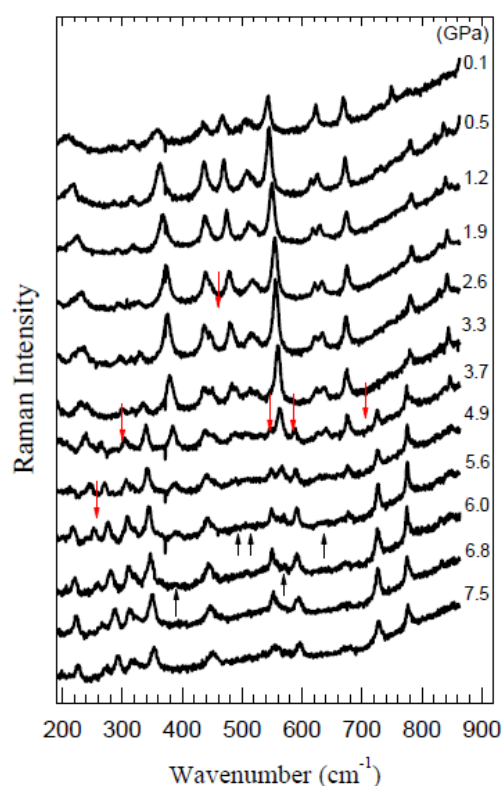


Figure 2 - Raman spectra of α -L-glutamic acid for several values of pressure between 0.0 and 7.5 GPa in the spectral region 160-850 cm^{-1} .

References:

- 1- C. Cashell, D. Corcorana, B. K. Hodnett, *Journal of Crystal Growth*, **2004**, 273, 258265.
- 2- E. S. Ferrari, R. J. Davey, *Crystal Growth & Design*, **2004**, 4, 1061–1068.
- 3- S. Dharmayat, R. B. Hammond, X. Lai, C. Ma, E. Purba, K. J. Roberts, Z.-P. Chen, E. Martin, J. Morris, R. Bytheway, *Crystal Growth & Design*, **2008**, 8, 2205–2216.

Estudo vibracional de novas formas sólidas: Efavirenz

M.M.Marques^{1,*}, G.C.Lima¹, A.C.S. Marques^{1,2}, L.D.Prado^{1,2}, H.V.A. Rocha², G.B.Ferreira, J. A.¹
L. C. Resende¹.

1-Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil

2- Farmanguinhos, Fiocruz, Rio de Janeiro, Brasil

(*marcelomarques@vm.uff.br)

Palavras-chave: Efavirenz, Raman, Green Chemistry

O efavirenz é um fármaco antiviral da classe dos inibidores não-nucleosídicos da enzima transcriptase reversa. Sua prescrição principal é no tratamento da Síndrome da Imunodeficiência Adquirida (SIDA). O composto se apresenta como um sólido branco, levemente amarelado com ponto de fusão entre 139-141°C e pKa de 10,2. O efavirenz é classificado biofarmaceuticamente como um fármaco de classe II. Isto implica numa baixa solubilidade e permeabilidade deste princípio ativo, o que torna sua absorção controlada através da velocidade de sua dissolução [1]. Isto implica na necessidade de elevadas dosagens deste fármaco o que pode causar reações alérgicas[2]. Assim, o objetivo deste trabalho é a caracterização espectroscópica de dois novos solvatomorfos do efavirenz, contendo acetona e tolueno para futuras aplicações.

Ambos solvatomorfos foram produzidos utilizando-se a forma 1 do efavirenz (material de partida). A metodologia utilizada foi a incorporação mecânica do solvente, macerando manualmente por 30 minutos o efavirenz com gotejamento de 5µL de solvente (acetona ou tolueno) a cada 10 minutos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, DSC, espectroscopia Raman e infravermelho. Cálculos computacionais foram utilizados na atribuição espectroscópica utilizando o método DFT/CAM-B3LYP com funções de base 6-31G**++. Análises de DRX de pó, mostraram que o efavirenz tem grupo de espaço P21 e parâmetros de rede de $a=16.781(1)$ Å, $b=27.258(1)$ Å e $c=9.698(2)$ Å. Já os solvatomorfos possuem grupo de espaço C2 e parâmetros de rede de $a=24.035(7)$ Å, $b=13.849(2)$ Å e $c=9.276(3)$ Å $\beta = 93.793(9)$.

A presença de moléculas do solvente no sólido foi indicada por pequenas modificações no espectro Raman, figura 1. Isto se justifica pela grande semelhança entre as células unitárias. Inferimos que a pequena proporção de moléculas de solvente frente ao número de unidades de efavirenz na cela unitária, a visualização é dificultada, em especial para a acetona. Este foi indicado pela presença de um ombro em 1718 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$). Entretanto, no espectro do solvatomorfo de tolueno percebemos a presença de algumas bandas do solvente em 1003 ($\nu\text{C-H}$), 790 e 622 cm^{-1} (χCCH), compatíveis com a presença do tolueno na estrutura.

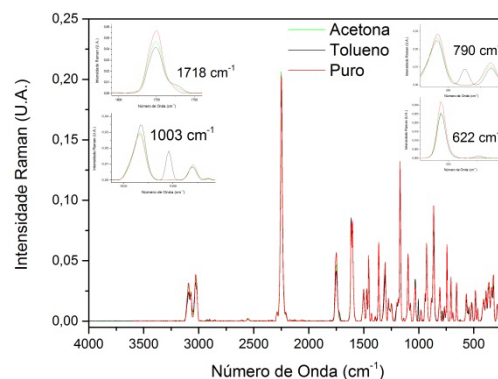


Figura 1: Espectros Raman das amostras

Após as caracterizações podemos concluir que os solvatomorfos foram produzidos corretamente. Cálculos computacionais em estado sólido estão sendo realizados para complementar os estudos.

1 - M A. Costa, R. C. Seiceira, C.R. Rodrigues, *Pharmaceutics*, **2013**, 5, 1-22.

2 - R.Chadha, M.Bala, D.Rani, P.Aora *Current Topics Medicinal Chemistry*, **2010**, 10, 3191-3202.

Estudo da Adsorção de Imidazol e Imidazólio sobre Eletrodo de Cobre em Função do pH e Potencial através da Espectroscopia SERS

Elaine F. da Silva^{1,*}, Merlin C. E. Bandeira¹, Wagner A. Alves², Oscar R. Mattos¹

¹LNDC – Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos e Corrosão – PEMM-DEMM-COPPE-EE-UFRJ, Caixa Postal 68505, CEP 21945970 Rio de Janeiro, Brasil (*elainefelix@metalmat.ufrj.br)

²Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68563, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brasil

Palavras-chave: Imidazol, imidazólio, adsorção.

Imidazol (Imid) destaca-se por sua alta eficiência como inibidor de corrosão para cobre e suas ligas, e embora a interface Imid/Cu tenha sido investigada através de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas diversas, a interação entre este inibidor e a superfície metálica ainda permanece um assunto controverso [1]. Isto se deve, em parte, à presença de sua forma catiônica (Imidazólio-ImidH⁺), que é originada a partir da hidrólise de Imid. Embora ambas as espécies coexistam, as bandas de ImidH⁺ não são observadas no espectro Raman normal das soluções aquosas deste inibidor. A observação é somente possível se efeitos especiais, tais como Raman Ressonante e SERS, forem empregados [1,2]. Neste trabalho, o sistema Imid/Cu é investigado por meio do efeito SERS, visando esclarecer os desacordos na literatura e fornecer informações consistentes que auxiliem na interpretação dos resultados eletroquímicos.

Espectros SERS do sistema Imid/Cu foram adquiridos em diferentes valores de pH (8,3, 7,0 e 5,7) e no intervalo de potenciais entre -1,2 e -0,3 V_{ECS}. Todos os espectros apresentam bandas dominantes entre 1500 e 900 cm⁻¹, que pertencem às vibrações no plano de Imid [3]. Neste intervalo, observa-se também duas bandas de baixa intensidade em 1216 e 1444 cm⁻¹, que correspondem aos modos vibracionais no plano de ImidH⁺ [3]. Para potenciais mais anódicos (abaixo de -0,8 V), essas bandas têm suas intensidades levemente aumentadas à medida que o pH se torna ácido, em total acordo com o equilíbrio (1):



Contudo, suas intensidades são sempre

menores do que as bandas de Imid, demonstrando que este último interage preferencialmente com o Cu. De fato, Imid se adsorve através do par isolado do nitrogênio piridínico, o que leva a uma orientação perpendicular ou ligeiramente inclinada. Já ImidH⁺ utiliza a nuvem- π de elétrons na adsorção, culminando numa orientação paralela à superfície. O efeito preferencial de Imid na superfície de Cu é confirmado pelos modos ν_{CuN} e δ_{CuN} , em 312 e 215 cm⁻¹. Além disto, quando o potencial torna-se mais catódico, as vibrações no plano de Imid são fortemente intensificadas, ao contrário das bandas de ImidH⁺. Este comportamento está de acordo com as regras de seleção na superfície [3] e suporta a proposta de orientação dessas duas espécies. Nossos resultados sugerem que o mecanismo de ação do Imid ocorre via quimissorção, ao invés da formação de filme passivante, onde o ânion imidazolato estaria então presente. Nossa interpretação é suportada pela presença do modo δ_{NH} de Imid, em 1155 cm⁻¹.

[1] P. Cao, R. Gu, Z.-Q. Tian, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 769 -777.

[2] D. S. Caswell, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6470 - 6477.

[3] D. A. Carter, J. E. Pemberton, *Langmuir*, **1992**, 8, 1218 - 1225.

The electrochemical reduction of CO₂ in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate probed by surface-enhanced Raman scattering (SERS)

Vianney O. Santos Jr^{1,2*}, Isabela R. Leite¹, Alexandre G. Brolo³ and Joel C. Rubim¹

¹Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) – Instituto de Química da Universidade de Brasília. CP 04478 – 70910-000 – Brasília – DF – Brazil. ²Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT), ANP, SGAN 603, Módulo H - CEP: 70830-902, Brasília, DF, Brazil.

³Department of Chemistry, University of Victoria, P.O. Box 3065, Victoria, British Columbia, Canada, V8W 3V6.

Keywords: SERS, CO₂ reduction, ionic liquid.

The electrochemical conversion of CO₂ into value-added products using room temperature ionic liquids (RTIL) as solvent/electrolyte has been proposed as an alternative to minimize the environmental effects of CO₂ emissions [1]. A key issue in the design of electrochemical systems for the reduction of CO₂ is the *in situ* identification of intermediate surface species as well as reaction products. Copper electrodes, besides being used as cathodes in the electrochemical reduction of CO₂ [2], present surface-enhanced Raman scattering (SERS) when properly activated. In this sense, the electrochemical reduction of CO₂ over a copper electrode in the RTIL 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄) was investigated by cyclic voltammetry (CV) and by *in situ* SERS. The CVs have shown that the presence of CO₂ on the BMI.BF₄ anticipates the reduction of BMI⁺ to the corresponding carbene. SERS spectra excited at 632.8 nm (Fig.1) have shown signals at 2112 and 2072 cm⁻¹ assigned to CO adsorbed on the copper surface at two different sites. The features at 1935 and 1989 cm⁻¹ are assigned to CO adsorbed at the Cu₂O thin film and disappear for potentials more negative than -0.2 V. The SERS signal at 2280 cm⁻¹ is assigned to the anti-symmetric CO₂ stretching, ν_{as} (CO₂), of chemically adsorbed CO₂. The SERS signals at 2280, 2112 and 2072 cm⁻¹ shift to lower wavenumbers as the potential is made more negative. Other products of CO₂ reduction in BMI.BF₄, besides CO, were identified, including BMI carbene and the BMI-CO₂

carboxylate adduct, characterized by the SERS signal at 1669 cm⁻¹, the ν_{as} (CO₂).

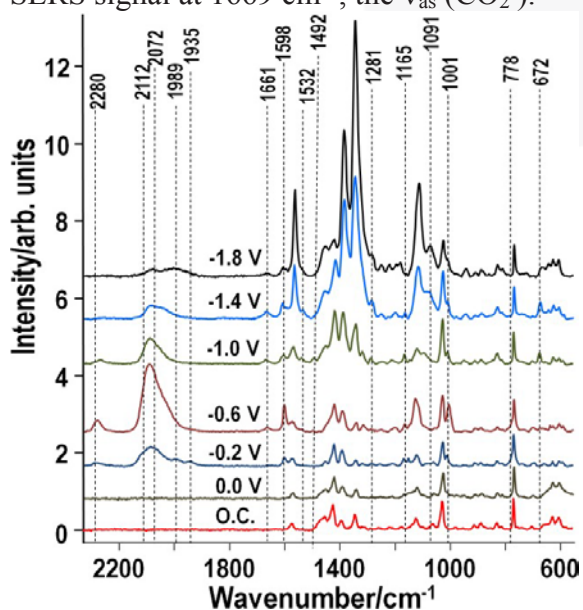


Fig.1. SERS spectra of a copper electrode in BMI.BF₄/CO₂ at the indicated potentials. The numbers are wavenumbers of SERS signals not observed in the SERS spectra of pure BMI.BF₄ at the copper surface [3]. O.C. = open circuit. Potentials are related to the Pt quasi reference electrode.

- (1) J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castano, A. Irabien, *Green Chem.*, **2015**, 17, 2304-2324.
- (2) E.A. Batista, M.L.A. Temperini, *J. Electroanal. Chem.*, **2009**, 629, 158-163.
- (3) C.R.R. Brandao, L.A.F. Costa, H.S. Breyer, J.C. Rubim, *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11, 1846-1848.

Influence of the Cr doping and thermal annealing on the structural and vibrational properties of Cr-doped SnO₂ nanoparticles

J. R. Aquino^{1,*}, J. A. Coaquira¹, F. H. Aragón¹, S. W. da Silva¹, P. Hidalgo² and P. C. Moraes^{1,3}

*1 – Institute of Physics, University of Brasilia, Brasilia, DF 70910-900, Brazil
(*juan.unmsml@gmail.com)*

2 – Faculty Gamma-FGA, Central Sector Gama, University of Brasilia, Brasilia, DF 72405-610, Brazil.

3– Huazhong University of Science and Technology, School of Automation, Wuhan 430074, China

Keywords: Cr-doped SnO₂ nanoparticles; Structural properties; Raman spectroscopy.

Tin dioxide (SnO₂) doped with transition metals (TM) such as Fe, Co, Cr, etc., have attracted the attention of researchers in recent years due to their potential technological applications. In this work, we have studied the structural and vibrational properties of Cr-doped SnO₂ nanoparticles with Cr content from 0 to 30mol% which were synthesized by a polymer precursor method (Pechini's method) [1]. The X-ray diffraction patterns (XRD) of the all samples show the presence of only rutile-type structure [2]. In order to study the thermal annealing effects on the structural and vibrational properties, a thermal annealing (TA) at 900°C for 2 hours was carried out for the 3, 10 and 30mol% Cr-doped SnO₂ samples. We observed that after the TA the crystalline phase remains unchanged for the 3 and 10mol% Cr-doped. However, for the 30% Cr-doped sample, the formation of a secondary phase (Cr₂O₃) has been determined. Rietveld refinements of the XRD patterns show a decrease of the mean crystalline size $\langle D \rangle$ from ~11, for the undoped-SnO₂, to ~4 nm, for the 30mol% Cr-doped SnO₂ sample. After the TA, the mean crystalline size increase to ~48, ~30 and ~25 nm for the 3, 10 and 30mol% Cr-doped samples respectively. The particle sizes estimated from XRD data analysis have been corroborated by transmission electron microscopy (TEM) micrographs. Besides, the presence of a secondary phase (Cr₂O₃) for the 30mol% Cr-doped thermally-annealed sample has also been determined by high resolution electron microscopy measurements (HRTEM).

Raman spectroscopy measurements, confirm the formation of the rutile-type structure in agreement with XRD results for all samples. The peak position of the most intense mode (A_{1g}) shows a red shift and it has been assigned to the alloying effects produced by the presence of Cr dopant. Additional modes have been observed which are identified as the E_u⁽³⁾-(TO), E_u⁽³⁾-(LO) and A_{2u}-(TO) modes [3,4]. These modes become more intense as the Cr content is increased. It is believed that these modes become Raman actives due to structural perturbations provoked by the entrance of Cr ions. An additional mode has been determined at ~860cm⁻¹ which was related to CrO₄²⁻ complexes [5] whose intensity increases with the increase of Cr content. Finally, the Infrared (FTIR) absorption measurements provide results in agreement with the Raman spectroscopy measurements.

- 1- M. P. Pechini. *US Pat. Office*, **1967**, v.3, p.330-697.
- 2- W. H. Baur and A. A. Khan. **1971**, *Acta Crystal.*, v.27, p.2133-2139.
- 3-A. Diéguez; A. Romano-Rodrigues; A. Vilá and J. R. Morante. **2001**, *J. Appl. Phys.*, v. 90, p.1550-1557.
- 4-P. S. Peercy and B. Morosin. *Phys. Rev. B*, **1973**, v.7, p. 2779.
- 5-R. L. Frost. *J. Raman Spectrosc.*, **2004**, v.35, p.153-158

Raman Spectroscopy of Human Urine in the Diagnosis of Cervical Cancer

E. Brindha¹, R. Rajasekaran^{1,3*}, L. Pereira³, P. Aruna¹, D. Koteeswaran², A. A. Martin³, S. Ganesan¹

1 - Department of Medical Physics, Anna University, Chennai, India

2 - Meenakshi Ammal Dental College and Hospital, Chennai, India

3 - Laboratory of Biomedical Vibrational Spectroscopy, University of Paraiba Valley - SP, Brazil

(*raj.shekar29@gmail.com)

Keywords: Raman spectroscopy, Cancer, Urin

Abstract

Cervical cancer accounts for the second most commonly occurring malignancy among women and fifth leading cause of cancer deaths worldwide. The conventional clinical techniques used for screening shows high false positive/negative results, which leads to unnecessary biopsies. Though biopsy remains the golden standard for cancer diagnosis, it is subjective. In this regard, Raman spectroscopy has been considered as highly objective and many reported the ability of Raman spectroscopy in diagnosis of cancers [1, 2]. Among various biological samples, urine is considered as diagnostically important as it has many metabolites, non-invasive to collect and repeatability is possible. In this context, the first voided morning urine samples of healthy subjects and cervical cancer patients were collected and characterized in the fingerprint region using Raman Spectroscopy (LabRam HR800) with 785 nm diode laser as excitation source.

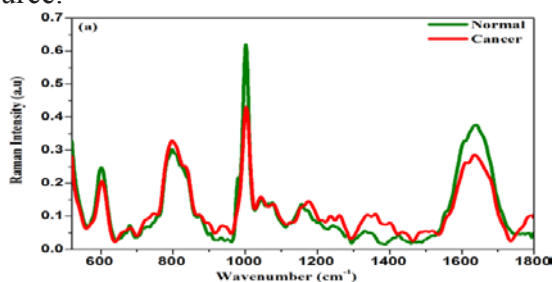


Fig. 1. Averaged, normalized Raman spectra of urine of 45 healthy subjects and 20 cervical cancer patients

Significant differences were observed between the Raman spectra of normal and cancer subjects (Fig. 1). Spectral features show differences in urea (1157 cm^{-1}), uric acid (797 cm^{-1}), creatinine ($600, 678, 835, 903\text{ cm}^{-1}$), pteridines ($1284, 1482\text{ cm}^{-1}$), Tryptophan,

phenylalanine ($1002, 1172, 1604\text{ cm}^{-1}$), Indoxyl sulphate ($875, 1075\text{ cm}^{-1}$), nucleic acids and flavin between the healthy and cancer subjects [3, 4, 5].

As these metabolites participates in various cellular activities and energy metabolism, their levels are altered under different pathological conditions, which reflects in the urine. This may be reason for the observed spectral differences between the healthy subjects and cancer patients. However, still detailed studies are required to know the biochemical reasons behind the changes. By considering the difference, the spectral data were subjected to unsupervised Principal component analysis. The resulting PC which are significant at 95% confidence interval were subjected to linear discriminant analysis which results a sensitivity and specificity of 91.1% and 83.3% respectively with an overall accuracy of 90.5% in the discrimination of cervical cancer from normal subjects.

Reference:

- [1] C. Muralikrishna, G. Sockalingam, M. Vidyasagar, M. Manfait, D. Fernanades, B. Vadhiraaja, K. Maheedhar, *J Can. Res. Ther.* 2008, 26-36.
- [2] M. S. Bergholt, W. Zheng and Z. Huang, *J. Biomed Opt*, 2013, 030502.
- [3] G. B. Jung, Y. J. Lee, G. Lee, and H.K. Park, *Biomed Opt Express*, 2013, 2673-82.
- [4] S. Klob, B. Kampe, S. Sachse, P. Rosch, E. Straube, W. Pfister, M. Kiehntopf, and J. Popp, *Anal Chem*, 2013, 9610-9616.
- [5] A.M.B. Jeyse, E. E. de Sousa Vieira, L. Silveira and A. B. Fernandes, *J. of Biomed. Opt*, 2013, 087004.

Estudo espectroeletróquímico SERS da coenzima dinucleótido de flavina e adenina (FAD)

R.F.V.V. Jaimes^{1*} e P. Corio²

1 – Universidade Federal do ABC, Av. dos Estados, 5001, Santo André – SP, Brasil

2 – Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – São Paulo – SP, Brasil

* ruth.jaimes@ufabc.edu.br

Palavras-chave: Espectroeletróquímica SERS, FAD.

O dinucleótido de flavina e adenina (FAD) é uma coenzima capaz de sofrer ação redox, presente em diversas reações importantes no metabolismo, sendo que o seu papel bioquímico envolve a alternância entre seus estados de oxidação. O uso de técnicas espectroscópicas para o estudo de questões biológicas é uma área de pesquisa que vem experimentando importante desenvolvimento em tempos recentes.^{1,2} A seção de choque para espalhamento Raman pode experimentar um grande aumento, ampliando de maneira significativa a sensibilidade da técnica, quando a espécie química espalhadora encontra-se adsorvida sobre uma superfície metálica com características plasmônicas. Trata-se do espalhamento Raman intensificado pela superfície, ou SERS (*Surface-enhanced Raman Scattering*).

O objetivo deste trabalho relaciona-se ao estudo espectroeletróquímico SERS da coenzima FAD na superfície de ouro em meio de KCl 0,1 mol L⁻¹. Os espectros SERS foram obtidos utilizando-se um microscópio confocal Renishaw Invia equipado com uma lente de imersão de 63x. A radiação utilizada foi 785 nm e a potência da radiação foi > 1 mW. A célula espectroeletróquímica utilizada no Renishaw consistiu em uma célula de teflon, na qual



Fig. 1. Esquema Experimental.

a radiação laser incidiu no eletrodo de ouro de forma perpendicular. A luz espalhada foi coletada em *back-scattering*. Empregou-se Ag/AgCl como eletrodo de referência e platina de grande área como contra eletrodo.

O espectro Raman do FAD sólido, Fig. 2(a) mostra as bandas características da coenzima³. De acordo com a literatura³ observa-se as bandas do FAD oxidada estão em 1353 cm⁻¹ (νCN, δCH₃), 1373 cm⁻¹ (νCN, νCC, δCH₃), 1449 cm⁻¹ (νCN), 1499 cm⁻¹ (νCN, νCC) e 1511 cm⁻¹ (νCN, νCO) e FAD reduzida em 1499 cm⁻¹ (νCN, νCH₃), 1739 cm⁻¹ (νCN, νCC) e 1623 cm⁻¹ (νCN, νCO). Por outro lado, a principal característica da presença do FAD

é o sinal forte em 1350 cm⁻¹ atribuído à Flavina³.

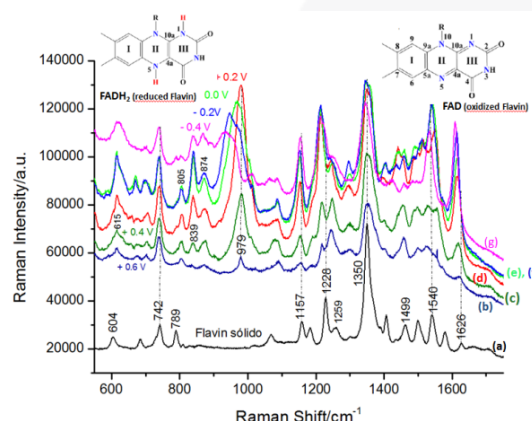


Fig. 2. Espectros Raman e SERS da solução FAD 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹ obtidos na superfície do eletrodo de ouro em meio de KCl 0,1 mol L⁻¹ nos potenciais indicados. λ_{exc.} = 785 nm.

O espectro SERS do FAD (Fig. 2) na região de potencial negativo é substancialmente diferente do espectro do FAD em potencial positivo, sugerindo a observação de diferentes espécies sobre o eletrodo. Para os potenciais de -0,2 V e -0,4 V, os espectros SERS apresentam modificações significativas, principalmente na região do modo de 1499 cm⁻¹ (νCN, νCH₃) e na região dos modos de 900 a 700 cm⁻¹. Verifica-se que o SERS espectroeletróquímico é um “fingerprint”, isto é, a alteração no potencial pode ser quantitativamente relacionada com as alterações dos modos vibracionais das moléculas.

Agradecimentos: Fapesp, CNPq, Capes.

1 - G. Braun, S. J. Lee, M. Dante, T. Nguyen, M. Moskovits, N. Reich *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6378.

2 - A. Barhoumi, D. Zhang, F. Tam, N. J. Halas. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5523O.

3 - J. Xu, R.L. Birke, J.R. Lombardi. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5645.

Espectroscopia SERS de sistemas doadores-aceptores em coloides de Ag e Au

C. J. Rangel¹ (IC), F. J. Trindade¹ (PD), P. H. C. Camargo¹ (PQ), R. A. Ando^{1,*} (PQ)

¹ Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo, Brasil. (*raando@iq.usp.br)

Palavras-chave: transferência de carga, nanopartículas, push-pull.

Sabe-se que a intensificação SERS (surface-enhanced Raman scattering) depende de inúmeros fatores físico-químicos associados tanto ao substrato utilizado quanto ao analito.[1] Dentre esses fatores, destaca-se o tipo de interação que ocorre entre a molécula de estudo e a superfície metálica, já que o perfil espectral observado depende diretamente do grupo da molécula que interage com o sítio metálico, e da geometria de adsorção. Portanto, torna-se importante o estudo do efeito SERS utilizando diferentes substratos metálicos de forma e tamanho variados.[2] Dessa forma, o objetivo desse trabalho é estudar como ocorre e qual é o tipo de interação entre sistemas doadores-aceptores com coloides de Ag e Au otimizados com diferentes agentes estabilizantes.

A Figura 1 mostra os espectros do 4-dimetil-amino- β -nitroestireno (DNE) obtidos em coloide de Ag, Au e em solução de metanol. Na grande maioria dos casos observou-se um espectro SERS semelhante em Au e Ag: a banda característica do estiramento simétrico do grupo nitro, $\nu_s(\text{NO}_2)$, que aparece em 1322 cm^{-1} no espectro em solução, é deslocada para 972 cm^{-1} e há a intensificação de três bandas na região de 1500 a 1600 cm^{-1} , atribuídas a modos $\text{C}=\text{C}$ do grupo estireno e anel. Tais resultados indicam que a adsorção ocorre pelo grupo NO_2 em ambos metais. Entretanto, dependendo das condições experimentais, especificamente em coloides de Ag, observou-se também um padrão espectral muito semelhante ao espectro Raman da solução. Isto indica que neste caso há pouca ou nenhuma interação química entre a molécula e a superfície, ou seja, o sinal SERS é proveniente majoritariamente da intensificação do campo eletromagnético.

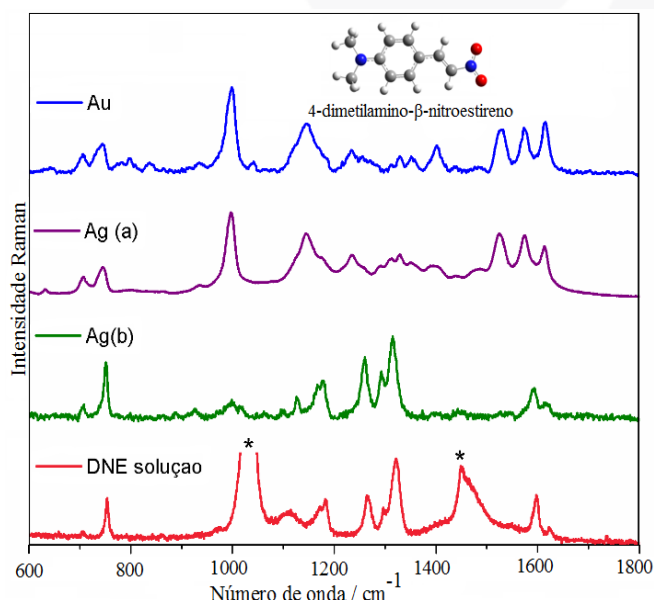


Figura 1: Espectros SERS do DNE em coloide de Ag, Au e em solução (*bandas do metanol).

Com o intuito de compreender os fatores que determinam os diferentes perfis espectrais observados no coloide de Ag, pretende-se utilizar nitroestirenos com diferentes grupos elétrons doadores, baseado no fato de que ao diminuir a capacidade doadora do grupo na posição *para* do anel, menor a densidade de carga no grupo NO_2 , o que deve afetar a interação com o metal. Também será analisado se os agentes estabilizantes utilizados na síntese dos colóides interferem nos padrões.[3]

1 - Santos, D. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2013.

2 - Costa, J. C. S.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C.; Corio, P.: *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 4184-4190.

3 - Xia, Y. N., X. H. Xia, et al. (2015). *Journal of the American Chemical Society* **137**(25): 7947-7966.

Determinação dos mecanismos de adsorção do pesticida carbendazim em nanopartículas de prata via espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS)

L. N. Furini^{1,*}, I. López-Tocón², J. C. Otero², S. Sanchez-Cortes³, C. J. L. Constantino¹

1- FCT, Univ Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, Brasil

2- Departamento de Físico-Química, Universidade de Málaga, Málaga, Espanha

3- Instituto de Estrutura da Matéria, CSIC, Serrano 121, Madri, Espanha

(* rocar16@gmail.com)

Palavras-chave: agrotóxicos, SERS, cálculos teóricos

A espectroscopia Raman amplificada em superfície (SERS, do inglês *surface enhanced Raman scattering*) é uma técnica que concilia seletividade e sensibilidade. Essas duas características garantem a eficiência na identificação de compostos químicos relativamente semelhantes e a análise em sistemas muito diluídos [1]. Devido a isso, esta técnica tem sido aplicada na análise de poluentes ambientais como, por exemplo, agrotóxicos. Dentre os agrotóxicos destaca-se o carbendazim (MBC) muito utilizado na lavoura brasileira. Dependendo do pH do meio, o MBC pode apresentar espécies químicas protonada, neutra e desprotonada. Aqui, reportamos o estudo do efeito do pH na coordenação do complexo formado entre MBC e nanopartículas metálicas de prata (em suspensão coloidal) e a capacidade em diferenciar as espécies químicas de MBC através de SERS. As nanopartículas foram sintetizadas pelo método proposto por Leopold e Lendl [2] e o pH do coloide ajustado com adição de HNO₃ ou NaOH. Os espectros SERS de MBC (1,0 x 10⁻⁵ mol/L) foram obtidos com linha laser em 532 nm com o foco do laser no interior da cubeta. Suporte teórico utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density theory functional*) foi empregado para a atribuição dos modos normais de vibração do MBC. A **Figura 1** mostra os espectros SERS de MBC (1,0 x 10⁻⁵ mol/L) obtidos com o coloide de prata em diferentes pHs. Os resultados indicam que as espécies neutra e desprotonada são as que originam os espectros SERS. Ainda foi determinado que a espécie neutra interage com a superfície metálica através do nitrogênio

imidazólico, enquanto a forma desprotonada interage através do nitrogênio amídico e oxigênio do grupo carbonil. Ambas as espécies possuem o plano do anel aromático perpendicular à superfície metálica.

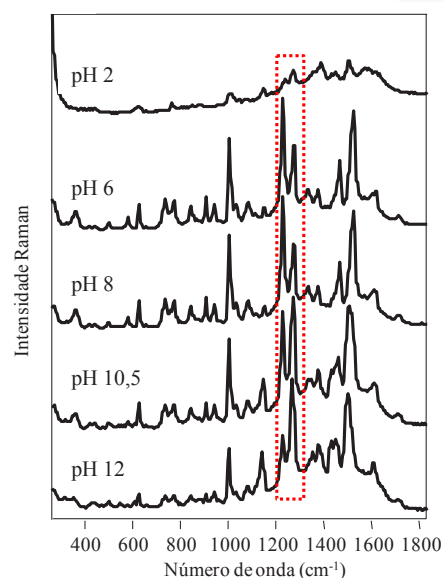


Figura 1: espectros SERS de MBC (1,0 x 10⁻⁵ mol/L) em diferentes pHs.

Agradecimentos: CNPq, Capes e Fapesp.

[1] Rubira RJG et al., *Colloid and Polymer Science*, **2014**, 292, 2811.

[2] Leopold N e Lendl B, *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 5723.

Dispersão Raman no estudo da solvatação do SO₂ em líquidos iônicos

J. Bär^{1,*}, R. A. Ando¹.

¹Universidade de São Paulo – Instituto de Química, São Paulo, Brasil. (*jaciarabar@usp.br)

Palavras-chave: Dióxido de enxofre, Raman ressonante e transferência de carga.

A interação entre líquidos iônicos (LI) e SO₂ tem sido investigada devido à alta capacidade de absorção do gás por esses materiais [1,2]. Em alguns LI a capacidade de absorção está relacionada a uma interação específica de transferência de carga (CT), na qual o ânion do LI atua como base de Lewis e o SO₂ como um ácido de Lewis. Em particular, a espectroscopia Raman pode ser empregada para avaliar o grau da interação CT, já que o aumento da densidade de carga no SO₂ acarreta no deslocamento da banda atribuída ao modo de estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_2)$ para menores números de onda [3].

No caso de líquidos iônicos formados por haletos e pseudo-haletos a interação com o SO₂ resulta em uma solução colorida evidenciando a transição eletrônica de transferência de carga. Com o intuito de investigar mais detalhadamente tal transição, pode-se realizar um estudo Raman ressonante, que é caracterizado quando a energia da radiação excitante é similar à energia da transição. Nessas condições há uma grande intensificação das bandas atribuídas aos modos vibracionais associados ao cromóforo, mas geralmente não há variação do número de onda das bandas com a radiação excitante.

Ao se realizar a investigação Raman ressonante do SO₂ dissolvido em líquidos iônicos formados por haletos e pseudo-haletos notou-se uma variação significativa da banda atribuída ao modo $\nu_s(\text{SO}_2)$ com a energia de excitação. A Figura 1 mostra os espectros Raman do líquido iônico tiocianato de 1-butil, 3-metilimidazólio (BMISCN) na presença de SO₂ em diferentes radiações ($\lambda_0 = 364$ a 1064 nm) na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$.

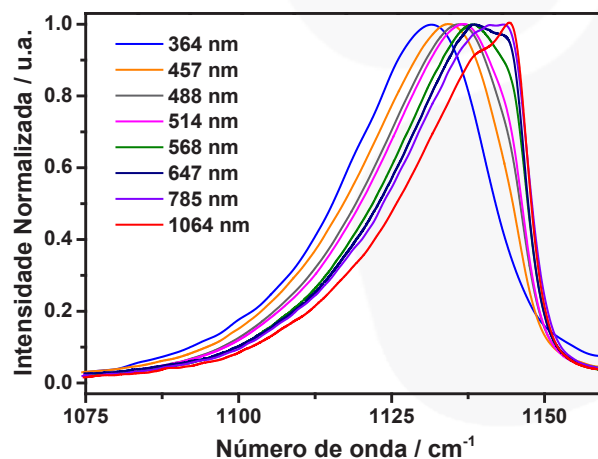


Figura 1. Espectros Raman do BMISCN na presença de SO₂ em diferentes radiações na região do modo $\nu_s(\text{SO}_2)$.

À medida que aumenta a energia da radiação excitante observa-se um deslocamento da banda para menores números de onda, o que é conhecido como dispersão Raman. Isso sugere que existam diferentes espécies presentes em solução com energias de transição distintas.

O objetivo do presente trabalho é investigar por espectroscopia Raman ressonante a interação do SO₂ com diversos líquidos iônicos para assim compreender quais os fatores que determinam a dispersão Raman.

- 1 – C. M. Wang, J. J. Zheng, G. K. Cui, X. Y. Luo, Y. Guo, H. R. Li, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1166-1168.
- 2 – K. Y. Lee, C. S. Kim, H. Kim, M. Cheong, D. K. Mukherjee, K. D. Jung, *Bull. Korean Chem Soc.*, **2010**, 31, 1937-1940.
- 3 – R. A. Ando, L. J. A. Siqueira, F. C. Bazito, R. M. Torresi, P. S. Santos, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 8717-8719.

Acoplamento Plasmônico entre Nanofios de Prata. Correlação entre SERS e Espectro de Espalhamento de Campo Escuro

J. J. Santos,^{1*} E. Ivanov,¹ D. P. dos Santos,² P. Corio¹ H. E. Toma¹

1 – Instituto de Química – USP, São Paulo-SP, Brasil; 2 – Instituto de Química – Unicamp, Campinas-SP, Brasil (*jonnatanj@gmail.com)

Palavras-chave: SERS, Darkfield, DDA.

Os elétrons de valência de ouro, prata e cobre (metais plasmônicos) apresentam um grande acoplamento com a radiação eletromagnética visível, quando se apresentam em dimensões nanométricas, este acoplamento é conhecido como Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (LSPR). O acoplamento entre a luz e os elétrons promove uma oscilação coletiva dos elétrons superficiais gerando um campo eletromagnético muito forte na superfície do metal e este campo é responsável pelo Espalhamento Intensificado por Superfície (SERS). Porém, essa intensificação tende a aumentar significativamente quando duas dessas nanoestruturas estão distantes poucos nanômetros gerando os chamados “hot spots”. Hot spots são regiões onde o campo elétrico causado pelo acoplamento plasmônico pode chegar a 10^{12} vezes, aumentando de maneira igual a seção de choque da espectroscopia Raman, tornando a técnica capaz de detectar uma única molécula, estatisticamente. Nanofios de prata são um dos substratos utilizados para a investigação do efeito SERS, embora possuam uma das dimensões nanométricas (diâmetro) seu comprimento pode chegar a dezenas de micrometros provocando uma defasagem entre a radiação e o movimento eletrônico, embora isso seja importante para utilização desses fios como guias de ondas, interfere no SERS [1].

Assim, foram preparados nanofios de prata pelo método de Xia [2] e modificados com uma solução de rodamina 6G (R6G) $1\mu\text{M}$. A partir da Figura 1 vemos que o mapeamento Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$) mostra que apenas estruturas com múltiplos nanofios apresentam sinal, o que sugere a necessidade da presença de hot spots, a imagem hyperspectral mostra que estes hot spots espalham radiações com energias próxima a 530 nm e apresentam um espectro

com um plásmom com máximo ao redor de 530 nm (não apresentado). Por fim as simulações de Aproximação de Dipolos Discretos (DDA) sugerem uma maior intensificação do campo elétrico na região onde os nanofios de prata estão mais próximos (até 10^5).

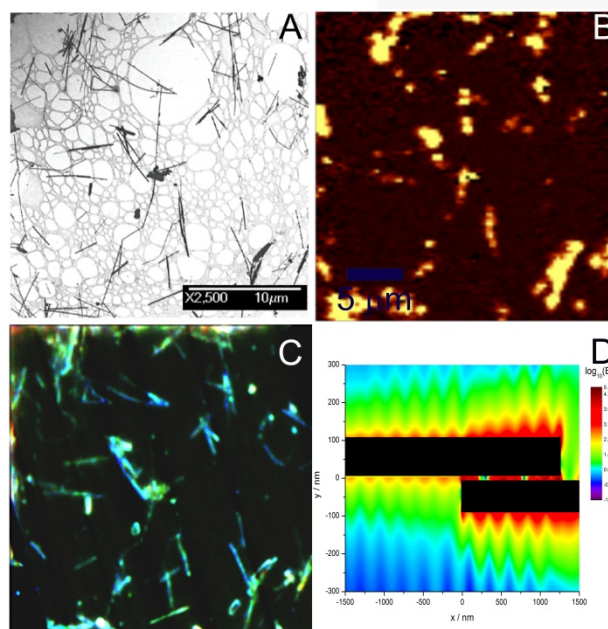


Figura 1. (A) Imagem de TSEM dos nanofios de prata, (B) mapeamento Raman plotado pela intensidade de R6G, (C) imagem hyperspectral dos fios pela intensidade de radiação em 488 nm (azul) e 532 nm (verde) e (D) simulação DDA de acoplamento entre dois nanofios de prata.

1 - N. J. Halas, S. Lal, W. S. Chang, S. Link and P. Nordlander, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 3913-3961.

2 - A. L. Pyayt, B. Wiley, Y. N. Xia, A. Chen and L. Dalton, *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, *3*, 660-665.

Digital signal processing of high noise impacted Raman spectra for skin and lung cancer diagnosis

O. O. Myakinin^{1,*}, V. P. Zakharov¹, I. A. Bratchenko¹, D. N. Artemyev¹

1 – Samara State Aerospace University, Samara, Russian Federation (myakole@gmail.com)*

Keywords: noise filter, background removal algorithm, Raman peaks extraction.

Raman spectroscopy (RS) is a very popular optical tool for numerous applications like chemical control (drugs, foods, etc.) and tissue monitoring (both *in vivo* and *ex vivo*). Only low power lasers are used in Raman setup, which means no destructive actions for human tissues are needed for highly effective noninvasive diagnosis.

Raman spectra for simple molecular entities (from organic and non-organic chemistry) are looking “perfect”. No significant auto-fluorescence background, huge noise peaks can be found on them. Moreover, each Raman peak is very clear and narrow, which just made RS so prevalent in chemical monitoring.

Raman spectra acquired from biological tissue (like skin, lung, etc.) are looking absolutely different. The background and high-level noise distort Raman peaks. In this case, additional liquid cooling system is usually employed to decrease a temperature of CCD matrix down to -120°C [1].

This paper provides a summary of our four-age experience in the digital signal processing of Raman spectra with low SNR level. We are using Shamrock SR-303i spectrograph / Andor iDus DV-420A-OE CCD digital camera and Shamrock SR-500i-D1-R / iDus 416 without liquid cooling during all our experiments with tissue samples (both *ex vivo* and *in vivo*) and thermally stabilized semiconductor diode laser module LML-785.0RB-04 (785 ± 0.1 nm central wavelength, 150 mW). A standard built-in system allows to cool the CCD matrix -60°C and -70°C respectively. The method and algorithms were implemented in Mathematica 8 and 9. All experiments have been approved by the ethical committee of Samara State Medical University.

The developed method is composed from three stages: pre-processing, the background removing and post-processing.

The preprocessing includes denoising by linear or Savitzky–Golay filter and spectra cutting (Region-of-Interest – ROI – selecting).

Background (auto-fluorescence) removing was implemented according to the classical scheme of VRA [2] with no modifications.

The final stage – post-processing is required for additional noise peaks removing to save all needed major peaks in 1200, 1450 and 1650 cm^{-1} spectral ranges.

We have examined more than 189 skin and 98 lung tissue samples and achieved sensitivity and specificity up to 89% and 88% for Malignant Melanoma detection accuracy and 79% and 78% [3,4].

References

- 1 – J. Zhao, Z. Huang, H. Zeng, D. I. McLean, H. Lui, *Proc. SPIE*, **2008**, 6842, 684209.
- 2 – J. Zhao, H. Lui, D. I. McLean, H. O. Zeng, *Appl Spectrosc*, **2007**, 61(11), 1225–1232.
- 3 – V. P. Zakharov, I. A. Bratchenko, O. O. Myakinin, D. N. Artemyev, D. V. Kornilin, S. V. Kozlov, A. A. Moryatov, *Quantum Electronics*, **2014**, 44(8), 726–731.
- 4 – V. P. Zakharov, I. A. Bratchenko, D. N. Artemyev, O. O. Myakinin, D. V. Kornilin, S. V. Kozlov, A. A. Moryatov, *Journal of Biomedical Optics*, **2015**, 20(2), 025003.

Detection of atrazine and prometryn herbicides, and their degradation products, by surface-enhanced Raman scattering (SERS) and functionalization of Ag nanoparticles with humic substances

Rafael J. G. Rubira¹, Carlos J. L. Constantino¹ and Santiago Sanchez-Cortés²

¹FCT, UNESP Univ Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, Brazil

²Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano 121, E-28006-Madrid, Spain

Keywords: SERS, pesticides, humic acids

The functionalization of metal NPs leads to the modification of the chemical properties of the surface that further potentiate the performance of plasmonic devices. Functionalization of surfaces is an important process in the analytical applications of surface-enhanced Raman scattering (SERS) due to the large increase of the affinity of many pollutants toward the metal surface is highly affected by the nature of the metal surface. Atrazine and prometryn are triazine pesticides widely distributed because of their use as herbicides. The degradation of these pesticides via microbial or abiotic mechanisms has been widely reported. Thus, the detection of these pesticides implies not only the detection of the original pesticide but also the detection of the degradation products. The presence of humic solid substances can also induce this degradation process that involves a dealkylation of the original compound [1]. We have developed sensitive methods of detection of both the original triazine pesticides and their degradation compounds based on SERS. Humic substances are interesting natural macromolecules which can be employed in the functionalization of NPs due to two main factors: a) they can be easily adsorbed onto the metal surface, and b) they can link a large list of pollutants existing in the environment. Among these pollutants we find polycyclic aromatic hydrocarbons, and pesticides. We report the functionalization of AgNPs with the shape of nanospheres and nanostars with standard humic substances (HS) extracted from soils and from leonardite. The amount of immobilized HS was increased by a previous functionalization of NPs. These substrates were employed to detect atrazine and prometryn,

two of the most used triazine pesticides used in agricultural practices in order to increase the sensitivity and selectivity of the SERS analysis (Figure 1).

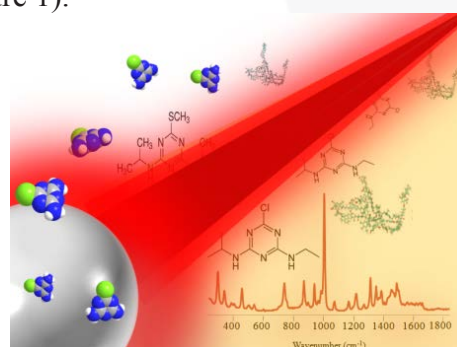


Figure 1: SERS technique illustration in metallic NPs to obtain spectra of herbicides and humic substances.

References:

1 – Senesi N., The Science of the total environment, 1992, 123, 63-67.

ACKNOWLEDGMENTS:

FAPESP, CNPq e CAPES

Síntese e Caracterização de Compósitos de TiO_2 e Alótropos de Carbono para Aplicação em Fotodegradação

K. C. Silva,^{1*} J. J. Santos¹ and P. Corio¹

*Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.
(* karina.camargosilva@gmail.com)*

Palavras-chave: Alótropos de carbono, Fotodegradação, Espectroscopia Raman.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material promissor para utilização em processos de fotodegradação e sua implementação tem sido amplamente estudada. A fotocatalise heterogênea é fundamentada na absorção de luz pelo fotocatalisador, geralmente um óxido semiconductor, como o TiO_2 , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual do *band gap*. Assim, um elétron é promovido da banda de valência para a de condução, formando um par elétron-buraco, responsável pela fotodegradação. Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente estudado devido à sua não toxicidade, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e semicondutância fotossensível.¹

No presente trabalho, são preparados e caracterizados compósitos de TiO_2 com nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) e grafeno (GP) visando a sua aplicação em fotodegradação.

Os alótropos de carbono foram previamente oxidados e o compósito foi preparado pela mistura de TiO_2 e o alótropo desejado em etanol, em uma razão 1:10 em massa $\text{C}_{\text{alótropo}}:\text{TiO}_2$. Na Figura 1A-C encontram-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos.

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, utilizando um laser com $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$. Na Figura 1D encontram-se os resultados obtidos. Nos espectros são observados picos característicos do TiO_2 que não se alteram independente do compósito e picos referentes aos alótropos, tais como: picos na região de 1583, 1593 e 1580 cm^{-1} , chamados de banda G; picos em 2702, 2675 e 2701 cm^{-1} , chamados de modo G' ; e picos na região de

1355, 1346 e 1356 cm^{-1} , associados à banda D, que indicam a presença de defeitos na estrutura cristalina do alótropo, o que revela a introdução de defeitos em sua estrutura, advindos do processo de oxidação.

O compósito TiO_2 :SWNT, em especial, apresenta um deslocamento de -12 cm^{-1} quando comparado aos o-SWNT isolados (banda $\text{G}=1604 \text{ cm}^{-1}$), o que evidencia uma interação não apenas física, mas também química.

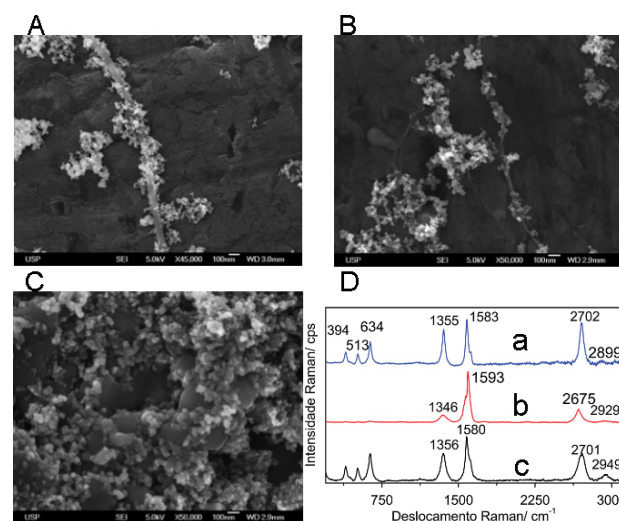


Figura 1: Imagens de MEV e Espectros Raman (A) TiO_2 -MWNT, (B) TiO_2 -SWNT, (C) TiO_2 -GP.

- 1 - Nogueira, R. F. P., Jardim, W. F. *Química Nova*, 21, 69-72, **1998**.
- 2 - B. Ahmmad, Y. Kusumoto, S. Somekawa, M. Ikeda. *Catalysis Communications*, 9, 1410-1413, **2008**.
- 3 - T. Berlim, E. Epron. *Materials Science and Engineering B, Lausanne*, 119, 05-118, **2005**.

Síntese e caracterização de nanopartículas de Polietilenoglicol recobertas com glicina

P. C. L. Guimarães^{1*}, S. W. da Silva²

¹Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, Brasília-DF, 70910-900, Brasil.
(*paulo.leventi@gmail.com).

²Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília-DF, 70910-900, Brasil.

Palavras-chave: NP-Polietilenoglicol, glicina, drug delivery

A glicina é o mais simples dos aminoácidos, consistindo de apenas um carbono ligado a um grupo amina e a um grupo carboxil. É principal neurotransmissor de inibição do sistema nervoso central. Contudo, muitas evidências têm mostrado que a glicina é um eficiente antiinflamatório, imunomodulador e citoprotetor, protege contra o choque causado por hemorragia, como por endotoxinas, [1] em uma variedade de órgãos como fígado, rim, coração, intestino e músculo esquelético. Por outro lado, o Polietilenoglicol (PEG) é um polímero hidrofílico, biodegradável e biocompatível capaz de não ser reconhecidas pelo sistema imunológico, podendo circular por longos períodos de tempo no organismo, sem qualquer resposta do sistema imune, aumentando sua vida útil [2]. Além do mais, por possuir a capacidade de adsorção de compostos orgânicos o PEG tem se mostrado um candidato promissor a nanocarreador de componentes biológicos a serem utilizados no tratamento de inflamações gastrointestinais [3]. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar sistema nanoestruturado de entrega de drogas a base de glicina adsorvida em nanopartículas (NP) de PEG.

As NP de PEG foram obtidas a partir de PEG 6000, usando uma modificação do método descrito em [4]. A Espectroscopia Raman Intensificada por Superfícies (SERS) foi usada para obter informações a respeito da adsorção da glicina na superfície das NP de PEG (PEGgly). As técnicas de FTIR, DLS e MEV foram empregadas na caracterização das mesmas. As atribuições dos modos vibracionais, obtidos por SERS, e a comparação entre os espectros da SERS da glicina livre e adsorvida na superfície das NP

de PEG (veja Figura 1) permitiu propor um arranjo esquemático para o ancoramento da glicina na superfície das NP de PEG.

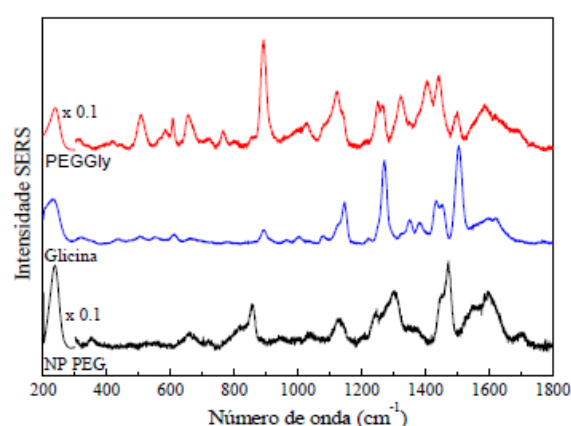


Figura 1 – Espectros SERS do nanocarreador PEGgly, da glicina livre e das NP de PEG.

- 1 - Zhong et al. l-glycine: a novel antiinflammatory, immunomodulatory, and cytoprotective agent. *Curr Opin Clin Nutr Metab Care*. Vol. 6, p: 229-240, **2003**.
- 2 - R. Dorati, I. Genta, C. Colonna, T. Modena, F. Pavanetto, P. Perugini, B. Conti, *Polym. Degrad. Stab.* 92,1660-1668, **2007**.
- 3 - Scott et al. Modular Scaffolds Assembled Around Living Cells Using Poly(Ethylene Glycol) Microspheres With Macroporation Via A NonCytotoxic Porogen. *Acta Biomater*. Vol. 6, P: 29–38, **2010**.
- 4 - Guimarães P. C. L., Honório-França, A. C., Hara, C. C. P., Fagundes, D. L. G., Ratto S. B.V. and França E. L. Modulation of Human Colostrum Phagocyte Activity by the Glycine-Adsorbed Polyethylene Glycol Microspheres. *Journal. of Chemistry*, ID 845270, **2013**.

Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de fósseis coprólitos da Bacia Sedimentar do Parnaíba e da Bacia Sedimentar do Paraná

M.I.C. Rodrigues¹, J.H. da Silva², P.C. Dentzien-Dias³, F. E. P. dos Santos¹, J. C. Cisneros¹, B.C. Viana¹, P.T.C. Freire^{4,*}

¹ Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil; ² Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte-CE, Brasil; ³ Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande-RS, Brasil; ⁴ Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brasil (tarso@fisica.ufc.br).

Palavras-chave: Fóssil, coprólito, espectroscopia Raman

A aplicação da espectroscopia Raman no estudo de fósseis vem crescendo nos últimos anos. Os estudos com a referida técnica vibracional visam auxiliar o entendimento da composição química dos fósseis e, a partir daí, entender diversos processos que deram origem ao material, além do ambiente vigente na época da fossilização – milhões de anos atrás – entre outros [1,2]. Neste trabalho são apresentados resultados relativos à coprólitos de duas formações distintas: (a) Formação Pedra de Fogo, Bacia Sedimentar do Parnaíba e (b) Formação Rio do Rasto, Bacia Sedimentar do Paraná. Os referidos fósseis pertencem ao período permiano, sendo que o primeiro é classificado como do Permiano Inferior e o segundo, do Permiano Médio/ Superior. Na análise foram utilizadas diversas técnicas experimentais como espectroscopia de dispersão de energia de raios-X, difração de raios-X, espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia Raman, sendo que especial atenção foi dada aos resultados obtidos com a última técnica. De fato, através da espectroscopia Raman é possível verificar as propriedades vibracionais de diversas regiões de um mesmo fóssil sem a necessidade de destruir a amostra, além de ser possível enxergar a composição pontualmente, o que é difícil de conseguir com outras técnicas. Como resultado geral descobriu-se que no coprólito da Formação Pedra de Fogo existe a presença de hematita e quartzo na parte escura; hidroxiapatita na parte clara e hidroxiapatita e quartzo na parte vermelha. A Figura 1 apresenta os espectros Raman de duas regiões distintas da parte escura da amostra. No que se refere ao coprólito da Formação Rio do

Rasto observou-se a presença de quartzo, fosfato de cálcio e hematita na região vermelho escuro e calcita, quartzo, fosfato de cálcio e hidroxiapatita na região vermelho claro do fóssil. As implicações sobre a descoberta destas composições química são também discutidas no presente trabalho.

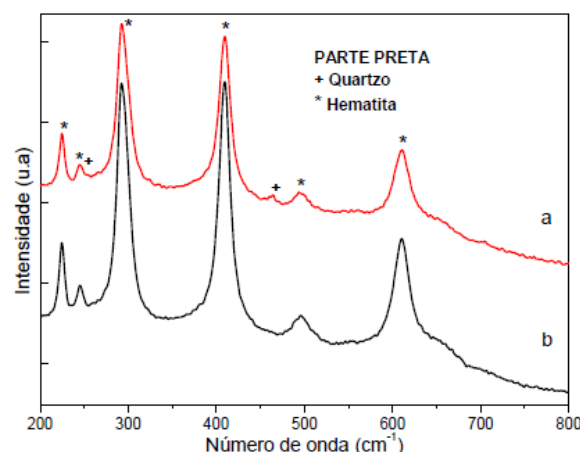


Figura 1: Espectros Raman de um coprólito da Formação Pedra de Fogo, Bacia Sedimentar de Parnaíba.

[1] Filho, F.E.S, Silva, J.H., Saraiva, A.A.F., Brito, D.D.S., Viana, B.C., Abagaro, B.T.O., Freire, P.T.C., *Braz. J. Phys.* 41 (2011) 275.

[2] Freire, P.T.C., Silva, J.H., Filho, F.E.S., Abagaro, B.T.O., Viana, B.C., Saraiva, G.D., Batista, T.A., Barros, O.A., Saraiva, A.A.F. *J. Raman Spectrosc.* 45 (2014) 1225.

Raman spectroscopy control of lung and skin oncological pathologies

I.A. Bratchenko^{1,*}, D.N. Artemyev¹, O.O. Myakinin¹, Yu.A. Khristophorova¹, V.P. Zakharov¹, A.A. Moryatov², S.V. Kozlov²

1 – Samara State Aerospace University, Samara, Russia. (iabratchenko@gmail.com)*

2 – Samara State Medical University, Samara, Russia.

Palavras-chave: optical biopsy; oncology; cancer detection.

Problem of increased incidence of cancer is known worldwide. For instance yearly in Russia more than 550 thousand cases of cancer are registered and the largest amount of deaths caused by cancer are due to skin and lung cancers. Moreover about 13 – 15 % of deaths in Russia are caused by cancers [1]. This situation arise a problem of cancer diagnosis on early stages because the most number of cancer deaths caused by cancer detection only on the late stages, when it is hard to save patient's life. In this regard it is necessary to find a new ways of early cancer detection. Optical methods may be very useful for tissues analysis and tumor type determination. They allow for finding a chemical composition of tested tissues *in vivo* and in real time mode. In recent years a large number of optical methods were used for cancer diagnosis such as: optical coherence tomography, Raman spectroscopy (RS), elastic scattering, fluorescence and many others. However accuracy of cancer diagnosis by optical methods remains under consideration. In this work we present a method for tumors diagnosis based on RS implementation.

Precise tumor type determination is possible with Raman spectrum analysis. In this study we used a two-step method analysis of Raman spectra. This method uses features of normal and malignant tissues Raman spectra in 1320, 1450 and 1650 cm^{-1} bands corresponding to CH_2 deformations of proteins and lipids, twisting and wagging of bending CH_2 mode and stretching mode of $\text{C} = \text{O}$ in amide I [6].

Changes in chemical composition for different tumor types and normal tissues help to determine tumor type. Raman spectrums of tissues in this approach are points on the phase

planes with coordinates corresponding to intensities of spectra in chosen bands. Separation of different tissues on phase plane is performed by quadratic discriminant analysis [6]. Implementation of two step method of Raman spectra analysis showed accuracy of 88,9% for ADC and SCC determination. For melanoma diagnosis this method shows accuracy of 88,4%. This accuracy is not enough for clinical implementation of optical method for tumors control, thus another optical method may be used to increase accuracy of tissue type determining in joint study.

In general, optical technique presented in this paper shows a great potential for noninvasive detection and analysis of skin and lung neoplasms. Thus a rather small number of tested samples (22 for lung and 23 for skin) may not provide the exact information about proposed approach accuracy. So the proposed method of tissues study must be tested on the larger groups of tissue specimens and compared with other optical methods.

References:

- 1 – P.E. Goss, K. Strasser-Weippl, *Challenges to effective cancer control in China, India, and Russia*, Lancet Oncol, vol. 15, pp. 489–538, **2014**.
- 2– V.P. Zakharov, I.A. Bratchenko, *Two-step Raman spectroscopy method for tumor diagnosis*, Biophotonics: Photonic Solutions for Better Health Care IV, Proc. of SPIE, Vol. 9129, 91293V, **2014**.

Análise *in situ* de castanhas e sementes comestíveis por espectroscopia Raman e ferramentas quimiométricas

Júlia R. Costa*, Kamila S. Oliveira, Mariana R. Almeida, Luiz F. C. de Oliveira

NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG. (rochajulia13@gmail.com)

Palavras-chave: FT-Raman, quimiometria, alimentos.

Atualmente existe a necessidade de métodos analíticos que sejam rápidos, confiáveis e passíveis de automação. A espectroscopia Raman é uma técnica que atende as demandas acima e foi empregada nesse trabalho para caracterização de frutas oleaginosas. As nozes e sementes comestíveis são alimentos de grande importância devido ao seu alto valor nutricional [1]. Além de exercer papel nutritivo, possuem ainda efeitos benéficos que auxiliam na prevenção de doenças [2]. Dada essa importância, é fundamental o conhecimento da composição química desses alimentos.

Amostras de amendoim, amêndoa, avelã, castanha de caju, castanha do Pará, macadâmia, noz e pistache foram analisadas em um equipamento FT-Raman Bruker RFS100/S, com linha de excitação em 1064 nm, empregando laser Nd:YAG.

Os espectros Raman obtidos apresentaram bandas vibracionais características de lipídeos [3], conforme mostrado na Figura 1. Foi observada uma banda na região de 1750 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento da ligação C=O; a presença da banda em 1657 cm^{-1} foi verificada nos espectros de todas as amostras e é atribuída ao estiramento C=C de ácidos graxos insaturados; a banda em 1442 cm^{-1} corresponde à deformação angular do grupo CH_2 , enquanto as bandas em 1302 e 1267 cm^{-1} estão relacionadas, respectivamente, a torções do grupo CH_2 e à deformação angular do grupo =CH. O amendoim possui uma banda em 1606 cm^{-1} , atribuída ao grupo amida [2], que o difere das demais amostras. Esta banda está relacionada a um maior teor de proteínas do amendoim. A análise dos componentes

principais (PCA) foi realizada no conjunto dos espectros obtidos para verificar tendências entre os grupos. Ocorreu a formação de três agrupamentos, identificados como grupo das nozes, avelãs e macadâmias. O grupo das nozes e das macadâmias foi separado pela primeira componente principal (PC1) devido à concentração do ácido linoleico, onde, para as nozes, é observada uma maior intensidade na banda em 1657 cm^{-1} em relação às outras amostras; para a macadâmia observou-se uma menor intensidade da referida banda. A PC2 separou as amostras de avelãs, devido ao maior teor de ácido oleico que elas possuem.

Com base nos resultados obtidos até o momento, conclui-se que a espectroscopia Raman aliada à quimiometria mostra-se uma metodologia eficiente para a caracterização lipídica das frutas oleaginosas, permitindo a identificação rápida dos ácidos graxos presentes - informação muito importante para a indústria de alimentos.

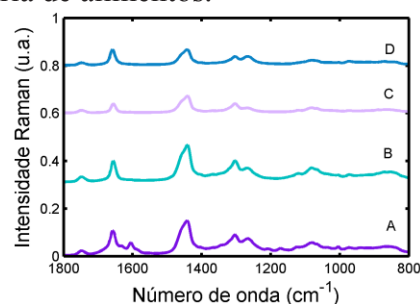


Figura 1: Espectros Raman: amendoim (A); avelã (B); macadâmia (C); nozes (D).

[1] J. B. Freitas; M. M. V. Naves, *Rev. Nutr.*, **2010**, 23.

[2] X. Wang, *et al.*, *Anal. Methods*, **2014**, 6, 2537.

[3] K. Czamara, *et al.*, *J. Raman Spectrosc.*, **2015**, 46, 4-20.

High-pressure Raman scattering of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microcrystals

J.V.B. Moura^{1,2,*}, G.S. Pinheiro², P.T.C. Freire¹, G.D. Saraiva³, B.C. Viana², C. Luz-Lima²

1 - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P. O. Box 6030, CEP 60.455-970, Fortaleza – CE, Brazil. (* victor.moura@fisica.ufc.br)

2 - Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64.049-550, Teresina – PI, Brazil.

3 - Faculdade de Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63.900-000, Quixadá – CE, Brazil.

Palavras-chave: Ferric molybdate, Raman spectroscopy, High-pressure.

Molybdate compounds are important materials for a range of technological applications owing their chemical stability [1]. Ferric molybdate- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ stands out because of its catalytic properties and negative thermal expansion (NTE) [2,3].

In this work, we report the effect of hydrostatic pressure on the vibrational spectra of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microcrystals. The ferric molybdate was obtained by the conventional hydrothermal method at 150°C for 2 hours. The structural characterization of the sample has been done by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement. Raman spectroscopy and membrane diamond-anvil cell (MDAC) was used to investigate the effect of high-pressure in $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

At ambient conditions, the $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystallizes in monoclinic structure (C_{2h}^5 - $P2_1/a$ space group, $Z=8$, $a = 15,937\text{\AA}$, $b = 9,383\text{\AA}$, $c = 18,510\text{\AA}$, $\beta = 125,22^\circ$). With the pressure increase was observed the broadening of the Raman peaks of the ferric molybdate and the decrease of peak intensities (See Figure 1). At pressures higher than 2,5 GPa we observe the disappearance of external modes (low wavenumber) and observed only wide Raman bands at high wavenumbers. Upon decompression to ambient pressure, the spectrum shows that the monoclinic phase was recovered.

The broadening of the peaks indicates a breakdown in the translational symmetry of the system, suggesting that pressure has induced an amorphization process. The reversibility of the amorphization after decompression can be

attributed to an incomplete transformation, because the ferric molybdate contains a residual crystallinity at high-pressures.

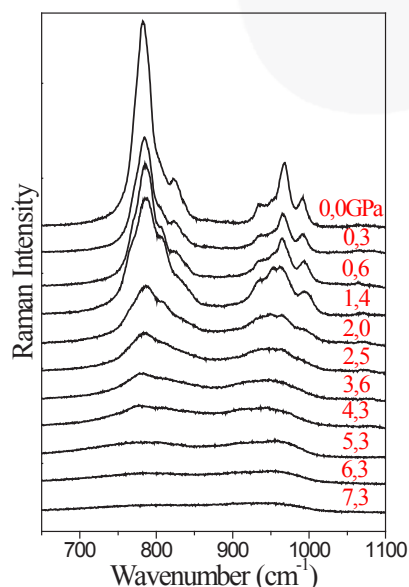


Figure 1: Raman spectra of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microcrystals recorded at different pressures during compression.

References:

- 1 - M. Maczka, A.G. Souza Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, J. Hanuza, *Progress in Materials Science*, **2012**, 57, 1335-1381.
- 2 - A.M. Beale, S.D.M. Jacques, E. Sacaliuc-Parvalescu, M.G. O'Brien, P. Barnes, B.M. Weckhuysen, *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 363, 143-152.
- 3- A.K. Tyagi, S.N. Achary, M.D. Mathews, *Journal of Alloys and Compounds*, **2002**, 339, 207-210.

Síntese e caracterização de complexos binucleares Ru-Ln luminescentes emissores no infravermelho próximo

R. M. Sábio^{1,3*}, M. Gressier¹, M-J. Menu¹, J. M. A. Caiut², S. Santagneli³, L.F.C. Oliveira⁴ and S. J. L. Ribeiro³

¹ – Université Toulouse III – Paul Sabatier: IC CIRIMAT – Toulouse, France,

² – Departamento de Química – FFCLRP/USP – Ribeirão Preto, Brasil,

³ – Instituto de Química – UNESP – Araraquara, Brasil.

⁴ – Depto de Química- UFJF- Juiz de Fora- MG- Brasil

Palavras-chave: Complexos binucleares, Espectroscopia Raman, Luminescência.

O uso de compostos de polipiridínicos de Ru^{2+} como sensibilizadores da luminescência de íons lantanídeos emissores no infravermelho ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$, Yb^{3+} , Pr^{3+} e Er^{3+}) tem sido intensamente estudado nos últimos anos, devido a importantes características como forte absorção na região do visível, tempo de vida adequado para o estado excitado ($^3\text{TCML}$) e níveis de energia $^3\text{TCML}$ compatíveis aos níveis f-f dos terras raras. Neste sentido, compostos binucleares Ru-Ln são candidatos para potenciais aplicações nas áreas de sensores analíticos, imagem e comunicação óptica.[1] Deste modo, este trabalho apresenta a síntese e o estudo espectroscópico do complexo binuclear d-f, envolvendo complexos polipiridínicos de Ru^{2+} [$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpmd})\text{Cl}_2$ e β -dicetonatos de Nd^{3+} $\text{Nd}(\text{TTA}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_3$. O complexo d-f foi obtido a partir da adição de 1:1, em etanol, durante 12h de agitação, e então caracterizados por espectroscopia Raman, Uv/Vis, análise elementar e luminescência. A partir de medidas de espectroscopia Raman (figura 1) pode-se destacar as bandas em 374 cm^{-1} , referente ao modo vibracional ($\nu\text{ Ru-N}$), indicando que o metal está coordenado através do nitrogênio do anel polipiridínico (figura 1(c) e (d)).[2] Os modos vibracionais referentes aos $\nu(\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C})$ foram observados em 904 cm^{-1} para o ligante TTA (figura 1, (a)) e para o complexo binuclear (figura 1, (d)) a banda é observada em 934 cm^{-1} , que pode ser atribuído a coordenação do Nd^{3+} com o ligante TTA.[2] Para corroborar na caracterização do complexo, medidas de análise elementar e luminescência do íon terra rara foram realizadas e pode-se comprovar a obtenção do complexo binuclear,

assim como a emissão na região do infravermelho (1060 nm).

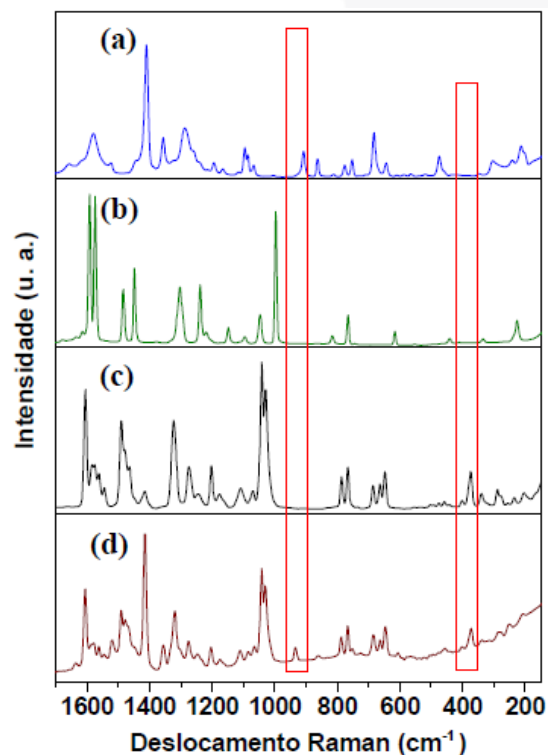


Figura 1. Espectros de espalhamento Raman do (a) ligante 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA), (b) ligante 2,2'-bipiridina, (c) [$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpmd})\text{Cl}_2$] e (d) complexo binuclear [$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpmd})\text{Nd}(\text{TTA}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)_3\text{Cl}_2$].

1 - T. Lazarides et al., *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9389-9399.

2- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4^a Ed. **1986**, Ed. WILEY.

Estudo da adsorção do metronidazol e do tinidazol sobre nanopartículas de prata por espectroscopia Raman intensificada por superfície

A. L. Filgueiras^{1,*}, T. Dutra¹, D. Paschoal¹, A. C. Sant'Ana¹

¹ Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, (* filgueirasaline@yahoo.com.br)

Palavras-chave: modificadores superficiais, ancoramento, carregamento de fármacos.

Neste trabalho foram estudadas as adsorções dos antimicrobianos metronidazol (MT) e tinidazol (TI) sobre nanopartículas de prata (AgNPs) modificadas ou não quimicamente com 2-mercaptoetanol (ME) ou com polivinil álcool (PVA) por espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS).

O primeiro coloide de prata (COL 1) foi preparado através da redução do cátion Ag^+ pelo boroidreto de sódio e estabilização com citrato de sódio. [1] Na superfície das AgNPs foi incorporado ou não o modificador de superfície ME. O segundo coloide de prata (COL 2) foi preparado através da redução do cátion Ag^+ pelo boroidreto de sódio e estabilização com PVA.

A Fig. 1 mostra os espectros Raman e SERS do TI e MT adsorvidos sobre as AgNPs. Quando comparamos os espectros SERS destes adsorbatos na ausência de modificadores de superfície com seus respectivos espectros Raman verificamos pequenas alterações no padrão espectral, que pode ser atribuídas à fracas interações com a superfície metálica.

Na presença do ME ou do PVA os espectros SERS dos adsorbatos TI e MT possuem alterações no padrão espectral que podem ser associados com interação mais forte com a superfície, possivelmente por ancoramento via ligação de hidrogênio com as hidroxilas dos modificadores de superfície.

A presença do PVA é mais efetiva do que o ME na mudança do padrão espectral pois possui mais sítios ligação de hidrogênio e com isso maior deve ser a força de interação das moléculas de TI e MT com a superfície metálica.

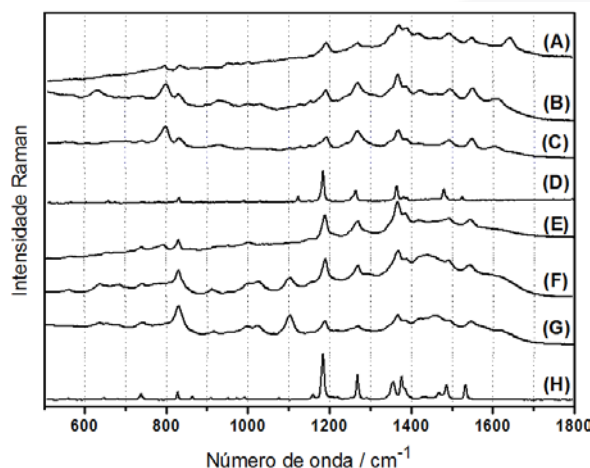


Fig. 1: Espectros SERS do TI ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) adsorvido sobre o COL 2 (A); adsorvido sobre o COL 1 + ME ($1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) (B); adsorvido sobre o COL 1 (C); espectro Raman do TI sólido (D); espectros SERS do MT ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) adsorvido sobre o COL 2 (E); adsorvido sobre o COL 1 + ME ($1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) (F); adsorvido sobre o COL 1 (G); espectro Raman do MT sólido (H); ($\lambda_0=633 \text{ nm}$).

Pela atribuição vibracional podemos concluir que a presença dos modificadores superficiais ME e PVA permite maior aproximação dos adsorbatos TI e MT sobre a superfície das AgNPs pela ancoragem destas moléculas por ligações de hidrogênio e o sítio de interação com o metal para ambas é o grupo nitro.

Agradecimentos: Os autores agradecem às agências financiadoras CAPES, CNPq e FAPEMIG pelos recursos à pesquisa e bolsas.

1 – J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1979**, 75, 790-798.

Investigação Raman ressonante da reação entre tetracianoetileno e aminas aromáticas: efeito do solvente

N. M. Monezi^{1,*} e R. A. Ando¹

*1 – Instituto de Química – Universidade de São Paulo (*nataliamonezi@usp.br)*

Palavras-chave: Raman ressonante, complexos de transferência de carga, tricianovinilação

O tetracianoetileno (TCNE) é um forte acceptor de elétrons que na presença de aminas aromáticas forma um complexo de transferência de carga, que posteriormente dá início a uma reação de substituição denominada de tricianovinilação. Sabe-se que no caso de aminas aromáticas terciárias a substituição se dá na posição *para* do anel benzênico.[1] As concentrações das espécies doadora e acceptora podem influenciar produto formado, assim como o solvente utilizado.[2] Neste trabalho, foram estudados os produtos de reação entre NMFA e TCNE em diferentes concentrações em diclorometano e acetonitrila por espectroscopia UV-Vis e Raman ressonante. A Figura 1 mostra os espectros UV-Vis dos produtos formados entre NMFA e TCNE em diclorometano e acetonitrila e as estruturas da amina e do TCNE.

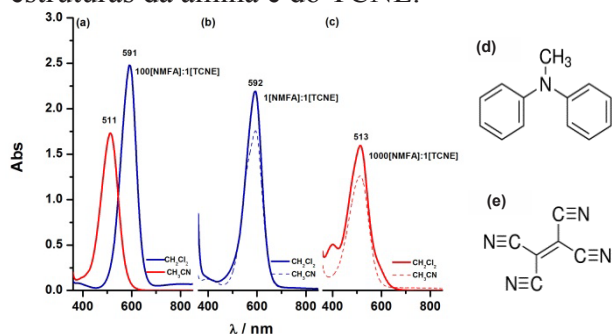


Figura 1: Espectros UV-Vis dos produtos de reação entre NMFA e TCNE em diferentes relações de concentrações em CH₂Cl₂ e CH₃CN (a-c) e as estruturas da NMFA (d) e TCNE (e).

Quando a razão é 100[NMFA]:1[TCNE] (a) em CH₃CN é observada uma banda em 511 nm, enquanto que em CH₂Cl₂, há o aparecimento de uma banda em 591 nm, sugerindo a presença produtos distintos. Quando as concentrações são iguais (b), em ambos os solventes, apenas a banda em 592 nm é observada. Contudo, quando a razão é

1000[NMFA]:1[TCNE] (c) em ambos os solventes é observada apenas a banda em 513 nm. Na Figura 2 são apresentados os espectros Raman da solução 100[NMFA]:1[TCNE] nos dois solventes nas radiações em 568 e 514 nm.

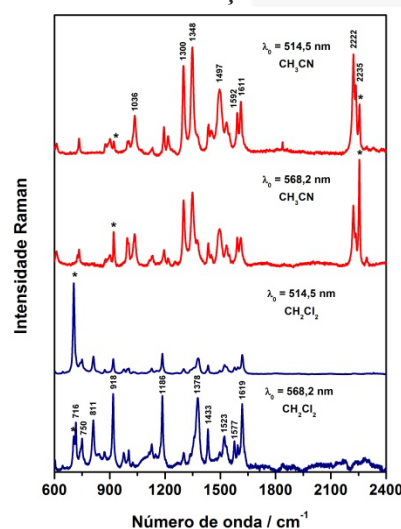


Figura 2: Espectros Raman ressonante dos produtos de reação entre NMFA e TCNE (razão de 100:1) em CH₂Cl₂ e CH₃CN e λ_0 em 568,2 e 514,5 nm.

É possível observar nos espectros Raman que os produtos formados em CH₃CN e CH₂Cl₂ são distintos. Pretende-se neste trabalho utilizar diferentes técnicas de caracterização (RMN, EPR e espectrometria de massas), além de cálculos teóricos (DFT) para elucidar as estruturas dos produtos formados em diferentes solventes moleculares e iônicos.

1- Z. Rappoport, *J. Chem. Soc.*, **1963**, Sep, 4498-4512.

2-S. I. Mirallai, M. Manoli, P. A. Koutentis, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 8655-8668.

Caracterização dos cristais L-lisina.HCl.2H₂O e DL-lisina.HCl

Batista, J.C.^{1,*}, Rego, F.S.C¹, Paiva, F.M¹, J.A. Lima Jr¹.

1– Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Fortaleza - CE (*cardoso@fisica.ufc.br).

Palavras-chave: Raman, L-lisina.HCl.2H₂O, temperatura.

Cristais de L-lisina.HCl.2H₂O e de DL-lisina.HCl tiveram seus espectros vibracionais comparados, suas bandas Raman foram identificadas e classificadas neste trabalho com base na literatura [1]. O comportamento estrutural desses cristais submetidos a variações termodinâmicas foram estudados e através de experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura no intervalo de 298 a 388 K para o cristal L-lisina.HCl.2H₂O, constatou-se que esse material se mantém na fase cristalográfica monoclinica [2] no intervalo de temperatura de 298 até 323 K, e que uma transição estrutural foi observada a temperatura de 328 K passando esse cristal para uma configuração ainda não identificada. Essa transição estrutural foi confirmada através de experimentos de difração de raios X e por espectroscopia de infravermelho. Enquanto a estrutura monoclinica do cristal de DL-lisina.HCl [3] apresentou-se estável no intervalo de temperatura entre 80 e 400 K observada por experimentos de espectroscopia de infravermelho e difração de raios X. Análises térmicas adicionais foram realizadas por experimentos de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria em ambos cristais confirmando o comportamento térmico dos cristais.

O comportamento do cristal de DL-lisina.HCl submetido a pressões entre 0 e 9,8 GPa, também foi analisado pela técnica de espectroscopia Raman na região dos modos da rede. Nesta região, os espectros mostraram alterações entre 2,2 e 2,8 GPa que foram associada a mudanças na estrutura cristalina do cristal.

1 - V. Krishnakumar, R. Nagalakshmi, S. Manohar, L. Kocsis, *Spectrochimica Acta*, **2008**, Part A 71, 471–479.

2 – T. F. Koetzle, M. S. Lehmann, J. J. Verbist,

W.C.Hamilton, *Acta Crystallogr.*, **1972**, Sect.B . 28, 3207.

3 –D.Bhaduri and N.N.Saha, *Journal of Crystal and Molecular Structure*, **1979**, 9, 6.

Solvatação de sistemas doadores-aceptores investigada por Espectroscopia Raman Ressonante

F. P. Carli^{1*}; R. A. Ando¹

*1 - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. (*fpcarli@iq.usp.br)*

Palavras-chave: solventes moleculares e iônicos, transferência de carga

O processo de solvatação é geralmente investigado por espectroscopia UV-Vis utilizando-se sondas solvatocrômicas. Tais sondas são caracterizadas por apresentarem transições eletrônicas de baixa energia que são sensíveis ao meio no qual se encontram [1].

Um método adequado que pode trazer informações detalhadas sobre os estados de solvatação é a aplicação da espectroscopia Raman Ressonante. Em alguns sistemas, a correlação entre as bandas dos espectros eletrônico e vibracional pode ser observada quando o tempo de defasagem vibracional é menor que o tempo de relaxação do solvente. Isso se reflete na dependência do número de onda de uma banda específica com a energia da radiação incidente, fenômeno denominado de dispersão Raman [2]. Nesse caso, o fenômeno é descrito como uma excitação de um estado de solvatação específico que depende da energia da radiação incidente [3].

As Fig. 1 e 2 mostram os espectros de absorção (UV-Vis) e os respectivos espectros Raman obtidos em diferentes radiações de excitação do composto 4-dimetilamino- β -nitroestireno dissolvido em DMSO e metanol, respectivamente. É possível observar que a banda atribuída ao modo de estiramento simétrico $\nu_s(\text{NO}_2)$ desloca-se para maior número de onda à medida que a energia de excitação se aproxima do máximo de absorção da banda, especialmente em metanol (Figura 2). O objetivo do presente trabalho é investigar diferentes sondas moleculares em solventes orgânicos convencionais e em líquidos iônicos e verificar como a dispersão Raman pode trazer informações acerca dos estados de solvatação específicos nesses solventes.

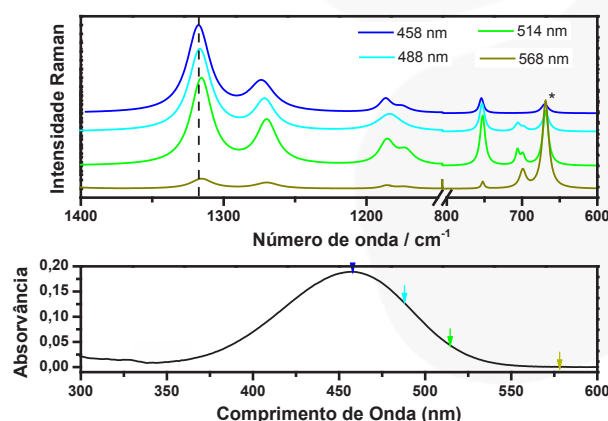


Figura 1. Em DMSO: (A) Espectros Raman em diferentes radiações. (B) Espectro de absorção.

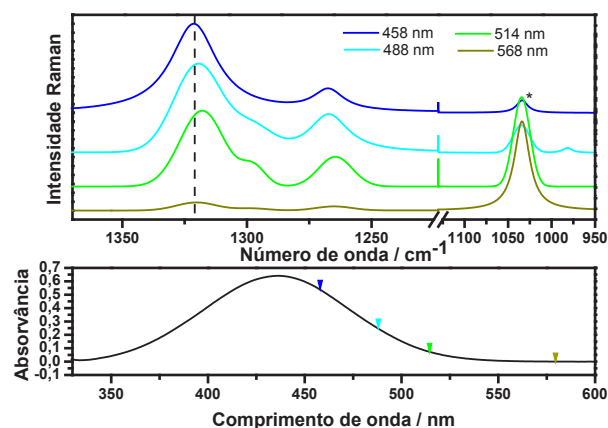


Figura 2. Em metanol: (A) Espectros Raman em diferentes radiações. (B) Espectro de absorção

Referências:

- 1 - C. a. W. T. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; 4ª Ed. **2011**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- 2 - T. Fujisawa, M. Fukuda, M. Terazima, Y. Kimura, *The Journal of Physical Chemistry. A*, **2006**, 110(18), 6164-72.
- 3 - T. Yamaguchi, Y. Kimura, N. Hirota, *The Journal of Chemical Physics*, **1998**, 109(20), 9084.

Caracterização Óptica de Nanotubos de Carbono de Parede Única obtidos por Cromatografia em coluna

R. N. Gontijo^{1,*}; G. A. M. Sáfar¹; A. Righi¹; M. A. Pimenta¹; C. Fantini¹

*1 – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.
(* rafa.nunesgontijo@gmail.com)*

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono, Raman, absorção óptica.

Nanotubos de carbono de parede única (NTs) têm a interessante propriedade de poderem ser tanto metálicos quanto semicondutores, dependendo unicamente de características geométricas (diâmetro e quiralidade). Em qualquer processo de produção de NTs obtém-se uma grande distribuição de diâmetros, o que pode ser um entrave para as possíveis aplicações nas quais é necessário que o caráter eletrônico dos NTs seja bem definido.

Neste contexto, foram desenvolvidas técnicas para a separação dos NTs. Duas destas que podem ser destacadas são a ultracentrifugação em gradiente de densidade (DGU) e a cromatografia em coluna. A cromatografia em coluna, técnica baseada na afinidade eletrônica entre as espécies de NTs e o meio da coluna, foi usada neste trabalho para a obtenção das amostras separadas e enriquecidas.

O foco deste trabalho é a caracterização óptica das amostras separadas combinando as técnicas de espectroscopia Raman e de absorção óptica. Por meio da espectroscopia Raman é possível obter a concentração relativa entre todas as espécies de NTs presentes nas amostras separadas com a análise dos perfis de excitação Raman para o modo de respiração radial (RBM).¹ Este modo é característico para cada espécie de NT por ter uma relação com o diâmetro do mesmo. Em conjunto com a absorção óptica, esses dados fornecem a concentração absoluta das espécies presentes na amostra.²

A partir destes dados foi observado que as amostras separadas de NTs (6,5) conseguem um enriquecimento de 60% desta espécie na concentração relativa e amostras separadas de

NTs (7,6) conseguem um enriquecimento de quase 80%.

Na combinação das duas técnicas, conseguimos uma forma simples e confiável para fazer a caracterização das amostras separadas, pois é possível observar a contribuição individual de cada espécie para a amostra que possibilitam a caracterização de outras dispersões de NTs.

1 – Jorio, A. *et al*, Phys. Rev. B, **72**, 075207 (2005).

2 – Schoppler, F. *et al*, Phys. Chem. C, **115**, 14582-14686 (2011).

Formação do complexo de transferência de carga Au-adenina/timina para a determinação indireta de timina por SERS

M.B. Mamián-López*, M. L. A. Temperini, P. Corio

Instituto de Química, Universidade de São Paulo-São Paulo-SP. (monibe@iq.usp.br)*

Palavras-chave: SERS, adenina/timina, resolução multivariada de curvas.

As bases nitrogenadas do DNA (timina, adenina, guanina e citosina) apresentam considerável afinidade por superfícies metálicas, tais como ouro ou prata, e sua adsorção envolve formação de complexos por transferência de carga entre o metal e seus heteroátomos. Essa característica permite sua detecção por SERS, embora a timina apresente baixa intensificação, resultando num alto limite de detecção (LD). Contudo, a timina é co-adsorvida e forma o complexo de transferência de carga Au-adenina/timina(Au-A/T). Os espectros SERS resultantes mostram um interessante efeito de intensificação do sinal da timina, que aumenta drasticamente sua detectabilidade, como observado na Figura 1.

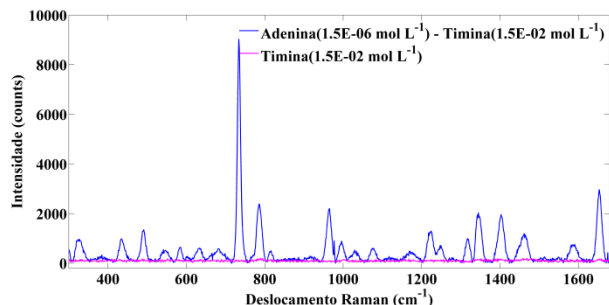


Figura 1. Espectros SERS da timina livre e na presença de adenina.

Soluções aquosas do par A/T foram preparadas, mantendo a adenina em concentração constante e variando-se a de timina. Aliquotas das soluções foram misturadas com ouro coloidal (1:10,v/v) preparado seguindo o método de Lee-Meisel [1]. Espectros SERS foram obtidos com um espectrômetro Raman Renishaw InVia, com radiação laser em 785 nm.

As medidas Raman não mostraram variações de intensidades relativas nos espectros, o que não era esperado, uma vez que a concentração da adenina permaneceu constante enquanto a

de timina foi variada. Uma abordagem multivariada (Método de resolução de curvas, MCR-ALS [2]) foi aplicada para calcular a contribuição de cada componente aos espectros das misturas e o resultado evidenciou a formação do complexo gerando os dois fatores da Figura 2, sendo que o fator 1 se ajusta ao espectro da adenina e o fator 2 ao espectro do par A/T. O cálculo não gerou nenhum fator associado à timina explicando o comportamento dos espectros.

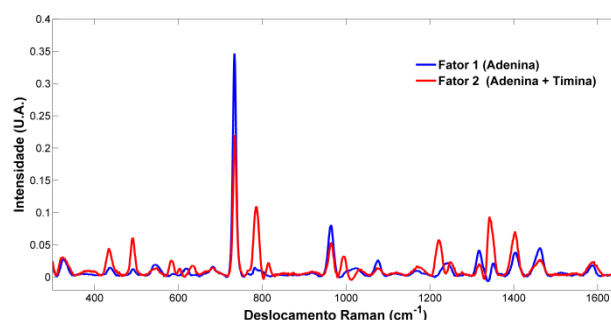


Figura 2. Fatores calculados pelo MCR-ALS a partir dos espectros SERS de A/T.

Além disso, a construção de um modelo de calibração multivariada mostrou uma correlação linear entre a variação do espectro do par A/T e as concentrações da timina, permitindo sua quantificação indireta e diminuindo o LD em até duas ordens de grandeza. Sob estas condições, o LD da timina livre é da ordem de 10^{-2} mol L⁻¹ e pela formação do complexo Au-A/T, 10^{-4} mol L⁻¹.

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

2 – J. Jaumot, A. De Juan, R. Tauler. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* **2015**, 140, 1-12.

Acoplamento LSPR e Dipolo Imagem em junções moleculares: um estudo SERS

K.S. Souza¹, D.P. dos Santos², G.F.S. Andrade³, E. Teixeira-Neto⁴, M.L.A. Temperini^{1*}

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular, Universidade de São Paulo – Brasil. ²Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas. ³Núcleo de espectroscopia e estrutura molecular, Universidade Federal de Juiz de Fora. ⁴Laboratório Nacional de Nano tecnologia (LNNano)- CNPEM, Campinas - SP Brasil. (*mlatempa@iq.usp.br)

Palavras-chave: SERS, fios moleculares, LSPR, Dipolo imagem.

Na espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS) é bem conhecido que a interação entre nanoestruturas metálicas tem papel importante no fator de intensificação SERS (EF-SERS). Sistemas do tipo *metal|fio_molecular|metal* são bastante utilizados em eletrônica molecular e são, além disso, interessantes para o estudo do papel da distância entre nanoestruturas no EF-SERS e no estudo do acoplamento plasmônico entre superfícies metálicas. Nesse trabalho, oligofenilenoiminas (OPI) com comprimentos que variaram de 0,7 nm a 8,0 nm foram sintetizadas *in-situ* por condensação de iminas em etapas [1]. As análises SERS dos substratos AuFlat|OPIs|AuNB foram obtidas utilizando radiação excitante 633 nm e 785 nm, com $\approx 17 \mu\text{W}$ de potência na amostra, com objetiva 100x e tempo de exposição de 10s.

Na Fig. 1 são apresentados espectros SERS de três dos OPIs estudados e a variação da I_{SERS} para as bandas em 1168 cm^{-1} (atribuída a βCH) e 1078 cm^{-1} (νCS) dos diferentes fios moleculares OPI-1p até OPI-13p. Na Fig. 1B observa-se até o OPI-5p o aumento da banda 1168 cm^{-1} , que é atribuída ao aumento no número de anéis aromáticos, mas também pode ser devido ao aumento da polarizabilidade com o aumento do fio molecular; essas hipóteses serão testadas utilizando cálculos de estrutura eletrônica. Já a intensidade da banda 1078 cm^{-1} fica constante com o aumento do *gap*. Esse resultado pode ser explicado considerando que há um acoplamento entre o SPR dos AuNBs e um dipolo imagem, formado no filme de Au, como discutido por Ji Won Há *et al.* [2]. Esta hipótese é reforçada quando somamos aos resultados apresentados na Fig. 1 mais dois resultados: (1) I_{SERS} com $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ foi maior

do que para $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$; (2) quando o substrato base é Si e não AuFlat, somente se obtém espectros para $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$. Para os sistemas com distâncias à superfície maiores do que 3,0 nm, OPI-7p até OPI-13p, os valores da I_{SERS} diminuem significativamente sugerindo que este acoplamento não é eficaz para sustentar uma considerável I_{SERS} para distâncias grandes em relação à superfície.

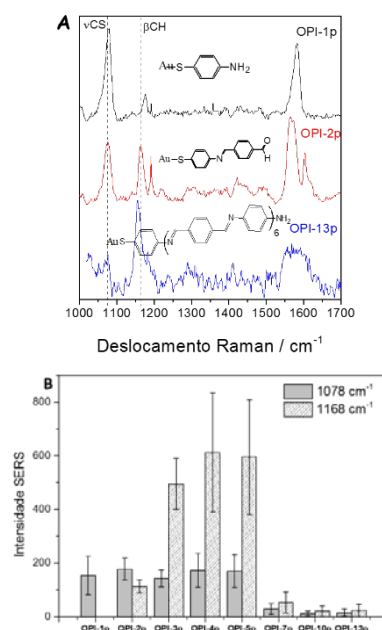


Figura 1: (A) Espectros de SERS do OPI (1p, 2p e 13p) sanduichado, AuFlat|OPI|AuNB e (B) I_{SERS} das bandas 1078 cm^{-1} e 1168 cm^{-1} . Resultados obtidos com a radiação 785 nm .

Os autores agradecem a FAPESP (processo 2011/17923-9) pelo apoio financeiro.

1 - Choi, SH; Kim, B; Frisbie, CD. Science, **2008**, 320, 1482-1486.

2 - Ji Won Ha, Kyle Marchuk, and Ning Fang. Nano Lett. **2012**, 12, 4282-4288.

Raman scattering study on azetidinium formate metal organic system: Pressure- and Temperature- Induced Transformations

Tercio Almeida da Silva¹, Waldeci Paraguassu^{*1}, Mirosław Mączka², Maciej Ptak², and Krzysztof Hermanowicz²

¹*Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, Pará, Brazil*
 (*wparagua@gmail.com)

²*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland*

Keywords: Metal organic Framework, Hydrostatic pressure, Phase transition.

Metal-organic frameworks (MOFs) of the general formula [cat][M(HCOO)₃], with M = divalent cation and cat = amine cation, have received a lot of attention in recent years because of their CO₂ sorption capacity, magnetic, ferroelectric and multiferroic properties, and glassy behavior.[1-4] In this respect, the first report on the discovery of multiferroic properties in dimethylammonium (DMA) MOFs of the formula [(CH₃)₂NH₂][M(HCOO)₃] (M = Mn, Ni, Fe, Co) was published in 2009. This discovery promoted broad interest in the properties and phase transition mechanism in these compounds, as well as led to many efforts to synthesize novel amine-templated metal formate frameworks. Raman scattering and IR spectra have been performed on azetidinium zinc formate, [(CH₂)₃NH₂][Zn(HCOO)₃] under the Temperature- and pressure variation. Raman spectra reveal distinct anomalies in mode frequencies and bandwidths near 250 and 300 K. These anomalies were attributed to structural phase transitions associated with the gradual freezing of ring-puckering motions of the azetidinium cation. Pressure-dependent studies revealed a pressure-induced transition near 0.4 GPa. Raman spectra indicate that the structure of the room-temperature intermediate phase observed near 0.4 GPa is the same as the monoclinic structure observed at ambient pressure below 250 K. The second phase transition was found near 2.4 GPa. This transition has strong first-order character and is associated with strong distortion of both the zinc formate framework and azetidinium cations. The last phase transition was found

near 7.0 GPa. This transition leads to lowering of the symmetry and further distortion of the zinc formate framework, whereas the azetidinium cation structure is weakly affected

References

- (1) Rossin, A.; Chierotti, M. R.; Giambastiani, G.; Gobetto, R.; Peruzzini, M. *Crys tEng Comm* **2012**, 14, 4454–4460.
- (2) Zhang, W.; Xiong, R. G. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1163–1195.
- (3) Wang, Z.; Zhang, B.; Otsuka, T.; Inoue, K.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Dalton Trans.* **2004**, 2209–2216.
- (4) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10450–10451.

Análise por Espectroscopia Raman e XRF de Contas de Vidro Provenientes de Escavações na Zona Portuária do Rio de Janeiro, Brasil

I. M. N. Ribeiro^{1,*}, R. P. Freitas¹, A. L. C. Oliveira¹, V. S. Felix¹, C. Calza², P. C. L. Brito³, T. Lima³

¹Laboratório de Instrumentação e Simulação Computacional do Instituto Federal do Rio de Janeiro (LISCOMP-IFRJ/CPAR) Rua Sebastião Lacerda s^on, 26600-000 Paracambi, RJ.

(*iohanna_m.n.r@hotmail.com)

²Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN-UFRJ), Ilha do Fundão, RJ, 21941-972.

³Museu Nacional (MN-UFRJ) Quinta da Boa vista 20940-040 São Cristóvão, RJ – Brasil.

Palavras-chave: Contas de Vidro, Espectroscopia Raman, Fluorescência de Raios X

O Cais do Valongo situado na zona portuária do Rio de Janeiro, Brasil foi porta de entrada para mais de um milhão de escravos africanos durante o início do século XIX. Em meados do século XIX o imperador do Brasil D. Pedro II construiu um novo ancoradouro na região, que aterraram o Cais do Valongo, para receber a sua futura esposa a imperatriz, Tereza Cristina.

Escavações recentes realizadas na região do antigo Cais do Valongo revelaram a presença de diversos artefatos relacionados ao mundo africano, entre os quais destacam-se contas de vidros, que foram utilizados como adornos pelos escravos africanos. A coleção de contas escavadas além de possuírem uma grande quantidade apresentam uma grande diversificação de formato e cor.

Neste trabalho algumas contas provenientes das escavações no Cais do Valongo foram analisadas pela espectroscopia Raman e pela Fluorescência de Raios X (XRF). Os resultados obtidos permitiram discorrer a respeito das diferenças da tecnologia de manufatura das contas e as suas possíveis procedências.

As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro Raman da Horiba Jobin Yvon modelo LabRam HR Evolution. As amostras foram excitadas pela fonte laser de 632.8 nm ajustada com potência de 10 mW, focado nas amostras por meio da objetiva de 100X. Os espectros Raman foram coletados no range de 100 a 1400 cm⁻¹, utilizando a grade de 600 l/mm e com tempo de aquisição de 2 segundos

com 10 acumulações.

Os espectros das amostras apresentam duas grandes bandas alargadas ao redor das posições 500 e 1000 cm⁻¹ relacionadas aos modos de flexão e alongamento respectivamente, das redes de tetraedros SiO₄ presente na matriz do vidro. Entretanto, existe uma variação nas intensidades e nas posições das bandas, que estão diretamente associadas ao processo de manufatura do vidro, que consiste em uma mudança controlada da rede 3D dos tetraedros através da adição de íons: tais como fundentes e estabilizadores (Na, K, Ca, Pb, etc.).

Para cada amostra foi calculado o índice de polimerização I_p, que é razão das áreas das bandas de flexão e alongamento (A₅₀₀/A₁₀₀₀), cujo valor permite estimar a temperatura de queima da matriz vítrea.

Comparando os elementos detectados por XRF e os resultados da espectroscopia Raman, com os resultados dos trabalhos de Colomban *et al.*, [1] e Prinsloo *et al.*, [2], foi possível concluir, que a maior parte das amostras possuem como procedência Veneza, Itália e China, tendo sido manufaturadas entre os séculos XV a XVII.

Referências

- [1]-P. Colomban, A. Tournie, and L. Bellot-Gurlet, *J. Raman Spectrosc.*, **2006**, 37, 841-852.
- [2]-L.C. Prinsloo, A. Tournié, P. Colomban, *J. of Archaeol. Sci.*, **2011**, 38, 3264-3277.

Caracterização estrutural de filmes finos de perileno tratados termicamente: espectroscopia vibracional, microscopia e raios-X

José D. Fernandes^{1*}, Matheus R. Medeiros S.¹, Ricardo F. Aroca², Renata S. Magalhães¹, Agda E. Souza¹, Carlos J. L. Constantino¹

1- FCT, Univ Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, Brasil.

2- MSSG, University of Windsor, Windsor, On, N9B 3P4, Canada.

(*diegogernandes.unesp@hotmail.com)

Palavras-chave: arranjo supramolecular, tratamento térmico, fluorescência.

A aplicação de materiais orgânicos por meio de filmes finos vem sendo empregada com o objetivo de desenvolver e otimizar dispositivos eletrônicos para finalidades específicas [1]. A caracterização estrutural, ou seja, o arranjo supramolecular (espessura, organização molecular, cristalinidade e morfologia em escalas micro e nano) de filmes finos orgânicos é um dos fatores que influenciam as propriedades ópticas e elétricas destes filmes e, consequentemente, as aplicações tecnológicas que envolvem eletrônica orgânica [1]. Dessa forma, foi investigado o comportamento térmico do arranjo supramolecular do filme de 660 nm de um derivado de perileno (bis butilimido perileno – acrônimo BuPTCD) fabricado pela técnica de evaporação térmica a vácuo (PVD). Os resultados mostraram que, precedendo o tratamento térmico, o arranjo supramolecular apresentou características como: i) moléculas de BuPTCD preferencialmente orientadas; ii) estrutura cristalina com um plano cristalográfico predominante e cristalitos com tamanhos médios de 59 nm; iii) superfície homogênea em escala micro e aparecimento de agregados em escala nano, cuja rugosidade foi de 52 nm. O tratamento térmico não afetou a orientação molecular. Contudo, houve um aumento no tamanho médio dos cristalitos (59 para 70 nm) juntamente com a rugosidade (52 para 83 nm). Porém, as medidas de micro-Raman indicaram que não houve alteração na morfologia do filme em escala micrométrica, nem degradação das moléculas durante a fabricação do filme ou após o tratamento térmico do mesmo (200 °C por 10 min), Figura 1(a). O alargamento da banda de emissão no

espectro de fluorescência sugere uma interação mais forte das moléculas de BuPTCD no filme após o tratamento térmico [3], Figura 1(b).

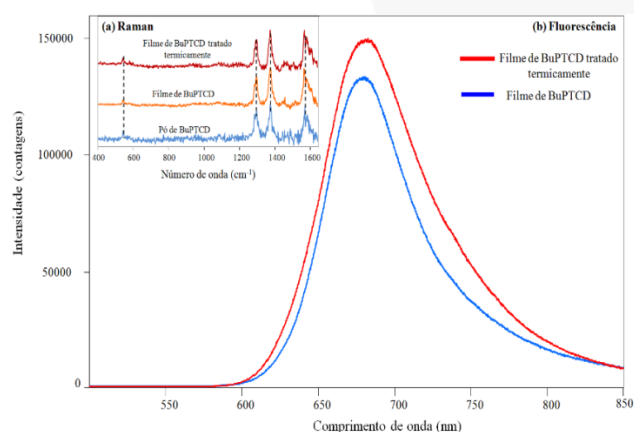


Figura 1: (a) espalhamento Raman ressonante do pó de BuPTCD e do filme PVD antes e após tratamento térmico; (b) fluorescência do filme PVD antes e após o tratamento térmico.

[1] Heimel, G.; Salzmann, I.; Duhm, S.; Koch, N., Design of organic semiconductors from molecular electrostatics. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, (3), 359-377.

[2] S. Heutz; A.J. Ferguson; G. Rumbles; T.S. Jones., Morphology, structure and photophysics of thin films of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride. *Organic Electronics*, **2002**, 3, 119–127.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq e CAPES.

Structural and vibrational properties of Meldrum's acid derivative 5-((5-chloropyridin-2-ylamino)methylene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione by Infrared, Raman and DFT calculations

M.J.M. Campelo^{1,2,*}, P.T.C. Freire¹, G.O.M. Gusmão², A.M.R. Teixeira³, T.A. de Toledo⁴, P. S. Pizani⁴, R.R.F. Bento⁵, J.L.B. Faria⁵, L.E. da Silva⁶

¹Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brazil, (*mmemoria@yahoo.com.br), ²Universidade Estadual do Piauí, Teresina-PI, Brazil, ³Universidade Regional do Cariri, Juazeiro do Norte-CE, Brazil, ⁴Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brazil, ⁵Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT, Brazil, ⁶Universidade Federal do Paraná, Setor Litoral – Matinhos-PR, Brazil

Keywords: (Meldrum's acid, Raman, DFT)

Meldrum's acid derivatives have been used as starting materials for the synthesis of many heterocyclic in order to evaluate their potential biological activity. Studies indicate that many of their derivatives exhibit some pharmacological activities. These activities include effects antihypertensive, anticonvulsant, antimicrobial, anti-inflammatory, anti-cancer and antiviral activities [1].

The compound 5-((5-chloropyridin-2-ylamino)methylene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione (CYMM) of molecular formula $C_{12}H_{11}ClN_2O_4$ is a white crystalline solid derivative of Meldrum's acid. The corresponding ball and stick model, with atom numbering, used to describe the CYMM structure is shown in Figure I.

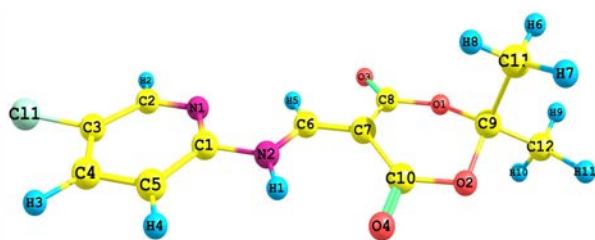


Figure I: Molecular structure of cymm with the atoms identification.

In this work, we report the characterization of synthetic compound CYMM performed by Fourier Transform infrared attenuated total reflectance (FTIR-ATR) and Fourier Transform Raman (FT-Raman) techniques as

well as DFT calculations. Vibrational wavenumbers, geometry parameters and the Raman spectrum were predicted using density functional theory calculations with the B3LYP functional and 6-31G(d,p) basis set. FT-Raman [Experimental and calculated (scaled)] and FTIR-ATR (Experimental) spectra of the CYMM are shown in Figure II (a) and Figure II (b), respectively.

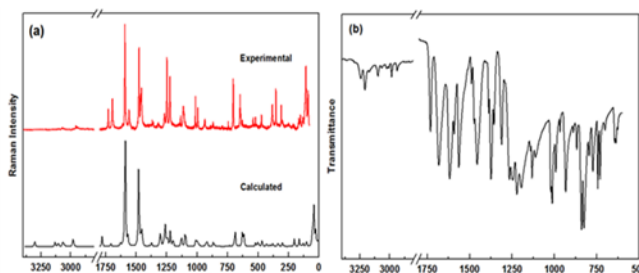


Figure II: The spectra of cymm crystal at room temperature: (a) Experimental and calculated Raman scattering spectra and (b) FTIR-ATR.

An investigation of the vibrational properties of CYMM crystal at room temperature was carried out, allowing the observation of normal modes in both infrared and Raman spectroscopy. The calculated wavenumbers for Raman and IR spectra were adjusted to experimental data by a scale factor of 0.9600, reproducing the experiments with good agreement.

[1] Graf, G.I.; Hastreiter, D.; da Silva, L.E.; Rebelo, R.A.; Montalban, A.G.; McKillop, A. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 9095-9100.

Estudo da interação superficial de AuNRs com os corantes Cristal violeta, IR820 e Rodamina-6G utilizando quitosana como protetor superficial

D. G. de Oliveira^{1*} (PG), G. F. S. Andrade¹ (PQ)

¹Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-900 Juiz de Fora, MG, Brasil. (*dguimaraesoliveira@gmail.com)

Palavras-chave: Nanobastões de Au, quitosana, corantes.

A aplicação de nanobastões de Au (AuNRs) para a construção de biossensores, está associada à sua boa biocompatibilidade, fácil funcionalização e propriedades ópticas únicas [1]. A produção de biossensores baseados em AuNRs com alta especificidade e seletividade exige que a superfície dos AuNRs seja protegida para evitar resultados falsos positivos.

A quitosana (Quit) é um biopolímero que possui boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade [2,3]. Este trabalho reporta o estudo da interação de corantes catiônicos e aniônicos com AuNRs na presença de Quit.

Foram feitas 4 centrifugações (8500 rpm, 30 min) para a retirada do excesso de CTAB dos AuNRs sintetizados [4]. A Quit dissolvida em ácido acético para concentração final 0.1 g L^{-1} foi utilizada. A ordem de adição dos adsorbatos foi variada para entender o efeito nas interações de Quit e dos corantes com a superfície dos AuNRs. Foram utilizados três corantes, Cristal violeta (CV), IR820 e Rodamina-6G (R6G), na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os espectros SERS são apresentados na Figura 1.

Os espectros SERS na Figura 1 indicam que a interação não é devida somente à carga dos adsorbatos, pois na Figura 1a, o corante aniônico IR820 tem um melhor sinal em comparação com o cátion R6G; já na Figura 1b, o CV (catiônico) também apresenta uma maior intensidade se comparada com a R6G. Foi possível observar, que a ordem de adição não causou variação na intensidade relativa do SERS dos corantes.

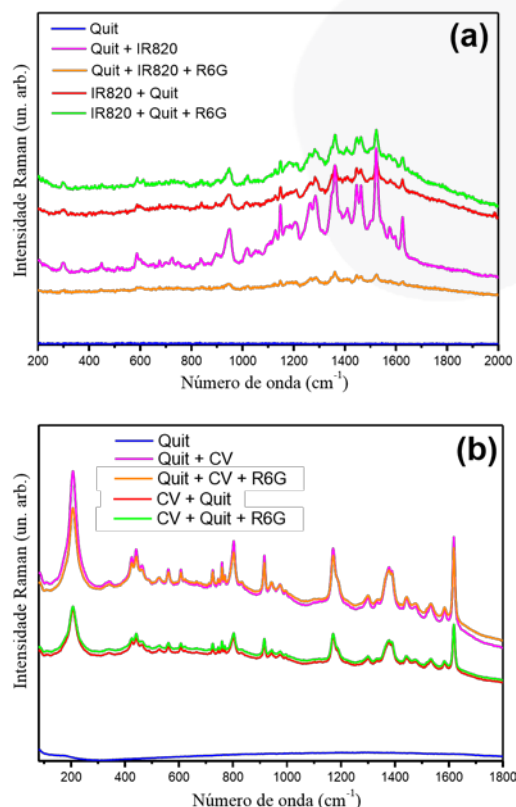


Figura 1: Espectros SERS dos AuNRs com Quit e os corantes: (a) IR820 e R6G; (b) CV e R6G. A legenda apresenta a ordem de adição dos adsorbatos.

CAPES, CNPq, FAPEMIG, UFJF.

- 1 - R. Duan et al, *Macromol. Biosci.*, **2014**, *14*, 1160–1169.
- 2 - C.-W. Lou et al, *Materials Letters*, **2014**, *128*, 248–252.
- 3 - S. Garabagiu et al, *Journal of Luminescence*, **2013**, *143*, 271–274.
- 4 - B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 1957.

Caracterização espectroscópica de materiais híbridos de Óxido de Grafeno/Polianilina/Hexaniobato

Claudio H. B. Silva^{1,2,*}, Maria Iliut², Christian Berger², Aravind Vijayaraghavan², Vera R. L. Constantino¹, Marcia L. A. Temperini¹

1 – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil

2 – School of Materials, The University of Manchester, Manchester, United Kingdom

(* chbsilva@iq.usp.br)

Palavras-chave: grafeno, polianilina, armazenamento de energia

Capacitores eletroquímicos, também chamados de supercapacitores, têm recebido bastante atenção por apresentarem densidades de potência e estabilidade cíclica muito superiores às baterias [1]. O esforço científico atual se foca principalmente na melhoria da densidade de energia destes materiais, sendo que híbridos de materiais grafiticos, polímeros condutores e óxidos metálicos são bastante promissores devido a seus papéis complementares para o armazenamento de energia [1,2]. Neste trabalho será apresentada a caracterização espectroscópica de materiais híbridos de óxido de grafeno (GO), polianilina (PANI) e hexaniobato (NbO).

Os materiais híbridos foram preparados pela mistura das dispersões de seus componentes e caracterizados por espectroscopias Raman e de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Voltametria Cíclica (CV).

A figura 1 apresenta espectros Raman dos materiais híbridos binário (GO/PANI) e ternário (GO/PANI/NbO), e do polímero puro (PANI). A comparação dos espectros de GO/PANI e PANI mostra o aumento das intensidades relativas das bandas em *ca.* 1338 e 1580-1620 cm^{-1} , associadas principalmente à forma dopada do polímero, $\text{vC-N}^{+\bullet}$ (e vC=N^+) e vC-C , respectivamente. Estes resultados indicam que a interação entre GO e PANI promove o aumento do nível de dopagem do polímero. O espectro do material híbrido GO/PANI/NbO mostra o aumento da banda em

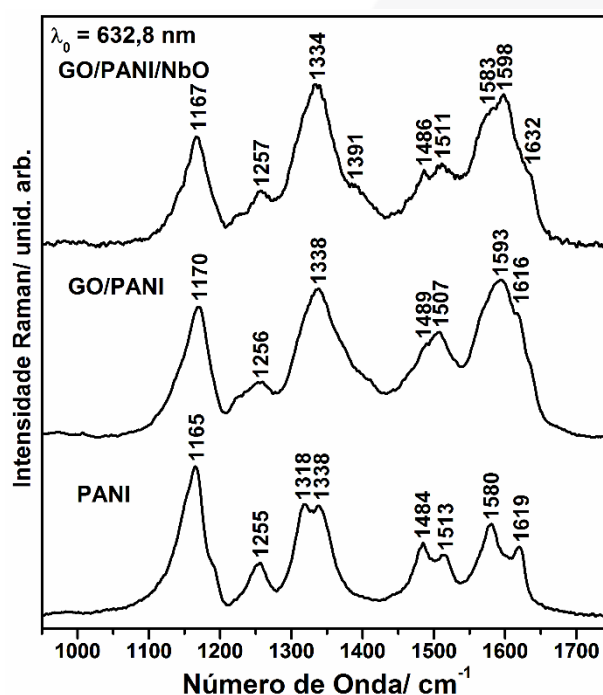


Figura 1. Espectros Raman dos materiais híbridos GO/PANI, GO/PANI/NbO e de PANI.

ca. 1334 cm^{-1} em relação a GO/PANI, indicando que o hexaniobato também induz um aumento do nível de dopagem do polímero.

Além da análise detalhada por espectroscopia Raman, será apresentada a caracterização dos materiais híbridos por XPS, AFM e CV.

Referências:

- 1 – P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845-854.
- 2 – X. Xia, Q. Hao, W. Lei, W. Wang, H. Wang, X. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 8314-8320.

Síntese e caracterização de nanorods de Au recobertos com camadas ultrafinas de SiO₂: Uma alternativa para intensificação de fluorescência e Raman

F.C.Marques^{1,*}, G.F.S. Andrade¹

*1-Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Depto. Química, Un. Fed. Juiz de Fora, R. José Lourenço Kelmer, s/n, 36036-330, Juiz de Fora, MG. (*flavia@ice.ufjf.br).*

Palavras-chave: AuNRs, SHINERS e SHINEF.

Os *nanorods* de ouro (AuNRs) apresentam duas bandas LSPR, sendo uma atribuída à ressonância longitudinal e outra transversal ao eixo longo dos AuNRs. Neste trabalho reporta-se a modificação química de AuNRs com o revestimento por uma camada ultrafina de óxido de silício (AuNRs@SiO₂), e aplicação nas técnicas SHINERS (*shell-isolated NP-enhanced Raman spectroscopy*) [1] e SHINEF (*Shell-isolated-NP enhanced fluorescence*) [2].

Os espectros UV-VIS dos AuNRs com o tempo de reação na presença de silicato de sódio (figura 1) apresentam um deslocamento da LSPR longitudinal para menores comprimento de onda com o tempo de reação. Esse deslocamento é atribuído à remoção da bicamada do surfactante CTAB com a deposição de SiO₂ cada vez mais espessa, que leva a uma diminuição do índice de refração local às nanopartículas.

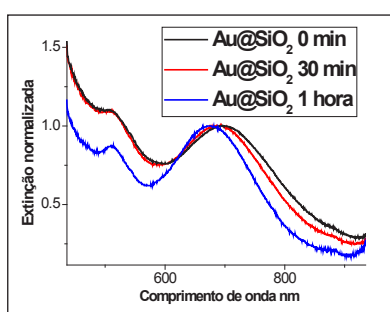


Figura 1: Espectro de extinção dos AuNRs@SiO₂ em diferentes tempos de reação com silicato de sódio.

Os espectros SHINERS do IR-820 adsorvido em AuNRs@SiO₂ com o decorrer do tempo de reação são apresentados na figura 2A. Nota-se um aumento moderado da intensificação relativa com o passar do tempo. O aumento de intensidade pode ser explicado pela aproximação do máximo da banda de

absorção dos AuNRs do comprimento de onda de excitação utilizado no SHINERS com $\lambda_0 = 633$ nm (veja figura 1), que pode superar a diminuição de intensidade causada pela separação entre as moléculas de IR-820 e a superfície dos AuNRs causada pela camada ultrafina de SiO₂ [3].

Os espectros SHINEF do IR-820 (Figura 2B) apresentam um aumento da intensidade de fluorescência com o aumento da espessura da camada de SiO₂.

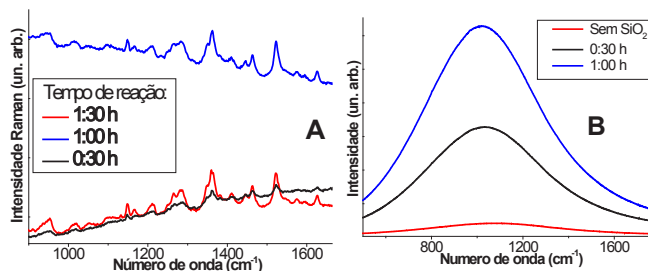


Figura 2: (A) Espectros SHINERS ($\lambda_0 = 633$ nm) e (B) SHINEF ($\lambda_0 = 785$ nm) do IR-820 em diferentes tempos de deposição de SiO₂.

Os resultados indicaram que os AuNR@SiO₂ são substratos promissores para SHINERS e SHINEF, com desempenho superior a nanoestruturas esféricas.

- 1 - B. Q. Zhang et al., *J. Raman Spectrosc.*, **2013**, 44, 1120.
- 2 - A. R. Guerrero et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 665.
- 3 - J. R. Anema et al., *An. Rev. Anal. Chem.*, **2011**, 4, 129.

Agradecimentos:
CNPq, PIBIC-AF/CNPq/UFJF, FAPEMIG.

Estudo SERS do comportamento tautomérico de azo-corantes

H. B. Silva^{1*}; G. F. S. Andrade¹

*1 - Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, UFJF - Rua José Lourenço Kelmer, s/n - CEP 36036-900, Juiz de Fora, MG. (*hudsonsilvatr@gmail.com)*

Palavras-chave: Azo-corantes, tautomeria e SERS.

Azo-compostos são compostos aromáticos que apresentam um ou mais grupos **azo** (N=N) em sua cadeia¹. Os azo-corantes possuem um comportamento tautomérico azo-hidrazo, como demonstrado na figura 1.

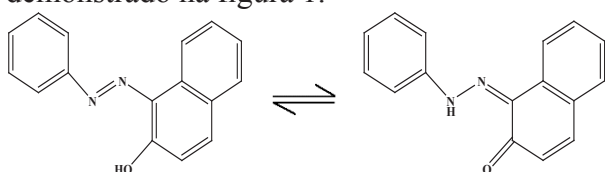


Figura1: Equilíbrio tautomérico azo-hidrazo.

Nesse trabalho, estudamos a adsorção dos azo-corantes Sudan 1, Sudan 2 e Sudan Red G (SRG) em nanopartículas de prata (AgNP) através da técnica SERS, em meios neutro e ácido. O objetivo desse trabalho foi obter mais informações sobre o equilíbrio tautomérico azo-hidrazo dos três corantes citados.

As AgNP foram obtidas pelo método de Lee e Meisel². Foram obtidos espectros SERS dos corantes a concentração $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ na suspensão de AgNP, com excitação por linha laser em 633 nm de uma laser He/Ne.

O espectro SERS do SRG em meio ácido e neutro são apresentados na Figura 2, como exemplo da série de corantes. A banda em 1440 cm^{-1} é característica do tautômero azo³; essa banda tem a intensidade relativa aumentada ligeiramente em relação à banda em 1386 cm^{-1} , característica do tautômero hidrazo¹, quando se analisa o espectro SERS do SRG em meio ácido em comparação com meio neutro, indicando que há mudança no equilíbrio tautomérico no sentido de uma maior formação do tautômero azo em meio ácido. Comportamento similar foi observado no espectro SERS para o Sudan 1 e Sudan 2. A técnica SERS permitiu indicar o deslocamento do equilíbrio azo-hidrazo para os corantes estudados no sentido do tautômero azo em

meio ácido.

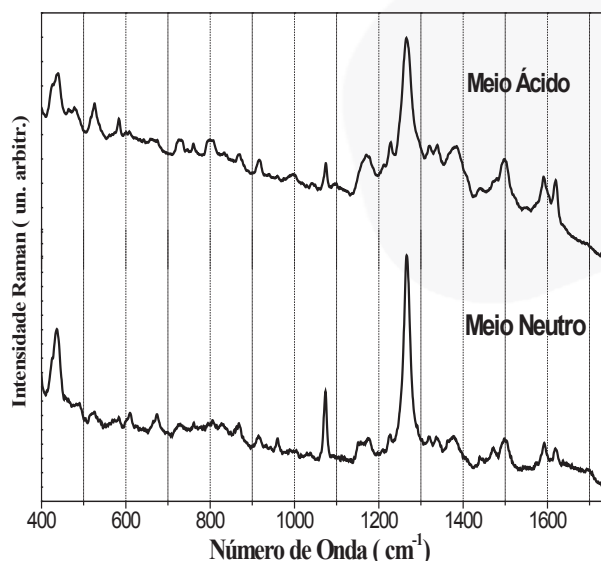


Figura2: Espectros SERS do SRG em meios ácido e neutro, [SRG] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$.

- 1 - G. R. Ferreira, *et al. J. Phys. Chem. A* **2013** 117, 642-649.
- 2 - P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391-3395.
- 3 - D. R. Armstrong, *et al. J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17825-17831.

CNPq, PIBIC-CNPq/UFJF, FAPEMIG, CAPES.

Estudo da adsorção de lisozima em nanopartículas de Ag recobertas com PVA por espectroscopia SERS

P. V. A. Pessanha^{1,*}, E. A. M. Garcés¹, A. C. Sant'Ana¹

*1 – Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil. (*pvapessanha@ice.uff.br)*

Palavras-chave: proteína, plásmon de superfície, LSPR.

A adsorção de proteínas na superfície de nanoestruturas de ouro ou prata tem, na espectroscopia SERS, uma poderosa ferramenta para se estudar as interações. Estes sistemas são de grande importância no desenvolvimento de estratégias de *drug delivery*, diagnóstico e terapia ultra sensíveis[1].

Inicialmente, preparou-se uma dispersão de nanopartículas nucleadoras em água deionizada, adicionando-se sob agitação polivinil-álcool (PVA) à AgNO_3 e, ao final, NaBH_4 . Posteriormente adicionou-se PVA, citrato trissódico e ácido ascórbico [2]. As nanopartículas obtidas, caracterizadas por espectroscopia UV-VIS e microscopia eletrônica, foram centrifugadas e utilizadas como substrato para a adsorção de lisozima e obtenção dos espectros SERS.

Espectros em condições idênticas obtidos após trinta minutos da primeira medida evidenciam a dependência da adsorção com o tempo. Observa-se, nos espectros SERS as intensificações das bandas Amida I e Amida III, em 1620 cm^{-1} , 1286 e 935 cm^{-1} , respectivamente; Triptofano em 1350 e 1012 cm^{-1} ; Tirosina e fenilalanina em 1198 cm^{-1} ; Fenilalanina em 1005 cm^{-1} ; Histidina em 810 cm^{-1} e bandas relativas à modos vibracionais de CH_2 de cadeias laterais em 1450 cm^{-1} [1]. Em hipótese, a formação de ligações de hidrogênio entre o PVA e a proteína favorece uma conformação de equilíbrio na adsorção, com cinética lenta, mantendo-se a reprodutibilidade do padrão espectral após certo tempo. A espectroscopia SERS mostrou-se adequada para estudar as interações entre a lisozima e as nanopartículas de prata.

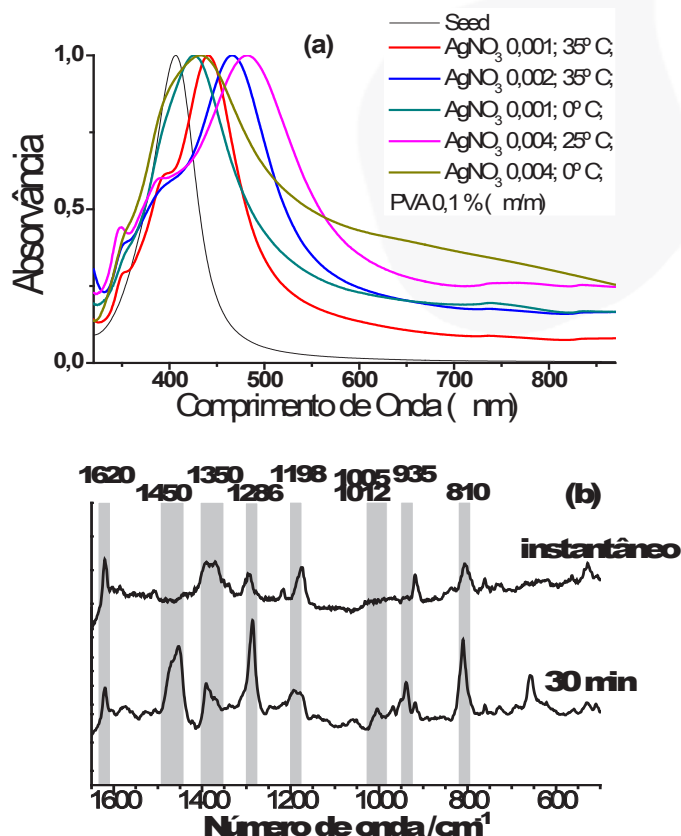


Figura 1. (a) Espectros LSPR dos colóides sintetizados nas diferentes condições; (b) Espectros SERS da lisozima (1 mg mL^{-1}) em suspensão de nanopartículas de prata instantaneamente e após 10 minutos da adição ($\lambda_0 = 633\text{ nm}$).

Agradecimentos: Os autores agradecem às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

1 – S. Stewart, P. M. Fredericks, *Spectroch. Acta Part A*, **1999**, 55, 1641-1660.

2 – A. C. Power, A. J. Betts, J. F. Cassidy, *Analyst*, **2011**, 136, 2794-1801.

Avaliação da composição de suplementos alimentares através da espectroscopia Raman

L. P. de Souza, R. S. Cesar*, R. A. Sousa, M. R. Almeida, C. M. S. Izumi

Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil.

(*rodrigo_cesar18@hotmail.com)

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Suplementos alimentares, Quimiometria.

Suplementos a base de *Whey Protein* (proteína de soro de leite) têm se tornado um produto popular devido à sua potencial ação de estímulo na síntese proteica, contudo seu uso indiscriminado pode acarretar problemas graves para a saúde do usuário [1]. Desta forma, a fiscalização de forma eficaz e rápida desses suplementos torna-se necessária. Para isso, a espectroscopia Raman pode ser uma técnica promissora, uma vez que permite a detecção de diferentes compostos em uma única análise. Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada na avaliação de suplementos alimentares proteicos.

Foram analisadas 18 amostras de suplementos adquiridas no comércio local. O conjunto de amostras foi composto de suplementos contendo (segundo o rótulo) *Whey Protein* puro e com adição de albumina e/ou maltodextrina; suplementos a base de proteínas de soja e de carne, e uma amostra de composição desconhecida. As amostras foram analisadas em um espectrômetro FT-Raman, marca Bruker com excitação em 1064 nm.

Os espectros Raman de algumas amostras representativas são mostrados na Figura 1. Foi realizada a análise de componentes principais (PCA) para verificar agrupamentos entre as amostras. A PCA agrupou as amostras conforme suas composições. As amostras que continham maior teor de *Whey Protein* foram separadas das demais por apresentarem banda com maior intensidade na região de 1650 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O, característico do modo Amida I de proteína [2]. As amostras com adição de carboidratos foram separadas e agrupadas pelo fato de seus espectros apresentarem bandas na região de 1200 a 800 cm^{-1} , que são características de carboidratos

[2]. A amostra com proteína da carne foi separada por seu espectro apresentar bandas em 1398 e 928 cm^{-1} , que são características de aminoácidos de cadeia ramificada (valina, leucina e isoleucina) presentes na carne bovina [3].

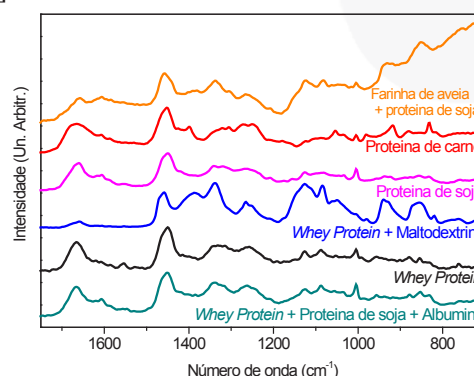


Figura 1: Espectros FT-Raman de suplementos pertencentes aos principais grupos de amostras.

A espectroscopia Raman e a PCA mostraram-se eficazes na separação dos diferentes tipos de suplementos, com adição ou não de carboidratos, assim como na separação de amostras pertencentes a um mesmo grupo de suplementos. A metodologia de análise mostrada nesse trabalho é isenta da necessidade de métodos de separação e de outras etapas de preparo de amostras. Desta forma, a análise pode ser feita de forma rápida e sem geração de resíduos.

Agradecimentos: FAPEMIG, CNPq, UFJF.

1. C. Alves, R. V. B. Lima, *Jornal de Pediatria*, **2009**, 85, 207.
2. J. Moros, S. Garrigues, M. de la Guardia, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 593, 30.
3. A. L. Jenkins, R. A. Larsena, T.B. Williams, *Spectrochim. Acta A*, **2005**, 61, 1585

Síntese de nanoprismas de prata e sua aplicação como substrato SERS

Beatriz R. Moraes, Celly M. S. Izumi*

Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil. (*celly.izumi@ufjf.edu.br)

Palavras-chave: nanopartículas, prata, SERS.

Os estudos sobre síntese e propriedades de nanopartículas metálicas (NPs) ganham cada vez mais importância pelo seu amplo potencial de aplicações incluindo a utilização como substrato SERS (surface enhanced Raman scattering). Neste trabalho, preparou-se NPs de Ag com tamanho e forma controlados por um método simples em DMF (*N,N*-dimetilformamida) utilizando AgNO_3 e PVP (polivinilpirrolidona) [1, 2]. Na síntese das NPs, uma solução 0,022 mol/L de AgNO_3 e $0,4 \times 10^{-3}$ mol/L de PVP em DMF foi mantida sob refluxo por 115 minutos. NPs com diferentes tamanhos foram obtidas através de centrifugação do coloide final utilizando diferentes velocidades de rotação. Os espectros UV-VIS das suspensões contendo as NPs são característicos de nanoprismas de prata e empregando-se velocidades de 14000, 6000 e 2000 rpm, os espectros apresentam máximo de absorção em 535, 569 e 573 nm, respectivamente (Fig 1A). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das diferentes amostras revelam que nanoprismas obtidos apresentam tamanho médio de 40, 44 e 55 nm, empregando-se velocidades de 14000, 6000 e 2000 rpm, respectivamente (Fig 1B).

A atividade SERS das NPs metálicas foi avaliada utilizando a rodamina 6G (R6G) como molécula prova. A R6G foi adicionada ao coloide (2×10^{-5} mol/L) e após a adsorção, o sólido foi centrifugado e redisperso novamente em DMF para remoção do excesso de corante. Realizou-se uma nova centrifugação e o sólido foi depositado sobre lâmina de vidro, o solvente foi evaporado e os espectros SERS ($\lambda_0 = 632,8$ nm e 532 nm) foram registrados.

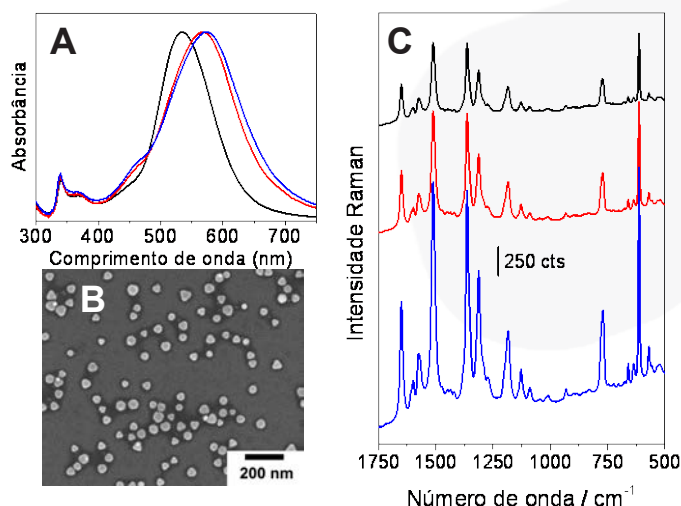


Figura 1: A- Espectros UV-VIS das NPs de Ag centrifugadas em (—) 14000 rpm, (—) 6000 rpm e (—) 2000 rpm. B- Micrografia SEM das NPs de Ag (14000 rpm) e C- Espectros SERS da R6G nas NPs de Ag centrifugadas em (—) 14000 rpm, (—) 6000 rpm e (—) 2000 rpm

As três amostras apresentaram atividade SERS nas duas radiações excitantes para R6G 2×10^{-5} mol/L. A amostra contendo NPs de 55 nm apresentaram uma intensificação 3 vezes maior que NPs de 40 nm (Fig 1C). Verifica-se sinal SERS nas NPs em concentrações de 2×10^{-6} mol/L de R6G ($\lambda_0 = 632,8$ nm).

Agradecimentos: FAPEMIG, CNPq e UFJF.

Referências:

- 1 - Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L.; *Nano Lett* **2002**, 2, 903-905.
- 2 - Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L.; *Langmuir* **2002**, 18, 2888-2894.

Síntese e aplicação como substrato SERS de *nanostars* de ouro

Nathalia S. Campos (IC), Celly M. S. Izumi* (PQ)

Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil. (*celly.izumi@ufjf.edu.br)

Palavras-chave: nanopartículas, ouro, SERS

Nanopartículas (NPs) de ouro contendo pontas são de grande interesse pois proporcionam uma elevada intensificação do campo elétrico local próximo à superfície que é a base para o SERS (surface enhanced Raman scattering) [1]. Neste trabalho, *nanostars* de ouro foram sintetizadas e utilizadas como substrato SERS na detecção de rodamina 6G (R6G).

A síntese das nanopartículas foi realizada adaptando-se um procedimento reportado da literatura [2]. Primeiramente preparou-se NPs de ouro em meio aquoso utilizando citrato de sódio como agente redutor, o espectro UV-VIS desse coloide apresenta uma banda de absorção em 524 nm. Posteriormente, essas NPs foram recobertas com polivinilpirrolidona (PVP) e utilizadas como sementes. As *nanostars* foram sintetizadas utilizando as NPs sementes, HAuCl₄ e PVP em meio de dimetilformamida em temperatura ambiente. Durante a síntese, o coloide rosa (semente) torna-se azul indicando o crescimento das NPs, o espectro UV-VIS do coloide final apresenta uma banda em 598 nm (Fig 1A). As imagens MEV (microscopia eletrônica de varredura) mostram um alto rendimento na produção de *nanostars* (praticamente 100%) e que as nanopartículas obtidas apresentam um tamanho médio de 53 nm (Fig 1B).

A atividade SERS das *nanostars* foi avaliada utilizando a rodamina 6G (R6G) como molécula prova usando a radiação excitante em 633 nm. As NPs foram colocadas em uma solução 10⁻⁴ mol L⁻¹ de corante em etanol por 12h e lavadas exaustivamente para remover o excesso de corante resultando em uma monocamada de corante sobre as NPs. O mesmo procedimento foi repetido para

concentrações 10⁻⁵ e 10⁻⁶ mol L⁻¹.

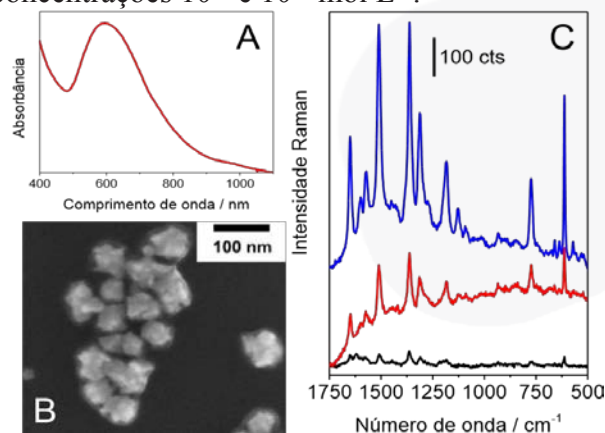


Figura 1: A- Espectro UV-VIS; B- Micrografia MEV das *nanostars* de ouro e C- Espectros SERS da R6G adsorvida nas *nanostars*: (—) 10⁻⁶ mol L⁻¹; (—) 10⁻⁵ mol L⁻¹ e (—) 10⁻⁴ mol L⁻¹ ($\lambda_0 = 633$ nm).

A Fig 1C mostra os espectros SERS da rodamina 6G nas *nanostars* de ouro em diferentes concentrações. Nota-se que as bandas características do corante podem ser observadas para o espectro obtido na concentração de R6G 10⁻⁶ mol L⁻¹ indicando que estas nanopartículas são viáveis como substratos SERS.

Agradecimentos: Inmetro, FAPEMIG, CNPq e UFJF.

Referências:

- 1 - C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **2005**, 105 1025.
- 2- P. S. Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, F. J. G. Abajo, L. M. LizMarzán, *Nanotechnology*, **2008**, 19, 015606.

O uso da Espectroscopia Raman na avaliação de parâmetros de síntese de óxido de grafeno pelo método Marcano-Tour

L. S. Ballerini^{1,3,*}, T. K. Azeredo^{2,3}, K. L. S. Castro^{1,3}, E. H. Martins Ferreira³, C. A. Achete³

1 – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil. (*lorena.ballerini@hotmail.com)

2 – Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Brasil

3 – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasil

Palavras-chave: óxido de grafeno; síntese; espectroscopia Raman

O grafeno é uma folha com espessura de um átomo composta apenas por átomos de carbono sp^2 organizados na forma de uma rede hexagonal. Este representa uma das formas alotrópicas do carbono e vem sendo estudado com afinco devido a suas ótimas propriedades físicas, tais como pela excelente condutividade elétrica, flexibilidade mecânica, transparência óptica, condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica, tornando-o aplicável em sensores e biossensores, eletrodos, nanocompósitos poliméricos, supercapacitores etc[1].

Existem diversas formas de produção do grafeno, desde a esfoliação mecânica[2], crescimento por CVD (*Chemical Vapour Deposition*), e até pela redução do chamado óxido de grafeno. Esta última rota tem-se tornado cada vez mais crescente entre pesquisadores devido a seu acessível modo de preparação, que se dá através da oxidação do grafite, que em seguida é submetido a um processo de esfoliação por ultrassom, resultando assim no óxido de grafeno.

O estudo realizado com uso da espectroscopia Raman nos permite analisar de modo qualitativo e quantitativo as diversas propriedades físicas do grafeno, em especial a quantidade de defeitos e número de camadas[3]. O espectro Raman do grafeno apresenta duas bandas principais: a banda G em torno de 1580 cm^{-1} resultante do modo vibracional de estiramento C=C, e a banda D, em torno de 1350 cm^{-1} relativa ao modo de respiração do anel de carbono. A banda D só é ativa quando há imperfeição da rede cristalina, qualquer defeito que quebre a simetria da rede. Desse modo, no trabalho realizado, a banda D

está associada aos defeitos introduzidos pelos grupos funcionais do processo de oxidação.

O método de síntese utilizado foi pela rota de Marcano-Tour que assegura maior rendimento e menor perda da integridade da rede, que é verificado pela caracterização de espectroscopia Raman. Foram propostas variações em três parâmetros do método experimental: tempo de reação, temperatura e quantidade de oxidante. Isto foi feito para otimizar o processo de síntese do óxido de grafeno com vistas ao desenvolvimento de um Material de Referência para posteriores caracterizações, avaliações e aplicações em dispositivos, células orgânicas solares etc[4].

1 – K. T. Bose, *Nature Progress in Materials Science*, **2012**, 121, 1061-115.

2 – K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **2004**, 306, 666–6694 – M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. Martins Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio, *Carbon*, **2010**, 48, 1592–1597.

3 – A. C. Ferrari, **2006**, 97, 1874014 – D. C. Marcano, *AcsNano*, **2010**, VOL 4, 4806–4814 .

4 – A. Iwan, *Polymer Devices with Graphene: Solar Cells and Ultracapacitors*, *Graphene Science Handbook*, Ed. **2014**, Ed. CRC Press Taylor & Francis, Florida.

Polissacarídeos sulfatados de esponjas marinhas: caracterização bioquímica e espectroscópica

Gonzaga, T.A.^{1*}; Maia, L.F.¹; Carvalho, R.G.²; Leite, M. C.²; Lobo-Hajdu, G.³; Aguiar, J.A.K.²; de Oliveira, L.F.C.¹.

1-NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Dep. de Química, ICE, UFJF, MG, Brazil (*tatyagonzaga@hotmail.com). 2- Laboratório de Análise de Glicoconjugados, Dep. Bioquímica, ICB, UFJF, MG, Brazil. 3- Departamento de Genética, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, polissacarídeos, esponjas.

Esponjas são animais invertebrados que apresentam grande variedade de substâncias derivadas dos metabolismos primário e secundário. Os polissacarídeos sulfatados (PS) são polímeros complexos (metabólitos primários) que nas esponjas atuam como fatores de agregação celular mediando o reconhecimento e adesão célula-célula. São moléculas que possuem ampla atividade biológica e farmacológica. Dados da literatura têm mostrado a presença de PS com grande variedade estrutural em diversas espécies de esponjas¹. Neste trabalho, realizamos um estudo sobre a caracterização de polissacarídeos sulfatados presentes nas espécies *Polymastia janeirensis*, *Dragmacidon reticulatum* e *Echinodictyum dendroides*, coletadas no litoral de Angra dos Reis - RJ, através de espectroscopia Raman (E. Raman) e métodos bioquímicos.

Os polissacarídeos foram extraídos dos tecidos de cada uma das esponjas por degradação com alcalase (24 h, 60°C), seguido por precipitação com NaCl 1M e TCA 10%. Após remoção das proteínas e precipitação com etanol os extratos foram purificados através de cromatografia de troca iônica (Q-sefárose) fornecendo quatro frações: (F1) água, (F2) 0,5 M NaCl, (F3) 1 M NaCl, (F4) 2 M NaCl analisadas por eletroforese em gel de agarose. A caracterização espectroscópica das frações foi feita através de espectroscopia Raman (Bruker RFS100) com excitação em 1064 nm.

As análises feitas por eletroforese e E. Raman mostraram uma variação na composição polissacarídica entre as frações. A

presença de PS nas frações obtidas de cada uma das três espécies foi demonstrada através da análise de bandas marcadoras² nos espectros Raman e por comparação com padrões de glicosaminoglicanos por eletroforese. As amostras com maior conteúdo de PS foram a F4 em *P. Janeirensis* e F3 em *D. reticulatum* e *E. dendroides*. Análises dos espectros Raman mostraram bandas características de PS em torno de 1460 (δCH_2), 1340 (δCOH , amida III), 1270 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_4$), 1080 (δCOH), 1060 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_4$), 1000 ($\nu_{\text{as}}\text{COS}$) e 830 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{COS}$)². As variações na composição polissacarídica de cada fração observadas pelos métodos bioquímicos puderam ser monitoradas através de espectroscopia Raman. Estes resultados mostram que a técnica pode ser uma ferramenta útil na caracterização de polissacarídeos em todas as etapas do processo de purificação. O diferencial da técnica em relação às demais é a viabilidade da análise com quantidades ínfimas de amostra, no modo *in situ*, sem o uso de solventes, em curto intervalo de tempo.

1- M.S. Zierer, P.A.S. Mourão, **2000**, *Carbohydr. Res.* 328, 209-216.

2- R. Bansil, et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **1978**, 541, 535-542.

FAPEMIG, CNPq, CAPES

Estudos das propriedades vibracionais do Diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$

Cristiano Balbino da Silva^{1*}; Paulo T.C. Freire¹; Gustavo O. M. Gusmão¹; Alexandre M. R. Teixeira²; H.S. Santos³; M. R. R. Albuquerque³; P. N. Bandeira³; R. R. F. Bento⁴

1-Universidade Federal do Ceará, Fortaleza- CE, Brasil; 2- Universidade Estadual Regional do Cariri-URCA, Cariri-CE, Brasil, 3- Universidade Estadual Vale do Acaraú-UEVA, Sobral-CE, Brasil; 4- Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT, Cuiabá-MT, Brasil.

Palavras-chave: FT-Raman, FT-IR, DFT.

O diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ nomeado rel-(1S,4aS,7S,8aS) -7-(1-vinil)tetracaedro-1,4a-dimetilfenantreno-7,8a-carbonolactona-1-ácido carbonílico[1] é um pequeno arbusto muito comum no Nordeste do Brasil em regiões semi-áridas, extraído do *Croton argyrophylloides* [2], plantas pertencentes a este gênero vem sendo usadas na medicina popular no tratamento de várias doenças como: constipação, diabetes, problemas digestivos, disenteria, febre, hipertensão, inflamações, no tratamento do câncer, malária, úlceras, e até mesmo para perda de peso [3,5].

Neste trabalho foram estudadas as propriedades vibracionais e estruturais do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ com diferentes técnicas. Sobre a amostra foram realizadas medidas de espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) e medidas de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), para obtenção dos modos normais de vibração das substâncias.

Usamos o programa de estrutura eletrônica Gaussian para a obtenção de propriedades vibracionais e estruturais de uma molécula simples do cristal. Os números de onda foram preditos usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o uso do funcional de correlação Lee-Yang-Par (B3LYP) e a série de base 6-31 G(d,p). A descrição dos modos normais de vibração foram feitos baseados na distribuição de energia potencial (PED) calculado usando o programa GAR2PED[4].

O espectro IR mostrou bandas de absorção sugerindo a presença de Hidroxila em

3163 cm^{-1} grupos carbonila em 1712 cm^{-1} e 1673 cm^{-1} . Na região de 3000 cm^{-1} , contém bandas características de estiramento de C-H, CH_2 e CH_3 .

Os resultados dos cálculos DFT e a descrição dos modos normais pela distribuição de energia potencial (PED) mostrou boa concordância com os obtidos experimentalmente. Isto permitiu identificar os modos presentes no espectro FT-Raman e Ft-IR do cristal diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$, caracterizando por este caminho, uma droga potencial para ser usada pela indústria farmacêutica. Adicionalmente, foram feitas medidas de espalhamento Raman a baixas temperaturas, entre as regiões de 20 e 300K, para investigar indícios de possíveis transições de fase e assim conhecer a estabilidade do material em estudo. Os espectros Raman não apresentaram mudanças significativas a baixas temperaturas, indicando que a estrutura cristalina do diterpeno $C_{20}H_{28}O_4$ é estável entre 20 e 300K.

Referências:

- 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**.
- 4- Martin, J.M.L.; Alsenoy, C.V., GAR2PED., **2007**.
- 5- Peria, F.M., et al. *Journal of Clinical Oncology*, **2010**.

Aplicação da Espectroscopia Raman para Determinação de Minerais e Identificação de Fertilizantes contendo Pó de Aciaria

Ângela M F. O. Lourdes^{1*}, Reinaldo F. Teófilo², Rafael A. Sousa¹, Júlio C. J. Silva¹

¹Grupo Baccan de Química Analítica, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-900, Juiz de Fora, MG, Brasil

²Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 36570000 - Viçosa, MG – Brasil
(*angelamariafo@hotmail.com)

Palavras-chave: Minerais, Análise Exploratória, fertilizantes.

As matérias-primas para compor os fertilizantes podem ser obtidas em diferentes fontes [1], gerando variações na composição mineralógica desse tipo de matriz. Entre essas fontes também podem estar os resíduos industriais, que são utilizados para fornecer elementos-traços essenciais e em alguns casos aos fertilizantes [2]. Porém, essa prática deve ser cautelosa, uma vez que esse tipo de resíduo pode conter elementos indesejáveis, tais como As, Cd, Hg e Pb [3]. Esse trabalho teve como objetivo desenvolver um método que possibilitasse identificar a presença de fertilizante do tipo NPK fortificados com pó de aciaria utilizando espectroscopia Raman e análise de componentes principais (PCA).

Na Figura 1 está apresentado um espectro Raman da amostra de fertilizante. Podem-se identificar dois modos vibracionais em 1026 cm^{-1} de Al-O-Al (gibbsita) e em 997 cm^{-1} tem-se uma banda Si_2O_7 (cuspidine).

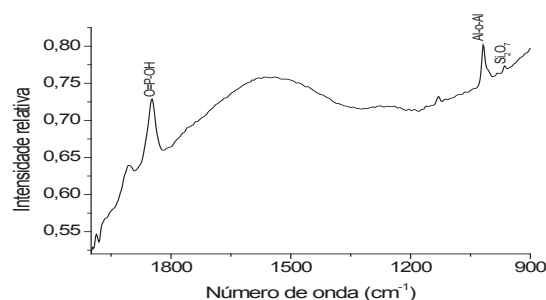


Figura 1. Espectros Raman para uma amostra de fertilizante do tipo NPK. Faixa de varredura: 0 a 4000 cm^{-1} e potência do laser de 50 mW.

O modelo de PCA desenvolvido (Figura 2) utilizou a associação de dados de espectroscopia no infravermelho e Raman. Nota-se a separação das amostras em quatro grupos: os fertilizantes puros e fertilizantes

fortificados com 1, 5 e 10 % de pó de aciaria.

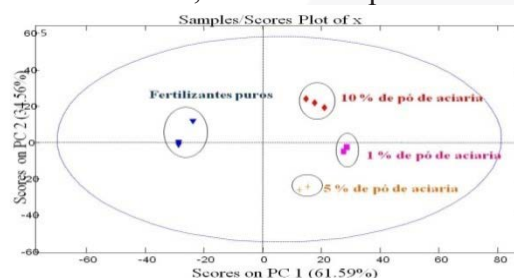


Figura 2. Gráfico dos escores correspondentes à classificação das amostras de fertilizantes puros e fortificados com pó de aciaria, utilizando um pré-processamento SNV e 2 PCs para explicar a variância dos dados.

A técnica de espectroscopia Raman se mostrou adequada para a caracterização de minerais em fertilizantes associada à PCA permitiu o desenvolvimento de um modelo sensível à separação de fertilizantes fortificados com pó de aciaria (a partir de 1 % de pós de aciaria, em massa). Isso indica que a técnica pode ser usada em controle de qualidade (ou fiscalização) de fertilizantes, contribuindo para a obtenção de produtos mais seguros.

1. P. C. Lima, **2007**, *Biblioteca digital*.
2. E. O. Malavolta, **2008**, *Informações agronômicas*.
3. R. Melloni; SILVA F. A. M. Silva, F. M. S. Moreira; A. E. F. Neto, **2001** *Pesquisa agropecuária brasileira*, 36, 1547-1554.

Investigação espectroscópica de complexos supramoleculares contendo ligantes nitrogenados, ânions barbiturato e íons de metais de transição.

Mariana T. C. Campos^{1,*}, Humberto C. Garcia¹ e Luiz Fernando C. de Oliveira¹.

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brasil.

(*mari.toledo.jf@gmail.com)

Palavras- chave: Raman, ácido barbitúrico, ligantes nitrogenados.

Durante anos, a procura de novos materiais baseados na associação de metais e blocos orgânicos tem se tornado foco principal de pesquisas [1]. A síntese e a caracterização rápida desses compostos tornam-se imprescindíveis no processo de elucidação estrutural, quando tais compostos estão envolvidos em reações subsequentes. Neste sentido a espectroscopia Raman aparece como uma ferramenta poderosa na caracterização, em função da preservação da matriz analisada, de medidas rápidas e resultados confiáveis. Este trabalho apresenta como proposta a síntese e caracterização espectroscópica de complexos obtidos através da reação do ácido barbitúrico (HB), os ligantes nitrogenados (4,4', 5,5' e 6,6'-dimetil)-2,2'-dipiridil (dbpi2) e íons metálicos da primeira série de transição Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} .

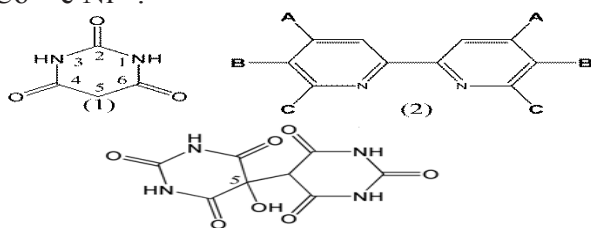


Figura 1: (1) ácido barbitúrico e (2) 2,2'-dipiridil (A=4,4'-dimetil, B=5,5'-dimetil e C=6,6'-dimetil), e íon 5-hidroxi-hidurilato.

Os compostos $[Ni(4dbpi2)_2(H_2O)_2]B_2 \cdot 4H_2O$ (1), $[Mn(4dbpi2)_2(H_2O)_2]B_2 \cdot 4H_2O$ (2), $[Mn(5dbpi2)_2Cl(H_2O)][(C_4O_3N_2H_2)_2-OH] \cdot H_2O$ (3), $[Co(5dbpi2)(H_2O)_4]B_2 \cdot 2H_2O$ (4) e $[6dbpi2H] [(C_4O_3N_2H_2)_2-OH] \cdot H_2O$ (5) foram obtidos através de uma reação de difusão entre soluções do ácido barbitúrico, dos diferentes ligantes nitrogenados e dos sais dos metais de transição.

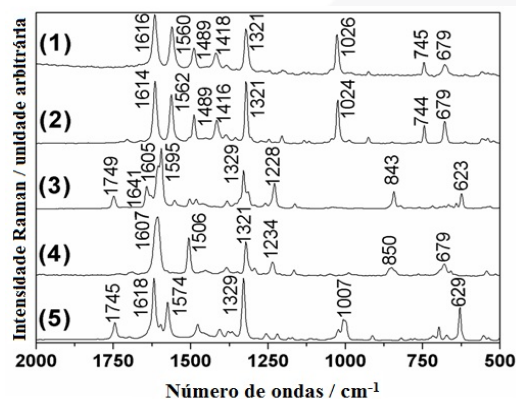


Figura 2: Espectros Raman dos compostos analisados.

A Figura 2 apresenta os espectros Raman dos cinco compostos obtidos. Os espectros exibem bandas que confirmam a presença dos blocos construtores utilizados neste trabalho. Os compostos 1 e 2 apresentam espectros similares, sugerindo o mesmo arranjo cristalino. Os compostos 1, 2 e 4 exibem uma importante banda em 679 cm^{-1} , atribuída inequivocamente à respiração do anel do ânion barbiturato [1]; tal banda não foi observada para os compostos 3 e 5, devido à formação do anion 5-hidroxi-hidurilato, obtido a partir de uma reação de oxidação do ânion barbiturato *in situ*. A presença deste novo bloco construtor pode ser confirmada espectroscopicamente através do aparecimento de uma bandada em 1749 e 1745 cm^{-1} nos compostos 3 e 5, respectivamente, atribuídas ao modo $\nu(CO)$ desta nova espécie aniônica.

1 – H. C. Garcia, R. Diniz, M. I. Yoshida, L. F. C. de Oliveira, CrystEngComm, **11**, 2009, 881-888.

CNPQ, FAPEMIG.

Caracterização Geomquímica de Fragmentos Cerâmicos Arqueológicos por Espectroscopia Raman

T. C. Oliveira^{1,*}, R. P. Freitas¹, I. M. N. Ribeiro¹, V. S. Felix¹, C. Calza², F. Coelho³, M.D. Gaspar³

¹Laboratório de Instrumentação e Simulação Computacional do Instituto Federal do Rio de Janeiro (LISCOMP-IFRJ/CPAR) Rua Sebastião Lacerda s^on, 26600-000 Paracambi, RJ.

(*thaiscardoso.tc@hotmail.com)

²Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN-UFRJ), Ilha do Fundão, RJ, 21941-972.

³Museu Nacional (MN-UFRJ) Quinta da Boa vista 20940-040 São Cristóvão, RJ – Brasil.

Palavras-chave: Fragmentos Cerâmicos, Arqueometria, Espectroscopia Raman.

O estudo e a caracterização de objetos de valor arqueológico ou histórico, utilizando técnicas físico-químicas de análise vêm se intensificando nos últimos anos. Este tipo de estudo multidisciplinar é também conhecido como arqueometria.

Os artefatos cerâmicos usualmente constituem o tipo de objeto mais encontrado em escavações arqueológicas, por isso é um tipo de amostra frequentemente estudada na arqueometria. A análise da cerâmica pode complementar as informações obtidas em documentos escritos para produzir um melhor conhecimento.

A espectroscopia Raman, por ser uma técnica de investigação molecular e da estrutura cristalina, possui um grande potencial de ser empregada para caracterizar a composição geoquímica de artefatos cerâmicos. Além disso, dependendo das dimensões do fragmento cerâmico, as análises podem ser realizadas diretamente no artefato, sem que haja necessidade da extração de material da amostra, o que torna a técnica não destrutiva neste caso.

Para explorar o potencial, que a espectroscopia Raman possui para analisar artefatos cerâmicos. Neste trabalho foram caracterizados, alguns fragmentos cerâmicos escavados, por pesquisadores do Museu Nacional da UFRJ em uma antiga fazenda no município de Pirenópolis, Goiás (Brasil), cuja fundação é datada de 1800. Sendo, que as amostras foram escavadas principalmente no quintal da sede e nas senzalas.

As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro Raman da Horiba Jobin Yvon modelo LabRam HR Evolution. As amostras foram excitadas pela fonte laser de 488 nm ajustada com potência de 5 mW, focado nas amostras por meio da objetiva de 100X.

Apesar de todas as amostras apresentarem uma alta fluorescência induzida pela fonte laser, foi possível caracterizar em todas os fragmentos bandas Raman, que podem ser associados aos seguintes minerais: hematita [Fe₂O₃], microlina [KAlSi₃O₈], quartzo [SiO₂], calcita [CaCO₃] e caulinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄].

Com exceção do espectro Raman do quartzo, que foi obtido facilmente em todas os fragmentos, a aquisição dos espectros Raman dos demais minerais demandaram um grande tempo de análise e condições experimentais específicas. Apesar disto a espectroscopia Raman se revelou uma alternativa viável para analisar fragmentos cerâmicos, especialmente em casos onde são analisados pequenas amostra, a qual não possível realizar extração de material.

Como as amostras da senzala e do quintal da sede apresentaram os mesmos minerais, indicando que as mesmas possuem matéria-prima e manufatura semelhantes. Este resultado permite respaldar a hipótese sobre o modelo de escravidão adotado na propriedade, que incluía atitudes paternalistas do proprietário, que englobava a distribuição de materiais cerâmicos de uso cotidiano para os escravos.

Espectroscopia Raman como Ferramenta na Caracterização da Lactose em Concentrados Proteicos de Soro (WPC)

R. Stephani^{1*}, C. E. R. de Almeida¹, K. de S. Oliveira¹, M.R. Almeida¹, A. F. de Carvalho², I. T. Perrone², L. F. C. de Oliveira¹

¹NEEM - Departamento de Química da UFJF, Juiz de Fora, Brasil (rodrigo@stephani.com.br)

²Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFV, Viçosa, Brasil.

Palavras-chave: WPC, amorfo, cristalino, transição vítrea, PCA.

No presente trabalho, a espectroscopia Raman foi explorada como uma ferramenta analítica aplicada ao controle de qualidade do WPC durante o processo produtivo e vida de prateleira do produto, através da identificação da caracterização da lactose antes, durante e após a transição vítrea.

Foram preparados três blocos experimentais de produção piloto de WPC, considerando os produtos do primeiro bloco como os produtos controle (cujos parâmetros operacionais permitissem obter WPC com lactose em estado amorfo); os produtos do segundo bloco, com variáveis tecnológicas visando WPC com lactose no estado cristalino e os produtos do terceiro bloco, com variáveis tecnológicas visando diferentes estados da lactose. Além das amostras produzidas em planta piloto, também foram avaliadas as características espectroscópicas de diferentes WPC de mercado, sendo selecionados produtos de média concentração proteica WPC35 (~350 g.kg⁻¹), soro de leite em pó e α -lactose monohidratada como referenciais comparativos. Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro RFS 100 FT-Raman (Bruker), equipado com detector de Ge, refrigerado com nitrogênio líquido e linha de excitação em 1064 nm, empregando laser Nd:YAG. A potência de saída foi ajustada em 10 mW. As medidas foram feitas com resolução de 4 cm⁻¹, faixa espectral de 3500 a 400 cm⁻¹ e 512 acumulações, com um tempo de análise de aproximadamente 15 minutos. Foi empregada Análise de Componentes Principais (PCA) a fim de classificar as amostras.

As mudanças mais significativas nos espectros de interesse para o estudo estão na região de 2900 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento da ligação

C-H, nas regiões de 1125 e 1054 cm⁻¹, envolvendo os modos [ν (C-O) + ν (C-C) + δ (C-O-H)] e na região de 850 cm⁻¹, atribuída ao modo vibracional da ligação glicosídica do carboidrato presente.

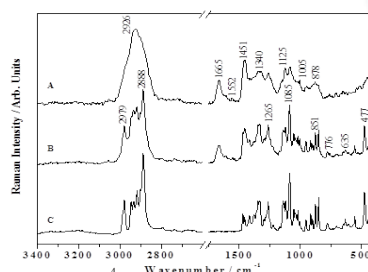


Figure 1 - Espectro Raman do WPC produzido em condições ideais (A), WPC produzido em condições ideais e armazenado durante 6 semanas em condição ambiente (B); α -lactose monohidratada (C).

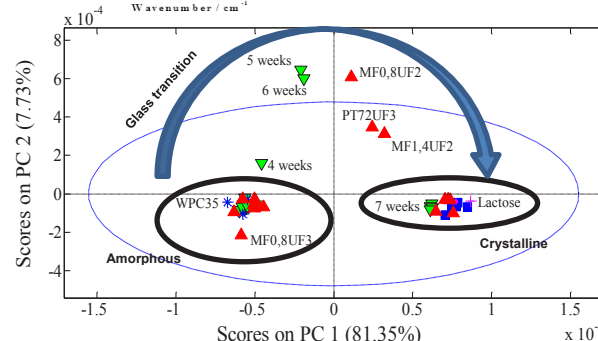


Figure 2 - Gráfico de escores PC1 versus PC2 (A) da região espectral 1200-800 cm⁻¹ das amostras de WPC do primeiro bloco experimental (▼), WPC35 adquiridos no mercado (*), WPC do segundo bloco experimental (□), WPC do terceiro bloco experimental (▲); α -lactose monohidratada (+) e soro em pó (◆).

A espectroscopia Raman associada à quimiometria foi capaz de identificar as mudanças relacionadas à estrutura da lactose durante o processo produtivo e também no armazenamento do WPC devido às mudanças espectrais que ocorrem, atribuídas aos modos vibracionais da lactose cristalina, sendo assim uma emergente ferramenta a ser utilizada como controle de qualidade destes produtos.

Agradecimentos: FAPEMIG, CNPq, UFJF.

Espectroscopias SERS e SEF em vidros contendo nanopartículas de Cu⁰

Douglas F. Franco (PG)^{1*}, Antônio Carlos Sant'Ana (PQ)¹, Maurício A. P. Silva (PQ)¹.

¹Laboratório de Vidros, Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora - MG, 36036-900. (*fazafranco@yahoo.com.br)

Palavras-chave: Vidros, Fluorescência, SERS.

A síntese de vidros a partir de óxido de antimônio (III) é conhecida¹. O objetivo deste trabalho foi sintetizar vidros do sistema (0,9-*x*)NaPO₃ - *x*Sb₂O₃ - 0,1CuO dopados com íons Er³⁺, que contenham nanopartículas (NPs) de Cu⁰. A possibilidade de se incorporar íons terras raras em vidros que contenham NPs metálicas já vem sendo explorada, visto que a inclusão destes íons pode levar ao aumento da fluorescência (SEF) pela presença das partículas metálicas, quando em dimensões nanométricas². Os precursores foram homogeneizados e fundidos em cadinhos de platina a 1000°C por 5 minutos. A presença de NPs de Cu⁰ foi confirmada pela absorção do plasmon de superfície (SPR) em torno 585 nm. A figura 1 mostra o espectro de fluorescência do íon Er³⁺ presente nos vidros *x* = 0,3 e 0,6 dopados com 0,5 mol% de Er₂O₃.

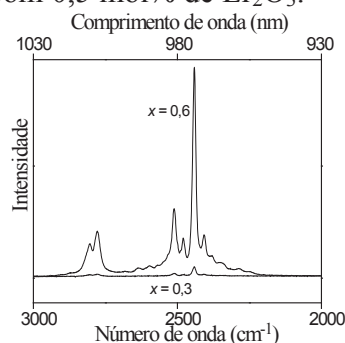


Figura 1: Espectros de Fluorescência do íon Er³⁺ nos vidros (0,895-*x*)NaPO₃-*x*Sb₂O₃-0,1CuO-0,005Er₂O₃, onde *x* = 0,3 e 0,6, usando radiação excitante em 785 nm.

A comparação da intensidade relativa da banda de fluorescência atribuída à transição eletrônica ⁴I_{11/2}→⁴I_{15/2} do íon Er³⁺ nos vidros, mostra que o espectro de fluorescência do vidro *x* = 0,6 apresenta uma intensificação 20 vezes superior ao vidro *x* = 0,3. O efeito SEF é atribuído ao processo de transferência de energia NPs Cu⁰ → Er³⁺. A possibilidade da utilização dos vidros (0,9-*x*)NaPO₃-*x*Sb₂O₃-0,1CuO como substratos SERS foi mostrada pela

intensificação de alguns dos principais modos vibracionais da molécula o-fenilenodiamina (o-FDA)³. A figura 2 mostra o espectro SERS da o-fenilenodiamina (1,0x10⁻³M) usando o vidro *x* = 0,6 contendo NPs de Cu⁰ como substrato. A intensificação dos modos vibracionais: δ(NH)_{2ω} (785 cm⁻¹); ν(CN)_{as} (1234 cm⁻¹); ν(CC) + δ(CuNC) (1474 cm⁻¹) e δ(NH)_{2sci} (1645 cm⁻¹) indicam a formação de um complexo de superfície (o-FDA + NPsCu⁰) via adsorção química.

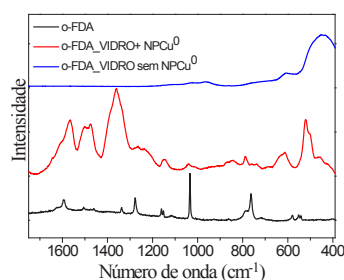


Figura 2: Espectro Raman da o-FDA_(s); Espectro SERS da o-FDA adsorvida na superfície do vidro com NPCu⁰ e espectro Raman do vidro sem NPCu⁰ imerso em solução de o-FDA usando radiação excitante em 633 nm.

Os resultados preliminares indicam que a fluorescência do íon Er³⁺ é intensificada em vidros com altas concentrações de α-Sb₂O₃ e presença de NPs de Cu⁰. Além disso, a presença de NPs de Cu⁰ na matriz vítrea contribuiu para a intensificação do sinal Raman por superfície (SERS) da molécula o-fenilenodiamina (adsorbato) usando o vidro *x* = 0,6 (substrato). Este resultado sugere a possível aplicação destes vidros no desenvolvimento de substratos SERS.

¹ Nalin, M. *et al.*; *Non-Crystalline Solids*, 284, 110-116, (2001).

² Som, T.; Karmakar, B.; *Journal of Applied Physics*, 105, 013102, (2009).

³ De Carvalho *et al.*; *Spectrochimica Acta*, v. 103, p. 108-113, (2013).

Estudo da adsorção do antibiótico aztreonam sobre nanopartículas de prata por espectroscopia Raman intensificada por superfície

T. M. F. Dutra^{1,*}, A. L. Filgueiras¹, A. C. Sant'Ana¹

Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Departamento de Química,
Universidade Federal de Juiz de Fora (*tailine1994@hotmail.com)

Palavras-chave: polivinil-álcool; ligações de hidrogênio.

O presente trabalho traz um estudo sobre a adsorção do antibiótico β -lactâmico aztreonam em nanopartículas de prata (AgNPs) pelas espectroscopias de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) e absorção na região do UV-VIS-NIR.

As AgNPs foram sintetizadas a partir de um novo modelo de síntese que possui 3 etapas de crescimento utilizando NaBH_4 como agente redutor, citrato de sódio como estabilizante e polivinil-álcool (PVA) como estabilizante e modificador de superfície [1]. Na figura 1 estão apresentados os espectros UV-VIS do coloide PVA 01, que forneceu AgNPs precursoras para o PVA 02, que, por sua vez, forneceu centros de nucleação para o PVA 03. Neste último foi observada a presença de um ombro em *ca.* 570 nm que se estendeu para a região do vermelho.

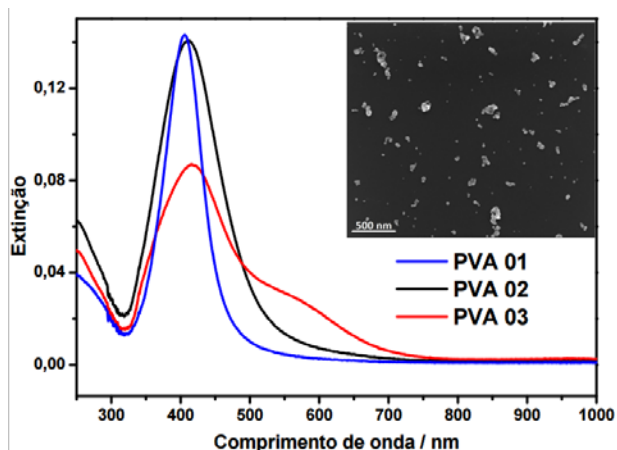


Figura 1: Espectros UV-VIS das suspensões coloidais e microscopia eletrônica de varredura das AgNPs do PVA 03.

A figura 2 apresenta os espectros Raman e SERS do aztreonam adsorvido sobre as AgNPs do coloide PVA 03, utilizando-se radiação excitante de comprimento de onda 633 nm.

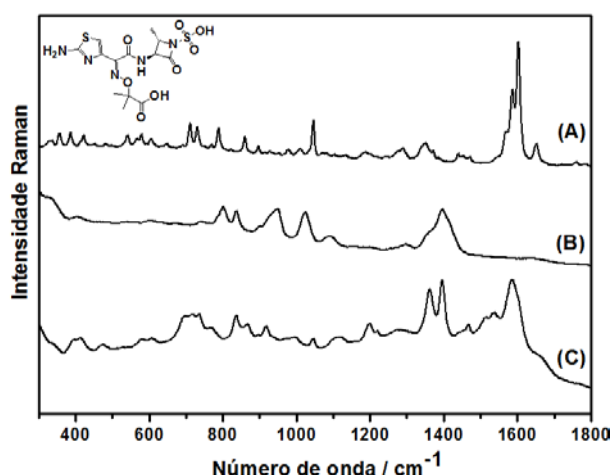


Figura 2: Espectro Raman do aztreonam sólido (A); Espectro SERS do coloide PVA 03 (B); Espectro SERS do aztreonam ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) adsorvido no coloide PVA 03;

O espectro SERS do coloide PVA 03 mostra bandas características do PVA adsorvido sobre a superfície das AgNPs. No entanto, estas bandas não foram observadas no espectro SERS do aztreonam. As bandas mais intensas no espectro SERS do aztreonam, observadas em 1356, 1397 e 1585, atribuídas ao anel tiazólico, sugerem que a adsorção ocorreu pelo átomo de enxofre desta porção molecular. Possíveis ligações de hidrogênio envolvendo as hidroxilas do PVA e outros sítios moleculares podem ajudar no ancoramento da molécula à superfície metálica.

Agradecimentos: Os autores agradecem às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo suporte.

Referência:

1 - A. C. Power, A. J. Betts, J. F. Cassidy, *Analyst* **2011**, *136*, 2794-2801.

Análise Vibracional e Estrutural de um polímero de Coordenação 1-D contendo Ligantes Mistos N- e O- Doadores

Filipe J. Teixeira (IC)¹*, Leonã da S. Flores (PG)¹, Charlane C. Corrêa (PQ)¹.

*1-Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, Brasil. (*filipej.vrb@gmail.com)*

Palavras-chave: Polímeros de Coordenação Ligantes Mistos e Espectroscopia Vibracional

O estudo das redes metalorgânicas porosas (MOFs) têm crescido devido a estética estrutural e características topológicas, bem como suas diversas aplicações¹. A utilização de ligantes mistos na síntese de MOFs é interessante por possibilitar a formação de redes poliméricas tridimensionais com poros robustos e estáveis². Esse trabalho busca a obtenção e caracterização de uma rede metalorgânica utilizando os ligantes 1,10-fenantrolina (*fen*) e o ácido adípico (*adp*).

O composto (FIL09) foi isolado na forma de monocristais vermelhos; utilizando-se da combinação da 1,10-fenantrolina, ácido adípico e acetato de cobalto em meio aquoso contendo dimetilformamida (DMF). O produto desta reação foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e do visível (UV-vis) de espalhamento Raman, análise elementar (CHN) e difração de raios X por monocristais (DRXM).

Os espectros de UV-vis revelam a presença dos anéis piridínicos do ligante (*fen*) no (FIL09). A partir dos espectros (Figura 1) foi possível propor uma tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais para o composto (FIL09). Para tanto, atribuiu-se duas bandas relacionadas aos estiramentos simétricos dos grupos carboxilatos em 1308 e 1422 cm⁻¹ e dois anti-simétricos em 1625 e 1514 cm⁻¹, o que indica a possível coordenação do (*adp*) ao sítio metálico, uma vez que estas bandas apresentam-se deslocadas em relação ao sal do (*adp*). Pode-se atribuir também, as bandas referentes aos estiramentos CC e CN referentes ao ligante (*fen*) em 1407, 1460 e 1560 cm⁻¹, também deslocadas para maiores números de onda em relação ao ligante livre, sendo um indício da coordenação do (*fen*) ao sítio metálico. Como existem dois valores de $\Delta\nu$:

317 e 92 cm⁻¹ que comparados ao do sal do (*adp*) indicam dois modos de coordenação sendo eles monodentado e bidentado quelato.

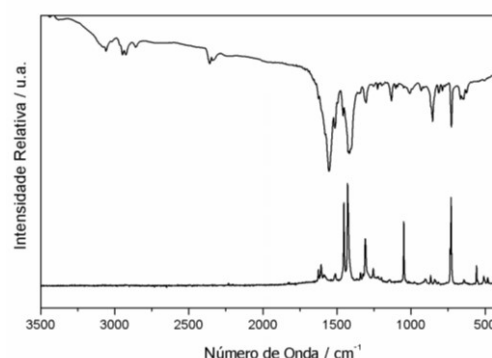


Figura 1. Espectros IV e Raman do composto (FIL09).

A análise da difração de raios X por monocristais revelou ainda que o ligante (*fen*) se coordena de modo quelato e também a natureza polimérica do (FIL09) que trata-se de um polímero 1-D na forma de onda.

Foi possível observar a convergência de todas as análises espectroscópicas e estruturais para um polímero de coordenação 1-D, contendo dois ligantes mistos coordenados ao centro metálico. Novas sínteses com planejamento de aumentar a dimensionalidade da rede estão em andamento, com intuito de se obter uma MOF.

Agradecimentos

UFJF, FAPEMIG, CNPQ, CAPES e LABCri.

1-Y.Y.Liu, J.F. Ma, J. Yang, J.C.Ma, Z.M. Su, CrystEngComm 10 **2008** 894; ²H. Chun, D.N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, ChemEurJ 11 **2005**, 3521.

Influência da silanização para obter substratos SERS depositados sobre vidro

A. B. E. dos Reis^{1,*}, B. Fragneaud², G. F. S. Andrade¹

¹ Lab. Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espec. Estr. Molecular., Departamento. de Química

² Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, R. José Lourenço Kelmer, s/n, Juiz de Fora, MG. (*andressaereis@gmail.com)

Palavras-chave: Nanopartículas, SERS, plasmon de superfície.

No presente trabalho foram avaliados os aspectos da eficiência SERS de substratos obtidos com a variação de procedimentos para deposição de nanopartículas de prata (AgNP) em uma superfície de vidro para buscar o aumento na homogeneidade do substrato. Especificamente, foi analisada a eficiência com que ocorre as deposições das camadas de nanopartículas sobre vidro e também a melhora do efeito SERS, bem como o comportamento das nanopartículas depositadas utilizando o silano aminopropil-trimetóxisilano (APTMS) preparado em água ou em tolueno para imobilizar as AgNP.[1]

As bandas do espectro SERS da molécula-prova, o corante cristal violeta (CV), escolhidas para serem analisadas foram bandas em 910 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} . Os experimentos foram realizados pelo mapeamento SERS com radiação excitante em 532 nm, totalizando 100 pontos por mapeamento dos substratos de AgNP depositados em vidro obtidos (Ag-vidro) com tolueno e água como solventes para o APTMS. A tabela 1 sumariza dos dados das médias e desvio padrão da média para os dois procedimentos de modificação para as duas banda selecionadas.

A análise dos dados de mapeamento SERS do CV sobre Ag-vidro indica que os substratos SERS com o preparo do APTMS em tolueno são mais homogêneos. Além disso, observou-se por AFM uma deposição de maior densidade de partículas sobre a superfície do vidro, além de recobrimento com melhor homogeneidade.

Tabela 1: Dados dos mapeamentos SERS para Ag-vidro com diferentes números de deposições, com APTMS a partir de água ou tolueno.

Valores banda 910 cm^{-1} (Tolueno)			
N*	I _M *	σ^*	$(\sigma/I_M) \times 100$
7	778	1083	139,2
8	1257	2041	162,3
Valores banda 910 cm^{-1} (Água)			
N*	I _M *	σ^*	$(\sigma/I_M) \times 100$
7	101	226	224,2
8	529	488	92,3
Valores banda 1180 cm^{-1} (Tolueno)			
N*	I _M *	σ^*	$(\sigma/I_M) \times 100$
7	884	1035	117,1
8	1419	2434	171,4
Valores banda 1180 cm^{-1} (Água)			
N*	I _M *	σ^*	$(\sigma/I_M) \times 100$
7	184	215	117,1
8	581	599	103,2

* N = número de deposições; I_M = intensidade SERS média; σ = desvio padrão da média. $(\sigma/I_M) \times 100$ = percentual do desvio padrão em relação à média.

CNPq, FAPEMIG, BIC/UFJF

1- M. Fan, A. G. Brolo, *Phys, Chem, Chem. Phys*, **2009**, *11*, 7381.

Síntese e caracterização espectroscópica de uma esquaraína a partir da bishidrazida do ácido dipicolínico

Marina A. Costa¹, Cláudio L. Donnici^{1*}, Mariana R. Almeida², Luiz Fernando C. de Oliveira²

1 Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG.

2 Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, MG

(*cdonnici@terra.com.br)

Palavras-chave: ácido esquárico, esquaraína, ácido dipicolínico

Oxocarbonos são compostos orgânicos formados por carbono e oxigênio. Estes compostos apresentam características particulares muito interessantes, tais como, estruturas cíclicas planares, elevada simetria molecular e sistemas π -deslocalizados. A substituição de átomos de oxigênio no ácido esquárico por grupos nitrogenados geram as esquaraínas. Esses compostos são importantes substâncias orgânicas com propriedades ópticas interessantes para o desenvolvimento de uma variedade de materiais óptico-eletrônicos [1].

Neste estudo é apresentada a síntese e a caracterização espectroscópica da esquaraína obtida da reação entre o ácido esquárico e a bishidrazida do ácido dipicolínico.

O composto foi obtido a partir da reação de solução 1,02 mmol de ácido esquárico e 20 mL de dioxano em balão de 50 mL; adicionou-se 1,5 mL de ácido acético e, com aquecimento, adicionou-se 0,51 mmol da bis-hidrazida do ácido dipicolínico dissolvida em 15 mL de dioxano. A reação foi mantida em refluxo por 9 horas, retirou-se o aquecimento e deixou-se resfriar até a temperatura ambiente e precipitação completa. O produto foi filtrado e secado, obtendo-se um sólido amarelo com rendimento de 73%. A caracterização do composto foi feita por espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho). Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Bruker RFS 100 operando com um laser em 1064 nm. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bruker Alpha no modo DRIFT.

Os espectros vibracionais mostram bandas características do oxocarbono e da bishidrazida do ácido dipicolínico, assim como bandas que mostram a formação da esquaraína. Na região de 1820 cm^{-1} é observada uma banda para o ácido esquárico que é atribuída ao modo

$\nu(\text{CO})$, no composto esta banda aparece em 1795 cm^{-1} . A inserção do grupo nitrogenado aumenta a deslocalização eletrônica na molécula, causando um deslocamento dessa banda para região de menor número de onda. A banda atribuída ao modo $\nu(\text{CC})$ do anel do oxocarbono foi deslocada para um maior valor de número de onda no composto (1642 cm^{-1}) em relação ao ácido esquárico (1617 cm^{-1}). No entanto, as bandas características do oxocarbono em 727 e 636 cm^{-1} permaneceram sem modificação no composto. Os resultados encontrados nesse trabalho foram previamente observados no estudo vibracional e estrutural da esquaraína formada entre o esquarato e a isoniazida [2]. A intensa banda no espectro Raman e fraca no espectro na região do infravermelho em 1360 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação do grupo NH . A presença de uma banda de média intensidade em 1545 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento CN , mostrando a substituição do oxigênio pelo nitrogênio e a consequente formação da esquaraína. Estes resultados indicam claramente que o produto formado é a esquaraína proposta.

[1] V.E. de Oliveira; R. Diniz; L.F.C. de Oliveira. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 1917–1925. [2] F.D. Reis; I.C. Gatti; H.C. Garcia; V.E. de Oliveira; L.F.C. de Oliveira. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 11521–11528.

FAPEMIG, CNPq, CAPES.

Síntese, Caracterização e Estrutura Cristalina do Ligante Nitrogenado 1,2-bis(2-piridil)etilenodiamina (2-bpen)

Dayara F. Assis (IC)^{1,*} e Charlane C. Corrêa (PQ).¹

¹Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química –, Juiz de Fora - MG (*dayara.assis@hotmail.com).

Palavras-chave: Bases de Schiff, Análises Espectroscópicas e Complexos Metálicos.

As Bases de Schiff são iminas N-substituídas, caracterizadas pela ligação $R_2C=N-R$ onde o grupo R ligado ao nitrogênio é um grupamento aromático ou alifático; são muito utilizadas em sínteses orgânicas¹. Os ligantes imínicos chamados de Bases de Schiff podem ser utilizados em diversas áreas, desde ligantes intermediários de síntese, até na química de coordenação onde exibem muitas atividades biológicas de interesse². O objetivo deste trabalho é a obtenção do ligante derivado imínico visando futura complexação deste com metais de transição.

O ligante nitrogenado 1,2-bis(2-piridil)etilenodiamina (**2-bpen**) foi sintetizado e isolado como Bases de Schiff, via reação de condensação aldólica e recuperado do meio reacional segundo procedimento descrito na literatura³. Desta forma, o ligante foi isolado como monocristais incolores, sendo caracterizado por medidas de difração de raios X por monocristal (**DRXM**), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (**IV**), de espalhamento Raman (**R**), ressonância magnética nuclear (**RMN**, **DEPT** e **HSQC**) e análise elementar (**CHN**). O espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante **2-bpen** (Figura 1) apresentou bandas relativas ao ν_{CN} da cadeia alifática em 1643 cm^{-1} ; $\nu_{CC/CN}$ do anel piridínico foram observados nas regiões de 1562 cm^{-1} e 1586 cm^{-1} . O estiramento de ligação CN também foi verificado nos espectros Raman, na região de 1647 cm^{-1} . Além disso, bandas em 1295 e 1257 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, às deformações no plano e fora do plano da ligação C-H sobre a ligação CC_{py} inferindo a possível formação do ligante na síntese

realizada.

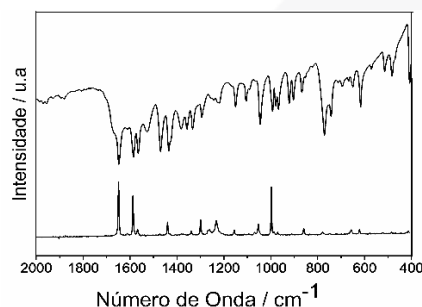


Figura 1: Espectros de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o ligante (**2-bpen**).

Os resultados espectroscópicos indicam a formação do ligante (**2-bpen**) o que foi comprovado pelos dados da difração de raios X por monocristal que confirmou a formação do ligante na conformação *cis* e ainda o empacotamento cristalino das moléculas por fracas interações do tipo forças de van der Walls.

Reportou-se a síntese e caracterização do ligante nitrogenado (**2-bpen**), cuja estrutura é inédita. Pretende-se empregá-lo na tentativa de complexação com metais no intuito de obter complexos metálicos.

AGRADECIMENTOS

UFJF, FAPEMIG, CAPES, CNPQ e LABCri.

¹Emad Yousif, Hussain *et al.* Organic and Medicinal Chemistry Letters, 4(1), (2014); ²K. Jamil, *et al.*, J. Pure and App. Chem., 3(4), 066 (2009); ³Busch, D.H & Bailar, J. C. J. Am. Chem. Soc., 78(6), 1137 (1956).

***In vivo* Confocal Raman Spectroscopy Analysis of the Penetration Process of the Alpha-Tocopheryl Acetate into Stratum Corneum**

Laurita dos Santos*, Thiago de Oliveira Mendes, Priyanka Singh, Claudio A. Téllez Soto, João L. Rangel, Michely Glenda, Priscila P. Fávero, Airton A. Martin

*Laboratory of Biomedical Vibrational Spectroscopy, University of Vale do Paraíba – São José dos Campos, SP, Brazil. (*lauritas9@gmail.com)*

Keywords: *in vivo* confocal Raman spectroscopy; penetration process of the alpha-tocopheryl acetate; stratum corneum.

The first barrier for penetration process analysis of the alpha-tocopheryl acetate (α -TA) ($C_{31}H_{52}O_3$) is the stratum corneum. The stratum corneum (SC) is a natural skin barrier providing the main obstacle against microorganisms and water loss [1, 2]. Different concentrations of the vitamin E derivative are found in the SC, depending on the region and depth of the body analyzed, showing the penetration process [3]. Atkinson *et al* 2010 [2] determined the presence of the vitamin E in the hydrophobic region of bilayer of the cell membrane using the neutron diffraction.

The determination of penetration route of the compounds involving *in vivo* experiments represents a challenge to theoretical and experimental physical chemistry. *In vivo* confocal Raman spectroscopy is a powerful non-invasive technique that allows skin constituents analysis related to detection of compounds on skin.

In this work, Raman spectra were obtained from six study participants (women Caucasian, 23 ± 4 year old) in different depths (from surface skin down to 20 μ m) using a confocal Raman system from Rivers Diagnostic, with 785 nm excitation line and a CCD detector. For each study participant was collected the spectrum before (T0) and after (15 minutes) (T15) application of α -TA (see Figure 1). Data analysis included the Hierarchical Cluster Analysis (HCA) and Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA). Our results detect the penetration of the α -TA in different SC depths. The HCA shows the separation of the Raman spectra (before and after application of α -TA) considering the two regions of Raman shift: 1270-1350 cm^{-1} and 500-600 cm^{-1}

(characteristic peaks of the vitamin E derivative). The PLS-DA shows the separation in two groups considering the whole spectra sets.

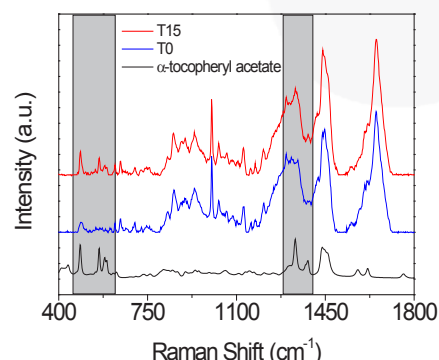


Figure 1: Example of the Raman spectra for before (T0) and after 15 minutes (T15) of an application of α -TA for depth 2 μ m. The highlighted regions represent the characteristic peaks of the vitamin E derivative.

Acknowledgements

The authors thanks the FVE, FINEP (number 01.10.0661.02) and L. dos Santos and T.O. Mendes thanks the CAPES (number 8887.068264/2014-00 and 88881.062547/2014-01) for financial support.

References:

- 1 - C. Das, M.G. Noro, P.D. Olmsted. Simulation studies of stratum corneum lipid mixtures. *Biophysical Journal*, 2009;97:1941–1951.
- 2 - J. Atkinson, T. Harroun, S.R. Wassall, W. Stillwell, J. Katsaras. The location and behavior of alpha-tocopherol in membranes. *Mol. Nutr. Food Res.* 2010; 54:641-651.
- 3 - J.J. Thiele, S. Ekanayake-Mudiyanselage. Vitamin E in human skin: Organ-specific physiology and considerations for its use in dermatology. *Molecular Aspects of Medicine*. 2007; 28:646–667.

Estudo da influência reversível de vacâncias de oxigênio sobre a simetria da banda Raman do CeO₂ nanoestruturado

I. C. Silva,^{1,*} F. A. Sigoli¹ e I. O. Mazali¹

1 – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil. (isaias.silva@iqm.unicamp.br)*

Palavras-chave: óxido de cério(IV), não-estequiometria, assimetria de banda

O óxido de cério(IV) (CeO₂) apresenta uma série de aplicações, incluindo catalisadores automotivos e aditivos de combustível [1]. Uma propriedade que está intimamente ligada a essas aplicações é sua capacidade de formar vacâncias de oxigênio não-estequiométricas (V_O) [1]. Seu espectro Raman apresenta somente um modo ativo de primeira ordem, de representação T_{2g}, em torno de 464 cm⁻¹ [2]. Esse modo é sensível a mudanças estruturais no CeO₂, e apresenta assimetria crescente na região de menores energias conforme se dopa o CeO₂ com cátions trivalentes [2] e se diminui o tamanho das partículas [3], e que resultam em aumento do parâmetro de rede. Com o objetivo de estudar a influência das V_O na simetria da banda T_{2g} do CeO₂ foram adquiridos os espectros Raman do CeO₂ sintetizado em diferentes morfologias de cristais nanométricos e em condições de análise capazes de proporcionar a geração/supressão *in situ* de V_O. Nanobastões, nanocubos (NC) e nanopoliedros (NP) foram obtidos por síntese hidrotérmica [4], ao passo que nanocristais sem uma morfologia específica (NX) foram sintetizados pela decomposição térmica de 2-etilhexanoato de cério(III) a 600 °C. Posteriormente à síntese hidrotérmica os bastões foram calcinados a 600 °C (NB). Em seguida, parte da amostra NB foi cominuída e denominada NBc. A estratégia utilizada de geração/supressão de V_O *in situ* consistiu em aquecer o CeO₂ à temperatura de 400 °C [5], e expô-lo a uma atmosfera contendo H₂ para redução e a uma atmosfera contendo O₂ para oxidação. Somente para as morfologias NX e NBc (Figura 1) foi observada mudança significativa e reversível no perfil espectral à medida que as atmosferas contendo H₂ ou O₂ foram alternadas. A banda T_{2g} se torna mais assimétrica, além de seu máximo deslocar para menores números de onda. Poste-

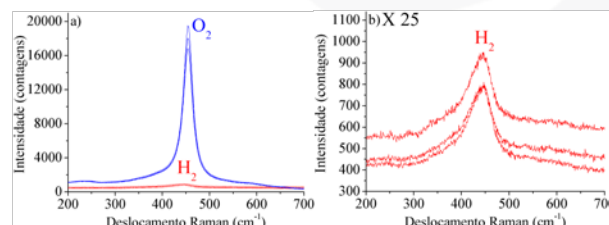


Figura 1. a) Espectros Raman da amostra NBc sob O₂ (azul) e H₂ (vermelho) a 400 °C. b) Ampliação dos espectros sob H₂.

riormente à exposição a H₂/O₂ foi observado aumento/diminuição do parâmetro de rede (difratometria de raios X com radiação síncrotron) e perda/ganho de massa (termogravimetria), evidenciando assim a formação das V_O. A razão da mudança do perfil espectral somente nas morfologias NX e NBc está ligada ao fato de que somente nessas morfologias há exposição de faces {110}, que apresentam a menor energia de formação de V_O dentre as faces de baixo índice do CeO₂ e favorecem sua formação [5]. No caso da amostra NBc, as faces {110} são expostas somente após o processo de cominuição. Pelo que foi observado, a geração/supressão de V_O resulta em mudanças reversíveis no perfil do espectro Raman do CeO₂ nanoestruturado. A geração de V_O causa aumento do parâmetro de rede, resultando em assimetria na banda T_{2g}, como quando se dopa o CeO₂ com cátions trivalentes e se diminui o tamanho de suas partículas.

- 1 - K. Reed *et al.*, *Environ. Sci.: Nano*, **2014**, *1*, 390-405.
- 2 - J. R. McBride *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **1994**, *76*, 2435-2441.
- 3 - J. E. Spanier *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2001**, *64*, 1-8(245407).
- 4 - H.-X. Mai *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 24380-24385.
- 5- Z. Wu *et al.*, *Langmuir*, **2010**, *26*, 16595-16606.

Síntese e Estudos Espectroscópicos de um Composto de Ni(II) com Ligante Nitrogenado 1,3-bis (4-piridil) propano e o ligante Ácido Glutárico.

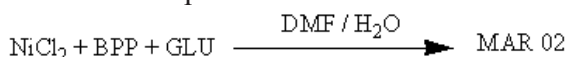
Marcos G. Parreira (IC)^{1*}, Stanley P. Alcântara (IC)¹, Charlane C. Corrêa (PQ)¹.

1 - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química –, Juiz de Fora - MG (*markosgif@gmail.com)

Palavras-chave: Química Supramolecular, Níquel (II), Redes metalorgânicas.

Atualmente, o estudo da química supramolecular tem atraído o interesse, devido à potencial aplicação de novos compostos em óptica, eletrônica, catálise e materiais micro porosos¹. Baseado nesses princípios e em alguns trabalhos reportados na literatura propõe-se a obtenção de um novo complexo formado entre o ácido glutárico (GLU), o ligante 1,3 – bis(4-piridil)propano (BPP) e o íon metálico de Ni²⁺, e posteriormente, a verificação de suas aplicações.

O composto em estudo foi preparado como mostrado no esquema abaixo:



Os espectros vibracionais do composto MAR02 apresentam bandas relativas aos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato respectivamente em 1558 e 1418 cm⁻¹, apresentando um valor de delta igual a 140 cm⁻¹. Comparando este valor com o delta do glutarato de sódio (286 cm⁻¹), pode-se inferir que o ligante GLU está coordenado ao centro metálico de modo bidentado em ponte². O espectro também apresenta bandas atribuídas ao estiramento CC/CN, originalmente em 1604 cm⁻¹ no ligante BPP livre, deslocados para maiores números de onda (1612 cm⁻¹), indicando a coordenação deste ligante ao centro metálico. Pode-se observar também bandas relativas aos modos de deformação do anel piridínico do BPP em 1015 cm⁻¹ e a banda relativa aos modos ν (CC) + δ(CH) em 1501 cm⁻¹. Podemos inferir também a coordenação do ligante nitrogenado pelo modo de estiramento ν_s (Ni-N), observado em 519 cm⁻¹³.

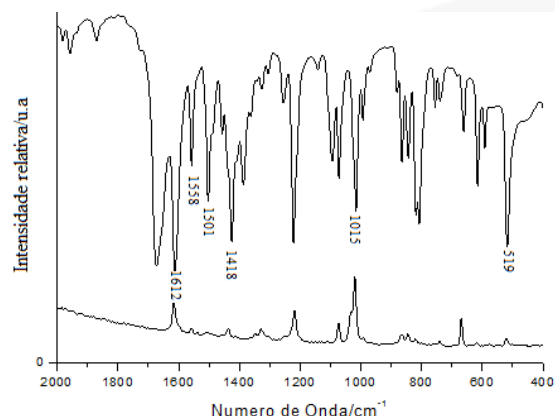


Figura1: Espectro de absorção na região do infravermelho e de espalhamento Raman para o composto MAR02.

A difração de raios X por policristais revelou que o produto formado é um material cristalino com fases diferentes dos complexos metálicos NiBPP⁴ e NiGLU⁵.

Os resultados obtidos confirmam a formação de um composto denominado MAR02. Os dados espectroscópicos inferem que ambos os ligantes estejam coordenados aos centros metálicos. Tentativas de cristalização estão sendo realizadas para medidas de difração de raios X por monocristais para elucidação estrutural.

UFJF, FAPEMIG, CNPQ e CAPES.

¹T. W. Le, J. P.K. Lau, W.T. Wong *Polyhedron*, **2004**, 23, 999-1002; ² VArjunan, M.K Marchewka, A. Raj, H. Yang, S. Mohan *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2015**, 135, 540-550; ³ E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C., *Cross Molecular Vibrations; The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill, New York, **1955**; ⁴ E.-C. Yang, X.J Shi, Z.Y Liu, X.J Zhao *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, 13, 733–736; ⁵ J.L Lin, Y.Q Zheng, Z.P Kon, H.L Zhang *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1066 – 1070.

Investigação geológica de Conchas Fossilizadas por Espectroscopia Raman

Mário E. S. de Sousa^{1*}, Ana Paula Linhares^{2,3}, Waldeci Paraguassu¹, Newton M. Barbosa Neto¹,
Marcos A. L. dos Reis⁴

1-Programa de Pós-Graduação em Física – UFPA, Belém, Pará, Brasil (* mariosousa@ufpa.br).

2-Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica – UFPA, Belém, Pará, Brasil

3- Coordenação de Ciências da Terra e Ecologia, Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém, Pará, Brasil.

4-Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, UFPA, Abaetetuba, Pará, Brasil.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Conchas Fossilizadas, Carbonato de Cálcio.

Nos últimos anos pesquisadores têm mostrado interesse no uso da espectroscopia Raman para o estudo e o entendimento da biomineralização de conchas marinhas [1]. Com isso esperasse avançar na compreensão do processo de seu crescimento. Neste trabalho, propomos o uso da técnica de espectroscopia Raman não só para o estudo da biomineralização das conchas, mas também, como uma ferramenta rápida de datação estratigráfica geológica de conchas fossilizadas. Basicamente a concha de um molusco é composta de cristais de carbonato de cálcio CaCO_3 , e dos polimorfos calcita (CaCO_3 trigonal) e aragonita (CaCO_3 ortorrômbica) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). A partir de processos ambientais químicos e biológicos, ocorre a sedimentação onde os minerais não dissolvidos na água são depositados no fundo dos oceanos, como as conchas por exemplo. Esse tipo de informação que o material secretado carrega ao longo do tempo contém substâncias provenientes do intemperismo, por exemplo, íons e moléculas. Os minerais e substâncias que coabitaram juntos com os moluscos são característicos do ambiente, em que ele vive, e podem ser encontrados em regiões marinhas, marinhas costeiras e continentais, sendo que cada um desses ambientes possui suas características hidrográficas. Os moluscos atuam como filtros nas águas salgadas, pois inalam e exalam água por suas lâminas branquiais. Portanto, seja na formação ou na sedimentação, as conchas dos moluscos carregam informações imprescindíveis ao comportamento climático-ambiental do mesmo, bem como da época. Nossos resultados indicam que é possível determinar, via

espectroscopia Raman, o ambiente em que viveu o molusco antes de se tornar um fóssil, conhecendo, portanto, o seu habitat. Isto é possível, pois os fatores exógenos aqui citados que influenciam na constituição do fóssil afetam de forma sistemática as propriedades vibracionais do carbonato de cálcio e de seus polimorfos que constituem o fóssil, veja Figura 1.

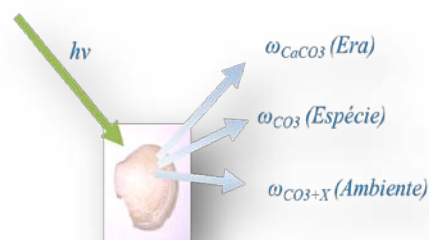


Figura 1 – Esquema do uso da técnica de espectroscopia Raman para o estudo de conchas fossilizadas

Estudos no sentido de verificarmos a eficiência da espectroscopia Raman na determinação da Era geológica e a espécie do molusco estão sendo conduzidos no presente momento e são bastante promissores.

1 - Ferrer , P. [et al.]. "Martech 2013 5th International Workshop on Marine Technology". Girona: SARTI, 2013.

Síntese de dois novos compostos de coordenação, mono e dinucleares, envolvendo os ligantes 2,5-piridino-dicarboxílico (PDC), 1,2-bis-(4-piridil)etilenodiamina (4-bpen) e os cátions Cu^{2+} e Mn^{2+}

R. Ives^{1*}; L. S. Flores¹; G. S. G. De Carvalho¹; e R. Diniz¹, C. C. Corrêa¹

*1-Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química
Rua José Lourenço Kelmer, s/n Campus Universitário São Pedro, CEP 36036-330, Juiz de Fora -
MG. (*roseliaives@hotmail.com)*

Palavras-chave: Compostos de Coordenação, Ligantes Mistos e Bases de Schiff.

Polímeros de coordenação (PCs) são materiais de grande interesse em relação à demanda de mercado por inovação e sua gama de possíveis aplicações¹, o que justifica o aumento em âmbito mundial de pesquisas e publicações científicas a esse respeito. O ácido 2,5-piridinodicarboxílico (PDC) foi largamente utilizado na síntese de compostos de coordenação², devido à sua variedade de modos de coordenação a metais, mostrando-se bastante promissor na construção de redes poliméricas. O objetivo inicial deste trabalho é a construção de redes poliméricas a partir de ligantes mistos (ácido carboxílico e base de Schiff); além de alguns íons metálicos da primeira série de transição.

Através da difusão lenta de solventes e da mistura entre os ligantes 4-Bpen e o ácido PDC, e acetatos de cobre e manganês, dois novos complexos metálicos foram produzidos denominados CuPDC(1) e MnPDC(2). Estes foram caracterizados por espectroscopia Vibracional (IV e R), difração de raios X por monocristais (DRXM), ponto de fusão (PF) e análise elementar (CHN) para o composto CuPDC(1).

Como tentativa de atribuição das principais bandas relativas aos modos vibracionais nos espectros de IV e Raman (R) (Figura 1), não se observa as bandas referentes ao estiramento COO-H do ácido protonado. Os espectros R apresentam bandas atribuídas ao estiramento $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ em 1604 e 1600 cm^{-1} para ambos os compostos. Para CuPDC(1) a análise espectral (IV), revela os valores $\Delta\nu = 227 \text{ cm}^{-1}$ e 287 cm^{-1} que sugerem, respectivamente, os modos de coordenação em ponte e monodentado. Já em 533 e 537 cm^{-1}

observam-se os estiramentos referentes as ligações entre Cu-O (IV/R) e em 420 e 424 cm^{-1} referentes ao estiramento Cu-N (IV/R).

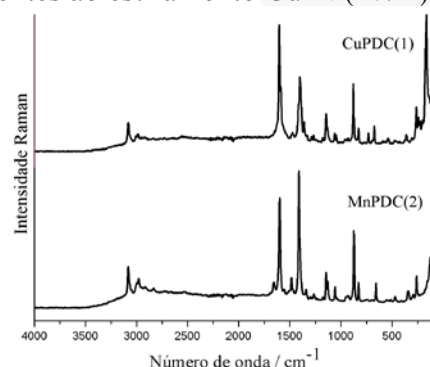


Figura 1: Espectros Vibracionais Raman para os compostos CuPDC(1) e MnPDC(2).

Dois complexos inéditos foram obtidos, envolvendo os cátions Cu^{2+} e Mn^{2+} . Verificou-se que o ligante 4-Bpen se decompôs ao longo da síntese como etilenodiamina. Já os ligantes PDC estão totalmente desprotonados e coordenados aos centros metálicos, representando instaurações nos grupos carboxilatos formando um ambiente de coordenação propício à síntese heterobimetálica que pode aumentar a dimensionalidade do sistema.

AGRADECIMENTOS

UFJF, FAPEMIG, CAPES E CNPQ.

¹M.R. Ryder & J.C. Tan, *Mat. Sci. Tec.*, **2014**, 1598.

²M. R Silva, *et. al.*, *Mol. Struct.* **2007**, 837, 58.

Estudo multivariado dos parâmetros que influenciam a determinação de Ranitidina utilizando SERS por nanoparticulas coloidais de ouro

J. A. Ardila^{1*} (PG), F. L. F. Soares¹ (PG), R. L. Carneiro¹ (PQ)

Universidade Federal de São Carlos-Departamento de Química, Rod. Washington Luís, Km 235, CEP-13.565-905-São-Carlos-SP-Brazil. (*joarqui_21@hotmail.com)

Palavras-chave: Planejamento experimental, Ranitidina, Otimização, SERS

A espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS) é uma técnica de alta sensibilidade onde ocorre amplificação do espalhamento Raman de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas, mais geralmente NPs de prata, ouro e cobre[1]. A amplificação do sinal depende de alguns parâmetros tais como: pH, tempo de adsorção e concentração de NPs. No caso de NPs coloidais, o sinal pode ser incrementado por adição de sais que promovem a formação de *hot-spots*[2]. Neste trabalho são estudados, via planejamento experimental (*DoE*), parâmetros que influenciam o sinal SERS utilizando NPs coloidais de ouro (NPAu, $1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) na determinação de ranitidina (RAN, 1×10^{-3} mol L⁻¹).

Foram selecionadas variáveis que poderiam influenciar significativamente a determinação da RAN por SERS: concentração das NPAu ([NPAu]:[H₂O]), razão RAN e NPAu, pH, tempo de mistura e concentração de NaCl. As NPsAu foram sintetizadas pelo método do citrato. Os experimentos foram conduzidos da seguinte forma: 5mL da solução de NaCl para cada 25 mL de NPAu e volume apropriado da solução de RAN foram homogeneizados (seguindo os níveis do *DoE*) e o pH ajustado para cada experimento. Os espectros foram coletados utilizando um *i*-Raman B&W Tek com laser de 785 nm. Os experimentos foram realizados utilizando um planejamento fatorial fracionário 2_V^{-1} com o intuito de identificar as variáveis e as interações mais significativas. O intervalo estudado para cada variável é apresentado na Tabela 1. O tempo de adsorção não foi significativo, experimentos em pH 3 foram os únicos que geraram amplificação, e a diluição da solução de NPAu influenciou de maneira negativa o sinal, resultados estes avaliados dentro do domínio experimental

estudado. Assim, foi realizado um planejamento composto central (CCD) para otimizar [NaCl mol/L] e [RAN mL]:[NPAu mL], não sendo realizada a diluição da solução de NPAu, o pH mantido em 3 e o tempo de adsorção em 2 min.

Tabela 1. Parâmetros estudados

Parâmetro	Nível	
	1	-1
[NPAu mL]:[H ₂ O mL]	1:2	2:1
[RAN mL]:[NPAu mL]	1:2	2:1
pH	3	7
Tempo (minutos)	2	5
[NaCl mol/L]	0,1	0,3

A condição experimental ótima encontrada foi: solução de NPAu sem diluição, [RAN mL]:[NPAu mL] de 0,45:0,55 mL, pH 3, tempo de 2 min e [NaCl mol/L] 0,5 mol/L.

O pH, [NaCl mol/L] e [RAN mL]:[NPAu mL] foram as variáveis mais significativas no domínio experimental avaliado, para a maximização do sinal SERS de RAN.

AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES e FAPESP (proc. 2010/16520-5).

1- Y. Z. Shao, R. Que, Z. Zhang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2013**, 74, 255-258.

2- L. C. Mecker, K. M. tyner, J. F. Kauffman, *Analitica Chimica Acta*, **2012**, 733, 48-55.

Análise *in vivo* das alterações bioquímicas da pele humana após exposição infravermelha através da espectroscopia Raman confocal.

A.C. F. L. Cançado*, M. G. P. Silva, T. O. Mendes, D. C. Matsuo, A. A. Martin

Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica - UNIVAP – Av. Shishima Hifumi, São José dos Campos, SP, 12200-00 Brasil. (*anaclaraflc@hotmail.com)

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Irradiação infravermelha, Pele humana.

A irradiação infravermelha (IR) diminui a intensidade de carotenoides, colágeno e o conteúdo hídrico na pele humana, assim como é capaz de formar radicais livres, foto envelhecimento, rugas e causar outros danos [1]. Deste modo o presente trabalho trata-se de um estudo piloto que utiliza a espectroscopia Raman confocal *in vivo* para detectar alterações bioquímicas na pele humana provocadas pela exposição IR.

Foram coletados espectros *in vivo* por meio do sistema Raman Confocal (Rivers Skin Analyzer, laser de 785 nm, potência de 24 mW), de voluntárias com idade entre 20 e 50 anos de fototipo I e II, na região do antebraço antes (T0) e após 60 minutos (T60) de exposição a irradiação infravermelha por meio do aparelho Philips® IR 1521.

Os espectros Raman de T0 e T60 apresentam significativa diferença nas regiões atribuídas ao colágeno e aos aminoácidos prolina e hidroxiprolina. A Figura 1 mostra o espectro Raman de uma voluntária antes e após a exposição IR, na região da derme.

Uma inferência sobre conteúdo hídrico da pele pode ser determinada pela razão entre as intensidades Raman das bandas 938 e 922 cm^{-1} [1, 2]. Como resultado as determinações por espectroscopia Raman mostram uma redução de aproximadamente 5% no conteúdo hídrico da pele, na profundidade da derme, para uma exposição de 60 minutos de IR. Foram encontrados resultados similares em estudos com exposição por irradiação UVA e UVB [1, 3].

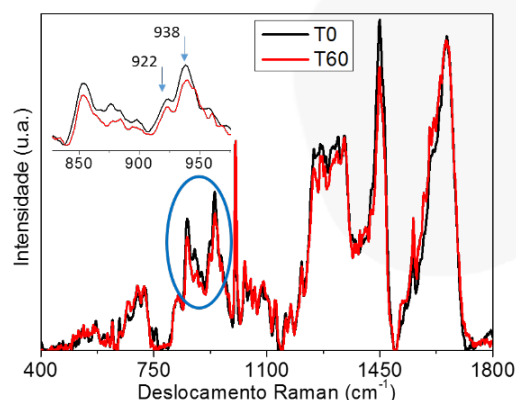


Figura 1- Espectro da pele antes (T0) e após irradiação infravermelha (T60). Em destaque as regiões atribuídas a prolina (922 cm^{-1}) e hidroxiprolina (938 cm^{-1}).

As observações feitas neste trabalho mostram a potencialidade da técnica de espectroscopia Raman para o monitoramento de alterações bioquímicas na pele humana quando submetidas a exposição da IR. Foi determinado também uma redução significativa do conteúdo hídrico na região da derme após 1h de exposição a irradiação infravermelha.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer as agências de fomento FVE, FINEP (nº 01.10.0661.02) e CAPES (nº 88881.062547/2014-01) pelas bolsas de estudo e financiamento do projeto.

Referências

- 1 – M. Rong-tian, G. Zhou-vi, L. Zhi-ming, Z. Hui-qing, Z. Zheng-fei, Z. Juan. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 383-385.
- 2 – Z. Movasaghi, S. Rehman, I.U. Rehman. Appl. Spectrosc. Rev. 2007, 493– 541.
- 3 – M.J. Li, S.Y. Lin, R.C. Liang. Methods Find Exp Clin Pharmacol, 2001, 135-139.

The study of hygroscopic behavior in coir fiber to be applied in composites using Raman spectroscopy

Da Costa, C. R.^{1,*}, Da Costa, Z. M.², Victor Rocha da Silva², Diogo Rubio Sant'Anna²

1– Politecnico di Milano, Milan, Italy (* celiareginadacosta2015@gmail.com)

2– University of Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brazil

Keywords: coir fiber, composites, Fourier transformed infrared spectroscopy.

Environmental concern has aroused interest in bio-based materials such as plant fibers that are perceived as an environmentally friendly substitute to some synthetic fibers for reinforcement of composites. The plant fibers have important features; however, their complex microstructure as a composite material turns plant fiber a challenging subject to study. Research subjects about poor adhesion, low thermal resistance, hydrophilic behavior, are done to prevent their use. Thereby, the understanding of these behavior mechanisms as well as the influence on the final properties of these fibers and their composites is interest to developing products with better characteristics.

The hydrophilic nature of fibers is a crucial problem for be used as reinforcement in polymers due to swelling and shrinkage effect of fibers. The absorption of water results in a decrease of the composite performances [1].

The important factors controlling the water diffusion phenomenon in polymeric materials is the molecular interaction through between the diffusing compound and the substrate. In plant fibers, components that have polar groups and are responsible for absorbing moisture are cellulose, hemicellulose, pectin and lignin [2, 3].

The interaction of water with hydrophilic polymers showed that the water was more or less linked to the network of the material, emphasizing the presence of bound and free water inside such structures. The quantity of bound water depends on the chemical structure of the material [4].

In this work, through Raman spectroscopy, was studied the water sorption on coir to detect

changes that occur at the molecular level when samples are subjected to external strain, and is possible to identify the load-bearing components of the composite structure.

The testing analysis gives access to cell wall deformations, polymer reorientations and fracture events. In addition, the method shows a powerful approach to studying deformation patterns at the cell and cell wall level, and access fundamental mechanisms that determine the mechanical response of a plant fiber.

References

- 1 - S. V. Rangaraj, L. Smith, *Effects of moisture on the durability of wood/thermoplastic composite*, *J. Ther. Compos. Mater*, **2000**, 13, 140-161.
- 2 – J. Berthold, R. J. Olsson, L. Salmén, *Water sorption to hydroxyl and carboxylic acid groups in Carboxymethylcellulose (CMC studied with NIR-spectroscopy)*, *Cellulose*, **1998**, 5, 280-298.
- 3 – A. Céline, O. Gonçalves, F. Jacquemin, S. Fréour, *Qualitative and quantitative assessment of water sportion in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy*, *Polym.*, **2014**, 101, 163-170.
- 4 – H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Interaction between water and hydrophilic polymers*, *Acta*, **1998**, 308, 3-22.

Estudo da composição e origem de meteoritos por espectroscopia Raman

C. H. F. Barros^{1*}, M. Sanz², H. G. M. Edwards², L. F. C. de Oliveira¹,

¹*Núcleo de Espectroscopia Raman e Estrutura Molecular, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, Brasil.* ²*School of Life Sciences, University of Bradford, Bradford, West Yorkshire, UK. (*carlos.fbarros@yahoo.com.br)*

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Microscopia Raman, meteoritos.

Meteoritos são materiais sólidos fragmentados de origem extraterrestre formados a bilhões de anos e que ao caírem na terra são recolhidas para fins de estudo e pesquisa. Seu grande valor científico está ligado ao fato das amostras serem fonte direta de informação de outros corpos que compõe o sistema solar desde o início dos tempos. Meteoritos do tipo condrito (materiais com base em carbonatos e aluminossilicatos, principalmente) tem sido sistematicamente investigados em virtude da presença de materiais carbonáceos, que podem ser fonte de carbono amorfo [1]. Neste trabalho foram investigados 11 meteoritos cedidos pelo Museu Britânico, de diferentes origens, com objetivo de fazer uma caracterização completa destes materiais usando espectroscopia Raman. Estudos anteriores por microscopia e também por espectroscopia Raman tem mostrado que é possível identificar a presença de diferentes fontes de carbono, através da relação de intensidade das bandas D e G referentes a materiais carbonáceos [2].

A análise dos meteoros, obtida por espectroscopia Raman (excitados com 1064 ou com 632,8 nm), mostra a presença do mineral olivina, através das bandas em 850 e 820 cm^{-1} , características dos modos de estiramento Si-O da estrutura do silicato, nos seguintes meteoritos: Akbarar, Atarra, Bath, Bjurbole, Cold Bokeveld e Hajmah; além deste mineral, a presença de piroxênios, um importante grupo de silicatos de estrutura formada pela polimerização de tetraedros de SiO_4 formando cadeias unidimensionais infinitas, pode ser observada nos meteoritos Atarra, Bjurbole, Cold Bokeveld, Juvinas e Shalka. Os meteoritos Atarra, Bath, Cold Bokeveld, Hajmah, Orgueil e Shalka também

apresentaram bandas típicas de óxidos de ferro, como por exemplo bandas entre 500 e 700 cm^{-1} . Bandas de carbono amorfo foram observadas nas amostras de Atarra, Bjurbole, Cold Bokeveld e Orgueil, em *ca.* 1600 e 1285 cm^{-1} .

A microscopia eletrônica de varredura permitiu a confirmação da presença dos minerais encontrados pela espectroscopia Raman, enquanto que a fluorescência de raios X mostrou a presença dos elementos individuais que formam os principais minerais (silicatos, carbonatos e óxidos, por exemplo): Fe, Mg, Ca, Ti, Ba, Al, Mn, Ni, Na e S.

Como conclusão preliminar, os meteoritos Akbarar, Atarra, Bath, Bjurbole, Cold Bokeveld e Hajmah podem ser classificados como procedentes do próprio sistema solar, provavelmente de Marte ou da própria Lua, de acordo com os minerais encontrados. O estudo por espectroscopia Raman das amostras de meteoritos foi bem sucedido, uma vez que permitiu caracterizar diversos minerais nas 11 amostras investigadas. Por fim, o uso da técnica em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (SEM) e a fluorescência de raios X, apresenta-se como ferramental ideal para a caracterização não destrutiva das amostras de meteoritos.

CNPq FAPEMIG, CAPES.

- 1 - E. Quirico *et al.*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 136 (2014) 80–99.
- 2 - J. Du *et al.*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107 (2014) 242–249.

Investigação do estado da lactose no leite em pó para determinação de adulteração com soro por espectroscopia Raman

C. E. R. de Almeida^{*}, M. R. Almeida, R. Stephani, L. F. C. de Oliveira

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, MG.

(* carlosalmeida@ice.ufjf.br)

Palavras-chave: leite em pó, soro em pó, lactose

Produtos lácteos são frequentemente alvos de adulterações. Uma das fraudes mais comuns é a adição de soro, um subproduto da produção de queijos. O soro em pó é constituído majoritariamente por lactose na forma cristalina. Já no leite em pó, a lactose encontra-se no estado amorfo. Assim, a presença de lactose no estado cristalino no leite em pó pode indicar problemas nos processos de desidratação ou adulteração por adição de soro em pó.

As condições de armazenamento do leite em pó também podem afetar o estado da lactose passando da fase amorfa para a fase cristalina. A identificação de soro em leite em pó por espectroscopia Raman é baseada em bandas características da lactose cristalina [1]. Se o leite em pó apresentar lactose cristalina na sua composição, pode ocorrer um resultado falso positivo.

Nesse trabalho foi realizado um estudo no perfil espectroscópico do leite em pó adulterado com soro de leite em pó em função do tempo. O objetivo foi verificar como a mudança no estado da lactose influencia os modelos de quantificação de soro em leite em pó.

O leite foi adulterado em laboratório com soro em proporções, que variaram de 0-50% (m/m), variando a % de soro de 2 em 2%. As amostras foram acompanhadas durante 10 semanas posteriores. Os espectros Raman foram coletados sem nenhum preparo prévio da amostra em espectrômetro RFS 100 FT-Raman Bruker com linha de excitação em 1064 nm.

As regiões do espectro Raman que contribuem para o modelo de regressão para quantificar soro em pó em amostras de leite em pó são as regiões em 2900, 1080, 860 e 850

cm⁻¹, estas são características da lactose [1]. Na região entre 1120 e 1060 cm⁻¹ os principais modos vibracionais são os estiramentos C-O, C-C e deformação C-O-H e entre 950 e 870 cm⁻¹ a deformação C-O-C, referente o modo vibracional da ligação glicosídica β -1-4 da lactose [2]. Outras bandas que também sofrem alterações são observadas 2850 cm⁻¹ e 1440 cm⁻¹, tais regiões possuem modos vibracionais relacionados com a presença de lipídeos (ν CH₂ e δ CH₂, respectivamente), e está associado com a diluição desse componente nas amostras de leite em pó adulteradas com alta quantidade de soro.

Para o modelo de quantificação usando regressão por mínimos quadrados parciais, foi observado um aumento no erro médio de previsão, de 2,32% m/m para 7,67% m/m. Este aumento está relacionado à presença da lactose cristalina no leite em pó e foi maior para quantidades baixas (até 7% m/m) de adição de soro. No entanto, não foi observado um aumento nos erros de previsão com o tempo de armazenamento.

Nesse caso, a análise por espectroscopia Raman da presença de soro em leite em pó deve levar em consideração as condições de armazenamento. Uma correção deve ser feita no modelo de quantificação usando mínimos quadrados parciais, principalmente para baixas concentrações e sem adição de soro para evitar resultados superestimados ou falsos positivos.

[1] M. R. Almeida, et al. *Anal. Lett.* **2012**, 45, 2589-2602.

[2] A. Celedon, J. M. Aguilar. *Food Sci. Technol. Int.* **2002**, 8, 101-108.

CAPES, CNPq, FAPEMIG

Uso da espectroscopia Raman confocal para análise in vivo do conteúdo hídrico da derme humana

M. G. P. Silva*, L. V.M. Viana, L. dos Santos, T. O. Mendes, C.A. Téllez, A. A. Martin

Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica - UNIVAP – Av. Shishima Hifumi, São José dos Campos, SP, 12200-00 Brasil. (*michely.glenda@gmail.com)

Palavras-chave: Conteúdo hídrico, Envelhecimento da Pele, Espectroscopia Raman confocal

A derme da pele humana possui fibras de colágeno tipo I, os quais podem ser monitorados por meio da espectroscopia Raman confocal. Estudos relacionam o conteúdo hídrico da derme com o envelhecimento da pele [1]. Com isso, este estudo avalia *in vivo* a variação do conteúdo hídrico da derme humana.

Foi utilizado um equipamento Raman confocal (Rivers – modelo 3510), com laser de excitação 671nm. Participaram do estudo 8 voluntárias jovens e 7 idosas saudáveis. Obteve-se os espectros de alta frequência (região 2500 a 4000 cm^{-1}) na região do antebraço, para as profundidades de 0 a 140 μm , coletando dois espectros por ponto.

A determinação do conteúdo hídrico foi obtida de acordo com [2]. Observamos na Figura 1 que o conteúdo hídrico em idosas é maior que no grupo das jovens. Este resultado corrobora com o fato da idosa possuir maior teor de água dérmica [1,3].

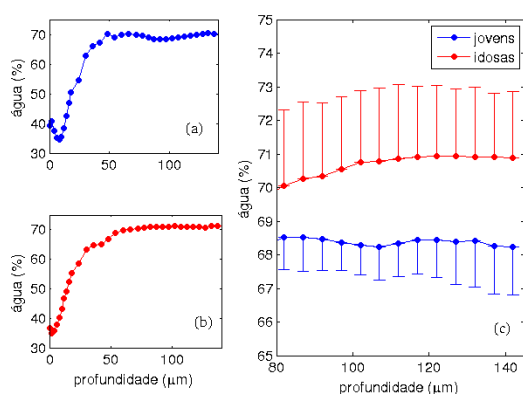
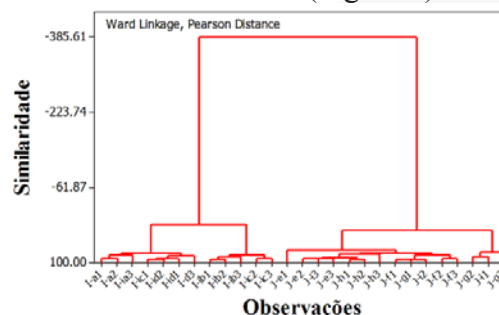


Figura 1: Em (a) é mostrado o perfil de conteúdo de água para um caso jovem e (b) para um caso idoso. Em (c) comparação entre os perfis médios para jovens e idosos.

A análise de cluster das regiões entre 2910-2965 e 3350-3550 cm^{-1} [1] mostram clara separação entre os grupos de jovens e idosas, evidenciando uma diferença entre as

intensidades destas bandas (Figura 2).



Estudo da adsorção do triptofano e oligopeptídeos por espectroscopia SERS

B. G. Fonseca^{1*}, A. C. M. Almeida¹ e A. C. Sant'Ana¹

*1 – Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, Brasil, (*bruno.fonseca@ice.ufjf.br)*

Palavras-chave: plásmom de superfície, proteínas, nanopartículas de prata

Neste trabalho visou-se o estudo da adsorção do triptofano (Trp) e oligopeptídeos contendo triptofano através das técnicas espectroscópicas de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) e absorção no UV-VIS utilizando-se suspensão coloidal de nanopartículas de prata (AgNPs), obtidas por redução com boroidreto.[1] A investigação da interação entre biomoléculas e nanopartículas metálicas tem grande relevância na pesquisa acadêmica pelas potenciais aplicações em diagnóstico, carregamento de medicamento e biossensores.

Na figura 1 observa-se que o espectro UV-VIS da suspensão coloidal das AgNPs apresentou uma banda na região de 400 nm, que na adição de Trp perde intensidade, na medida em que surge outra banda com máximo em 535 nm, indicando agregação controlada.

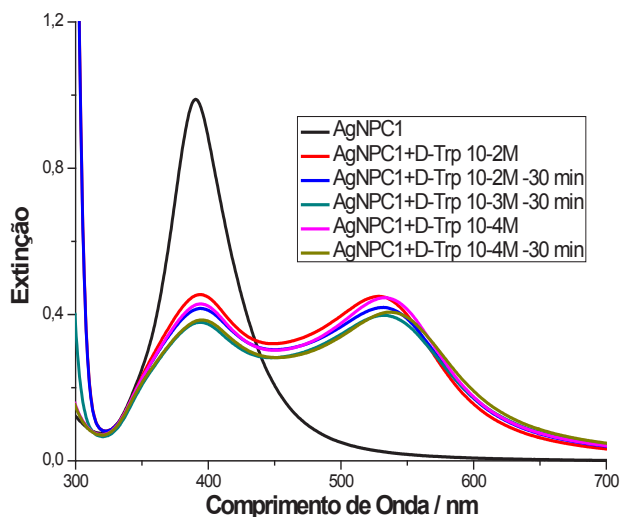


Figura 1: Espectros UV-VIS das AgNPs na ausência e presença de Trp em diferentes concentrações.

A figura 2 mostra os espectros Raman e SERS do Trp e do dipeptídeo alanina-triptofano (Ala-Trp). Para ambos são atribuídas ao indol as bandas SERS em 759, 1011, 1300, 1553 e 1620 cm^{-1} , [2] que permite inferir que a adsorção

ocorre preferencialmente pelo anel indólico para ambos os compostos. No espectro SERS do Trp a presença das bandas em 805 cm^{-1} , atribuída ao carboxilato, e em 930, 1150, 1603 cm^{-1} , atribuídas à amina, indica que outros sítios moleculares interagem com a superfície.

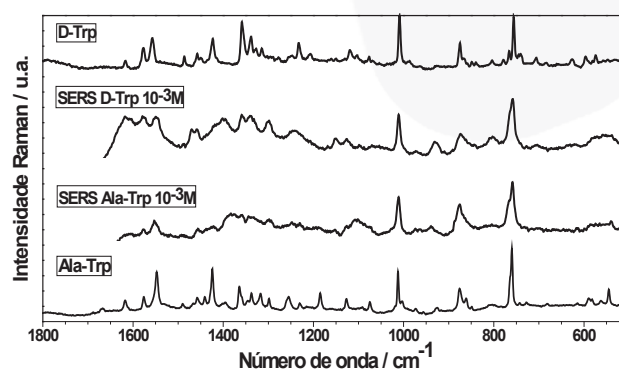


Figura 2: Espectros Raman do Trp e da Ala-Trp sólidos e SERS dos mesmos adsorvidos em AgNPs ($\lambda_0 = 532$ nm).

No espectro SERS da Ala-Trp, a intensificação das bandas 875 e 1107 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento CN indólico, permite inferir que há maior interação do anel indólico com a superfície metálica, quando o Trp está ligado à alanina.

Agradecimentos: Os autores agradecem às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

1 – J.A. Creighton, *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1979**, 75, 790-798.

2 – Hernandez, B. *et al.*, *J. Phys.Chem. B*, **2010**, 114, 15319-15330.

Redescobrimos os Xantatos: Um estudo espectroscópico vibracional.

C.S. Brandão (IC); G.B Ferreira (PQ)*

Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil

(* glauciob@vm.uff.br)

Palavras-chave: FT-Raman, alquilxantato, DFT.

Os xantatos são ligantes aniônicos polissulfurados de coloração amarela quando na forma $\text{ROCS}_2^-\text{M}^+$. São compostos organosulfurados que apresentam uma grande variedade de usos, desde agentes flocculantes de baixo custo em processos mineralógicos, até antitumorais[1]. Recentemente, uma nova aplicação deste material foi avaliada para o desenvolvimento de filmes finos contendo sulfetos de diferentes metais, onde complexos de xantatos são empregados como fonte de sulfeto via decomposição térmica[1]. Entretanto, mesmo já existindo estudos vibracionais[2], os estudos sistemáticos com modelos teóricos modernos ainda não foram relatados. Assim, neste trabalho iremos apresentar uma ampla família de alquilxantatos de potássio e também do benzilxantato, além do efeito da substituição do contra-íon sobre suas propriedades vibracionais, devido a organizações geométricas espaciais.

Os alquilxantatos de potássio (R=metil, etil, isopropil, n-butil, amil, n-hexil) foram preparados segundo a literatura [2,3], utilizando o alcóxido de potássio na presença de CS_2 . O benzilxantato de potássio também foi preparado por este procedimento. Os compostos foram purificados por recristalização em álcool/éter, obtendo material cristalino. A caracterização vibracional foi realizada em fase sólida nos espectrofotômetros FT-IV Alpha Bruker por ATR e FT-Raman Bruker MultiRam com laser de 1064 nm. A avaliação computacional para atribuição foi realizada com o pacote Gaussian 09. A otimização das geometrias e cálculo de frequência vibracional (IV/Raman) foi realizada com o funcional CAM-B3LYP e M06L. A função de base utilizada foi a 6311+G(d,p).

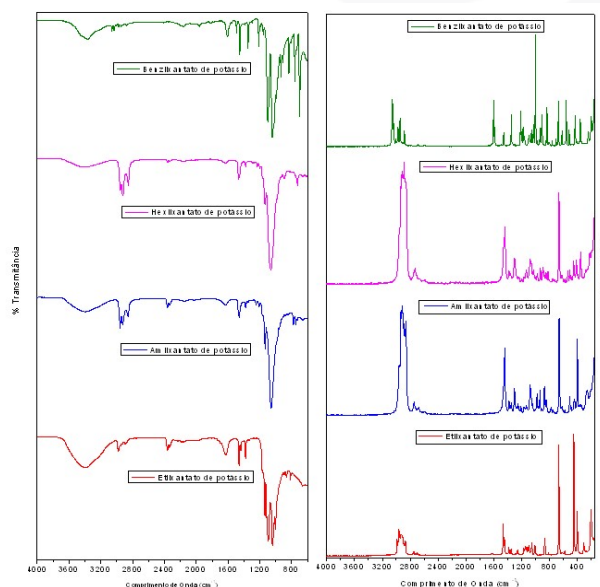


Figura1. Espectros IV e Raman de $[\text{ROCS}_2\text{K}]$. A obtenção dos compostos foi confirmada pela caracterização vibracional no IV/Raman, Figura 1, através das bandas de forte intensidade entre 1200 e 1100 cm^{-1} no IV ($\nu\text{CO}/\rho\text{CH}_2$) e entre 700 e 600 cm^{-1} no Raman (νCS_2). Os cálculos teóricos neste conjunto de compostos com grupamentos alquil e aril permitirão uma atribuição mais refinada, especialmente para a avaliação de outras regiões em menor comprimento de onda, ainda pouco exploradas.

Agradecimentos: CNPq, FAPERJ, UFF

1-L.K. Macreadie, H.E. Maynard-Casely, S.R. Batten,
D.R. Turner, A.S.R. Chesman, ChemPlusChem 2015, 80, 107 – 118. 2 - S. Ramachandra Rao, Xanthates and Related Compounds, Dekker, 1971. 3- P. Hellstrom, S. Oberg, A. Fredriksson, A. Holmgren, Spectrochimica Acta Part A 65 (2006) 887–895.

Análise da variabilidade dos espectros de alta frequência *in vivo* da pele humana através da espectroscopia Raman confocal

L. V.M. Viana*, M. G. P. Silva, L. dos Santos, T.O. Mendes, P.P. Fávero, A. A. Martin.

Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica - UNIVAP – Av. Shishima Hifumi, São José dos Campos, SP, 12200-00 Brasil. (*laris_machado@hotmail.com)

Palavras-chave: *In vivo* espectroscopia Raman confocal, variabilidade, reprodutibilidade

A espectroscopia Raman confocal é um método óptico não invasivo que permite obter informações detalhadas sobre perfis de composição bioquímica, alterações da pele em camadas e variação do conteúdo hídrico [1,2]. Este trabalho tem como objetivo comparar a variabilidade intragrupo e intergrupo de voluntárias jovens e idosas com e sem diabetes e analisar a reprodutibilidade dos dados obtidos.

Espectros foram coletados de 21 voluntárias do sexo feminino, divididas em 3 grupos de estudo (jovens, idosas saudáveis e idosas com diabetes). Foi utilizado um Raman Confocal da Rivers diagnóstico, com um laser de excitação de 671 nm, 20 mW, tempo de integração 1s e detector CCD. Foram realizadas duas medidas de alta frequência (região 2500 a 4000 cm^{-1}) na região do antebraço, na mesma profundidade no qual deram origem a 2 espectros por indivíduo. Para comparação dos espectros utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson para as regiões 3350-3550 e 2910-2965 cm^{-1} correspondentes a moléculas de água e proteínas.

A análise dos dados foi feita através da comparação intergrupo (grupos diferentes) e intragrupo com voluntárias do mesmo grupo.

Obteve-se valores de r próximos a 1, que correspondem à correlação positiva para os espectros quando comparados aos pares, de um mesmo indivíduo pertencentes ao mesmo grupo. Ainda na análise intragrupo é possível observar que comparações entre diferentes indivíduos evidenciam a variabilidade intrínseca de cada indivíduo (ver Figura 1). Para as comparações intergrupo (jovens x idosas saudáveis) os resultados da matriz de correlação de Pearson mostram valores

inferiores de coeficiente em relação aos obtidos as comparações intragrupos.

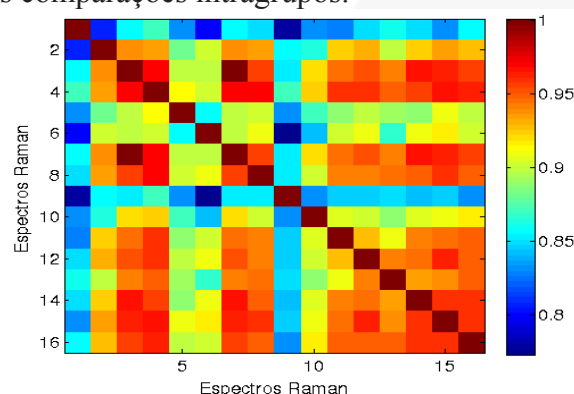


Figura 1: Matriz de correlação para comparação intragrupo de indivíduos jovens da superfície de 0 μm

Este resultado é similar ao encontrado na literatura o qual utilizou espectros Raman da região de baixa frequência (400-1800 cm^{-1}) [2].

A interpretação dos dados baseadas na matriz de Pearson é importante para avaliar o grau de variabilidade de indivíduos assim como a reprodutibilidade dos resultados da pesquisa desenvolvida.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer as agências de fomento FVE, FINEP (nº 01.10.0661.02) e CAPES (nº 8887.068264/2014-00 e 88881.062547/2014-01) pelas bolsas de estudo e financiamento do projeto.

Referências

- 1-Caspers, P., Lucassen, G., Bruining, H. and Puppels, G.J. Raman Spectrosc., 31, 813–818, 2000.
- 2-Mogilevych, B., Santos, L., Rangel, L. J., Grancianov, J. S.K., Sousa, P. M., Martin, A. A., proc. Of SPIE 9531, 1-8, 2015.

Investigação da influência do tratamento térmico na estrutura do biocarvão de serragem usado na adsorção do propranolol

Débora G. de Oliveira¹, Ana Paula F. M. de Urzedo², Ana Cláudia Bernardes-Silva^{2,*}

¹Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, UFJF- Juiz de Fora, MG. ²Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos, Campus Alto Paraopeba, Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, MG. (* anaclaudiabs@ufsj.edu.br)

Palavras-chave: biocarvão, adsorção, tratamento térmico.

Nos últimos tempos, o desenvolvimento de tecnologias de remoção e tratamento de resíduos de fármacos em águas superficiais e subsuperficiais tem sido alvo de muitos estudos [1]. Neste trabalho, foram investigadas as modificações superficiais induzidas pelo tratamento térmico no biocarvão de serragem (BC), testando-o como adsorvente do fármaco propranolol.

O BC foi tratado com HCl concentrado e submetido a tratamento térmico (800°C, N₂, por 2h – BC/800). Os tempos de equilíbrio de adsorção variaram entre 0 e 24h e a concentração residual de propranolol foi determinada por UV-Vis, em $\lambda=290$ nm. O BC foi caracterizado por espectroscopias Raman e Infravermelho (IV), análise térmica, DRX e ponto de carga zero (PCZ).

O BC/800 foi capaz de adsorver cerca de 90% do propranolol presente em solução. As análises de IV (Figura 1a) mostraram que os tratamentos mudaram drasticamente a superfície do BC, como pode ser visto pelo desaparecimento das bandas características. O espectro Raman (Figura 1b), mostrou a presença das bandas D e G, características de materiais carbonosos, e também a presença de bandas menos alargadas, indicando aumento da cristalinidade, evidenciando o aparecimento de uma estrutura grafítica.

Os tratamentos ácido e térmico tornaram a superfície do BC/800 mais hidrofóbica e, portanto, mais adequada à adsorção do propranolol, uma molécula com forte caráter apolar.

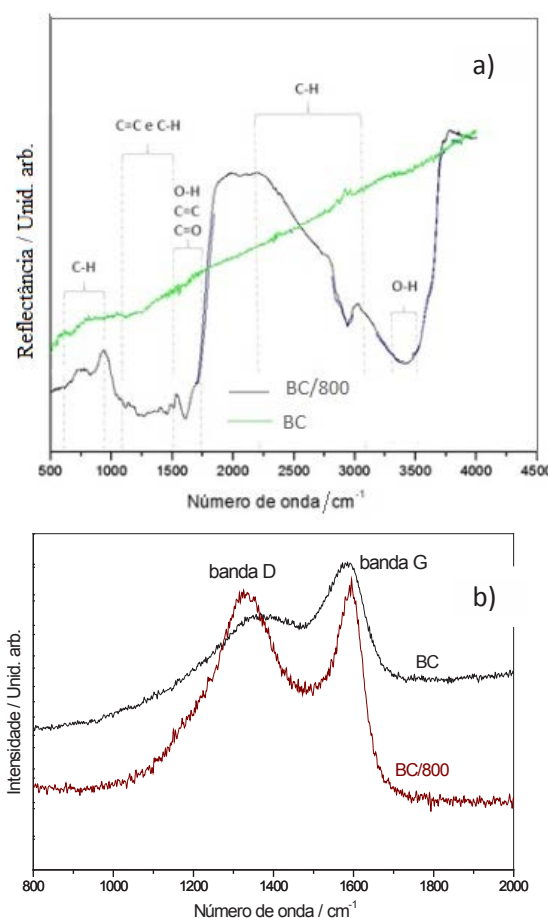


Figura 1: a) Espectro IV e b) Espectro Raman do biocarvão tratado (BC/800) e sem tratamento (BC)

CAPES, FAPEMIG, PPTDS/UFSJ, Prof. Rochel M. Lago (DQ/UFG), Profa. Renata Diniz (DQ/UFJF), Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (UFJF)

1 - Oliveira, D.G.; Dissertação (Mestrado em Tecnologia para o Desenvolvimento Sustentável), Universidade Federal de São João Del-Rei, 2014.

Espectroscopias intensificadas por superfície aplicadas na construção de biossensores plasmônicos

L.P.F. Peixoto^{1,*}, J. Ferreira², G.F.S. Andrade¹

1 - Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG. 2 - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

(*linuspauling_@hotmail.com)

Palavras-chave: SERS, SEF, biossensores.

Biossensores são dispositivos analíticos que medem ou detectam uma informação biológica e a convertem em um sinal analítico mensurável. [1] Nos dias de hoje há a necessidade de diagnóstico rápido, preciso e de baixo custo, principalmente em países em desenvolvimento. Neste contexto estão as técnicas de SERS (espalhamento Raman intensificado por superfície) e SEF (fluorescência intensificada por superfície), devido à sua alta sensibilidade, apresentam alto potencial para o desenvolvimento de biossensores. [2]

Nesse trabalho são apresentados biossensores baseados em nanobastões de Au (AuNRs) utilizando das técnicas SERS e SEF através da detecção por imunensaio sanduíche.

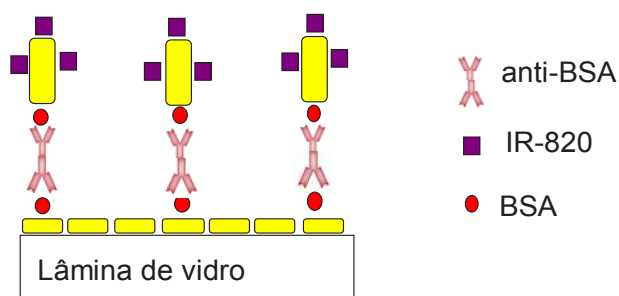


Figura 1: Esquema de detecção de anti-BSA por imunensaio sanduíche.

Os biossensores foram construídos de acordo com a Figura 1: AuNRs foram imobilizados em lâminas de vidro, e sua superfície modificada com a proteína albumina de soro bovino (BSA). AuNRs em suspensão foram modificados com a molécula-prova IR-820 e com BSA. A lâmina de vidro foi imersa em uma solução de anti-BSA lavada e depois imersa na suspensão de AuNRs funcionalizados.

Na Figura 2 é mostrado o resultado do mapeamento SEF para a banda de fluorescência característica do IR-820 excitado em 785 nm para as lâminas não imersas em anti-BSA e com a imersão em anti-BSA respectivamente, onde é possível observar que na presença de anti-BSA o sinal SEF médio é muito mais intenso do que em sua ausência.

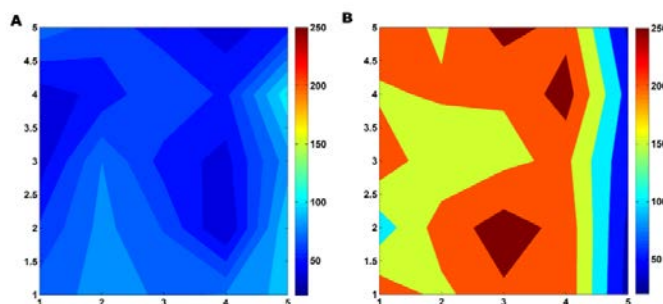


Figura 2: Mapeamento SEF de 25 pontos na superfície das lâminas de vidro (A) sem anti-BSA (B) anti-BSA

Pode-se concluir que o imunensaio proposto é apropriado para a detecção de anti-BSA utilizando espectroscopias intensificadas por plasmon; os substratos propostos apresentam alto desempenho SERS e resultados preliminares mostraram a possibilidade de realizar o imunensaio sanduíche baseado nessa técnica.

CAPES, INMETRO, FAPEMIG, CNPq

1 – V. Velusamy et al. *Biotech. Adv.*, **2010**, 28, 232-254.

2 – P. W. Hall.; et al. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 1410.

Fatty acid composition in hepatic steatosis in mansonic schistosomiasis

K.B. Amaral^{1*}; M.R. Almeida²; G.F.S. Andrade²; R. Gentile³; S. F. Costa-Neto³; T.P. Silva¹; L.A.S. Carmo¹; K.K. Malta¹; F.F. Dias¹; R. C. N. Melo¹.

¹Laboratory of Cellular Biology, Federal University of Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brazil

²Laboratory of Plasmonic Nanostructures, Molecular Spectroscopy and Structure Group, Department of Chemistry, Federal University of Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, Brazil

³Laboratory of Biology and Parasitology of Wild Mammals Reservoirs, Oswaldo Cruz Foundation, Rio de Janeiro, Brazil.

(*kbamaral2014@gmail.com)

Keywords: Schistosomiasis; steatosis; Raman.

Schistosomiasis is a chronic disease caused by the parasite *Schistosoma mansoni*, which induces granuloma formation in the liver of its vertebrate host [1]. The wild rodent *Nectomys squamipes* has been found naturally infected with *S. mansoni* and seems to support the infection quite well [2]. However, the histopathological analysis showed a fatty liver, both in *N. squamipes* naturally infected with *S. mansoni* as well as in uninfected animals.

Hepatic steatosis is characterized by an accumulation of triglycerides in the liver. Saturated and unsaturated fatty acids differ significantly in their contributions to lipotoxicity. Because of lipid droplets present an active role in the pathogenesis of schistosomiasis [3], we aimed to study their chemical composition by using Raman spectroscopy.

In this study, animals (n=6) were captured and euthanized by exsanguination (animal ethical approval # LW81/12). Liver fragments were removed and fixed in a paraformaldehyde 4% solution overnight at 4 ° C. The next day, the fragments were transferred to a phosphate buffer solution 0.1 M, pH 7.3 and kept in this solution at 4 ° C until processing for Raman spectroscopy. Raman spectra of tissues (infected and uninfected) were recorded using a FT-Raman spectrometer RFS 100S equipped with a Nd:YAG laser (1064 nm). For acquisition of the spectra, the laser power was adjusted to 75 mW and there were collected 1024 scans in the region of 3500– 50 cm⁻¹ with a spectral

resolution of 4 cm⁻¹.

The characteristic bands of lipids can be observed at 1448 and 1300 cm⁻¹ attributed to the CH₂ scissoring and twisting modes, respectively [4]. The presence of unsaturation is showed by a strong band at 1658 cm⁻¹ and also by the features of the deformation and stretching vibration of the =CH that can be observed at 1269 and 3008 cm⁻¹. The main difference between the Raman spectra of infected and uninfected tissues in relation to modes of lipids is the band at 3008 cm⁻¹ noted in the Raman spectra of infected tissue. This band is more prominent in arachidonic acid compared with other polyunsaturated acids. This result may be indicative of a large amount of this fatty acid in the infected tissue.

The Raman approach was valuable to get a better understanding of the lipid composition in tissue of *N. squamipes* naturally infected with *S. mansoni* as well as in uninfected animals.

[1] B. Gryssels, *Infectious Disease Clinics of North America*, **2012**, 26, 383-397.

[2] R. Gentile, S.F. Costa-Neto, P.S. D'Andrea, *Oecologia Australis*, **2010**, 14, 711-725.

[3] G.K. Michalopoulos, *Journal of Cellular Physiology*, **2007**, 213, 286-300.

[4] K. Czamara, *et al.J. Raman Spectrosc.*, **2015**, 46, 4- 20.

Análise do aumento do conteúdo hídrico na pele humana por espectroscopia Raman confocal *in vivo*

D. C. Matsuo^{1,*}, M. G. P. Silva¹, L. dos Santos¹, T. O. Mendes¹, A. C. F. L. Cançado¹, A. A. Martin¹

*Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica - UNIVAP – Av. Shishima Hifumi, São José dos Campos, SP, 12200-00 Brasil. (*danielematsuo@yahoo.com.br)*

Palavras-chave: conteúdo hídrico, pele, espectroscopia Raman confocal.

Estudos destacam que durante o envelhecimento cronológico da epiderme humana há diminuição do fator natural de hidratação (NMF) e queratina desencadeando uma pele flácida, desidratada e com rugas [1]. Neste estudo, buscamos analisar o aumento do conteúdo hídrico *in vivo*, antes e após o uso de produto cosmético, por meio da técnica espectroscopia Raman confocal.

Foram utilizadas neste estudo 6 voluntárias jovens, fototipo II (20 e 30 anos de idade) e um sistema confocal para examinar a região de alta frequência (HF). Os espectros Raman foram obtidos antes da utilização do produto (T0) e após 30 dias de uso contínuo de um hidratante (cosmético) (T30). Os dados foram obtidos, utilizando-se um sistema confocal (Rivers – modelo 3510), com laser de excitação 671 nm, 3 integração de 1s e 20 mW de potência e detector CCD. Utilizou-se a região de alta frequência (2.500-4.000 cm^{-1}) para quantificar o conteúdo hídrico. Os resultados foram obtidos utilizando o Skintools^(R) versão 2.0

A Figura 1 apresenta um aumento na intensidade da banda centrada a 3420 cm^{-1} (vibração de XXXXX) para T30 a partir da superfície (0 μm) e até 30 μm de profundidade.

Pesquisadores destacam que esta região espectral está relacionada ao conteúdo hídrico da pele [2]. Os dados obtidos neste estudo corroboram com a pesquisa sobre o aumento do teor de água, utilizando um produto de rejuvenescimento na região periorbicular, assim como, enfatiza que a região do estrato córneo (0 a 20 μm) é responsável pelo armazenamento dos lipídeos o qual proporciona a prevenção da perda de água transepidermica [1].

A Figura 2 mostra este aumento de

conteúdo hídrico a partir a partir dos resultados calculados pela área integrada de pico de $-\text{CH}_3$ (2910 e 2960 cm^{-1}) e moléculas de água 3350 e 3550 cm^{-1} (XX).

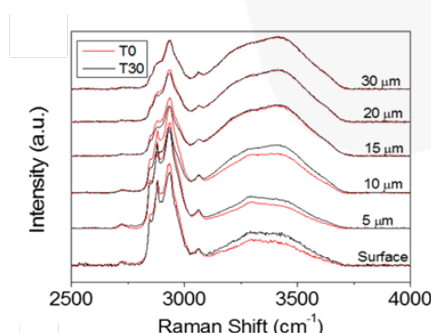


Figura 1: Comparação dos espectros médios da região de alta frequência (2.500-4.000 cm^{-1}) entre T0 e T30. Para diferentes profundidades.

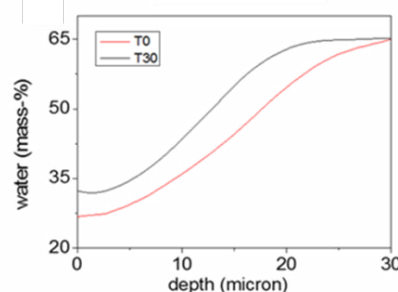


Figura 2: Perfil de conteúdo de água para um caso jovem entre T0 e T30.

Por meio da espectroscopia Raman confocal foi evidenciado o aumento do conteúdo hídrico na epiderme humana após o uso do cosmético.

1—A. P. Teixeira, J. L. Ragel, L. J. Raniero, M. G. Tosato, P. P. Fávero, A. A. Martin, Rev bras eng bioméd, 2014, 1517-3151

2—Caspers, P., Lucassen, G., Bruining, H. and Puppels, G.J. Raman Spectrosc., 31, 813–818, 2000.

Híbridos orgânicos- inorgânicos baseados em sílica e fibroína da seda: Investigação conformacional da fibroína via espectroscopia Raman.

M.V. dos Santos^{*1}, M. Cavicchioli¹, E. Percoraro¹, L.F. C. de Oliveira², S. Santagneli¹, S. J. L. Ribeiro¹.

1-Instituto de Química – UNESP-Araraquara-SP, Brasil

2- Depto de Química- UFJF-Juiz de Fora-MG, Brasil

Palavras-chave: Híbridos orgânicos-inorgânicos, Fibroína da seda e Espectroscopia Raman

Projetar novos materiais multifuncionais a partir de recursos naturais é um desafio que tem atraído cada vez mais pesquisadores. Recentemente, o grande potencial das fibroína da seda tem sido reconhecida.¹ Dentro deste contexto, o desenvolvimento de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (HOI) baseados em fibroína têm ganhado crescente interesse na comunidade científica, ampliando ainda mais a gama aplicações deste biopolímero.

No presente trabalho HOI baseados em xerogéis de sílica contendo diferentes concentrações de fibroína da seda (SF) foram preparados via processo sol-gel. As amostras foram preparadas através da inserção de soluções aquosas de fibroína com diferentes concentrações em meio a reação de condensação do tetraetoxissilano (TEOS). Após gelificação as misturas foram envelhecidas e tratadas em uma estufa a 40°C por 24h. As amostras foram obtidas na forma de monólitos brancos com alta resistência mecânica e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e termogravimetria (TG). A investigação estrutural e conformacional da fibroína presente nas amostras foi conduzida através da espectroscopia Raman, IFTR e RMN.

A figura 1 apresenta as micrografias da amostra com 7,5% (m/m) de fibroína. Nas imagens é possível observar claramente a precipitação de nanofibras de SF, entre as partículas de sílica, com espessura de aproximadamente 30nm.

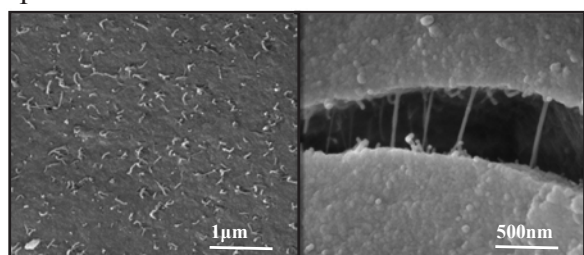


Figura 1-Imagens de MEV do HOI SF 7,5%.

A figura 2 mostra os espectros Raman das

amostras preparadas com diferentes concentrações de fibroína. Observa-se os modos vibracionais em 1666 cm⁻¹ e 1229 cm⁻¹, referentes aos grupos amida I e amida III respectivamente, sugerindo que a fibroína da seda precipitada em todas as amostras contém domínios locais com estrutura β-sheet³. Observa-se também em 1085cm⁻¹ uma banda referente ao estiramento C-C esquelético da estrutura β-sheet. Em adição a β-sheet, todas as amostras contém ainda domínios locais de estrutura random coil, como indicado pela presença de modos vibracionais característicos em 1415cm⁻¹ e 1455cm⁻¹ referentes a deformação angular C_αH₂ e CH₂, respectivamente. Se compararmos a intensidade relativa destas em função da concentração de fibroína, observa-se que o aumento de fibroína na sílica favorece a transição da conformação random coil para β-sheet nos HOI. Estes resultados corroboram com os resultados observados por IFTR e RMN.

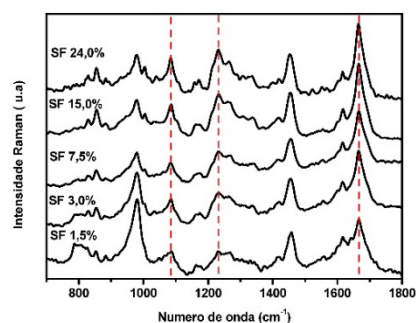


Figura 2-Espectros de Espalhamento Raman dos HOI.

1- PEREIRA, R. F.; SILVA, M. M.; DE ZEA BERMUDEZ, V. *Macromol. Mater. Eng.* **2014**.

2- K. MCGRATH, D. KAPLAN. Eds. *Birkhauser Press: Boston, MA*, **1996**, 103-133.

3- MONTI, P.; TADDEI, P.; FREDDI, G.; ASAKURA, T.; TSUKADA, M. *Journal of Raman Spectroscopy*, **2001**, 32, 103-107.

HDLs intercalados com Asp e Glu submetidos à condições prebióticas extremas

de Souza, C.M.D. (PG)^{1*}, Silva, E.P. (PG)¹, Constantino, V.R.L. (PQ)¹, de Faria, D.L.A. (PQ)¹

¹Universidade de São Paulo-São Paulo- Brasil (* claudiomendes@usp.br)

Palavras-chave: Astrobiologia; Minerais; Biomoléculas.

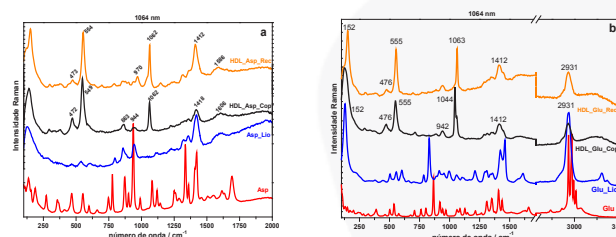
A interação entre biomoléculas e minerais é um dos objetos de estudo da Química prebiótica, QP. Dentro da Astrobiologia, a QP estuda a evolução e o aumento da complexidade química que culminou no surgimento da vida.

Na Terra primitiva os minerais podem ter desempenhado um papel importante na seleção e concentração de biomoléculas, na proteção contra radiação UV, hidrólise, altas temperaturas, além de atuarem como catalisadores na formação de biopolímeros¹. Dentre as biomoléculas que compõe os seres vivos atuais, os aminoácidos, que constituem as proteínas, são importantes alvos de estudos sobre a origem da vida. Neste trabalho foi investigada a interação entre ácido aspártico (Asp) e o ácido glutâmico (Glu) intercalados em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio (HDL), de fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}(A^{2-}) \cdot 4H_2O$.

Resultados de difratometria de raios X mostram um espaçamento interlamelar de 4,68Å HDL_Asp_Rec; 5,70Å HDL_Glu_Rec e 6,31Å HDL_Glu_Cop, indicando que ambos os aminoácidos foram intercalados na matriz, com exceção do HDL_Asp_Cop que não apresentou aumento do espaço interlamelar. Estes dados são confirmados por outras técnicas, como: análises elementar (ICP e CHN), térmicas (TG e DSC) e espectroscopia vibracional (FT-Raman – Fig. 1a e 1b; FTIR).

Analisando os espectros da Figura 1a, podemos verificar que o espectro do HDL_Asp_Rec_pH11 obtido pelo método da reconstrução apresenta bandas semelhantes ao Asp liofilizado (pH=11), indicando que o aminoácido está confinado no interior do mineral com um dos grupos carboxílicos desprotonados. No caso do HDL_Asp_Cop, nota-se que existem bandas do Asp nesse sistema, o que pode significar que o aminoácido

esteja adsorvido no mineral ou que sua intercalação não alterou o espaçamento interlamelar do HDL.



Analysis of the spectral variability of the human skin by confocal Raman spectroscopy *in vivo*

J. L. Rangel*, L. Santos, B. Mogilevych, M. Glenda, M. P. Sousa, K. Grancianinov, A. A. Martin
*Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, Brazil (*jlucasrangel@gmail.com)*

Keywords: Skin, confocal Raman spectroscopy, spectral variability.

The skin is a reservoir complex, multifunctional, divided into layers, endowed of various biochemical components, which along with other factors provide the equilibrium of the human organism [1,2]. However, this is a complex study by *in vivo* Raman spectroscopy, due the involuntary movements at the time of the measures, intrinsic variations in different layers of the skin, changes in the movement of the microscope objective by the piezoelectric system, among other changes [3,4]. Therefore, to characterize experimental limitations of the confocal Raman system is it very important to determine the degree of variability of these components [5].

This study was performed at the stratum corneum, to verify the variability and reproducibility of the intra- and inter-individual Raman data. Measurements were performed in the volar forearm region in 6 study participants, at three different points at two different depth (surface and 10 μm), in which each point were evaluated in triplicate (three spectra by depth).

The Raman spectra were collected using a confocal Raman system from Rivers Diagnostic, with 785 nm excitation line and a CCD detector. Data analysis included the descriptive statistics (variation coefficient) and Pearson's correlation coefficient calculation. Our results show that inter-individual variability is higher than intra individual variability, and variability inside the SC is higher than on the skin surface. In all these cases we obtained r values, higher than 0.94, which correspond to high correlation between Raman spectra (see Figure 1). It reinforces the possibility of the data reproducibility and direct comparison of *in*

vivo results obtained with different study participants of the same age group and phototype.

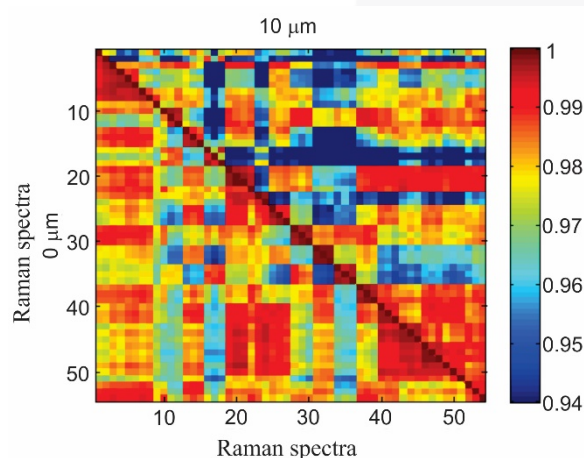


Figure 1: Correlation matrix for inter-individual comparison from surface (left side of the diagonal) and 10 μm (right side of the diagonal).

Acknowledgement

The authors thanks the FINEP (01.10.0661.02) and L. dos Santos thanks the CAPES (8887.068264/2014-00) for financial support.

References

- 1 - P. U. Giacomoni, T. Mammone, M.Teri, *J. Derm. Sci.*, **2009**, 55, 144–149.
- 2 - E. C. Naylor, R. E. B. Watson, M. J. Sherratt, *Maturitas*, **2011**, 69, 249 –256.
- 3 – P. J. Caspers, G. W. Lucassen, R. Wolthuis, H. A. Bruining, et. al., *Biospectroscopy*, **1998**, 4, 31–39.
- 4 – L. Chrit, C. Hadjur, S. Morel, et. al. *J. Biomed. Opt.*, **2005**, 10(4), 044001-044011.
- 5 - P. Caspers, G. Lucassen, H. Bruining, G. Puppels, G., *J. Raman Spectrosc.*, **2000**, 31, 813–818.

Efeito do tempo de equilíbrio de adsorção para análises SERS em regime de uma única molécula

M. L. de Souza,^{1,2,*} A. G. Brolo,³ M. L. A. Temperini¹

1 – Universidade de São Paulo (*micheleusp@yahoo.com.br), 2 – Universidade Federal Fluminense, 3 – University of Victoria (Canadá)

Palavras-chave: Single-molecule SERS, Equilíbrio de adsorção, flutuações.

Dentre os diversos ramos de pesquisa em SERS, o estudo em regime de uma única molécula (SM-SERS) surgiu resgatando um novo interesse na compreensão de sua existência juntamente à elucidação dos mecanismos fundamentais da intensificação em SERS. A área de SM-SERS, no entanto, tem se engajado em uma era mais madura onde a comprovação do efeito não é mais diretamente discutida. Propriedades físico-químicas das moléculas em superfície metálica podem ser extraídas empregando a análise das flutuações do sinal em SM-SERS. No entanto, não se tem dado a devida atenção ao equilíbrio de adsorção/dessorção para a extração de dados confiáveis, cuja importância é explicitada neste trabalho.

Os experimentos SERS foram realizados em eletrodo de Ag ativado por ORC. Rodamina 6 G (R6G) foi empregada como molécula-prova. A superfície limpa foi mapeada para confirmação da ausência de contaminantes, e após a adição de 5 nM ($5,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹) de R6G para identificar um ponto com maior intensificação SERS. Manteve-se a aquisição dos espectros no mesmo ponto (encontrado no mapeamento) durante todas as medidas, sendo somente adicionada a solução de R6G para atingir a concentração de interesse. Espectrômetro Renishaw InVia Reflex, modo estático, rede de difração de 600 l/mm, laser em 632,8 nm e lente de imersão de 63× (N.A. 0,9), acumulados 5000 espectros, 100 ms aquisição e 10 μW de potência foi utilizado.

Etchegoin e col. reportaram uma análise estatística que permite a classificação do sistema em estudo como sendo ou não SM-SERS. [1] É considerado um conjunto experimental de dados de flutuações de

intensidades SERS em uma dada concentração, estimado o dobro das intensidades e o dobro da frequência de flutuação. Se um novo conjunto de dados experimentais com o dobro da concentração inicial for equivalente ao dobro estimado da intensidade, trata-se do aumento do número de moléculas no hot-spot e, portanto, fora do regime SM-SERS. Caso seja equivalente ao dobro da frequência de flutuação, indica que a molécula acessa e libera o hot-spot mais vezes. Na Fig. 1A estão os resultados desta análise no presente trabalho confirmando que se trata de regime SM-SERS.

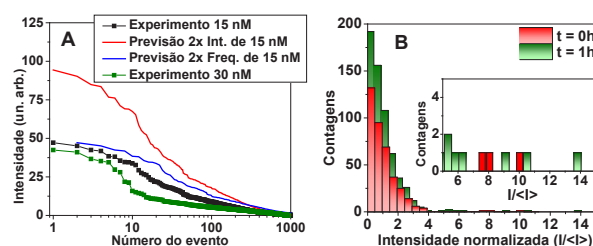


Fig.1. A. Verificação do regime de SM-SERS. B. Análise das flutuações com $t=0h$ e $t=1h$.

Na Fig. 1B estão dispostos os histogramas de intensidades de R6G 20 nM assim que adicionada a solução à superfície ($t=0h$) e após 1 hora da adição ($t=1h$). Após esse tempo de repouso os eventos com baixa intensidade normalizada se fizeram mais frequentes e foram detectados espectros com maior intensidade normalizada. Conclui-se ser importante obter as flutuações em diferentes tempos de adição do analito para uma melhor interpretação da interação analito-superfície.

1 – J. E. Bohn, E. E. Le Ru, P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114(16), 7330-7335.

Raman Ressonante e SERRS do corante Reactive Black 5 para aplicação em Fotocatálise Plasmônica

P. B. Santos^{1,*}, C.C. Corrêa¹, P. Corio², G.F.S. Andrade¹

1-Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brasil
 (**patriciabarsan@yahoo.com.br*) *2-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*

Palavras-chave: Raman Ressonante, Reactive Black 5, fotocatálise plasmônica

O fenômeno LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*), é uma forma de acelerar processos fotocatalíticos, sendo também o principal mecanismo responsável pelo efeito SERS [1].

No presente trabalho, foram sintetizados catalisadores formados por semicondutores combinados com nanopartículas metálicas (Ag/ZnO e Cu/ZnO) a fim de promover a fotodegradação no visível do corante têxtil Reactive Black 5(RB5) [2,3]. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por MEV, MET e DRX, confirmando a presença de Nanopartículas metálicas de Ag e Cu, bem como do semicondutor ZnO. O processo de degradação e a formação de subprodutos podem ser acompanhados através do efeito SERS, porém é necessário um estudo do padrão espectral do corante na presença ou ausência de nanoestruturas.

O RB5 apresenta uma banda de absorção máxima no espectro UV- vis na região de 597 nm (veja inserto na Figura 1), o que possibilitou a obtenção do espectro Raman préRessonante (RR) do mesmo com radiação incidente em 633nm. Também foi possível comparar o perfil espectral através dos espectros SERRS.

Na figura 1 estão representados os espectros Raman (785 nm), Raman Ressonante (633 nm) e SERRS com o catalisador Ag/ZnO (633 nm), sendo a concentração de corante de 10^{-5} M em todos os casos.

É possível observar a ausência de sinal do RB5 no espectro Raman para radiação excitante em 785 nm, porém as bandas características são

observadas no espectro em 633 nm, devido ao Raman Ressonante, como pode ser também notado pela baixa intensidade da banda do padrão interno (Na_2SO_4). Comparando os espectros RR e SERRS, o perfil espectral foi mantido, sem alterações significativas nas intensidades relativas. Como exemplo desse comportamento, tem-se as bandas nas regiões de 489 cm^{-1} (CCC Naftaleno), 1291 cm^{-1} ($\nu\text{OSO}_2\text{O}-$) e 1598 cm^{-1} (ν -fenil)[3].

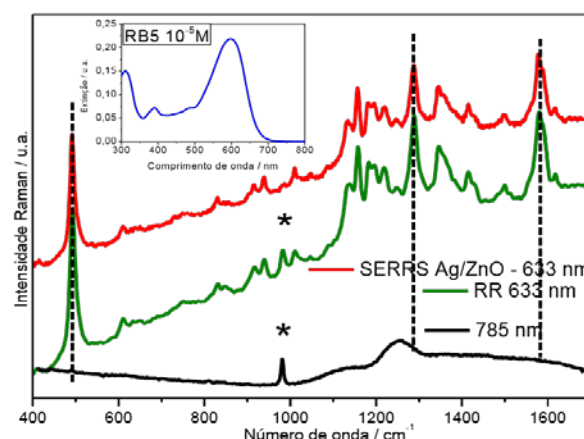


Figura 1: UV, Raman (785nm), RR e SERRS (633nm) RB5 10^{-5} M.

Os resultados preliminares de fotocatálise foram promissores, e estão em fase de otimização experimental, a fim de obter maior eficiência catalítica e a caracterização dos produtos de degradação por SERRS.

1 - J. R. Anema, et al., *Ann. Review of Anal. Chem.*, **2011**, 4, 129-150.

2 - S. Kuriakose, et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, 5, 639-650. 3 - T. Aquayo, et al., *J. Raman Spectrosc.* **2013**, 44, 1238-1245.

Estudo da tireóide humana por Espectroscopia Raman Confocal

Isabelle Ferreira*, Lazaro P. M. Neto, Laurita dos Santos, Cláudio A. T. Soto, Luis Felipe C. S. Carvalho, André B.O. Santos, Renata A. Canevari, Aírton A. Martin

Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP. (iferreira@univap.br)*

Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman Confocal, Tireóide, Amida I.

Resultados inconclusivos das lesões da tireóide representam um grande problema diagnóstico [1]. O diagnóstico de lesões de tireóide é realizado, principalmente, pela técnica de punção aspirativa com agulha fina (PAAF). Este procedimento, geralmente é guiado por ultra-sonografia (US), é acessível, rápido, porém a sensibilidade desta técnica pode ser muito baixa [1-2]. Por isso, é extremamente importante, para um diagnóstico conclusivo, o emprego de novas técnicas que proporcionam um diagnóstico mais rápido e mais eficiente. A utilização da Espectroscopia Raman pode ser uma técnica útil nestes casos, uma vez que, gera uma análise bioquímica de todo o tecido, utilizando espalhamento de luz laser [3]. Neste trabalho, trinta amostras de tireóide foram analisadas por espectroscopia Raman confocal (Rivers – modelo 3510), com laser de excitação 785nm, 3 integração de 10s e 20 mW de potência). Foi realizada a deconvolução da região da Amida I ($1600\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$) utilizando o software Origin. Os resultados mostram uma diferença nos valores de área entre os espectros normal e bócio comparado aos espectros de carcinoma como mostrado na figura 1. Para os picos 1619 cm^{-1} , 1661 cm^{-1} , correspondente as vibrações de $\gamma(\text{C}=\text{C})$ e Amida I(proteínas e lipídios) respectivamente, as áreas deconvoluídas obtidas são maiores para as amostras normal e bócio do que nas amostras de carcinoma de tireoide. Já para o pico 1671 cm^{-1} , correspondente as vibrações de $\text{C}=\text{C}$ (Amida I), observou-se uma maior área para as amostras de carcinoma do que para as demais amostras. Essa diferença pode ser explicada pela proliferação celular desenfreada presente no tecido carcinogênico demandando

maior quantidade de DNA e proteína. Conclui-se que a espectroscopia Raman pode ser uma ferramenta útil no diagnóstico das lesões de tireóide.

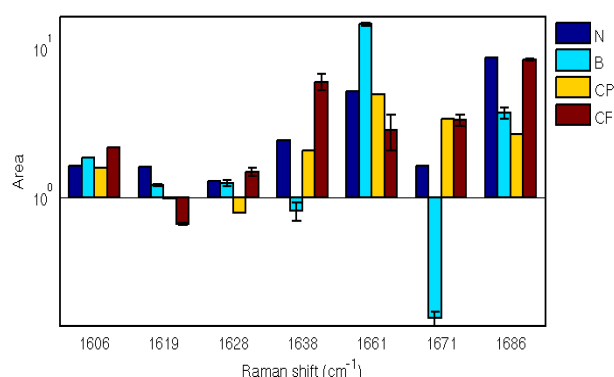


Figura 1: Média e Desvio padrão das áreas dos picos obtidos por deconvolução para região de $1600\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$. N-normal, B-bócio, CP carcinoma papilífero, CF-carcinoma folicular.

Agradecimentos: Os autores agradecem à FINEP (nº 01.10.0661.02), CAPES (nº 8887.068264/2014-00 e 88887.094114/2015-00) pelo suporte financeiro.

Referências:

- 1 -Y. Y. Tee, A. J. Lowe, C. A. Brand, R. T. Judson, *Ann. Surg.*, **2007**, 246(5), 714-720.
- 2 – H. G. C. Rodrigues, A. B. N. Pontes, L. F. F. Adan, *Endocr. J.*, **2012**, 59(5), 417-424.
- 3 – D. G. Leslie, R. E. Kast, J. M. Poulik, R. Rabah, S. Sood, G. W. Auner, M. D. Klein, *Pediatr. Neurosurg.*, **2012**, 48(2), 109-117.

High-pressure Raman spectra of peptide L-alanyl-L-alanine crystal

J. G. Silva¹, G. S. Pinheiro^{2,*}, C. L. Lima², P. T. C. Freire¹, F. E. A. Melo¹

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

2 – Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550, Teresina-PI, Brazil. (gardenia@ufpi.edu.br)*

Keywords: peptide, high-pressure, phase transition.

The crystal of peptide L-alanyl-L-alanine ($C_6H_{12}N_2O_3$) was studied by Raman spectroscopy for pressure values up to 6.3 GPa. With increasing pressure, one can observe two pressure regions in which some changes occur: 1.7-2.3 and 4.5-4.9 GPa. Between 1.7 and 2.3 GPa, one can observe various changes in the mode wavenumber of units directly participating of the hydrogen bonds (NH_3^+ and CO_2^-) and the disappearance of an external mode (band marked by stark in Figure 1). This last mode is associated with the libration of CH_3 . These changes provide evidence that the crystal undergoes a structural phase transition. Additionally, this study suggests that the mechanism for this phase transition is governed by a molecular rearrangement of the CH_3 and NH_3^+ units. The changes observed between 4.5 and 4.9 GPa correspond mainly to the disappearance of external modes and the widening of the bands, indicating the crystal undergoes an order-disorder structural phase transition. Upon decompression to room pressure the original Raman spectrum is recovered showing the reversibility of phase transitions.

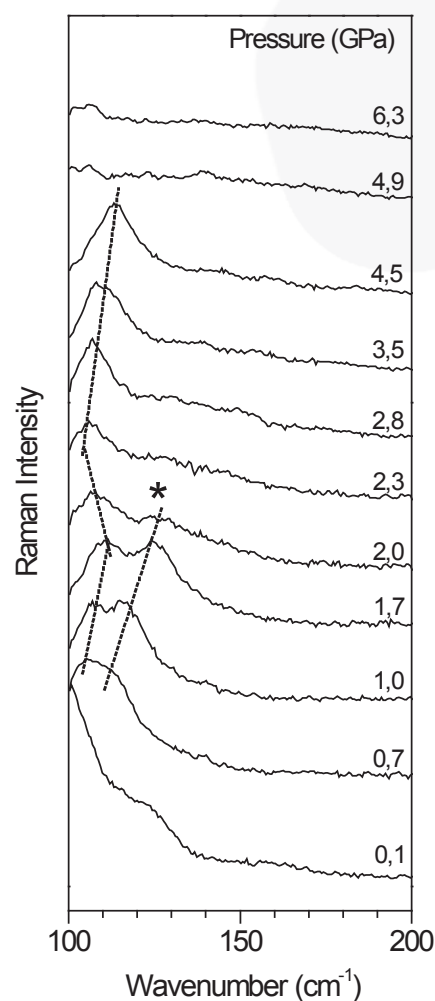


Figure 1: Raman spectra of L-alanyl-L-alanine crystal in the spectral range 100-200 cm^{-1} for several values of pressure in an increasing pressure run.

Síntese e Caracterização de Compostos Envolvendo Ligantes Carboxilatos Através da Espectroscopia Vibracional

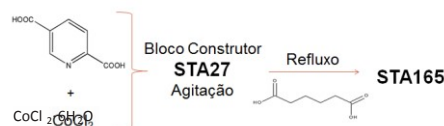
S.P. Alcântara* e C.C. Corrêa

Universidade Federal de Juiz de Fora, R. José Lourenço Kelmer – Martelos, 36036-330, Juiz de Fora, Minas Gerais Brasil (*stanley.alcantara@live.com)

Palavras-chave: Polímeros de Coordenação, Espectroscopia Vibracional, Pós-sínteses.

Recentemente o estudo de polímeros de coordenação e redes metalorgânicas tem sido alvo de intensos estudos¹. Devido às alterações de ordem físico-química produzidas no processo de automontagem, tais produtos podem apresentar diferentes propriedades, tais como: luminescência, atividades catalíticas, magnetismo e adsorção e separação de gases².

Os reagentes ácido 2,5-piridinodicarboxílico (PDC), ácido adípico (ADP) e cloreto de cobalto foram combinados de acordo com o esquema 1.



Esquema 1- Síntese dos compostos STA027 e STA165.

Os compostos foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho (Fig. 1), difração de raios X por mono e policristais e análise elementar.

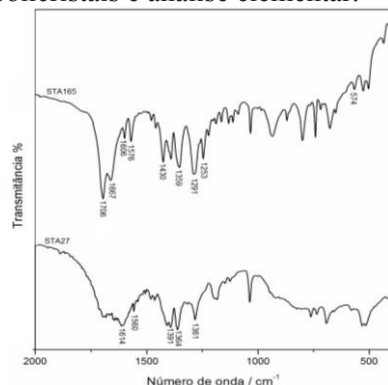


Figura 1: Espectro na região do Infravermelho dos compostos STA27 e STA165.

Observa-se na STA27² bandas referentes aos

$\nu_{as}COO$ e ν_sCOO dos grupos carboxilatos do ligante PDC, respectivamente em 1560 e 1364 cm^{-1} . O valor de delta igual a 169 cm^{-1} , comparado ao sal do (PDC) ($\Delta\nu = 207$ cm^{-1}) indica a coordenação do ligante ao centro metálico de modo bidentado

em ponte como mostrado na Figura 2a. Na STA165 observamos ν_{CC}/CN em 1606 cm^{-1} , $\nu_{as}COO$ e ν_sCOO em 1576 e 1430; 1253 cm^{-1} , ν_{Co-O} em 574 cm^{-1} comprovando a coordenação do ligante (PDC) ao metal, e com os valores de $\Delta\nu$ iguais a 146 e 323 cm^{-1} inferimos que existem dois modos diferentes de coordenação dos grupos carboxilatos ao metal sendo eles bidentado em ponte e monodentado³. O modo ν_{COOH} em 1706 cm^{-1} indica que o ligante (ADP) esteja na rede na forma protonada

(Figura 2b).

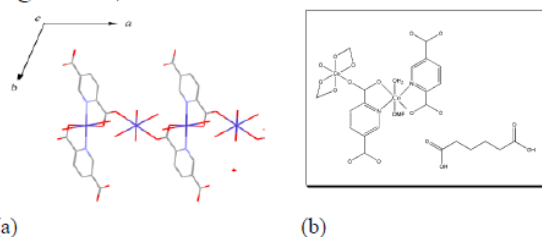


Figura 2: (a) Estrutura do composto STA27 ao longo do plano *ab* e (b) Proposta estrutural para STA65.

O bloco construtor STA27 já relatado na literatura², foi utilizado como precursor na síntese da STA165 que pelas caracterizações até agora realizadas, inferiu-se que o ácido (ADP) não se coordenou ao centro metálico. Novas tentativas serão realizadas com intuito do aumento da dimensionalidade da STA27.

UFJF, FAPEMIG, CAPES e CNPQ.

N. T. S. Phan, T. T. Nguyen, C. V. Nguyen, T. T. Nguyen, *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 457, 69-77; ²C. Xie, B. Zhang, X. Wang; R. Wang; G. Shen; D. Shen, *Journal Chemical Crystallography*, **2007**, 37, 25-29; ³G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coordination Chemistry Reviews*, **1980**, 33, 227-250; C. C. Corrêa, R. Diniz, J. Janczak, M. I. Yoshida, L. F.C. de Oliveira, F. C. Machado, *Polyhedron*, **2010**, 29, 3125-3131.

Síntese e caracterização de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) funcionalizadas com prata

I. O. Szlachetka^{1*}, S. W. da Silva²

¹Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília-DF, 70910-900, Brasil.
(*isis_szlachetka@hotmail.com)

²Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília-DF, 70910-900, Brasil.

Palavras-chave: Nanopartícula, ferrita de cobalto, prata.

Nos últimos anos, materiais nanoestruturados vêm sendo cada vez mais utilizados nas mais diversas áreas da ciência para diferentes aplicações, visto que exibem características singulares por se apresentarem na escala nanométrica [1]. A grande versatilidade dessas nanopartículas (NP's) vem da possibilidade de sua multifuncionalização por meio da modificação de sua superfície. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar e estudar as propriedades estruturais e magnéticas de NP's de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) recobertas com prata.

Inicialmente, as NP's de CoFe_2O_4 foram sintetizadas pelo método de coprecipitação química de íons de Co(II) e Fe(III) em meio alcalino, os quais foram dispersos em água, de modo a formar um fluido magnético iônico. Em seguida diferentes rotas químicas, modificadas pelos métodos descritos em [2,3], foram empregadas para se obter um melhor recobrimento das NP's com íons de prata. As técnicas de espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Mössbauer e medidas de magnetização foram utilizadas para caracterizar a amostra.

Os espectros Raman (fig.1) mostram a presença de sete modos vibracionais, localizados em torno de 682, 652, 612, 555, 466, 337 e 300 cm^{-1} , em desacordo com os cinco modos Raman esperados para a estrutura espinélio cúbica do grupo espacial Oh7(Fd3m) . Os dados Raman revelaram que as frequências dos modos vibracionais Raman das amostras recobertas com prata aumentaram com relação à amostra não recoberta. Este fato indica que os íons de prata estão presentes na estrutura

cristalina das NP's. Resultado em concordância com os dados de DRX, onde foi verificado um aumento no parâmetro de rede da estrutura espinélio. Os dados de MET mostraram que as NP's recobertas com íons de Ag são em torno de 7 % maiores que as NP's não recobertas. Por fim, a espectroscopia Mössbauer mostrou que os parâmetros hiperfinos são influenciados pela incorporação dos íons de prata na estrutura cristalina das NP's.

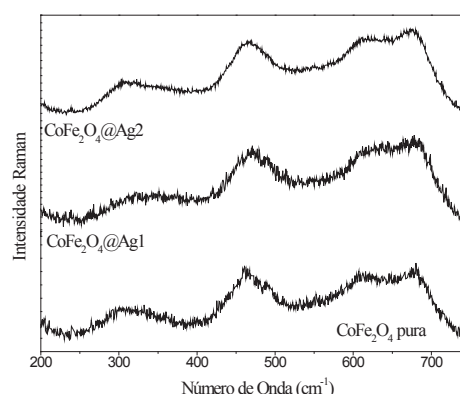


Figura 1 – Espectros Raman das NP's de ferrita de cobalto pura e recobertas com prata.

1 – R. G. Chaudhuri, S. Paria, *Chemical Reviews*, **2011**, 112, 2373-2433.

2 - B. Lee, S. Koo, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2011**, 17, 762-766.

3 – E. Iglesias-Silva, J. Rivas, L. M. L. Isidro, M. A. López-Quintela, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2007**, 353, 829-831.

Estudo do efeito CARS (Coherent Raman Anti-Stokes Scattering) em materiais bidimensionais

L. Lafetá^{1,*}, A. Jório^{1,2}, L. Malard²

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica - Universidade Federal de Minas Gerais - Av. Antônio Carlos 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

2 – Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte, Brasil. (lucaslafeta.labns@gmail.com)

Palavras-chave: CARS, Óptica não linear, Grafeno.

"O presente trabalho foi realizado com o apoio financeiro da CAPES - Brasil"

Na óptica não linear de terceira ordem existe o processo de mistura de quatro ondas (four-wave mixing) [1], e o efeito CARS acontece no caso em que a diferença de energia entre duas ondas incidentes equivalem a energia de vibração do fônon. Uma das propriedades do efeito CARS é um aumento significativo do sinal anti-Stokes em relação ao espalhamento Raman usual [1]. O uso do CARS implica na incidência de dois lasers, um laser de bombeio, que por si já causa um espalhamento Raman usual e um laser chamado Stokes que está na frequência Stokes do Raman criado pelo bombeio da amostra em questão, isso faz com que fônons criados na rede amplifiquem o sinal anti-Stokes, esse seria o estado ideal de ressonância onde ocorre o efeito CARS [2].

Nesse trabalho utilizamos amostras de grafeno monocamada e também poucas camadas de nitreto de boro hexagonal (h-BN) para se estudar o efeito CARS [3]. Utilizamos um laser Stokes em 1064nm e um laser de bombeio que varia entre 900 à 940 nm.

Para o caso do h-BN observamos um aumento na intensidade do sinal anti-Stokes (Fig. 1) quando a diferença de energia entre o laser Stokes e de bombeio igualaram-se com a energia do fônon no h-BN (1365cm^{-1}). Porém, em amostras de grafeno observou-se um decréscimo do sinal (Fig. 2) quando a diferença de energia entre os lasers coincidiu com a energia do fônon no grafeno (1590cm^{-1}).

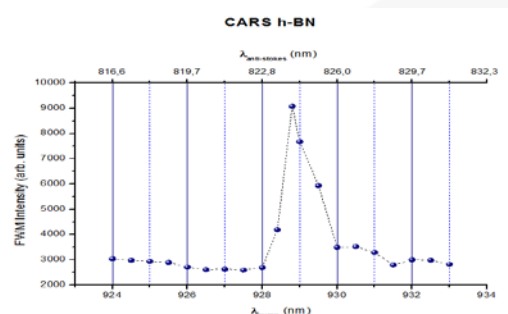


Figura 1: espectro do four wave mixing em amostra de h-BN, condições do laser, λ_{bombeio} de 924 a 933nm, $\lambda_{\text{stokes}} = 1064\text{nm}$.

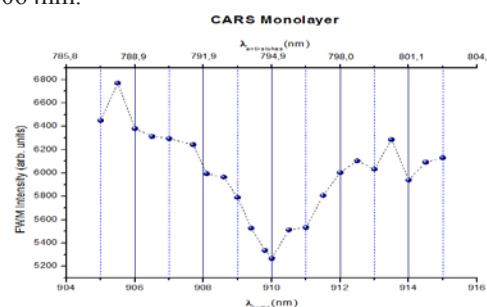


Figura 2: espectro do four wave mixing em amostra de grafeno monolayer, condições do laser, λ_{bombeio} de 905 a 915nm, $\lambda_{\text{stokes}} = 1064\text{nm}$.

Vamos abordar as causas para a observação desse fenômeno baseando nas diferentes estruturas eletrônicas desses dois materiais.

- 1 - R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3ª Ed. **2008**, Ed. Academic Press, Orlando, 499-501.
- 2 - Ji-Xin Cheng, X. Sunney Xie, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 827-840.
- 3 - E. Hendry, P. J. Hale, J. Moger, A. K. Savchenko, *Physical Review Letters*, **2010**, *PRL* *105*, 097401.

Avaliação por espectroscopia Raman confocal da interação de flúor fosfato acidulado na dentina radicular bovina desmineralizada e hígida

L. E. S. Soares^{1,2*}, M. G. P. da Silva², A. A. Martin²

¹Universidade do Vale do Paraíba, Faculdade de Ciências da Saúde, Curso de Odontologia

²Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica, (* lesoares@univap.br)

Palavras-chave: dentina, flúor, espectroscopia Raman confocal.

Produtos à base de flúor têm sido utilizados para proteger e remineralizar a dentina. O objetivo deste estudo *in vitro* foi de avaliar, por espectroscopia Raman confocal, o efeito da interação do flúor fosfato acidulado em gel (FG) na dentina radicular bovina desmineralizada ou recoberta com *smear layer* (SL). Dez raízes de dentes incisivos bovinos foram cortadas em duas partes (n = 20) e polidas (lixa n°600 e 1200). Cada amostra foi esquematicamente dividida em duas partes. Na porção superior realizou-se o condicionamento com ácido fosfórico (37%, 1 min, dentina desmineralizada - DES). A porção inferior foi mantida sem qualquer tratamento, permanecendo assim a camada de detritos resultantes do corte (SL). As amostras também foram separadas em dois grupos principais de tratamento: G1 (controle) – sem tratamento e G2 – uma aplicação de Flúor Fosfato Acidulado 1,23% em gel. Em seguida foi realizada a análise por espectroscopia Raman confocal (Rivers – modelo 3510), com laser de excitação 785nm, 3 integrações de 10s e 20 mW de potência) nas duas regiões da amostra (6 espectros/amostra). A área dos picos de fosfato (960 cm^{-1}) e colágeno (1660 cm^{-1}) dentina foi calculada após a média dos 3 espectros/região de tratamento. Os dados foram avaliados estatisticamente pelo teste Tukey de comparações múltiplas. O pico do colágeno não foi significativamente alterado pelos tratamentos ($p>0,05$). A área do pico do fosfato foi significativamente reduzida no substrato DES para G1 e G2 ($p>0,001$). As comparações entre os tratamentos para o mesmo substrato não apresentaram diferenças ($p>0,05$). Apesar da composição acídica, a aplicação do FG não alterou o conteúdo do fosfato e colágeno da

dentina.

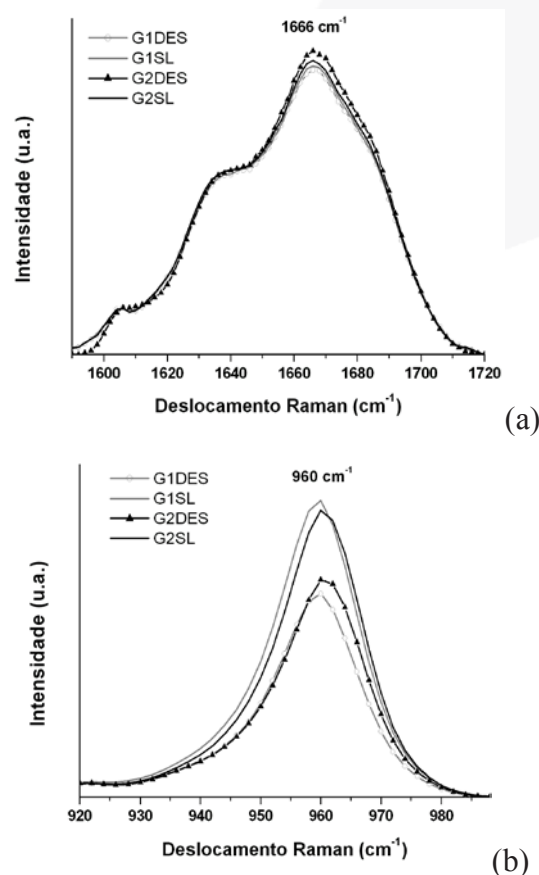


Figura 1: Espectros Raman da dentina para o colágeno (a) e fosfato (b) (espectros médios).

Agradecimentos: Os autores agradecem à FINEP (Processo n° 01.10.0661.02) e à FAPESP (Processo n° 2013/11192-8).

Espectroscopia vibracional Raman de pirano-naftoquinonas: elucidação teórico/experimental

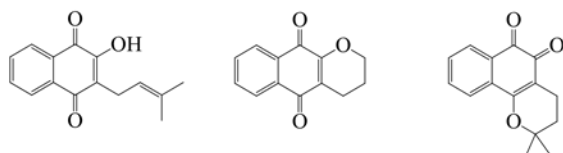
Maicon Delarmelina* (PG), Glaucio B. Ferreira(PQ), Vitor F. Ferreira(PQ), José W.M. Carneiro(PQ)

Pós-Graduação em Química, IQ, UFF, Outeiro de São João Batista s/n, Niterói, RJ

(*mdelarmelina@hotmail.com)

Palavras-chave: lapachona, DFT, Raman

Os compostos quinônicos estão vastamente distribuídos na natureza e apresentam conhecida atividade citotóxica[1]. A preparação das pirano-naftoquinonas **2** e **3** (**Figura 1**) com elevada atividade citotóxica tem sido amplamente realizada a partir do lapachol (**1**).



Lapachol (1) α-lapachona (2) β-lapachona (3)
Figura 1. Derivados quinônicos.

Aliado à química computacional, este trabalho pretende realizar pela primeira vez a completa caracterização por espectroscopia vibracional Raman para estes derivados.

Os compostos **1**, **2** e **3** foram preparados segundo procedimentos da literatura[2]. Os espectros Raman no estado sólido foi adquiridos no Espectrometro FT-Raman Bruker com laser de 1064 nm. A otimização estrutural e cálculo dos modos vibracionais foram realizados utilizando o método B3LYP/6-31++G(d,p) disponível no pacote Gaussian09. O software Veda 4.1 [3] foi empregado na análise da distribuição de energia vibracional e elucidação dos espectros vibracionais teóricos e experimentais.

Os espectros Raman experimentais dos compostos **1**, **2** e **3** estão mostrados na **Figura 2**. A região entre 1500 e 1800 cm^{-1} [2] apresenta, em cada caso, bandas com frequências e atividades distintas que podem ser usadas na diferenciação entre esses derivados.

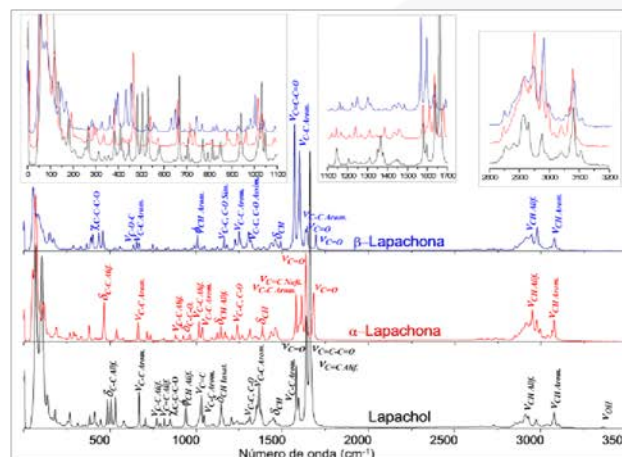


Figura 2. Espectros vibracionais Raman experimentais dos compostos **1**, **2** e **3**.

O lapachol (**1**) apresentou duas bandas sobrepostas intensas em 1680 cm^{-1} referentes ao $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{O}}$ e $\nu_{\text{C}=\text{C}, \text{Alif.}}$, banda intensa $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ em 1640 cm^{-1} e banda $\nu_{\text{C}-\text{C}, \text{Arom.}}$ em 1570 cm^{-1} . A α -lapachona (**2**) apresentou duas bandas $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de alta e média intensidade em 1635 e 1690 cm^{-1} , enquanto a β -lapachona (**3**) apresentou duas bandas $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de baixa intensidade em 1640 e 1695 cm^{-1} . Banda $\nu_{\text{C}-\text{C}, \text{Arom.}}$ e $\nu_{\text{C}=\text{C}, \text{Naft.}}$ de média intensidade foram observadas para **2** em 1570 e 1610 cm^{-1} , e, bandas $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{O}}$ e $\nu_{\text{C}-\text{C}, \text{Arom.}}$ de alta intensidade se destacam no espectro de **3** em 1550 e 1580 cm^{-1} .

Agradecimentos: FAPERJ, CAPES, CNPq e LAME-UFF.

- 1– C. Ríos-Luci, *et al.*, Eur. J. Med. Chem., **2012**, 53, 264-274.
- 2– C. Salas, *et al.*, Eur. J. Med. Chem., **2008**, 16, 668-674.
- 3– M. H. Jamroz, Warsaw, **2004-2010**.

Explorando as condições de reação entre SWCNT e NO_2^+

Arthur B. Porto^{1,*}; Hélio F. Dos Santos¹, Luiz Fernando C. de Oliveira¹

1- Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, NEEM, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, Brasil (* arthur.barra@gmail.com)

Palavras-chave: SWCNT, íon nitrônio, oxidação de SWCNT.

Os materiais de carbono, incluindo os nanotubos de carbono (CNT), se destacaram consideravelmente no decorrer das últimas décadas devido às suas mais diversas propriedades físico-químicas. Um ponto em comum, para quase todas as aplicações dos CNT, é a necessidade de se efetuar um tratamento em meio ácido da amostra.

Dentre os protocolos utilizados para purificação/oxidação dos CNT, a mistura ácida $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ [1] é uma das mais recorrentes, principalmente na proporção 3:1 (v/v). Sob essa perspectiva é conhecido que a mistura $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ leva à formação do íon nitrônio (NO_2^+), um potencial agente oxidante. Dessa forma, o presente trabalho visa explorar misturas ácidas $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, em diferentes proporções v/v, determinando em cada uma delas a quantidade de íon nitrônio presente na solução, conectando esses resultados com o grau de oxidação observado no tubo. Espectroscopia Raman foi utilizada monitorando a banda em 1400 cm^{-1} , característica do estiramento simétrico do íon NO_2^+ . Foram propostas misturas ácidas nas proporções (v/v) 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 5:2, 6:1, 7:1 e 8:1, e selecionadas as que possuem maior concentração de íon nitrônio (2:1, 3:1 e 5:2) de acordo com a curva padrão proposta. Para realizar a oxidação, 30 mg de nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) foram adicionadas em 50 mL de solução ácida por 4 horas, efetuando-se o monitoramento da reação através de espectroscopia Raman.

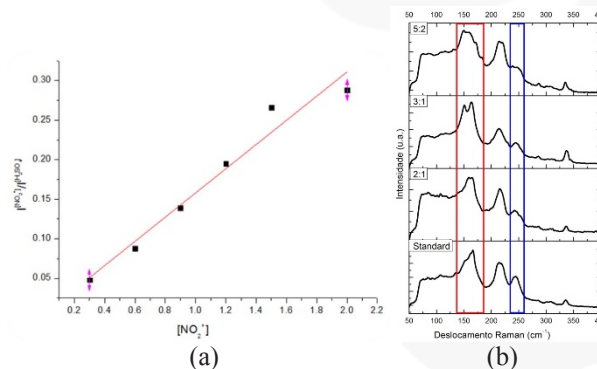


Figura 1: (a) curva de calibração intensidade relativa $\text{NO}_2^+/\text{H}_2\text{SO}_4$, (b) Espectro Raman das amostras de CNT, perfeita (standard) e pós oxidação.

A Figura 1 (b) demonstra a diminuição da intensidade da banda referente aos modos de respiração dos CNT, sendo que nas regiões de 245 cm^{-1} temos uma banda referente aos tubos de menores diâmetros, os quais são consumidos, ou tem seus diâmetros alterados com a oxidação. Fica evidente ainda que quanto maior a concentração de íon nitrônio em solução, menor a intensidade da banda referente à respiração dos tubos.

Dessa forma foi possível elaborar um procedimento de quantificar o íon nitrônio nas misturas ácidas e efetuar o processo de oxidação de SWCNT de forma controlada, bem como verificar a influência da concentração do potencial agente oxidante no processo.

Agradecimentos:

UFJF, CAPES, CNPq e FAPEMIG.

Referências:

[1] Chiang, Y. C.; Lin, W.H.; Chang, Y. C.; Appl. Surf. Sci. Vol 257, 2401-10, 2011.

Thermal and structural analysis of germanate glass and thin films codoped with silver nanoparticles and rare earth ions

E. A. Carvalho¹, V. Anjos^{2,*}, A. M. Freitas², G. H. Silva², M. J. V. Bell², L. R. P. Kassab³

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais, Campus São João Del Rei, São João Del Rei - MG, Brazil. (* virgilio.anjos@gmail.com)

² Laboratório de Espectroscopia de Materiais, Dep. de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG, Brazil

³ Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, CEETEPS/UNESP, 01124-060 São Paulo - SP, Brazil

Palavras-chave: germanate glass, nanoparticles, rare earth.

Germanate glass is a suitable material for doping with Rare Earth (RE) ions due to their large transmittance window (visible to the infrared region) and low phonon energy (800 cm^{-1}) when compared with silicate glasses (1150 cm^{-1}). Other properties of germanate glass matrices are high refractive index (≈ 2) and large chemical stability. In this work, the thermal and optical properties of germanate glasses $\text{GeO}_2 - \text{PbO}$ codoped with silver nanoparticles and rare earth ions (Tm^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+}) are presented. The focus of the work is to verify the influence of the nanoparticles in the thermal diffusivity (D) of the glassy system. The presence of the nanoparticles and rare earth ions is evidenced by TEM images and absorption spectra, respectively. It was found that D increases up to 20% with a small amount of NP estimated to be about 1.7% of volume fraction. This enhancement is associated to disruption of 3-membered rings of GeO_4 tetrahedra, identified by the decrease in intensity of the band at 534 cm^{-1} present in Raman spectra. Comparison between Raman spectra of germanate thin film and the corresponding glass is presented. The Raman technique has revealed the formation of small crystals of the $\alpha\text{-GeO}_2$ type quartz and the adsorption of carbon dioxide on the surface of the silver germanates thin films.

Nanopartículas de Au recobertas com óxidos de manganês: substrato SHINERS e SHINEF

G. P. Oliveira^{1,*}, S. M. Landi,² B. S. Archanjo,² G. F. S. Andrade¹

1-Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectrosc. Estr. Molec., Dept. Química, Un. Fed. Juiz de Fora, R. José Lourenço Kelmer, s/n, 360360-900, Juiz de Fora, MG, Brasil.

²Divisão de Materiais, INMETRO, Duque de Caxias, RJ. (gabriela.oliveira@ice.uff.br)

Palavras-chave: core-shell, SHINEF, SHINERS, óxido de manganês.

O SHINERS (*Shell-Isolated nanoparticles enhanced Raman spectroscopy*) tem a finalidade de aumentar a estabilidade de nanopartículas utilizadas como substratos SERS [1]. A camada externa de óxidos de baixa reatividade diminui o desempenho SERS, mas o aumento da estabilidade indica alta potencialidade para essa técnica. Além da intensificação Raman, as nanopartículas recobertas com óxidos podem ser substratos para intensificação da fluorescência, caracterizando o SHINEF (*shell-isolated nanoparticles enhanced fluorescence*) [3].

No presente trabalho são estudadas AuNP recobertas com óxido de manganês (Au@MnO₂) com diferentes espessuras e o seu uso como substratos SHINEF e SHINERS. Os espectros no visível das Au@MnO₂ apresentam um deslocamento da banda do plasmon com o aumento da espessura, indicando o recobrimento das nanopartículas com o óxido de manganês [2].

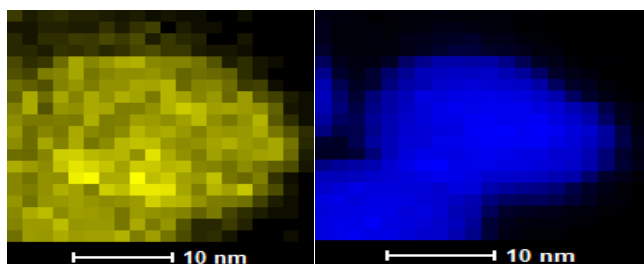


Figura 1: Imagem EDS das Au@MnO₂ nas linha de emissão do Au (azul) e linha do Mn (amarelo).

Para verificar a formação da camada de óxido foi realizado STEM. A figura 1 apresenta uma imagem EDS na linha do ouro e na linha do manganês, para Au@MnO₂ com espessura nominal de 2,5 nm. Podemos notar que o Mn é observado na mesma região do Au, e numa região adjacente, de cerca de 2-3 nm, indicando

o recobrimento efetivo das AuNP com MnO₂ com essa espessura.

As Au@MnO₂ foram testadas para a utilização como substratos para a técnica SHINERS, utilizando o corante IR-820 ($\lambda_0 = 633$ nm, Figura 2a) e como substratos SHINEF, para a mesma molécula prova ($\lambda_0 = 785$ nm, Figura 2b). Observa-se diminuição da intensidade SHINERS com o aumento da espessura de MnO₂ e para o SHINEF a maior intensidade é obtida para 5,0 nm de espessura.

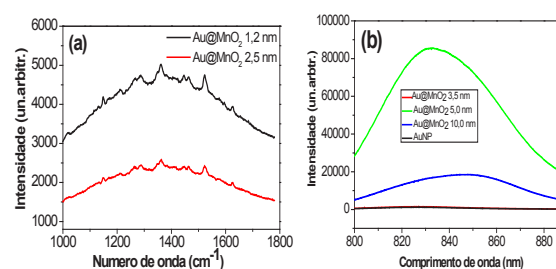


Figura 2: (a) Espectros SHINERS ($\lambda_0 = 633$ nm) e (b) SHINEF ($\lambda_0 = 785$ nm) do IR-820 com concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em Au@MnO₂.

Pode-se concluir que recobrimento das nanopartículas de Au com MnO₂ foi efetivo e essas nanopartículas são promissoras para uso como substratos SHINERS e SHINEF.

CNPq, PIBIC/CNPq/UFJF, FAPEMIG, CAPES.

1-Li.F.J.; et al. *Nature*. **2010**, 464,392

2-Lin. D.X.; et al. *J. Raman Spec.* **2012**, 43, 40.

3-Guerrero. A.R.; Aroca.R.F.; *Angew.Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 665.

Hidróxidos duplos lamelares na liberação modificada de sulindaco em sistema biológico.

Otávio M. Gil^{1,*}, Michele A. Rocha¹, Vera R.L. Constantino¹, Ivan H. J. Koh², Dalva L. A. de Faria¹.

1- Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. (*otavio.gil@usp.br)

2- Departamento de Cirurgia, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, Brasil.

Palavras-chave: HDL, liberação modificada, sulindaco.

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) compõem uma ampla classe de compostos inorgânicos contendo ânions no espaço interlamelar; possuem fórmula geral igual a $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ e sua capacidade de troca aniônica possibilita a formação de materiais híbridos.¹

Fármacos anti-inflamatórios não esteroides (FAINEs) são amplamente prescritos, mas causam sérios efeitos colaterais, principalmente ao trato gastrointestinal. Esses compostos podem formar ânions passíveis de intercalação em HDLs, formando assim materiais híbridos que combinam as propriedades intrínsecas das matrizes lamelares e podem liberar o fármaco de forma modificada no local do implante minimizando os efeitos danosos ao organismo.²

Nesse estudo, o FAINE sulindaco (Sul), foi intercalado, via síntese de co-precipitação, em HDL de zinco e alumínio ($Zn_2Al.Sul$) e como controle foi utilizado um análogo com cloreto intercalado ($Zn_2Al.Cl$). Foram feitas pastilhas que após a esterilização, foram implantadas no espaço intramuscular da parede abdominal de ratos. Após 7, 21, 28 e 35 dias de pós-operatório (PO), as pastilhas foram retiradas e analisadas em um equipamento FT-Raman.

A matriz $Zn_2Al.Sul$ apresentou diminuição significativa da intensidade da banda mais intensa do fármaco (1620 cm^{-1}) com o aumento do tempo de exposição comparada com a pastilha não implantada, Figura 1. Esse dado confirma a liberação local de aproximadamente 50% da quantidade inicial do fármaco intercalado após 35 dias de exposição ao organismo. A matriz de $Zn_2Al.Cl$ apresentou uma intensificação da banda atribuída ao estiramento simétrico do íon carbonato, 1060 cm^{-1} , com o aumento do tempo de exposição;

Essa intensificação cessa aos 21PO, quando aparentemente ocorre a saturação da matriz, Figura 2.

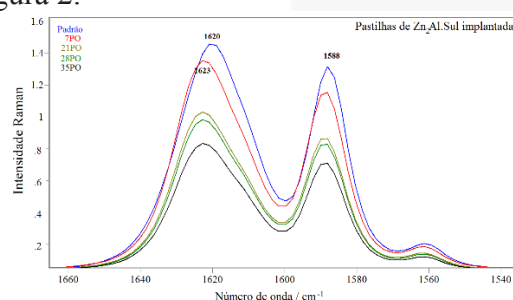


Figura 16: Espectros FT-Raman das pastilhas de $Zn_2Al.Sul$ implantadas.

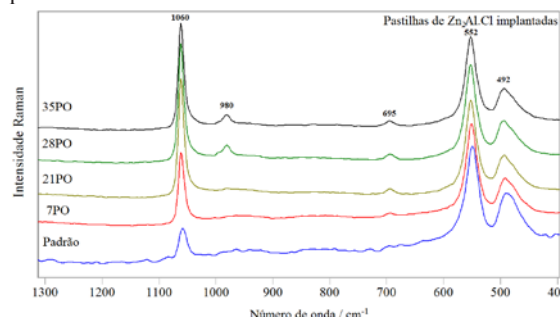


Figura 27: Espectros FT-Raman das pastilhas de $Zn_2Al.Cl$ implantadas.

Os resultados indicam que houve a troca iônica entre o fármaco e íons carbonato, que podem ser provenientes da alta atividade metabólica local, uma vez que o trauma cirúrgico no processo de implantação provoca morte celular que gera a necessidade de reparo tecidual envolvendo proliferação celular.

1. C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Gheho, *Developments in Clay Science*, 1ª Ed., 2006, Eds. Elsevier.
2. V. Rives, M. del Arco, C. Martín, *J. Control. Release*, 2013, 169 (1-2), 28-39.

Avaliação do efeito do etanol em culturas de células orais através da Espectroscopia Raman em altos números de onda e dinâmica molecular

L. F. C. S. Carvalho^{1,5*}, F. Bonnier¹, K. O'Callaghan², J. O'Sullivan², S. Flint², L. P. M. Neto⁵, L. dos Santos⁵, A. A. Martin⁵, H. J. Byrne¹, F. M. Lyng^{3,4}

¹FOCAS Research Institute, Dublin Institute of Technology, Kevin Street, Dublin 8

²Dublin Dental School and Hospital, Trinity College Dublin, Dublin 2

³Radiation and Environmental Science Centre, FOCAS Research Institute, Dublin Institute of Technology, Kevin Street, Dublin 8

⁴School of Physics, Dublin Institute of Technology, Kevin Street, Dublin 8 Ireland

⁵Laboratory of Biomedical Vibrational Spectroscopy, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos-SP Brazil
(luisfelipecarvalho@hotmail.com)

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, câncer bucal, biópsia óptica

A Espectroscopia Raman pode fornecer uma assinatura da composição bioquímica e estrutural das células com excelente resolução espacial e poderia ser útil para monitorar mudanças na composição da fase precoce para diagnóstico de câncer de modo não-invasivo, tanto em amostras *ex-vivo* e *in vivo*. A região de altos números de onda (2800-3600 cm⁻¹) fornece informação mais específica com base nas vibrações NH, OH e CH, podendo ser usado para identificar as alterações em lipídios por exemplo [1,2,3]. É conhecido que o etanol tem um forte efeito na membrana celular que pode afetar diretamente as alterações lipídicas em citoplasma.

No presente estudo, demonstramos o potencial da utilização de da região espectral altos números de onda para discriminar entre os espectros entre células de mucosa oral submetidas a tratamento com etanol a 1%, e sem tratamento, *in vitro*. Os espectros Raman foram recolhidos usando um sistema de instrumentos de Horiba Jobin Yvon-LabRam HR800 com laser de diodo 532 nm, as quais foram analisadas através da área sob a curva como um método de discriminação. Nesta região espectral, os modos de vibração de CH₃/lipídios e OH/água confinada foram

relacionados para tal discriminação. Também fomos capazes de demonstrar o efeito do etanol em membrana celular por meio de análise de dinâmica molecular. De modo geral, estes resultados mostram a importância do efeito do etanol na mucosa bucal para indução da carcinogênese, o que não é completamente claro na literatura atual.

Agradecimentos: FAPESP – 2014/05978-1

CNPq - 237749/2012-2

CAPES - 88881.062862/2014-01

Referências

- 1 - F. Bonnier, S.M. Ali, P. Knief, H. Lambkin, K. Flynn, V. McDonagh, et al. *Vibrat Spec*, **2012**, 61:124–132.
- 2 - H.J. Byrne, K.M. Ostrowska, H. Nawaz, J. Dorney, A.D. Meade, F. Bonnier, et al. *Vibrational Spectroscopy: Disease Diagnostics and Beyond*, in *Optical Spectroscopy and Computational Methods in Biology and Medicine*, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, **2014**.
- 3 - L.F. Carvalho, R.A. Bitar, E.A. Arisawa, A.A. Brandão, K.M. Honório, L.A. Cabral, et al. *Photomed Laser Surg*, **2010**, 28 Suppl 1:S111-7.

Síntese de Nanopartículas de Prata usando Metodologia Verde

Gustavo Henrique C. dos Santos^{1,*}, Lucidalva S. Pinheiro¹

1. Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Centro de Tecnologia, Bloco A, 6^o andar, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (gustavocorre@gmail.com)

Palavras-chave: chá anti-oxidante, nanopartícula, Prata

Nanopartículas (NPs) de prata e ouro são utilizadas como substratos para a espectroscopia Raman intensificada por superfícies efeito SERS. O método de fabricação envolve um agente redutor, comumente citrato ou borohidreto de sódio adicionado a solução de nitrato de prata ou de ácido aurico. Para minimizar as agressões ao meio ambiente e reduzir custos, recentemente as NP tem sido preparadas utilizando chás com características anti-oxidantes, como os chás verde e branco [1]. Estendemos essa metodologia para o uso de chás que são utilizados no Brasil com caráter medicinal. Nanopartículas de prata (AgNP) foram crescidas por redução de Ag⁺ pelos chás de capim cidreira, boldo, maçã, carqueja, casca de café, alecrim e quebra-pedra. Para comparação, foram também preparadas AgNPs usando como redutores os chás verde e branco. Os chás foram adicionados em alíquotas de 10-20% (v/v) às soluções de AgNO₃ de concentrações de 0,1-100mM, produzindo soluções de coloração que variaram de amarelo a marrom clara. Essas soluções quando analisadas por espectroscopia UV-visível mostraram que as AgNPs foram formadas devido a presença de picos de absorção gerados pelos plasmons de superfície na região de 420-470 nm. Para testar a resposta como substrato para o efeito SERS das AgNPs, foi selecionada a molécula de 1,10'-fenantrolina (fen). Até o momento foram usados como substratos SERS as AgNps sintetizadas com o chá verde, carqueja e maçã. Os espectros SERS obtidos com linha de excitação 632,8 nm em um equipamento LabRam, mostram a intensificação de alguns dos modos vibracionais da fen em concentrações moleculares da ordem de 10⁻⁵ M, como apresentado na Figura 1. A resposta

para a intensificação do sinal Raman é melhor quando se adiciona NaCl as soluções das AgNPs. Os espectros SER da fen nas AgNps sintetizadas com redutores naturais mostram similaridades com os publicados na literatura [2].

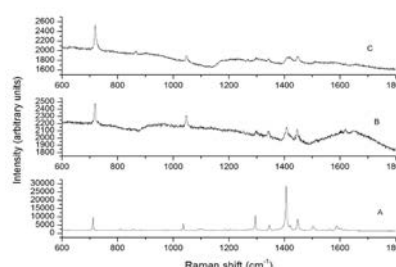


Figura 1. (A) Espectros Raman Normal da fen. B) espectros SERS da fen em AgNP de chá de carqueja. C) espectro SERS da fen em AgNP de chá verde. Todos os espectros SERS foram obtidos em presença de cloreto.

A caracterização das AgNPs fabricadas a partir dos demais chás usados como redutores continuará a ser feita no sentido de encontrar a melhor condição experimental para que se observe o efeito SERS. Esforços serão feitos para identificação dos compostos presentes nos chás que agem como redutores para a prata.

Agradecimentos: Ao Programa de Pós-Graduação do IQ-UFRJ por suporte financeiro. Ao Laboratório Raman do Cetem (RJ) por permitir o uso de seu equipamento.

Referências

1. S. Iravani, Green Chem., **2011**, 13, 26382650.
2. M. Muniz-Miranda, J. Phys. Chem. A **2000**, 104, 7803-7810.

Espectroscopia Raman como sonda para detecção de fraudes em alimentos

Thiago de Oliveira Mendes¹, Roney Alves da Rocha⁴, Leandro da Conceição Luiz¹, Filomena Karla de Castro¹, Marco Antonio Moreira Furtado³, Marcone Augusto de Oliveira³, Brenda Lee Porto³, Virgílio de Carvalho dos Anjos¹, Maria José Valenzuela Bell^{1*}

¹*Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil* mjbell06@gmail.com*

²*Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil*

³*Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil*

⁴*Departamento de Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Brasil*

Palavras-chave: leite, azeite, fraude.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito versátil para análise de materiais. Especificamente em alimentos, há diversos trabalhos que mostram a viabilidade da espectroscopia Raman como sonda para avaliar a qualidade de alimentos.

Neste trabalho apresentamos alguns resultados de análise Raman em alimentos tais como leite e azeite [1,2]. Estes alimentos foram escolhidos em função de serem alvo frequente de fraudes no Brasil, muitas vezes difíceis de serem detectadas em tempo.

O leite fluido de origem bovina é o mais consumido no Brasil e sofre de frequentes fraudes como adição de água e soro, visando aumentar o volume e consequentemente o lucro. Da mesma forma, adulterações em azeite de oliva são comuns, pela adição de óleos como soja, milho, entre outros.

Para as análises de fraude em leite, utilizamos leite cru e soro de queijo, os quais foram analisados por espectroscopia Raman e também absorção infravermelha. Diversas porcentagens de soro foram adicionadas ao leite, até 30%. Demonstramos neste caso que tanto a técnica de infravermelho quanto de Raman apresentam sensibilidade para detecção da adição de soro, com limite de até 0.25%.

Todas as análises foram realizadas mediante procedimentos estatísticos como PCA, PLS e redes neurais.

No caso da adição de óleo ao azeite de oliva, os resultados também foram promissores, indicando que a espectroscopia Raman é uma boa ferramenta para detecção desta fraude.

Agradecimentos: os autores agradecem o financiamento das agências de fomento brasileiras CNPq, FAPEMIG, CAPES e Finep.

Referências:

- [1] da Rocha, RA, Paiva, IM ; Anjos, V Furtado, MAM Bell, MJV , Quantification of whey in fluid milk using confocal Raman microscopy and artificial neural network J. DAIRY SCIENCE 98, 3559-3567 (2015). DOI: 10.3168/jds.2014-8548.
- [2] T. O. Mendes, R. A. da Rocha, B. L. S. Porto, M. A. L. de Oliveira, V. de C. dos Anjos, M. J. V. Bell. Quantification of Extra-virgin Olive Oil Adulteration with Soybean Oil: a Comparative Study of NIR, MIR, and Raman Spectroscopy Associated with Chemometric Approaches. Food Anal. Methods (2015) 8:2339–2346. DOI: 10.1007/s12161-015-0121-y.

Ressonant Raman Spectroscopy in Twisted Bilayer Graphene

Eliel G.S.N^{1*}; Henrique Ribeiro²; Kentaro Sato³; Ariete Righi¹; Po-Wen Chiu⁵; Cristiano Fantini¹; Riichiro Saito⁴; Marcos Pimenta¹

*1*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

*2*Mackgraph, Universidade Presbiteriana Mackenzie, 01302-907, São Paulo,

*3*Sendai National College of Technology, Sendai 989-3128, Japan

*4*Department of Physics, Tohoku University, Sendai, 980-8578, Japan

*5*National Tsing Hua University, Hsinchu 30013, Taiwan, Taiwan

(*elielgsn@gmail.com)

Palavras-chave: Twisted Bilayer Graphene, Resonance Raman Spectroscopy, Graphene.

A resonant Raman study of twisted bilayer graphene (TBG) samples with different twisting angles using many different laser lines in the visible range is. The laser excitation profiles of the G-band and the peak that appears around 1460 to 1520 cm^{-1} , associated to phonons of TO branch of graphene, for different TBG were obtained experimentally presented as shown in in figure 1. The analysis of the profiles using a theoretical expression for the Raman intensities allowed us to obtain the energies of the van Hove singularities generated by the Moiré patterns and the lifetimes of the excited state of the Raman process. Our results show that the lifetime of photoexcited carrier does not depend significantly on the twisting angle. We have also studied the resonance behavior of extra peaks of TBG samples; these appear below and above the G band position. Some peaks exhibit the same resonance behavior as the G band, whereas other peaks appear for laser energies where the G band is not enhanced. Our results allow us to distinguish two different physical mechanisms that give rise to extra peaks: first-order Raman modes activated by zone-folding in resonance with van Hove singularities, G band resonance condition, and a double resonance Raman process, for example the peak associated to the LO branch, figure 2. In this case, the momentum conservation is provided by a wave vector of the Moiré pattern.

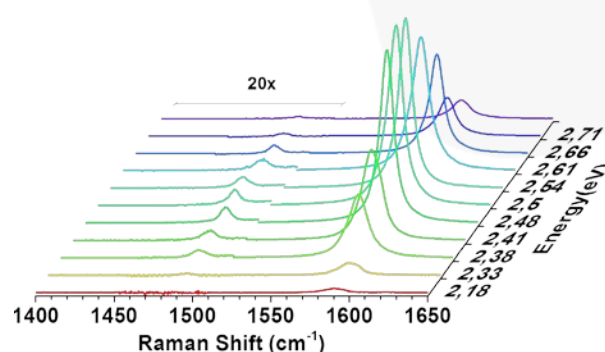


Figure 1: Raman spectra of a TBG with different excitation energies, the intensity are normalized by the single layer G band intensity.

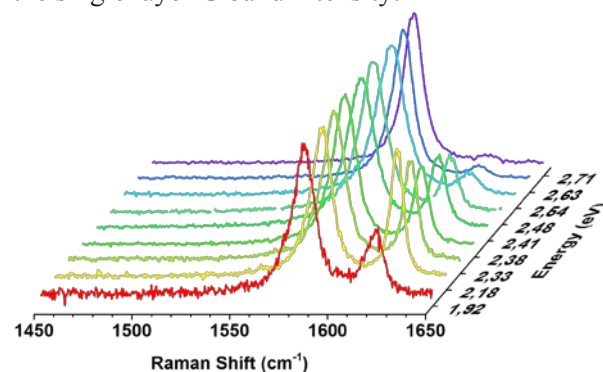


Figure 2: Raman spectra of a twisted bilayer sample with different excitation energies, showing the presence of the LO mode, the intensity of the G band was normalized.

Utilização de FT-Raman e Ferramentas Quimiométricas na Determinação Rápida de Parametros de Qualidade em Leite em Pó

P. H. Rodrigues Júnior¹, K. de S. Oliveira², C. E. R. de Almeida², R. Stephani², M. da S. Pinto¹, A. F. de Carvalho¹, I. T. Perrone¹, L. F. C. de Oliveira^{2*}

¹Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFV, Viçosa, Brasil. ²NEEM - Departamento de Química da UFJF, Juiz de Fora, Brasil (luiz.oliveira@ufjf.br)

Palavras-chave: ferramentas quimiométricas, maltodextrina, lactose.

No presente trabalho, a espectroscopia FT-Raman foi explorada como um método rápido para avaliar a presença de lactose e identificar fraude por adição de maltodextrina em leite em pó.

O leite sem lactose foi obtido pela adição da enzima β -galactosidase. A secagem ocorreu em spray dryer (LM MSD 1.0 Lab Maq do Brasil) da empresa Tate & Lyle Gemacom Tech. Para a obtenção das amostras adulteradas a fraude ocorreu pela mistura de maltodextrina entre 2,5 e 50% (m / m). Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro RFS 100 FT-Raman (Bruker), equipado com detector de Ge, refrigerado com nitrogênio líquido e linha de excitação em 1064 nm, empregando laser Nd:YAG. A potência de saída foi ajustada em 60 mW. As medidas foram feitas com resolução de 4 cm⁻¹, faixa espectral de 3500 a 50 cm⁻¹ e 512 acumulações, com um tempo de análise de aproximadamente 15 minutos. Foram empregadas análise exploratória de dados utilizando os espectros e Análise de Componentes Principais (PCA) e análise multivariada envolvendo PCA e Análise discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) a fim de classificar as amostras.

As Figuras de 1 a 4 apresentam respectivamente os espectros das amostras, gráficos de scores, curva ROC para PLS-DA lactose, resultados do modelo PLS-DA treinamento maltodextrina e lactose.

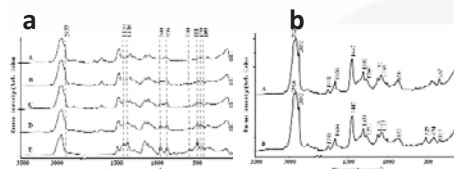


Figura 1: a) maltodextrina pura, leite em pó integral e leite em pó adicionado de maltodextrina (15, 30 e 50% m/m); b) leite em pó e leite em pó com baixo teor de lactose

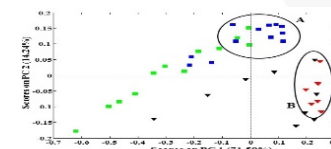


Figura 2: Gráfico PC1 versus PC2 das amostras de leite em pó (●), leite em pó com maltodextrina (●), leite em pó com baixo teor de lactose (▼) e leite em pó com baixo teor de lactose adicionado de maltodextrina (▼).

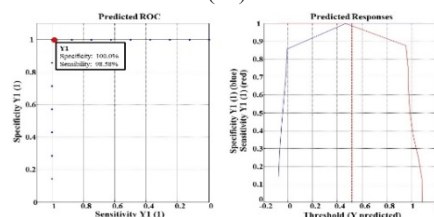


Figura 3: Curva ROC, sensibilidade e especificidade do modelo PLS-DA obtido para classificação quanto a presença de lactose.

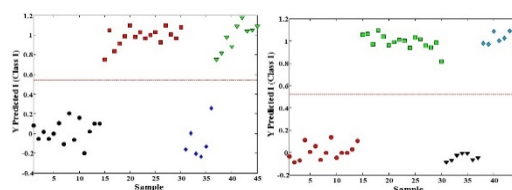


Figura 4: Resultados do modelo PLS-DA para Treinamento, mostrando as amostras sem fraude (●) e amostras adulteradas (●); Resultados para Avaliação, mostrando as amostras sem fraude (●) e amostras adulteradas (●); Resultados do modelo PLS-DA para Treinamento, mostrando as amostras de leite em pó integral (●) e amostras com baixo teor de lactose (●); Resultados para Avaliação, mostrando as amostras de leite em pó integral (▼) e amostras com baixo teor de lactose (●).

A espectroscopia Raman em combinação com a quimiometria é potencial para mensurar a qualidade do leite em pó.

FAPEMIG, CNPq, CAPES UFV.

Detecção SERS do pesticida thiram por extração líquido-líquido com suspensão de nanofios de prata

E. Ivanov, P. Corio

Universidade de São Paulo – Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental.

Palavras-chave: SERS, nanofios de prata, partição, pesticida.

Coeficientes de partição constituem uma importante propriedade de pesticidas sintéticos, muitos dos quais têm como característica a baixíssima solubilidade em água. Isso faz com que a adsorção desses poluentes persistentes a solos seja favorecida sobre sua dissolução em água, tornando-os presentes em solução apenas em quantidades traço [1].

A exigência de alta sensibilidade torna a espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS) uma técnica adequada para a detecção desses materiais. Suspensões de nanoestruturas SERS-ativas e funcionalizadas podem ser utilizadas para intensificar a transferência de fase em uma extração líquido-líquido [2]. Neste trabalho, empregamos um sistema envolvendo uma suspensão de nanofios de prata em água como estratégia para detecção do fungicida comercial thiram, um ditiocarbamato cuja estrutura está representada na figura 1, em um sistema bifásico água-diclorometano. O emprego de ácido mercaptoundecanóico, como funcionalizante de superfície e estabilizante da suspensão de nanopartículas, foi estudado.

A escolha do fungicida como molécula prova se deve à relativa disponibilidade de dados sobre seus espectros SERS na literatura. As bandas do espectro SERS (figura 1(b)) entre 900 e 1510 cm^{-1} podem ser associadas a modos vibracionais envolvendo a ligação entre o grupo C=S e o átomo de nitrogênio. As bandas típicas do espectro SERS, em 1144 e 1384 cm^{-1} relacionam-se a modos do grupo metila. Bandas na região de mais baixa frequência, como as em 392 e 557 cm^{-1} , que são proeminentes no espectro Raman normal podem ser associadas às ligações carbono-enxofre [3].

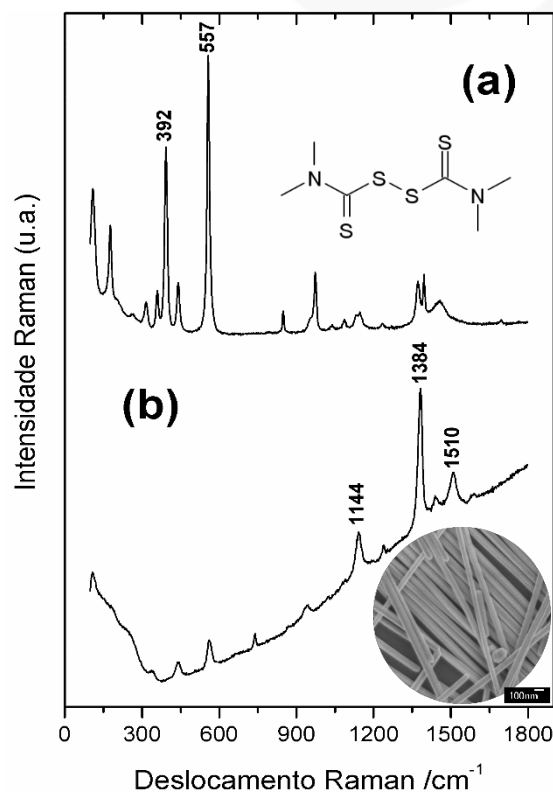


Figura 1. (a) Espectro Raman normal e estrutura do fungicida thiram, (b) espectro Raman intensificado por nanofios de prata do fungicida thiram e imagem SEM do substrato. ($\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$).

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP, CNPq e Capes.

Referências

- 1 – G.G. Briggs, *J. Agric. Food Chem.*, **1981**, 29, 1050-1059.
- 2 – M. Kawamura, e K. Sato, *Chem. Commun.*, **2006**, 4718-4719.
- 3 – V.A. Narayanan, e col., *J. of Raman Spect.*, **1992**, 23, 281-286.

Efeito da água estrutural de paligorsquitas na formação de simulantes do azul Maia

Isabella L. Freire^{1*}, Dalva L. A. de Faria^{1*}, Nathália D. Bernardino¹, Vera R. L. Constantino¹ e Luiz C. Bertolino².

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. (isabella.freire@usp.br)

² Centro de Tecnologia Mineral, Coordenação de Análise Mineral, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras-chave: azul maia, arqueometria, paligorsquita

Em meio a descobertas arqueológicas na América Central, um pigmento destacou-se por sua alta resistência à deterioração: o azul Maia, largamente utilizado pelos povos pré-colombianos em murais, cerâmicas e códices.

O pigmento é composto por índigo (ind) e a paligorsquita (pali), um filossilicato que apresenta nanocanais em sua estrutura molecular, ocupados por moléculas de água fraca e fortemente ligadas (H_2O zeolítica e H_2O estrutural, respectivamente), sendo esta coordenada ao alumínio e magnésio. Quanto à sua coloração esverdeada, observou-se que ela aparece somente após aquecimento. A perda parcial da água pela argila é, portanto, necessária para formação do pigmento, sugerindo que o índigo ocupa os nanocanais da pali, onde anteriormente havia água.

Para simular o azul Maia, macerou-se os sólidos numa proporção de 1% do corante em massa, e aqueceu-se a mistura a 130°C. Utilizaram-se duas paligorsquitas denominadas CO4 e CO5. O pigmento formado pela CO5 é o que apresenta maior semelhança espectral ao azul Maia encontrado na literatura [1] (Fig. 1). A estabilidade dos pigmentos foi testada lavando-os com solução aquosa de HNO_3 (1:1): a CO5 apresenta produto substancialmente inalterado frente ao ácido, diferente do observado para a CO4 (Fig. 1 (iii)). Os resultados de DTG (Fig. 2) indicam a presença de água zeolítica (93°C) em ambas as argilas, porém a CO4 não apresenta a perda de H_2O em 215°C, referente à água estrutural [2]. Considerando a resistência do composto formado com a CO5 e a perda de água

estrutural a 215°C, acredita-se que a eficiência da interação ind-pali deva-se à presença da água estrutural na matriz, através da formação de ligações de hidrogênio.

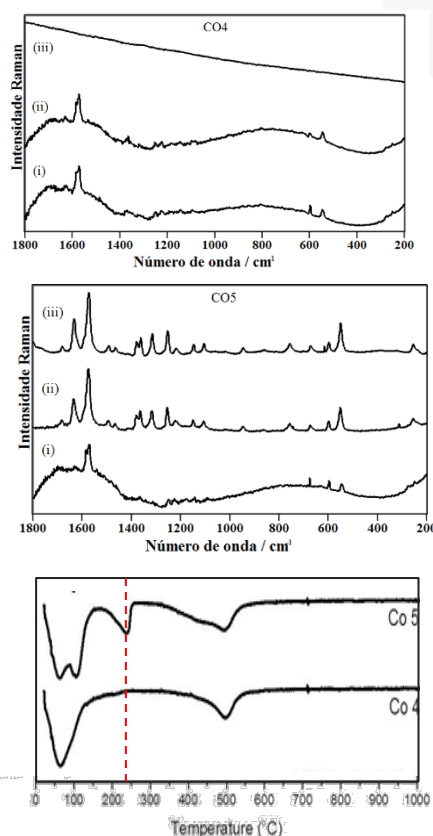


Figura 1 - Espectros Raman (633 nm): (i) mistura inicial, (ii) mistura aquecida, (iii) mistura aquecida após lavagem com HNO_3 , usando as argilas CO4 e CO5.

Figura 2 - DTG de CO4 e CO5. A linha pontilhada mostra a perda de água pela CO5 em 215°C.

1 - M. S. Del Rio, M. Picquart, E. Haro-Poniatowsky; E. V. Elsané, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2006**, 37, 1046–1053.

2 - W. Wang, Z. Zhang, G. Tian, *Royal Society of Chemistry*, **2015**, 5, 58107.

Caracterização Raman de oxihaleto de bismuto (BiOCl, BiOBr e BiOI) para aplicação em fotocatalise

C. F. Torres, E. Ivanov*, P. Corio, R. S. Freire

Universidade de São Paulo – Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental.

Palavras-chave: Oxihaleto de bismuto, Raman ressonante, fotocatalise.

Nanocompósitos de oxihaleto de bismuto vêm atraindo atenção devido à sua capacidade fotocatalítica na degradação poluentes sob irradiação visível, tornando esses materiais de grande interesse do ponto de vista da química ambiental [1]. No presente trabalho, investigamos o comportamento Raman de uma série de oxihaleto em diferentes comprimentos de onda, e buscamos analisar através da espectroscopia Raman o efeito da radiação UV sobre tais fotocatalisadores.

Oxicloreto, oxibrometo e oxiodeto de bismuto podem ser facilmente diferenciados através da espectroscopia Raman devido à posição da banda associada ao modo A_{1g} , de intensidade máxima nos espectros apresentados na figura 1(a). Tal banda refere-se a um modo vibracional sensível ao halogênio, sendo portanto compatível com uma vibração envolvendo a ligação Bi-X [2]. A investigação Raman desses materiais tem ainda grandes potencialidades devido a percepção de novos fenômenos durante suas aplicações: materiais sintetizados pelo Grupo de Pesquisas em Química Verde e Ambiental (GPQVA) apresentaram mudanças drásticas no aspecto físico após irradiação com luz ultravioleta, sem que contudo fossem detectadas modificações significativas nos difratogramas de raios X. A figura 1(b) mostra que a irradiação ultravioleta provoca mudanças no espectro Raman de oxicloreto de bismuto, sugerindo que ocorrem transformações superficiais. Observa-se ainda uma forte dependência dos espectros Raman do oxiodeto de bismuto em relação ao comprimento de onda da radiação excitante, conforme apresentado na Figura 1(c). Tal comportamento não é observado para o oxicloreto ou oxibrometo de bismuto, e deve-se ao efeito Raman ressonante, o qual ocorre

quando a energia da radiação excitante se aproxima ao *band gap* do material.

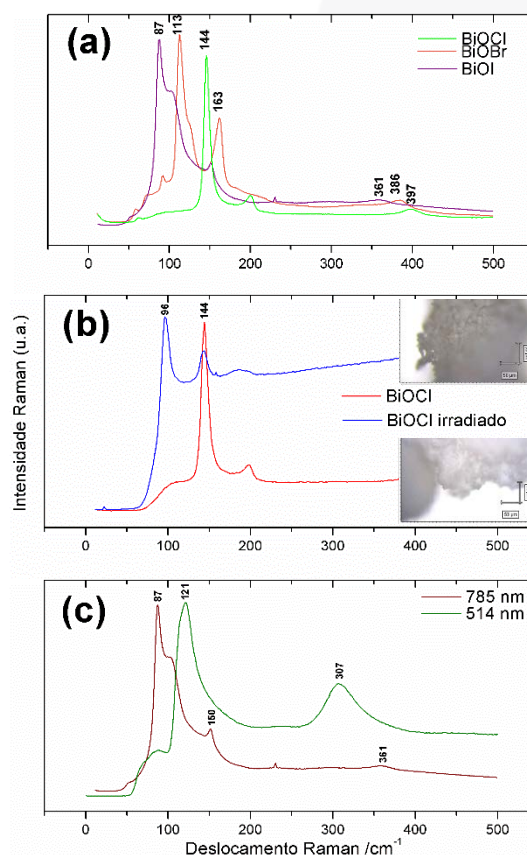


Figura 8 (a) Espectros Raman de BiOX (X = Cl, Br, I) (λ = 785 nm), (b) comparação entre os espectros Raman e imagens de microscopia de BiOCl (λ = 633 nm) antes e após exposição à irradiação UV, (c) espectros Raman de BiOI em diferentes comprimentos de onda de excitação.

Agradecimentos: Fapesp, CNPq e Capes.

Referências

1. F. Donga, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, S.C. Lee, J. Hazar. Mat. 2012, 219,220, 26-34.
2. J. E. D. Davies, J. Inorg. Nucl. Chem. 1973, 35, 1531-1534.

Caracterização estrutural e espectroscópica de novos compostos de coordenação envolvendo derivados do 1-fenil-azo-2-naftol.

Gilson Rodrigues Ferreira^{1*}, Joana Darc Souza Chaves¹, Humberto Costa Garcia¹ e Luiz Fernando C. de Oliveira¹

NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brazil.
(*qgilson@yahoo.com.br)

Palavras-chave: Química supramolecular; compostos de coordenação; análise espectroscópica.

Azo compostos pertencem a uma classe interessante de sistemas orgânicos com grande aplicação em reações ácido-base e redox, atuando como indicadores, além de serem usados como padrões em técnicas cromatográficas e nas indústrias alimentícia, farmacêutica, de tintas, de polímeros e de materiais. Recentemente a literatura tem sugerindo a possibilidade de síntese de novos compostos de coordenação para aplicação no campo das ciências biológicas [1].

Neste estudo, foram utilizadas técnicas experimentais (IR, Raman, RMN C^{13} e H^1 e DRX) e computacionais na caracterização estrutural de três novos azo corantes derivados do sudan I e do seu análogo sudan II, complexados íons Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{3+} . A estrutura cristalográfica foi resolvida para o SD1Co, o qual cristalizou no sistema triclinico tendo como parâmetros α 90.113(3), β 107.899(4) e γ 94.978(4) com comprimento da célula $a=12.4656(6)$, $b=17.0356(8)$ e $c=18.9232(6)$, apresentando grupo espacial $P-1$. Para os compostos SD1Cu e SD2Ni os dados obtidos por DRX de policristais indicaram a presença do mesmo padrão de difração de outros compostos sintetizados anteriormente [1].

Espectroscopia no infravermelho foi utilizada para caracterização vibracional das bandas relacionadas aos modos metal-ligantes para os complexos SD1Cu, SD1Co e SD2Ni e ocorreram em $657/658/667\text{ cm}^{-1}$, $507/500/505\text{ cm}^{-1}$ e $452/467/477\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a $[vCuO / vCoO / vNiO + vCC]$, $[vCuO / vCoO / vNiO]$ e $[vCuO / vCoO / vNiO]$ sendo de baixa intensidade. A análise por espectroscopia Raman mostra a coordenação e formação dos complexos moleculares através de suas

principais bandas. Bandas de impressões digitais ocorreram em: $1369/1368/1359\text{ cm}^{-1}$ atribuídos a $[v(CC) + \delta(CH)]$, $v(C=N)$, em $1351/1352/1338\text{ cm}^{-1}$ atribuído a $[\delta(CH)]$ e em $816/824/813\text{ cm}^{-1}$ atribuídos a $[\omega(CH)]$, respectivamente, para o SD1Cu, SD1Co SD2Ni. A perda do hidrogênio do grupo azo também foi observada em ambas as técnicas pelo deslocamento de várias bandas presentes nos ligantes atribuídas à contribuição do modo $[v(OH)]$ 1500 cm^{-1} e 1449 cm^{-1} IR e Raman respectivamente. Por fim, dados de difração de raios X permitiram identificar a estrutura geral mostrada na Figura 1, com o azo corante bidentado coordenado via átomos de O e N, no caso para o complexo de SD1Co.

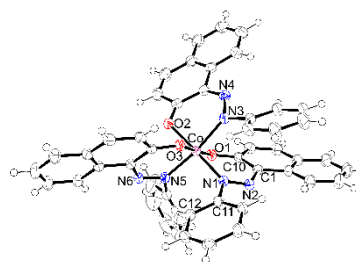


Figura 1: ORTEP para o complexo de SD1Co.

CNPq, FAPEMIG, FINEP.

1 - G.R. Ferreira, B. L.Marciel, F.R.L. Faustich, H.F. Dos Santos, L.F.C. de Oliveira. *Supramolecular Chemistry*, **2014**, 27, 13-20.

Estudo da composição química de comprimidos de ecstasy por espectroscopia FT-Raman

Rodrigo Valim Moreira^{1,*}, Dalva L. A. de Faria¹, José Luiz da Costa² e Mauro Renault Menezes²

¹ Instituto de Química da Universidade de São Paulo, SP, Brasil (*rodrigo.moreira@usp.br)

² Superintendência de Polícia Técnico-Científica – IC/SPTC/SP, São Paulo, SP, Brasil

Palavras-chave: Ecstasy, FT-Raman, Forense

As técnicas padrão ouro para análise de substâncias ilícitas (GC-MS, GC-MS/MS, HPLC-MS e HPLC-MS/MS), são destrutivas, demoradas, envolvem preparação das amostras e geram resíduos. A espectroscopia FT-Raman é uma alternativa mais rápida à análise de substâncias ilícitas do que o GC-MS, com a vantagem de não ser destrutiva e não gerar resíduos, ou seja, para ser utilizada como screening em laboratórios de perícia. Neste trabalho os resultados das análises por FT-Raman e GC-MS de seis comprimidos de ecstasy coloridos artificialmente foram comparados. A Figura 1 mostra os espectros FT-Raman obtidos. Nos comprimidos verdes e rosas foi identificado inequivocamente cafeína. No espectro dos comprimidos laranja detectou-se metanfetamina devido à coincidência com as bandas dos espectros do padrão reportado na literatura[1], porém os comprimidos apresentaram muitas bandas adicionais em relação ao padrão indicando que há mais componentes nessa mistura. Já os comprimidos azuis demonstraram ter β K-MDMA, uma variação do MDMA, e cafeína. Nos comprimidos roxos foi possível identificar inequivocamente hidrobrometo de dextrometorphan (DXM) e por fim, nos comprimidos vermelhos não se pode atribuir nenhuma substância. As análises do GC-MS comprovaram a existência de cafeína nos comprimidos verde e rosa como substância majoritária. Os comprimidos laranja acusaram ter clobenzorex (CBZ) e oxazolidina, sendo que o primeiro possui uma estrutura parecida com a da metanfetamina. A hipótese sugerida é que nesses comprimidos pode haver tanto a metanfetamina quanto o CBZ, ambas ilícitas.

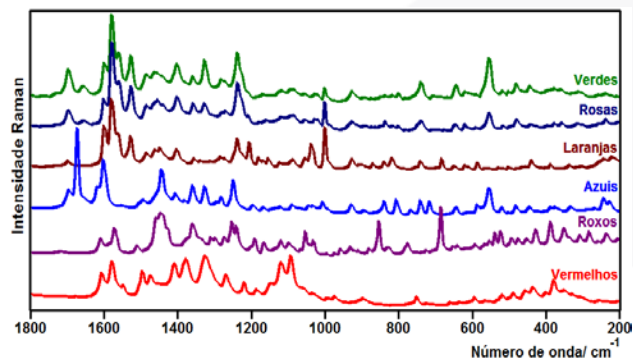


Figura 1. Espectros FT-Raman ($\lambda_{exc} = 1064$ nm) dos comprimidos apreendidos.

Nos comprimidos azuis, além da cafeína também foi encontrado 3,4-Metilenodioxibenzidrazida, que possui uma estrutura parecida com a do β K-MDMA, previamente identificada por FT-Raman. Sugere-se a possibilidade da presença de ambas as substâncias. Nos comprimidos roxos foi confirmada a presença do DXM e nos vermelhos não se pode atribuir a nenhuma substância, pois sofrem degradação térmica. A eficácia na identificação dos comprimidos, principalmente por serem misturas complexas, pode ser aumentada através de métodos quimiométricos. O FT-Raman se mostrou uma ótima técnica de screening, pois foi capaz de identificar substâncias que caracterizam os comprimidos como drogas de abuso.

1 – Robert G. Weston; *J. Forensic Sci.*, **2010**, 55(4), 859-1140.

Espectroscopia Raman e de Infravermelho aplicada ao estudo das transições de fase dos compostos multiferróicos CuBr_2 , CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Medeiros, F. E. O.^{1*}; Araújo, B. S.¹; Ayala, A. P.¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Av. Mister Hull, s/n - Campus do Pici - bloco 848 - CEP 60021-970 - Fortaleza/CE (*fabio@fisica.ufc.br)

Palavras-chave: Multiferróicos, Transição de fase, Espectroscopia Raman

Os materiais multiferróicos são materiais que apresentam simultaneamente ao menos duas características ferróicas (ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade). A aplicação da espectroscopia Raman e de infravermelho no estudo destes compostos tem trazido novas informações para a ciência de materiais. Neste trabalho, estudamos os compostos multiferróicos brometo de cobre (CuBr_2) e cloreto de cobre (CuCl_2), que a temperatura ambiente cristalizam em uma estrutura monoclinica (grupo espacial $C2/m$)[1,2] e também o composto cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que cristaliza em uma estrutura ortorrômbica (grupo espacial $Pbmn - D_{2h}^7$)[3], obtendo os espectros Raman dos mesmos em temperatura ambiente. Foi verificado que o CuBr_2 apresenta uma transição de fase em função da temperatura em torno de 75 K[1] e que o CuCl_2 apresenta uma transição de fase monoclinica para outra fase também monoclinica em torno de 20 K[2]. Pretende-se investigar através da espectroscopia Raman a transição de fase destes dois compostos a baixa temperatura, bem como obter os espectros de reflectância difusa no infravermelho em temperatura ambiente do CuBr_2 , CuCl_2 e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

KREMER, Reinhard K.; BANKS, Michael G.; SIMON, Arndt; WHANGBO, Myung-Hwan; LEE, Changhoon; KIM, Jun Sung; KIM, Ingyu and KIM, Kee Hoon. **CuBr_2 – A New Multiferroic Material with High Critical Temperature.** *Adv. Mater.* **24** (2012) 2469–2473.

2. BANKS, M. G.; KREMER, R. K.; HOCH, C.; SIMON, A.; OULADDIAF, B.; BROTO, J.-M.; RAKOTO, H.; LEE, C. and WHANGBO, M.-H.. **Magnetic ordering in the frustrated Heisenberg chain system cupric chloride CuCl_2 .** *Physical Review B* **80** (2009) 024404.

3. TANAKA, H.; HENNING, J.; LUTZ-F, H. D. and KLICHE, G.. **Infrared and Raman spectra of $\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H,D})_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2(\text{H,D})_2\text{O}$. Vibrational modes, assignment and coupling of the water librations.** *Spectrochimica Acta* Vol. **43A**. No. **3** (1987) pp 395-400.

1. ZHAO, Li; HUNG, Tsu-Lien; LI, Ching-Chien; CHEN, Yang-Yuan; WU, Maw-Kuen;

Estudo vibracional e estrutura molecular de alguns derivados quinolínicos

Rafaella F. Fernandes*, Pedro Henrique F. Stroppa, Gilson R. Ferreira, Adilson D. da Silva e Luiz F. C. de Oliveira

1 – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brazil

(* rafaella.ferreira@ice.ufjf.br)

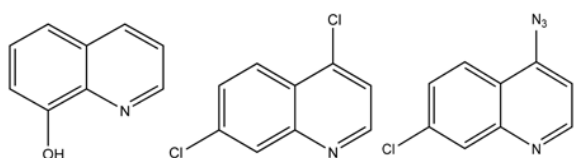
Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Cálculo DFT, quinolina.

Espectroscopia vibracional, especialmente, a espectroscopia Raman tem sido considerada uma poderosa ferramenta analítica para investigações biológicas¹⁻³.

A malária é uma doença infecciosa, com mais de 700000 mortes por ano⁴. Devido à resistência dos parasitos e a toxicidade dos medicamentos existe a necessidade da obtenção de novos fármacos com ação antimalárica⁵.

Além do potencial medicinal dos derivados de quinolina, estes materiais apresentam aplicações devido às suas propriedades estruturais e eletrônicas⁶.

Neste contexto, foram escolhidos para o presente trabalho três derivados quinolínicos (figura 1) para a investigação da relação entre a estrutura molecular e seus espectros vibracionais.



(A)QNO

(B) DCQN

(C) ACQN

Figura 1. Estruturas químicas (A) 8-hidroxiquinolina; (B) 4,7-dicloroquinolina; (C) 4-azido-7-cloroquinolina.

Cálculo DFT foi utilizado para a otimização das estruturas químicas e consequente obtenção dos espectros vibracionais (Raman e IV) dos derivados quinolínicos. As estruturas foram totalmente otimizadas em fase gasosa utilizando a base B3LYP/6-311++G(d,p). A tabela 1 mostra as atribuições de modos característicos para os três compostos.

Tabela 1. Atribuições Raman e no IV dos compostos QNO, DCQN e ACQN.

Atribuições RAMAN e IV (cm ⁻¹) dos derivados quinolínicos						
	QNO		DCQN		ACQN	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
MODO	vCC + δ OH + vCN		vCC + δ CH		vCC + δ CH	
RAMAN	1405	1437	1413	1439	1494	1602
IV	1410	1437	1412	1439	1493	1527
MODO	vCC + δ OH + δ CH		δ CH + vCC + vCN		vCC + δ CH + vCN	
RAMAN	1226	1250	1371	1394	1376	1464
IV	1223	1249	1369	1393	1351	1385
MODO	vCC + vCN + δ OH		vCC + δ CH		vNN	
RAMAN	1062	1072	1074	1081	559	528
IV	1057	1070	1073	1087	537	532

Atribuições Raman e na região do Infravermelho foram realizadas e comparadas com os dados calculados. Essas caracterizações não são descritas na literatura até o momento, sendo o primeiro passo para o estudo mais detalhado das caracterizações dos mesmos bem como da química de coordenação que envolve estes compostos.

CNPq, CAPES, FAPEMIG e UFJF.

- 1 - Baker M.J. *et al.*, *Nat. Protocols*, **2014**, 9, 1771.
- 2 - Carden A., Morris M.D., *J. of Biom. Optics*, **2000**, 5, 259.
- 3 - Shaw R.A., Mantsch H.H., *J. of Mol. Structure*, **1999**, 480.
- 4 - Kendall A.E. In *Infectious Diseases: U.S. Response* 2012, p 69.
- 5 - Ridley R.G., *Nature*, 2002, 415, 686.
- 6 - Wang L.-Y., *et al.*, *Dyes and Pigments*, 2007, 72, 357.

Espectroscopia Raman aplicada à identificação de carotenoides em esponjas marinhas

Maia, L.F.^{1*}; Gonzaga, T.A.¹; Lobo-Hajdu, G.²; Edwards, H.G.M.³; de Oliveira, L.F.C.¹.

1-NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Dep. de Química, ICE, UFJF, MG, Brazil (*lenmaia@uol.com.br). 2-Departamento de Genética, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ, Brazil. 3- Chemical and Forensic Sciences, School of Life Sciences, University of Bradford, Bradford, West Yorkshire BD7 1DP, Reino Unido.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, carotenoides, esponjas, organismos marinhos.

Introdução: Os carotenoides são polienos conjugados produzidos por bactérias, protozoários, plantas, fungos e algas. Essas substâncias são também comumente encontradas em animais que os incorporam através da dieta e relações tróficas como simbiose. As esponjas marinhas são exemplos de animais invertebrados ricos em carotenoides, que apresentam grande variedade de microorganismos associados. Os carotenoides descritos para esponjas apresentam estruturas químicas bem diversificadas desde os mais simples como β -caroteno a moléculas com arranjos estruturais mais complexos. Neste trabalho, realizamos um estudo inédito sobre a identificação de carotenoides nas espécies *Amphimedon viridis*, *Dysidea janiae*, *Dragmacidon reticulatum*, *Haliclona manglaris* e *Hymeniacidon heliophila*, coletadas no litoral de Angra dos Reis-RJ, através de espectroscopia Raman (E. Raman).

Materiais e métodos: Análises *in situ* e dos extratos brutos de cada espécie de esponja foi feito através E. Raman em equipamentos com linhas de excitação em 1064 nm (Bruker RFS100) e 532 nm (Bruker-SENTERRA). Os extratos brutos foram preparados com MeOH:CH₂Cl₂ (1:1) e Acetato de etila.

Resultados e Discussões: As análises feitas com as amostras *in situ* e com os extratos brutos (1064 nm) não mostraram diferenças significativas nos perfis espectroscópicos. As bandas marcadoras típicas de carotenos foram observadas em torno de 1520 ν (C=C), 1157, ν (C-C) e 1005 cm^{-1} δ (C-CH₃). As análises *in*

situ *H. manglaris* realizadas com excitação em 1064 e 532 nm mostraram bandas referentes ao modo vibracional ν (C=C) em 1528 e 1517 cm^{-1} , respectivamente, que poderia sugerir a presença de carotenoides com tamanhos de cadeias variadas. Os resultados obtidos mostraram que os carotenoides podem ser facilmente detectados nas amostras *in situ* sem a necessidade de extração devido a semelhança dos espectros registrados. Esse estudo mostrando a viabilidade de utilização da E. Raman como ferramenta de caracterização de carotenoides, é inédito tanto para análise metabolômica quanto para a ocorrência nas espécies estudadas. A presença de carotenoides nos tecidos das esponjas indica que os organismos associados devem estar distribuídos nos compartimentos celulares externos e internos do animal. Dados da literatura têm demonstrado que bactérias do filo Poribactéria, produtoras de carotenoides, colonizam exclusivamente esponjas da classe Demospongiae¹ como as utilizadas neste estudo e que essa associação com os primeiros metazoários pode ter contribuído para o sucesso evolutivo dos animais. A comparação dos carotenoides presentes nas esponjas com os carotenoides que ocorrem em microorganismos já estudados poderia fornecer informações acerca da função dessas substâncias nos poríferos e em outros animais marinhos.

1- A. Siegl, et al. **2011**, *ISME J.*, 5, 61-70.

FAPEMIG, FAPERJ, CNPq, CAPES

Espectroscopia Raman como ferramenta analítica aplicada à ecologia química de esponjas marinhas

Maia, L.F.^{1*}; Gomes, L.V.¹; Silva, A.G.²; Lobo-Hajdu, G.³; Fleury, B.G.²; de Oliveira, L.F.C.¹.

1-NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Depto. de Química, ICE, UFJF, MG, Brazil (*lenmaia@uol.com.br). 2-Depto. de Ecologia, UERJ, RJ, Brasil 3- Departamento de Genética, UERJ, RJ, Brazil.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, ecologia química marinha, esponjas.

Introdução: Esponjas são animais sésseis filtradores, capazes de acumular substâncias presentes na água do local onde habitam, portanto estão frequentemente expostas aos poluentes de origem antropogênica e natural. A sobrevivência desses organismos no ambiente depende do grau de exposição às substâncias introduzidas no meio e a resistência biológica dos indivíduos. O desenvolvimento urbano, instalação de estaleiros, portos, terminais petrolíferos e lançamento de esgotos no mar são fatores que contribuem para desestabilização de um ecossistema. As esponjas (e microorganismos associados) têm sido utilizadas como potenciais bioindicadores de poluição. Dentro desse contexto, utilizamos a espectroscopia Raman *in situ* na análise química da esponja *Desmapsamma anchorata* em um estudo sobre monitoramento que visa avaliar possíveis impactos ambientais gerados pelo crescimento urbano e industrial da região de Angra dos Reis-RJ.

Materiais e métodos: Espécimes de *D. anchorata* foram coletados no litoral de Angra dos Reis-RJ em seis locais diferentes, baseado no índice Relativo de Impactos Ambientais. Os ambientes considerados naturais são Ilha do Abraão (NIA), Praias da Ponta Fina (NPF) e Vila Velha (NVV), e os impactados são as praias do Centro de Angra dos Reis (ICA), Bonfim (IPB) e Terminal da Baía Ilha Grande [TEBIG-(ITE)]. As análises *in situ* foram feitas no equipamento Bruker (RFS100) com linha de excitação em 1064 nm utilizando seis amostras diferentes (6 réplicas) de cada esponja coletadas nos diferentes locais (=6).

Resultados e discussões: As análises feitas com as amostras coletadas nos ambientes naturais e

impactados, mostraram bandas em torno de 1500 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1157, $\delta(\text{C}-\text{C})$ e 1005 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$ atribuídas a presença de carotenoides, bandas em torno de 1660 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$, entre 1450-1460 cm^{-1} $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$, $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ $\delta(\text{CH}_2)$, $\sim 1266 \text{ cm}^{-1}$ $\delta(=\text{CH})$ e em 1086 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{C})$ atribuídas a ácidos graxos, e banda em torno de 790 cm^{-1} , não atribuída a nenhuma substância em particular. Os espectros obtidos das amostras coletadas nos locais impactados e não impactados, não mostraram variações significativas na composição química, entretanto observaram-se alterações nos perfis espectrais de cada grupo de amostra no diferentes locais. As amostras dos ambientes naturais NIA e NVV mostraram banda em torno de 1521 cm^{-1} e a da NPF em 1516 cm^{-1} , indicando uma variação no conteúdo de carotenóides entre as localidades. Já as amostras (ICA, IPB e ITE) apresentaram variações na composição carotenóidica com bandas em regiões distintas do espectro em torno de 1520 e 1510 cm^{-1} em cada amostra analisada e em todas as 3 localidades. A distribuição dos ácidos graxos foi constante em todas as amostras e a banda em 790 cm^{-1} foi observada em todas as amostras do ambiente impactado. Esse conjunto de dados indicou que a E. Raman pode ser utilizada como ferramenta analítica em estudos com amostras *in situ* na avaliação da composição química de determinadas classes metabólicas como carotenoides e ácidos graxos.

FAPEMIG, FAPERJ, CAPES, CNPq

Avaliação do desempenho de equipamento Raman portátil no contexto de exploração extraterrestre do solo de Marte

I. F. S. dos Santos^{1,*}, I. Hutchinson², R. Ingley², H. G. M. Edwards², D. L. A. de Faria¹

1 – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil (*isafsodregmail.com)

2 – Department of Physics and Astronomy, Space Research Centre,
University of Leicester, Leicester, Reino Unido.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, instrumentos portáteis, astrobiologia.

A espectroscopia Raman aparece como uma potencial técnica de exploração extraterrestre e, por esse motivo, comparações entre instrumentos portáteis e equipamentos de bancada (usualmente empregados em pesquisa) são frequentemente encontradas na literatura [1]. A sensibilidade das amostras à densidade de energia do laser (induzindo transformações de fase e/ou degradação) pode ser um fator limitante na investigação de tais compostos. Levando-se em conta as características pouco cristalinas e de alto grau de amorfidade esperado do solo da superfície de Marte [2], propõe-se o estudo comparativo entre equipamento Raman portátil (DeltaNu Inspector) e microscópio Raman (Renishaw inVia Reflex) utilizando-se amostras com alto grau de amorfidade e defeitos cristalinos, pela introdução de impurezas metálicas (Mn, Al e Cr) em quantidades de 2 a 8%.

Foi demonstrado que dependendo da morfologia e reatividade da região sondada, transições de fase para óxido de ferro amorfo e desidratação de goetita podem ocorrer mesmo à potência mínima (12 mW). Embora tenha sido verificada baixa qualidade espectral, os espectros obtidos em equipamento portátil se mostraram mais representativos em termos de área amostrada, em relação ao equipamento Raman de bancada, demonstrando sensibilidade às diferentes fases existentes nas amostras pouco cristalinas de óxido de ferro, mesmo à baixa potência. A Figura 1 mostra o efeito do aumento da densidade de energia do laser sobre a amostra de óxido de ferro Al-substituída, utilizando-se equipamento portátil.

A geração de artefatos devido ao difícil ajuste de foco apresentou-se como um fator limitante

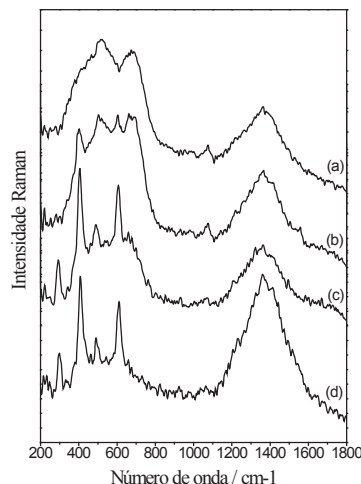


Figura 1. Efeito da densidade de energia no espectro Raman de hematita Al-substituída 4% molar sob (a) 12 mW, (b) 30 mW, (c) 60 mW e (d) 120 mW.

na análise de amostras pouco espalhadoras. Os resultados obtidos para a amostra usando linha de excitação em 785

nm e 514,5 nm no equipamento Raman de bancada mostraram que o efeito é mais pronunciado com excitação em 514,5 nm.

Apesar da restrita capacidade analítica, o equipamento portátil demonstrou sensibilidade às diferentes fases existentes nas amostras de óxido de ferro pouco cristalinas. Os resultados sugerem que maior área de análise e maior comprimento de onda tendem a minimizar a possibilidade de mudanças induzidas pela exposição ao laser.

Referências bibliográficas

- 1 – P. Vitek et al., *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, 32-35.
- 2 – R. Bums and A. Banin, *Workshop on Chemical Weathering on Mars*. LPI Tech. Rpt., 1992, 92-04.

Estudo das propriedades vibracionais e estruturais de materiais à base de dióxido de titânio

F. L. R. Silva*, A. Righi

*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. (*fabiols@fisica.ufmg.br)*

Palavras-chave: (Nanofitas, titanatos, hidrotermal)

Nanoestruturas à base de dióxido de titânio vêm sendo vastamente estudadas devido à sua potencialidade em um grande número de aplicações, como por exemplo, fotocatalise, baterias e adsorção de variados elementos, como corantes e íons radioativos. Utilizando o método hidrotermal, que é uma rota simples e com baixo custo, é possível produzir titanatos com elevada área superficial e com variadas morfologias. Esse método foi apresentado primeiramente por Kasuga *et al.* [1] e consiste em tratar o TiO_2 policristalino em uma solução altamente alcalina em autoclave.

Apesar do grande esforço, as propriedades estruturais e vibracionais dos titanatos produzidos por esse método ainda são algo bastante controverso. Dentre as estruturas cristalinas propostas, medidas DRX e DE levaram Andrusenko *et al.* [2] a atribuir às nanofitas de titanato uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo de espaço $C2/m$ e com a composição $\text{NaTi}_3\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

No presente trabalho, amostras de nanofitas de titanato de sódio foram tratadas visando a troca iônica Na-H e H-K. As quantidades de sódio e potássio foram determinadas através de espectroscopia de absorção atômica e EDS. A caracterização morfológica, estrutural e vibracional foi realizada através de microscopia eletrônica, difração de raios X e espectroscopia Raman, respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 1, os modos Raman menos energéticos são mais influenciados pela troca iônica, sugerindo que esses estão relacionados às vibrações que envolvem os átomos entre as lamelas, enquanto os modos mais energéticos estão associados às vibrações dos octaedros TiO_6 .

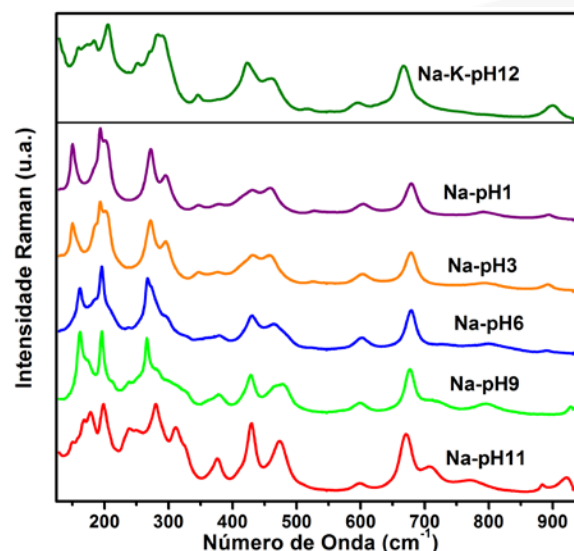


Figura 1: Espectros Raman das amostras de nanofitas de titanato com diferentes quantidades de sódio e com potássio.

Apesar da boa concordância entre as medidas de difração e o modelo estrutural proposto por Andrusenko *et al.* [2], 54 modos ativos em Raman são previstos por teoria de grupo para essa estrutura, porém, apenas 28 são observados. Esse fato sugere que as nanofitas de titanato não apresentam a composição e a estrutura cristalina apresentada por Andrusenko. Medidas de espectroscopia Raman polarizadas também colaboram com nossa hipótese.

1 – T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, **1998**, 14, 3160-3163.

2 – I. Andrusenko, E. Mugnaioli, T. E. Gorelik, D. Koll, M. Panthöfer, W. Tremel, U. Kolb, *Acta Crystallographica Section B*, **2011**, 67, 218-225.

Síntese e caracterização de nanoanéis magnéticos para potencial aplicação em Magnetohipertermia.

G. S. Pereira^{1*}, S. W. da Silva²

¹Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, Brasília-DF, 70910-900, Brasil.
(*grazielespereira@gmail.com).

²Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília-DF, 70910-900, Brasil.

Palavras-chave: Nanoanéis Magnéticos, Magnetita, Magnetohipertermia.

Magnetohipertermia é um procedimento terapêutico, que utilizando nanopartículas (NP's) magnéticas, eleva a temperatura de uma região específica do corpo afetada por uma neoplasia, essa técnica tem como objetivo causar a lise das células tumorais.[1] Esse processo surgiu como uma alternativa para o tratamento do câncer.

Nos últimos anos, devido ao grande potencial terapêutico de nanopartículas magnéticas, a busca por materiais com características favoráveis a esse tipo de aplicação se intensificou. [2, 3] Focado nisso, esse trabalho visa sintetizar e caracterizar as propriedades estruturais e magnéticas de nanoanéis de óxido de ferro (α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ e/ou γ -Fe₂O₃) que apresentem vórtice magnéticos visando otimizar suas características para aplicações em hipertermia magnética.

As nanopartículas magnéticas (magnetita), em formato de anéis, foram obtidos a partir da redução de nanoanéis de hematita, os quais foram sintetizados pelo processo hidrotermal, baseado nas adaptações das rotas de síntese descritas nas refs. [4,5].

As técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopias Raman e Mössbauer e medidas de magnetização foram utilizadas na caracterização das amostras.

Os espectros Raman das NP's sintetizadas (Fig. 1 – espectro em azul) mostraram características típicas da fase hematita, tais como a presença de modos vibracionais em torno de 225, 242, 292, 405, 497, 608, 656 e 816 cm⁻¹. Por outro lado, após tratamento térmico em meio redutor, os espectros Raman dos nanoanéis apresentam características típicas da fase magnetita, tais

como picos em torno de 310, 540 e 670 cm⁻¹, confirmando, assim, o sucesso na produção de NP's de magnetita, com formato anelar e potencial aplicação em magnetohipertermia.

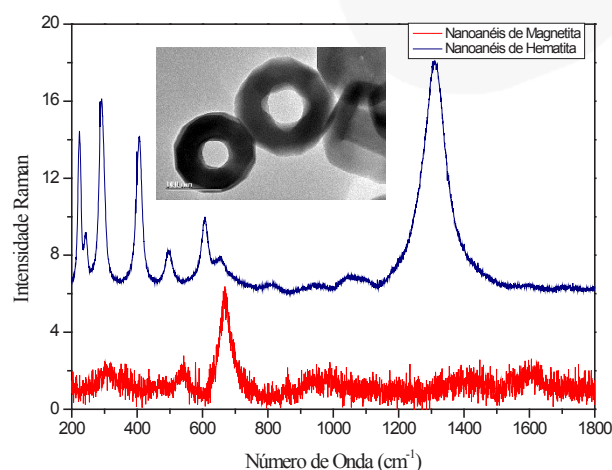


Figura 1- Espectro Raman dos nanoanéis de hematita (azul) e magnetita (vermelho). Na inserção é mostrado uma micrografia dos nanoanéis.

Referências:

- [1] A. L. Miranda-Vilela *et al.*, in *Journal of Biomedical Nanotechnology* 2013), pp. 1261.
- [2] C. Huang *et al.*, *International Journal of Pharmaceutics* **429** (2012).
- [3] D.-H. Kim *et al.*, *Nature Materials* **9** (2010).
- [4] H. F. Liang *et al.*, *Ceramics International* **40** (2014).
- [5] B. Lv *et al.*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **10** (2010).

Estudo da estabilidade térmica de óleos vegetais

E. B. Souza^{1,*}, G. P. A. Viana², C. Fantini¹

1 – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 30123-970, Brasil. (*emersonsouza@ufmg.br)

2 – Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA 66075-900, Brasil

Palavras-chave: Óleos vegetais, estabilidade térmica, Raman.

Há uma tendência mundial em substituir produtos de origem mineral por produtos de origem vegetal.

Os óleos vegetais representam um dos principais derivados de plantas que podem ser utilizados pela indústria de lubrificante, bicomcombustíveis, têmpera de metais entre outras. Os óleos vegetais em natura apresentam uma composição química muito complexa. No geral as maiores concentrações são de ácidos graxos, sendo o ácido oléico o mais importante ácido insaturado e o ácido esteárico o mais importante ácido saturado.

Um parâmetro importante nos óleos vegetais é a estabilidade térmica que está ligada diretamente com a degradação do óleo. Neste trabalho, utilizamos a espectroscopia Raman para estudar a estabilidade térmica do óleo de palma, do óleo de buriti e seus principais constituintes: o ácido oléico e o ácido esteárico, a partir de medidas dos espectros Raman variando a temperatura das amostras.

A análise consiste em medir a diferença de intensidade dos modos de vibrações correspondentes às ligações envolvidas no processo de degradação térmica. A figura 1 mostra um dos espectros Raman do óleo de buriti, óleo de palma, ácido oléico e ácido esteárico, obtido à temperatura ambiente.

O uso da espectroscopia Raman para o estudo da estabilidade térmica de óleos se mostra promissor, pois possibilita uma análise rápida e ao mesmo tempo detalhada dos processos degradativos que ocorrem nas amostras.

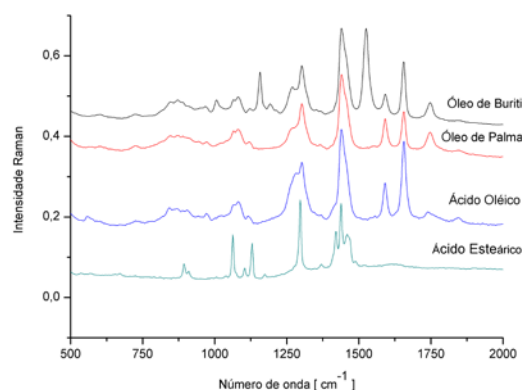


Figura 1: Espectros Raman do óleo de buriti, óleo de palma, ácido oléico e ácido esteárico, obtido à temperatura ambiente com excitação em 1064nm.

Referências:

- 1 – Y. Koyama, K. Ikeda, *Chemistry and Physics of Lipids*, **1980**, 26, 149-172.
- 2 – J. D. Gelder, k. D. Gussem, P. Vandenabeele, L. Moens, *J. of Raman Spectroscopy*, **2007**, 38, 1133-1147.
- 3 – M. A. M. F. Melo, *Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel*, Dissertação de mestrado, **2010**, UFPB João Pessoa.

Espectroscopia Raman Aplicada aos Óleos de Andiroba e Buriti

VIANA, Gabriela, P¹.; LOPES, J. M. S.; C.S.NASCIMENTO; SOUZA, E. B, MOREIRA, S. G. C; FANTINI C;

Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1 - Guamá, Belém - PA, 66075-110; (gabviana2012@gmail.com¹)

Universidade Federal de Minas Gerais ; Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG, 31270-901

Palavras-chave: (Nanotubos de Carbono, óleo vegetal, ácido graxo).

Estudamos por espectroscopia Raman, os óleos vegetais de Andiroba e Buriti. Estes, na sua forma de extração natural e com adição e dispersão de Nanotubos de Carbono (NTC) *multiwall*. Nosso interesse é conhecer como os modos Raman das amostras se modificam pela presença dos NTC e/ou como os modos dos NTC se modificam pela interação com as moléculas do óleo. Para a obtenção dos espectros, foi usado um espectrômetro IHR 320 da Horiba, e o detector foi uma câmara CCD modelo Synapse e um laser, em 785 nm.

Os resultados obtidos para os óleos sem NTC estão de acordo com a literatura [1]. Na mistura há diminuição geral da intensidade devido absorção da luz espalhada pelos NTCs. Embora os modos do NTC, bandas (D e G) não foram vistos, na mistura dispersa, percebemos algumas modificações (posição e largura). O modo de 1665 cm^{-1} (da interação C=C) se desloca para menores energias de $4,3\text{ cm}^{-1}$, e há um alargamento da largura de linha expressivo ($16,2\text{ cm}^{-1}$). [fig.1]. Na fig. 2 outras fortes mudanças acontecem na região de baixa frequência que estão indicadas pelas setas. O trabalho mostra que a técnica ER é sensível e mostra onde acontecem as interações entre o NTC e as moléculas do óleo.

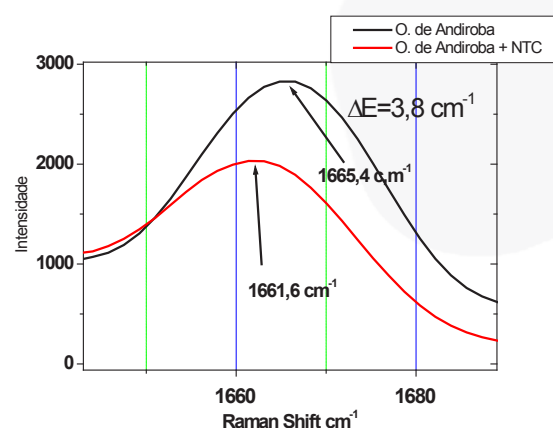


Figura 1. ER referente à ligação estiramento C=C

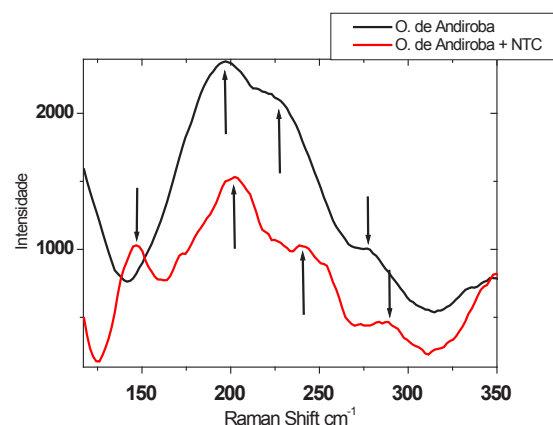


Figura 2: ER do Óleo de Andiroba com e sem NTC.

Referências:

1 Pereira, D. *Espectroscopia Raman aplicado ao beta-caroteno*. 2010. 56 f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós Graduação em Física. Universidade Federal do Pará, Belém. 2010.

Excitações elementares de gás de elétrons em poços quânticos de diferentes tamanhos via espectroscopia Raman ressonante

Leonarde N. Rodrigues^{1,*}, A. Arantes¹, M. J. V. Bell¹, V. Anjos¹

¹Lab. de Espectroscopia de Materiais - Dep. de Física - Universidade Federal de Juiz de Fora - MG, Brasil (*leonarde_fis@yahoo.com.br)

Palavras-chave: Espalhamento Raman, extrema ressonância, excitações renormalizadas.

A espectroscopia Raman ressonante vem sendo empregada em diversos sistemas semicondutores dopados de baixa dimensão em que o gás de elétrons se encontra confinado. Neste trabalho, foi investigado um sistema de elétrons bidimensionais em diferentes poços quânticos de GaAs via espalhamento Raman ressonante intersubbanda. Os resultados foram comparados com medidas experimentais relatadas na literatura. Observa-se que as excitações elementares, que são compostas por interações Coulombianas diretas e efeitos de correlação e troca ou somente efeitos de correlação e troca, dependem de regras de seleção associadas a polarização da luz. Esses dois mecanismos são conhecidos como: (i) excitações de densidade de carga (CDE, *Charge Density Excitations*), em que a polarização da luz incidente e espalhada devem ser paralelas entre si. Esse comportamento é um análogo bidimensional das oscilações de plasma; (ii) excitações de densidade de spin (SDE, *Spin Density Excitations*), em que a polarização da luz incidente e espalhada devem ser perpendiculares entre si.

O sistema eletrônico ainda apresenta excitações de partícula independente (SPE, *single-particle excitations*) que não seguem as regras de seleção acima no regime de *extrema ressonância*. Nesse regime, a luz do laser incidente é ressonante com o gap óptico do material, levando-se em consideração a estrutura eletrônica dos níveis de energia da banda de valência e da banda de condução. Essa condição é fundamental para o seu aparecimento. A concordância entre experimento e teoria para as excitações de partícula-independente vem sendo discutidas por quase quarenta anos. O modelo desenvolvido no trabalho utiliza uma teoria de

campo auto consistente generalizada e permite observar que no regime de *extrema ressonância*, as excitações coletivas se dividem em duas contribuições: um conjunto de excitações renormalizadas (CDE e SDE) e um conjunto de excitações não renormalizadas em relação as transições eletrônicas (SPE) [1-3]. Dessa maneira, a teoria agrega informações mais fundamentadas e propõe uma abordagem mais completa para a situação física das SPE. Também foi considerado o acoplamento das excitações renormalizadas (CDE) com o fônon longitudinal óptico do GaAs.

Os autores agradecem a CAPES, CNPQ e FAPEMIG, Brasil, pelo apoio financeiro.

1 - V. Anjos, L. Ioriatti, *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, 35404.

2 - A. Arantes, V. Anjos, *Physics. Procedia*, **2012**, 28, 48–52.

3 - Leonarde N. Rodrigues, A. Arantes, M. J. V. Bell, C. Schüller, V. Anjos. (Ainda não publicado).

Caracterização das Nanopartículas *Upconversion* de NaYF₄: Er⁺³, Tm⁺³ por Espectroscopia Raman

G. Müller¹, J. L. Rangel^{*1}, E. M. Rodrigues², C. A. Téllez Soto¹, F. A. Sigoli², I. O. Mazali², A. A. Martin¹

¹Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica - UNIVAP, São José dos Campos, SP, Brasil

²Laboratório de Materiais Funcionais - UNICAMP, Campinas, Brasil

(*jlucasrangel@gmail.com)

Palavras-chave: Nanopartículas *Upconversion*, Caracterização, NaYF₄: Er⁺³, Tm⁺³.

As Nanopartículas *Upconversion* NaYF₄: Er⁺³, Tm⁺³, tem atraído um interesse considerável em aplicações biomédicas, devido as suas características ópticas: capacidade de penetração nos tecidos biológicos, resistência a fotodegradação, biocompatível e não-tóxica [1,2]. Sendo aplicadas no diagnóstico de câncer, fototerapia e como biomarcadores [1,2]. Diversas técnicas como DRX, FTIR, UV-Vis e Luminescência são utilizadas na caracterização estrutural, físico-química e óptica dessas nanopartículas [2,3]. Contudo algumas informações não são observadas, fazendo-se necessário o uso de técnicas complementares. O objetivo do presente estudo foi de utilizar a técnica de espectroscopia Raman na caracterização das nanopartículas NaYF₄: Er⁺³, Tm⁺³, a fim de identificar os modos normais de vibração, auxiliando na caracterização estrutural, físico-química e óptica.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro Raman confocal (Rivers Diagnostics, modelo 3510), com laser de excitação de 785 nm, 23mW, faixa espectral de 400-1800 cm⁻¹, com tempo de exposição de 0.1 segundos (Figura 1).

A caracterização do espectro Raman foi feita com assistência do espectro teórico calculado pelo procedimento DFT: B3LYP/3-21G, que forneceu o espectro vibracional completo, supondo estruturas do tipo NaYF₄ tetraédrica distorcida (C_s) e do tipo NaYF₄(F₂) octaédrica centrada na rede cristalina. A bibliografia sugere a estrutura NaYF₄ do tipo cúbica de face centrada análoga a estrutura de CaF₂. A região espectral entre 750 – 1250 cm⁻¹ pode em

princípio atribuir-se às combinações e sobretons. Ambos os modelos permitem atribuir essas bandas.

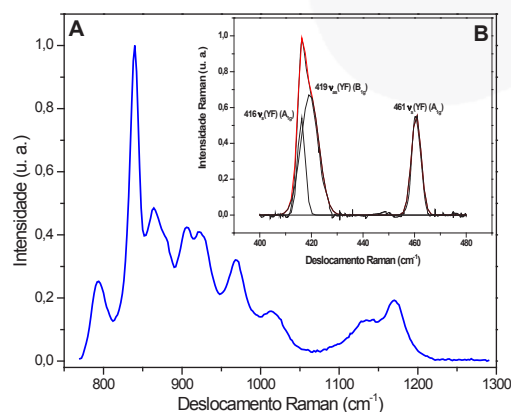


Figura 1 – Espectro Raman das nanopartícula *upconversion* NaYF₄: Er⁺³, Tm⁺³. a) A região de 750 – 1250 cm⁻¹ correspondem às combinações e sobretons; b) Na região entre 400 – 480 cm⁻¹ atribui-se bandas fundamentais do tipo NaYF₄(F₂) octaédrica centrada na rede cristalina.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP (01.10.0661.02) e CNPq (307809/2013-7) pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográfica

- 1 – M. Wang, G. Abbineni, A. Clevenger, C. Mao, S. Xu, *Nanomedicine*, **2011**, 7(6), 710-729
- 2 – F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, *Analyst*, **2010**, 135, 1839-1854.
- 3 – M. V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han, U. J. Krull, *Analytica Chimica Acta*, **2014**, 832, 1-33.

High pressure Raman spectra of DL-methionine Crystal

G.O.M.Gusmão^{1,*}, F. E. A. Melo², P.T.C. Freire², J.A.Lima Jr², B.C. Viana³, C. Luz Lima³, S.B.S. Gusmão³, A.M.R.Teixeira⁴, R.R.F. Bento⁵

¹Universidade Estadual do Piauí, Teresina-PI, Brazil (*gugagusmao83@gmail.com), ²Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil, ³Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, Brazil, ⁴Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil, ⁵Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil

Keywords: (Raman spectroscopy, amino acid, DL-methionine).

In the recent years there has been an increasing interest in vibrational and structural properties of amino acid crystals under extreme conditions, in particular, when they are submitted to high pressure. This occurs due to the fact the amino acids in crystal structure present complex networks of hydrogen bonding and they play a central role on the secondary structure of proteins. Additionally, the possibility of producing polymorphs under different external conditions is a subject of great importance within the pharmaceutical industry because different polymorphs of the same drug compound may have very distinct physical and chemical properties affecting bioavailability, processing, dissolution rate, and stability, among others [1-3]. The DL-methionine is one of the essential amino acids in humans, is also a principal source of sulfur which is required by the body for normal metabolism and growth. It has been known to have two polymorphs forms, viz., α -DL-methionine and β -DL-methionine. In this work we investigate through Raman spectroscopy the normal modes of β -DL-methionine crystal, in particular, comparing with the results previously presented on both L-methionine and D-methionine crystals. Raman scattering as a function of hydrostatic pressure measurements were done in the DL-methionine crystal. The experiments were performed in the spectral range between 50 cm^{-1} and 1200 cm^{-1} compressing the sample from atmospheric pressure up to the pressure of 5.1 GPa and then decompressing it to atmospheric pressure. Changes related to the vibrations of the CO_2 - and NH_3^+ units and external modes changes show that the crystal undergoes a structural

phase transition at 1.5 GPa involving some of the hydrogen bonds. Raman spectra of β -DL-methionine crystal for pressures between 0.4 and 5.1 GPa in the spectral range 50–300 cm^{-1} , 300–600 cm^{-1} and 600–1200 cm^{-1} are shown in Figure I (a), (b) and (c), respectively.

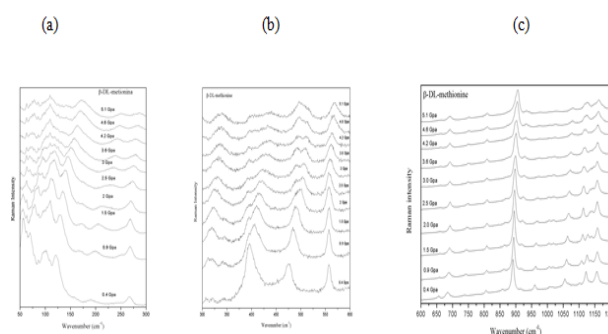


Figure I: Raman spectra of β -DL-methionine crystal for pressures between 0.4 and 5.1 GPa in the spectral range (a) 50–300 cm^{-1} , (b) 300–600 cm^{-1} and (c) 600–1200 cm^{-1} .

- [1] Data, S.; Grant, D. J. W. *Nature Reviews Drug Discovery*, 3, v. 3, p. 42, **2004**.
- [2] Kuhnert-Brandstatter M, U. R. *Mikrochim. Acta*, 5, 927, **1974**.
- [3] Henck, J. O.; Brandstatter, K. M. J. *Pharmacol. Sci.*, v. 88, p. 103., 1999C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*, 121, 501-502, **1928**.

Hyperspectral Raman image processing by multivariate curve resolution

Alejandro Pedro Ayala

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. (ayala@fisica.ufc.br)

Palavras-chave: multivariate analysis, principal component analysis, hyperspectral image .

Multivariate methods for hyperspectral image processing has been evolved in the last 20 years. They are specially suitable for the study of mixture of compounds with no previous information about the nature of these mixtures. Most of these methods focused in the quantification of the components present in the unresolved mixture, but they do not paid attention to the spectral response of the constituents.

Principal Component Analysis (PCA) is an efficient and widespread method to process multispectral images. Although PCA allows the efficient visualization of uncorrelated variables by removing the ones associated to noise, the principal components do not correspond to phases [1]. Thus, scores and loading cannot be usually associated to chemical compounds.

Multivariate Curve Resolution (MCR) methods are a group of techniques, which intend the recovery of the pure response profiles of the components in unresolved mixtures when no prior information about their nature and composition is available [2]. MCR provides

spectral signatures which can be used qualitatively and quantitatively to identify individual component. However, the imposed constrains could give rise to non-unique solutions.

For example, Figure 1 shows the optical and Raman images of a sample of micronized carbonates which was processed using MCR with no previous information about the number of components. The colors represent each one of the identified components. In this figure, it is possible to observe that based on the described methodology, even small contaminations could be easily identified.

In this contribution, several examples of Raman hyperspectral images processed using PCA and MCR will be presented. Both method will be compared emphasizing their main advantages.

1 – F. B. Lavoie, N. Braidly, S. Biais, R. Gosselin, *Microsc. Microanal.* 20, 2014, 658-659.

2 – A. Juan, J. Jaumor, R. Tauler, **Anal. Methods**, 2014, 4964-4976

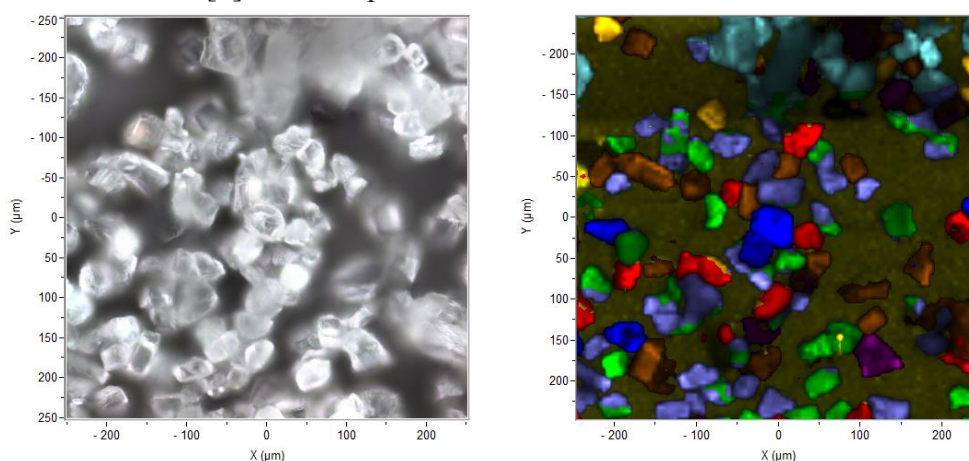


Figure 1: Optical (left) and Raman (right) images of a sample of commercial micronized carbonate.

Gold nanoholes Fabricated by Interference Lithography and its Potential as Reproducible SERS Substrate

Y. A. Meyer^{1,*}, E. B. Santos², J. W. Menezes³, A. G. Brolo⁴, L. F. Avila¹

1 – Applied Optics Laboratory – School of Technology, University of Campinas, Brazil; 2 – Instituto de Ciência e Tecnologia/UNIFESP, São José dos Campos - SP, Brazil; 3 –Engineering Department, Federal University of Pampa, Alegrete, RS 97546-550, Brazil, 4 – Department of Chemistry, University of Victoria—Victoria, British Columbia V8W 3P6, Canada. (meyeryuri@gmail.com)

Keywords: Interference Lithography, Gold nanoholes, SERS substrate.

Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) spectroscopy is a useful analytical technique in chemical and biochemical applications, which can provide detailed information about the materials under investigation at the molecular level [1]. There are a large variety of plasmonic metallic nanostructures, which have been employed as SERS substrate, mainly made of silver, gold, and copper [2]. Many of these substrates exhibit an high sensitivity, and they have been applied as SERS sensor for detecting of molecules in low concentrations, including in single molecule level [2]. Although the high sensitive of theses SERS substrates, many of them are not reproducible, showing a large variation of Raman intensities. This is a big problem that must be overcoming if the objective is an analytical application of the SERS substrate. In this context, many methods have been explored to fabricate nanostructures, aiming the reproducibility of the SERS signal. The most promising techniques are based in lithography such as Interference Lithography (IL), the Focused Ion Beam (FIB) or the Electron Beam Lithography (EBL) [3]. The IL technique involves exposing a light-sensitive material to an interference pattern generated by the superposition of coherent beams from a laser [3]. This pattern is distributed in space and a physical mask is not needed to generate the distribution of localized light, as in conventional lithography. After the exposure of the sample to the interference pattern, the material is revealed in a solution converting the pattern of light in a pattern in relief. Finally, a gold film is deposited by thermal evaporation

and the photoresist is removed with an appropriate solvent. In the present work, we fabricated gold nanostructures by IL, which consist of a thin film of gold with a pattern of nanoholes, named here of gold nanoholes. This material was tested as SERS substrate using 4-aminobenzenethiol (4-ABT) as Raman probe, and the results are shown in Fig. 1.

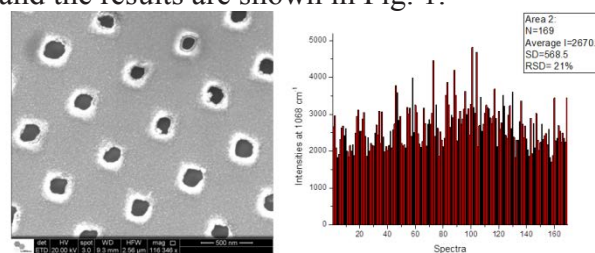


Fig. 1. SERS mapping of 4-ABT (10^{-6} mol/L) on gold nanoholes.

Fig. 1 shows a representative result of the SERS data collected on gold nanoholes for 4-ABT. Analyzing the intensities values of the band at 1068 cm^{-1} (assigned to C-S stretching), it was obtained a RSD of 21%. A similar result was obtained for other two mapped areas on the same substrate, indicating that the gold nanoholes can be classified as a reproducible SERS substrate. This result suggests that this substrate can be employed as SERS sensor for detection of molecules.

- 1- B. Sharma *et al.*, *MRS Bull.*, **2013**, 38, 615.
- 2- M. G.F.S. Andrade, A. G. Brolo, *Analytica Chimica Acta* V 693, Issues 1–2, Pages 7–25 (2011).
- 3- J. W. Menezes, J. Ferreira, M. J. L. Santos, L. Cescato, A. Brolo, *Adv. Func. Mat.*, **20**, 3918–3924, (2010).

Análise do comportamento estrutural do HKUST-1 através de Espectroscopia Raman

B. S. Araújo^{1,*}; M. J. Zaworotko²; A. P. Ayala¹;

1 – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil
 (*s.araujobruno@fisica.ufc.br)

2 – Department of Chemical & Environmental Sciences, University of Limerick, Limerick, Republic of Ireland

Palavras-chave: Metal-Orgânicos; Espectroscopia Raman.

O termo “rede metal-orgânica” (*metal-organic framework* - MOF) surgiu na literatura pela primeira vez em 1995[1] e são um produto adição de uma solução metálica e outra com componentes orgânicos, além de um solvente. Cada tipo de componente (orgânico e metálico) é denominado de unidades de construção secundárias (*secundar building units* - SBU)[2]. Dessa forma, as MOFs são compostas de células unitárias que se repetem, a partir da união das duas SUBs formando uma rede tridimensional que dá a característica de porosidade e cristalinidade às mesmas. O primeiro caso de sucesso na síntese de um polímero de coordenação com alta porosidade e estabilidade foi elaborado por Li *et al* [3] sendo considerado um marco no estudo de MOFs.

A rede metal orgânica $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (onde TMA é bezeno-1, 3, 5-tricarboxilato) também conhecida como HKUST-1 foi primeiramente reportada em 1999 pelo grupo de pesquisa de Chiu *et al*. [4] e foi classificado como um polímero de alta porosidade cuja estrutura é mantida estável até 240°C mesmo após remoção das moléculas visitantes ou de solvente. Sua configuração estrutural foi definida em forma cristais cúbicos de face centrada pertencendo ao grupo espacial F_{m3m} com parâmetros de rede 23.34Å cujos eixos cristalinos são perpendiculares entre si. Sua estrutura também pode ser vista como sistema de camadas intercaladas por poros em forma de cubos cujas arestas são da ordem de 9Å onde ocorre a interação com moléculas visitantes. A instauração coordenativa das SUBs metálicas do HKUST-1 após tratamento térmico permite sua interação com moléculas como NO, CO₂, CO, N₂[5], amônia e H₂S[6] por exemplo.

Neste estudo foram analisadas as interações do HKUST-1 com os gases de CO₂ e H₂O através de medidas espalhamento Raman sob variações de temperatura com o objetivo de determinar o ponto de liberação das moléculas de solvente, CO₂ e H₂O, bem como acompanhar o comportamento dos modos vibracionais deste composto durante estes eventos

Lista de Referências:

- 1 - O. M. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 41, pp. 10401–10402, **1995**.
- 2 - A. L. Ramos, S. Tanase, and G. Rothenberg, *Quim. Nova*, vol. 37, no. 1, pp. 123–133, **2014**.
- 3 - O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, and M. O’Keeffe, *Nature*, vol. 402, no. 6759, pp. 276–279, Nov. **1999**.
- 4 - S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, a G. Orpen, and I. D. Williams, *Science* (80-.), vol. 283, no. February, pp. 1148–1150, **1999**.
- 5 - K.-S. Lin, A. K. Adhikari, C.-N. Ku, C.-L. Chiang, and H. Kuo, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13865–13871, **2012**.
- 6 - J. Ethiraj, F. Bonino, C. Lamberti, and S. Bordiga, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 207, pp. 90–94, **2015**.

Sondando a reatividade de interfaces: investigação da interação de dehidroíndigo com laponita

N. D. Bernardino^{1*}, D. L. A. de Faria^{1*} e V. R. L. Constantino¹

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

(* nathaliadelboux@hotmail.com)

Palavras-chave: índigo, dehidroíndigo, argilas, Raman ressonante.

Índigo é um corante natural usado em tingimento de têxteis desde tempos remotos. Esse corante é também responsável pela coloração do famoso pigmento azul Maia (MB), composto híbrido também constituído por uma argila que, por sua alta estabilidade química e fotoquímica, tem sido amplamente estudado [1]. Apesar dessas investigações, a natureza da interação corante-argila ainda não é bem entendida. Recentes estudos [2] propõem a formação de dehidroíndigo (DHI), produto de oxidação do índigo em condições brandas, quando da preparação do MB por aquecimento da mistura de argila (paligorsquita ou sepiolita) com índigo. Observa-se, entretanto, que DHI é eficientemente reduzido a índigo na presença de água e mostrou-se bastante instável na presença de paligorsquita [3]. Além disso, DHI sofre fotodegradação durante a obtenção dos espectros Raman utilizando a radiação em 457,9 nm, próxima da sua banda de absorção eletrônica no visível (450 nm). No âmbito da investigação da estabilidade do DHI na presença de diferentes argilas, este trabalho reporta os resultados obtidos com espectroscopia Raman do estudo com laponita. O composto foi preparado a partir de uma solução diluída de DHI em CHCl₃ seco, à qual foi acrescentada laponita sólida. A argila (branca) rapidamente torna-se vermelha e o sólido resultante (DHI+Lap) foi separado após evaporação do solvente. Os espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 457$ nm) indicam a presença de DHI, como observado na Fig. 1.

Quando o DHI puro é analisado observa-se uma alteração progressiva no espectro indicando a degradação da amostra. Na presença de laponita, ao contrário, os espectros são reprodutíveis, demonstrando um aumento significativo na estabilidade fotoquímica do

corante.

Pequenas alterações no perfil espectral sugerem a interação do DHI com a argila através de ligações de hidrogênio. A laponita apresenta alta área superficial (ca. 370 m²/g) e alta concentração de grupo silanol os quais podem estar relacionados com a interação e consequente estabilização do DHI.

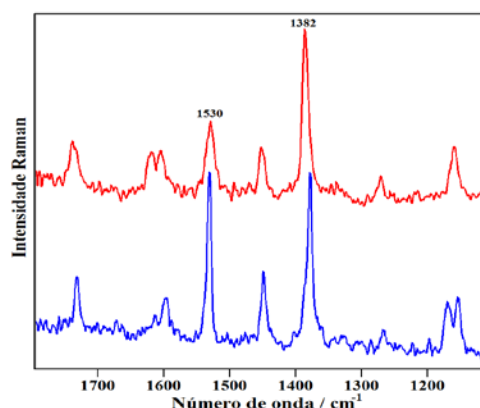


Figura 1. Espectros Raman ($\lambda_0 = 457$ nm) de DHI (azul) e DHI+Lap (vermelho).

Os grupos silanol também parecem estar relacionados à reatividade do índigo na superfície da laponita: ao ser aquecido quanto misturado à laponita o corante é convertido a DHI. Os mecanismos de interação estão sendo investigados.

- 1 – J. M. Yacaman, L. Rendon, J. Arenas, M. C. S. Puche, *Science*, **1996**, 273, 223-225.
- 2 – A. Doménech-Carbó, M. Doménech-Carbó, F. Valle-Algarra, M. Domine, L. J. Osete-Cortina, *Material Science*, **2013**, 48, 7171-7183.
- 3 – D. B. Nathália, D. L. A de Faria, V. R. L. Constantino, 51st Annual Meeting of The Clay Minerals Society, **2014**, Texas – USA.

Atribuições vibracionais do antirretroviral Ritonavir

A.C. S. Marques^{1,*}, G. B. Ferreira¹, J. A. L. C. Resende¹, L. D. Prado^{1,2}, H. V. A. Rocha²

1-Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Brasil

2- Farmanguinhos, Fiocruz, Rio de Janeiro, Brasil

(*andressamarques@id.uff.br)

Palavras-chave: Ritonavir, vibracional, polimorfismo.

O Ritonavir (**Figura 1**) é um inibidor de protease utilizado como parte da terapia para pessoas portadoras do vírus HIV [1]. O mesmo se enquadra na classe II no Sistema de Classificação Biofarmacêutica.

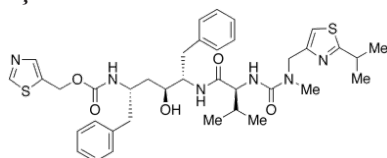


Figura 1: Fórmula estrutural do ritonavir.

Este composto impulsionou o estudo de polimorfos na indústria farmacêutica, uma vez que foi descoberta a presença de duas formas cristalinas do fármaco, na época já comercializado, durante os testes de controle de qualidade. A forma II, menos solúvel e mais estável termodinamicamente, apresentava uma biodisponibilidade debilitada em relação à forma I, utilizada usualmente. O ocorrido acarretou em um sério prejuízo financeiro à Abbott, empresa que fabricava o antirretroviral no momento citado. [2]

Apesar de existirem atualmente diversos estudos sobre as formas cristalinas do ritonavir, incluindo solvatos, cocrists e hidratos [3], ainda não há uma literatura envolvendo os estudos vibracionais da molécula. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi a caracterização espectroscópica dos dois polimorfos com estruturas já resolvidas do ritonavir. A caracterização se deu por espectroscopia Raman, com laser de 1064 nm, potência de 80 mW, 2 cm⁻¹ de resolução e 900 scans de aquisição. Para a atribuição espectroscópica também foram utilizados cálculos computacionais, utilizando o programa Gaussian 09 com o método de funcional de densidade B3LYP, utilizando como função de base 6-31G*. Os polimorfos utilizados nos cálculos foram descritos por Bauer e

colaboradores [1]; o resultado vibracional teórico é mostrado na **Figura 2**.

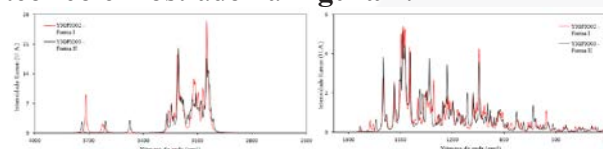


Figura 2: Espectros teóricos dos polimorfos.

Os modos vibracionais da região do estiramento CH, NH e OH apresentaram uma variação maior que o encontrado para os modos em menor comprimento de onda, ao comparar os espectros teóricos com o experimental (**Figura 3**). Também são notórias as variações entre os espectros dos polimorfos. Cálculos computacionais envolvendo o estado sólido também estão sendo realizados.

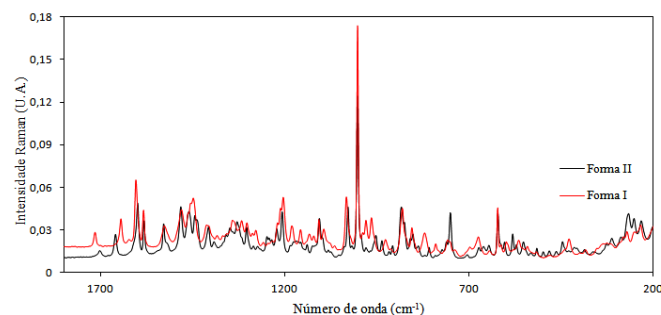


Figura 3: Espectro experimental dos polimorfos.

Agradecimentos: CNPq, FAPERJ e UFF.

1 – J. Bauer, S. Spanton, R. Henry, J. Quick, W. Dziki, W. Porter, J. Morris. *Pharmaceutical Research*, **2001**, 18, 6, 859 – 866.

2 – Slobodan Šašić, *Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy*, **2008**, Ed. John Wiley & Sons.

3 – R. Chadha, M. Bala, D. Rani, P. Arora. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, **2013**, 13, 1933 – 1962.

Estrutura de bandas em nanofios de GaAs dopados com Mn: aplicação de Raman ressonante e não ressonante

Santos, E. P. dos^{1,*}, Sahoo. S.², Paraguassu, W.³, Fantini, C.⁴

1 – UFPA (ICEN)(Pos-doutorando UFMG) (*elinei@ufpa.br). 2-UFMG (ICEX) (sangram@fisica.ufmg.br). 3-UFMG (ICEX) (fantini@fisica.ufmg.br). 4-UFPA (ICEN)(wparagua@gmail.com).

Palavras-chave: raman ressonante, nanofios, arseneto de galio.

Nanofios semicondutores oferecem uma gama enorme de possibilidades inovadoras em nanotecnologia para a construção de novos dispositivos óticos e eletrônicos. Arseneto de Galio (GaAs) é um desses materiais que tem sido empregado na construção de nanofios devido a sua facilidade de dopagem o que amplia a possibilidade de aplicação devido ao desdobramento ou modificação na banda de energia de valência e condução.

A técnica comumente utilizada de estudo de luminescência em nanofios se torna inviável devido ao processo não radiante de recombinação da superfície do nanofio que domina o processo radioativo. A técnica de espectroscopia Raman além de ser não destrutiva é eficiente para determinar transições de elétrons opticamente ativos quando a medida de luminescência se torna inviável [1]. Neste trabalho aplicamos a técnica Raman não ressonante e ressonante para o estudo de nanofios de GaAs com diâmetro da ordem de 80nm. GaAs é um semicondutor polar não magnético. Para torná-lo magnético íons magnéticos de Mn que substituem Ga devem ser incorporados de tal forma a formar uma fase magnética. Esta substituição provoca a diferença de spins e buracos e é mediador do acoplamento ferromagnético entre os spins; esse é o processo básico para semicondutores magnético diluído (DMSs) [2]. Nosso objetivo principal é caracterizar e investigar através da técnica de Raman ressonante como a estrutura de banda de valência e condução se alteram com a dopagem de Mn. Determinamos ainda através de Raman não ressonante os modos de vibração e como estes se alteram com a mudança de polarização.

A energia do fóton incidente para as medidas de Raman não ressonante foi variada entre 541 e 648 nm. E para o estudo ressonante o valor de 785nm. Foi empregado uma potência na amostra em torno de 4mW. As medidas foram sempre realizadas a partir do isolamento de um único nanofio. Na Figura 1 mostramos um dos espectros Raman não ressonante para o nanofio dopado com Mn. Os modos A_1 (TO) (267cm^{-1}) e E_1 (LO) (291cm^{-1}) são evidentes, assim como modos não registrados que surgem devido a dopagem. A espectroscopia Raman ressonante foi eficaz na determinação dos modos e das bandas de energia para este novo material.

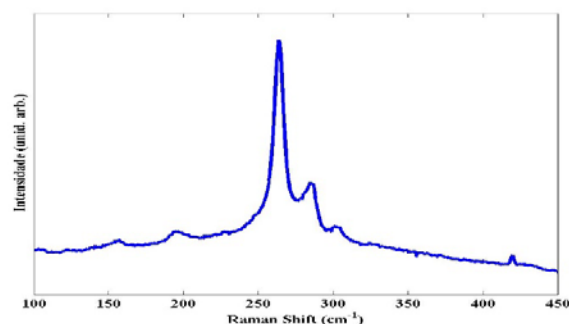


Figura 1: Intensidade Raman não ressonante para GaAs dopado com Mn. Onda excitadora 541nm. Modos de vibração característicos de GaAs em 291 nm e 267 nm.

1 – Ketterer, B. et al. Predicted Band Structure of III-V semiconductor, *Phys. Rev. B*, **2010**, 81, 155210.

2 –Peng, W. et al. Conduction band structure in wurtzite GaAs nanowires: A resonant Raman scattering study, *Applied Physics Letters*, **2012**, 100, 07310-1, 07310-3.

SERS no regime de uma molécula como sonda do estado de agregação de dispersões coloidais

Diego P. dos Santos^{1*}, Marcia L. A. Temperini²

1-Departamento de Físico-química, Instituto de Química, UNICAMP, Brasil
(diego.santos@iqm.unicamp.br)

2-Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, USP

Palavras-chave: SERS, plasmon, ressonância.

O estudo dos espectros SERS em regime de detecção de uma única molécula permite não apenas aplicações em química analítica, mas também sondar as propriedades dos “hot spots” (regiões de elevada amplificação do campo elétrico local). Por exemplo, é possível, através das análises das relações de intensidade anti-Stokes/ Stokes (I_{AS}/I_S), estimar as energias de ressonância para a intensificação local de campo elétrico, resultante da excitação dos modos plasmônicos da nanoestrutura metálica [1]. Uma vez que estas ressonâncias plasmônicas são dependentes do estado e geometria de agregação das nanopartículas, os valores de I_{AS}/I_S carregam informações a respeito da estrutura dos “hot spots”. Neste trabalho, analisamos as distribuições de I_{AS}/I_S para a molécula cristal violeta (CV) no regime de detecção de uma molécula (10 nM) em coloide de Ag agregado com KBr em diferentes concentrações, como indicado na Figura 1.

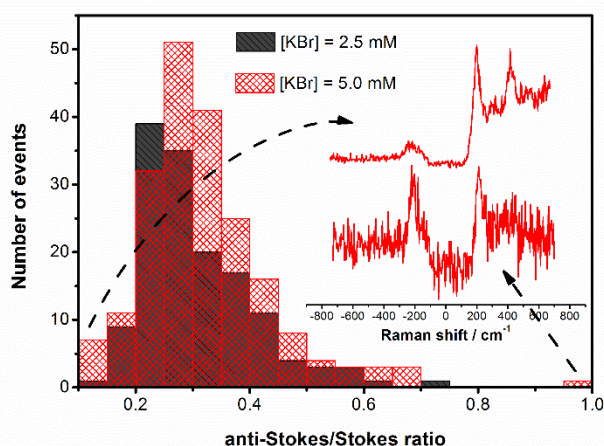


Figura 1: Distribuição das relações de intensidade anti-Stokes/Stokes, I_{AS}/I_S , para a molécula-prova CV adsorvida em nanoesferas de Ag de 25 nm de raio, agregadas com concentrações de KBr 2,5 e 5 mM. Para comparação estão apresentados espectros SERS

observados para as duas regiões indicadas da distribuição para $[KBr] = 5\text{mM}$ (histograma vermelho)

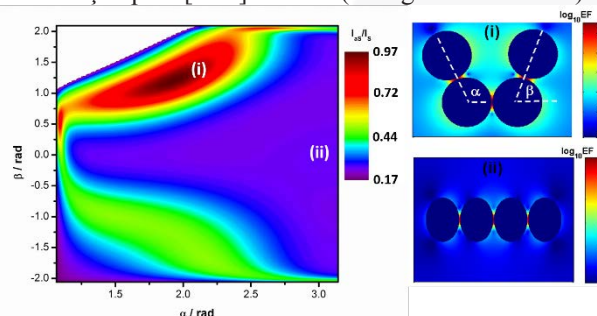


Figura 2: Simulação via teoria de Mie para agregados de quatro nanoesferas de Ag de diferentes geometrias, descritas pelos ângulos α e β . Para comparação, na figura são apresentadas os fatores de intensificação SERS para as estruturas marcadas como (i) e (ii).

O aumento da concentração de KBr leva a alterações nas distribuições de I_{AS}/I_S . É possível observar eventos com o lado Stokes ou lado anti-Stokes intensificado, Figura 1. Neste trabalho serão discutidas interpretações a respeito das possíveis estruturas que podem gerar tais distribuições de intensidade, via simulações por teoria de Mie [2], como indicado para o caso de agregados de quatro partículas. Resultados de simulação do tipo Monte Carlo indicam que agregados não-lineares podem ser formados com o aumento da força iônica do meio, o que permite a obtenção de ressonâncias que podem levar a observação de altas intensificações para o lado anti-Stokes, por exemplo, como indicado na Figura 2 (i).

- 1 – D. P. dos Santos, M. L. A. Temperini, A. G. Brolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 13492.
- 2 – Y. Xu, *Appl. Opt.*, **1995**, *34*, 4573.

Espectroscopia Raman ressonante aplicada ao estudo do solvatocromismo

L. F. Lepre¹; N. M. Monezi¹; R. A. Ando^{1,*}

1 – Instituto de Química – Universidade de São Paulo (*raando@iq.usp.br)

Palavras-chave: ácido rosólico, solvatação, ligação de hidrogênio

O termo solvatocromismo é utilizado para descrever uma mudança pronunciada na posição, intensidade, e forma de linha de uma banda de absorção UV-Vis de um composto com a polaridade do solvente.[1] Tais alterações dependem de como os estados eletrônicos envolvidos na transição interagem com o solvente, ou seja, da solvatação dos estados eletrônicos fundamental e excitado.[1]

Apesar da técnica usual para o estudo do solvatocromismo ser a espectroscopia de absorção UV-Vis, ela não fornece informações detalhadas a respeito das interações entre soluto-solvente. Portanto, neste trabalho utilizou-se a espectroscopia Raman ressonante [2] no estudo de uma sonda solvatocrômica (ácido rosólico, em meio neutro e básico) em diferentes solventes, com o intuito de caracterizar de que maneira os diferentes grupos cromofóricos são afetados pelo solvente.[2]

A Figura 1 mostra os espectros de absorção UV-Vis do ácido rosólico em meio neutro e básico em diferentes solventes.

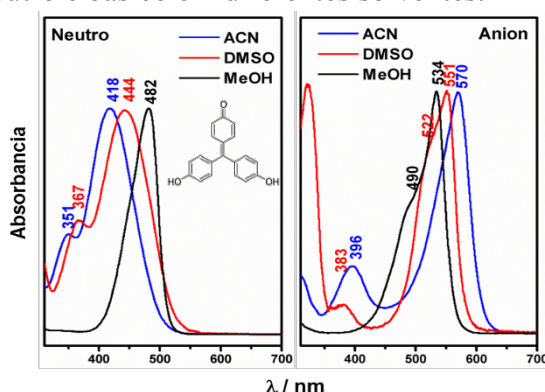


Figura 1. Espectros UV-Vis do ácido rosólico em meio neutro e básico em acetonitrila (ACN), dimetilsulfóxido (DMSO), e metanol (MeOH).

Observa-se nos espectros da espécie neutra que a banda de menor energia aparece em 418, 444 e 482 nm, em ACN, DMSO e MeOH, respectivamente. Já no caso da espécie aniônica, a banda de menor energia é observada em 570,

551 e 534 nm nos mesmos solventes.

A Figura 2 mostra os espectros Raman do ácido rosólico na forma neutra e aniônica obtidos em diferentes radiações de excitação. É importante notar que no caso da espécie aniônica foi possível obter os espectros em duas condições distintas de ressonância ($\lambda_0 = 514$ e 568 nm).

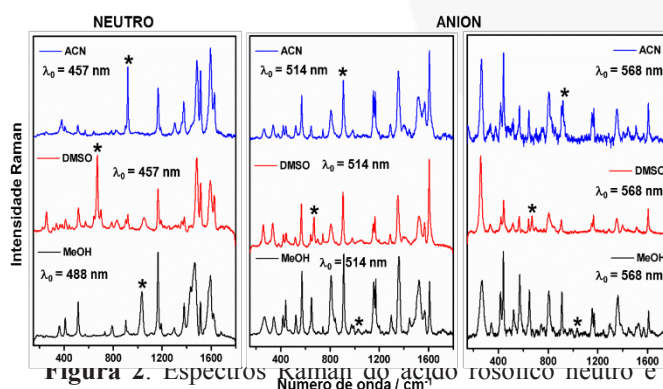


Figura 2. Espectros Raman do ácido rosólico neutro e desprotonado em ACN, DMSO e MeOH obtidos em diferentes radiações de excitação (*bandas dos solventes).

Nos espectros Raman ressonante de ambas as espécies, observou-se diferenças significativas tanto da posição, quanto das intensidades relativas das bandas nos diferentes solventes. Além disso, no caso da espécie aniônica, foi possível caracterizar o caráter multicromofórico da banda de absorção. A análise detalhada dos espectros deve fornecer informações importantes relativas às interações soluto-solvente.

Referências Bibliográficas

- 1 - C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2319-2352.
- 2 - Y. Zong, J.L. McHale *J Chem. Phys.*, **1997**, 106, 4963-4972.

Vibrational Modes and DFT calculations of Schiff Base (4E)-4-(4-ethoxybenzylideneamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-phenylpyrazole-5-one

M.J.M. Campelo^{1,2}, G.O.M. Gusmão², G.M.B. Castro^{2,*}, C.B. Silva¹, K. Pereira da Silva³, P.T.C. Freire¹, A.M.R. Teixeira⁴, L.E. da Silva⁵, R.R.F. Bento⁶

¹Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brazil, ²Universidade Estadual do Piauí, Teresina-PI, Brazil, (*gustavo@uespi.br), ³Universidade Federal do Pará, Belém-Pará, Brazil,

⁴Universidade Regional do Cariri, Juazeiro do Norte-CE, Brazil, ⁵Universidade Federal do Paraná, Setor Litoral – Matinhos-PR, Brazil, ⁶Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT, Brazil.

Keywords: (Raman scattering, IR spectroscopy, C₂₀H₂₁N₃O₂ crystal).

In recent years, there has been a growing interest in the study of spectroscopic properties of Schiff bases due to their uses and applications in many fields, e.g., biology, inorganic and analytical chemistries and pharmacology, among others. In particular, Schiff bases of 4-aminoantipyrine and its complexes have a variety of applications in biological, clinical, pharmacological and analytical areas [1-3].

This work presents through X-ray diffraction measurements the crystal structure of (4E)-4-(4-ethoxybenzylideneamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-phenylpyrazole-5-one (C₂₀H₂₁N₃O₂), as well as its vibrational properties performed through Fourier Transform infrared attenuated total reflectance (FTIR-ATR) and Fourier Transform Raman (FT-Raman) spectroscopy as well as Density Functional Theory (DFT) calculations. The FTIR-ATR and FT-Raman spectra of the crystal were recorded at 300 K in the spectral ranges 600 cm⁻¹ to 3500 cm⁻¹ and 100 cm⁻¹ to 3500 cm⁻¹, respectively. Vibrational wavenumber and wave vector have been predicted using density functional theory (B3LYP) calculations with the 6-31 G(d,p) basis set. The assignments of the molecular vibrations were based on the potential energy distribution. This procedure and a comparison with experiment allowed us to assign more precisely the molecular vibrations present in both the Raman and in the infrared spectra of the Schiff base C₂₀H₂₁N₃O₂.

Additionally, in this work we report the results of high pressure Raman scattering measurements through a diamond anvil cell in

the 0.0 – 2.4 GPa range of the Schiff base C₂₀H₂₁N₃O₂. 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. Raman spectra of Schiff base recorded at different pressures during compression experiments are shown in Figure I (a) 40 – 600 cm⁻¹ and (b) 600-1200 cm⁻¹, respectively.

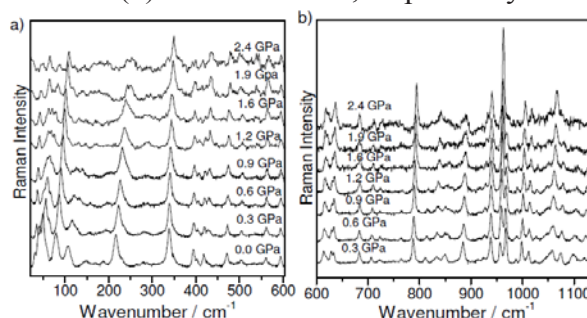


Figure I: The Raman spectra of Schiff base of recorded at different pressures during compression experiments.

- [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**.

Utilização de espectroscopia Raman para avaliação de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted em catalisadores baseados em TiO_2 sulfatado

L. K. Noda¹ *, R. S. Henrique¹

Departamento de Ciências Exatas e da Terra – Universidade Federal de São Paulo – Diadema - SP
(luciakin@gmail.com)

Palavras-chave: sítios ácidos, TiO_2 sulfatado, piridina

Certos tipos de óxidos metálicos sulfatados possuem acidez muito elevada, o que os torna promissores como catalisadores sólidos para as mais variadas reações orgânicas. Devido ao efeito indutivo dos grupos sulfato, os sítios ácidos de Brönsted e de Lewis presentes na estrutura podem ficar mais fortes. Exemplos de óxidos metálicos sulfatados incluem ZrO_2/SO_4 , TiO_2/SO_4 .

Foram preparados dois catalisadores, TiO_2 sulfatado e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sulfatado e foram obtidos espectros Raman de piridina adsorvida nos materiais para se verificar quais os tipos de sítios ácidos presentes. A piridina é uma base fraca que interage com sítios ácidos de Brönsted e de Lewis quando adsorvida. A piridina livre apresenta duas bandas em 992 e 1031 cm^{-1} , que são associadas aos modos de vibração ν_1 e ν_{12} , chamados de modos de respiração do anel. Quando a piridina se adsorve em sítios ácidos de Brönsted, os estiramentos ν_1 e ν_{12} assumem os valores de 1010 e 1028 cm^{-1} , respectivamente. Quando a piridina se adsorve em sítios ácidos de Lewis, os estiramentos ν_1 e ν_{12} podem estar entre as faixas de 1016-1021 e 1038-1048 cm^{-1} , respectivamente [1,2].

Os espectros Raman da piridina livre e da piridina adsorvida nos óxidos em estudo são mostrados na Figura 1. A piridina livre (Py) apresenta duas bandas em 990 e 1031 cm^{-1} . No espectro do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SO}_4$, Figura 1.c) são evidentes as bandas da piridina livre (Py), que corresponde a piridina fisicamente adsorvida e uma banda na região de 1008-1026 cm^{-1} , associada a sítios ácidos de Brönsted e/ou de Lewis (B+L) e uma banda em 1046 cm^{-1} , característica de sítio ácido de Lewis (L). As bandas Py estão mais intensas

em relação às da piridina adsorvida, indicando que houve pouca quantidade de piridina interagindo com os sítios ácidos, podendo se postular que este sólido não tem grande quantidade de sítios ácidos.

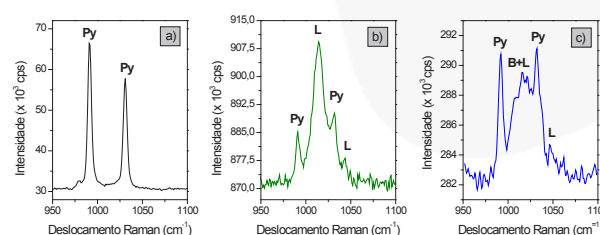


Figura 19. Espectros Raman de: a) piridina livre, b) piridina adsorvida em TiO_2/SO_4 c) piridina adsorvida no $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SO}_4$

No espectro do TiO_2/SO_4 (Figura 1.b) são observadas as bandas de piridina fisicamente adsorvida, com menor intensidade, e outras duas bandas: uma intensa em 1014 cm^{-1} e outra em 1043 cm^{-1} , atribuídas a sítios ácidos de Lewis, indicando que este sólido possui maior quantidade de sítios ácidos em relação ao $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SO}_4$. Portanto, a introdução de Al_2O_3 não favorece a criação dos sítios ácidos.

1. T. J. Dines, C. H. Rochester, A. M. Ward, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87, 1611-1616.
2. M. I. Zaki, A. A. M. Ali, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1996**, 119, 39-50,

Study of non stoichiometric thin films deposited using Plasma technique by Raman spectroscopy

Soares, L. F.(1); Viana, B.C. (1); de Sousa, R. M. (2); Sacilotti, M. A. (3); Santos, F. Eroni. P. (1)*

1 - Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina, PI, Brazil

2 - Departamento de Engenharia Mecânica – UFPI, Teresina, PI, Brazil

3 – Departamento de Física –UFPE, Recife, PE, Brazil

(* eroni@ufpi.edu.br)

Keywords: titanium nitride, stoichiometric, Raman spectroscopy.

In this work we have analyzed the influence of the deposition time and the type of substrate on the stoichiometry of the thin films of titanium nitride (TiN) by Raman spectroscopy. These thin films were grown on silicon substrates and silicon substrates with gallium spheres deposited uniformly (by MOCVD), using plasma cathodic cage technique (figure 01) with different times of deposition $t_d = 0.5, 1, 2, 3$ and 4 hours.

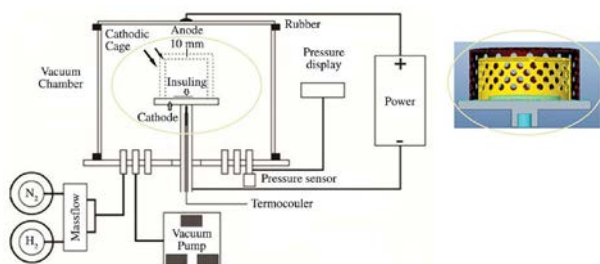


Figure 01. Cross-section of Plasma reactor with the cathodic cage adaptation[1].

The Raman spectra of TiN films have shown the typical Raman modes (figure 02) of the titanium nitride phase, which have many applications, especially in the area of coatings. (ref??) Using the Raman spectra it is possible to obtain the stoichiometry of the TiN films and the relationship of N/Ti [2], applying the residual method with both Gaussian and Lorentzian distribution.

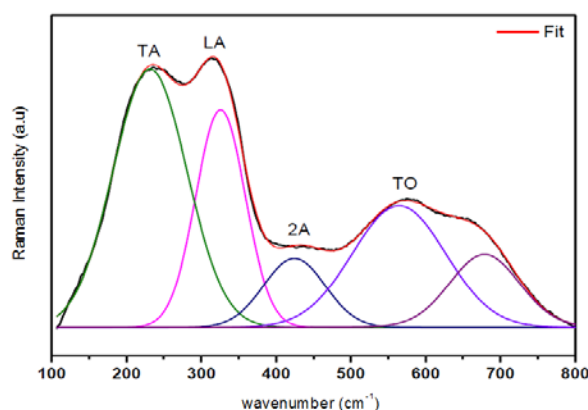


Figure 02. Typical Raman spectrum of TiN film, with TA, LA and TO, LO modes identified.

We have observed a linear increasing of the concentration of N/Ti in the films on the silicon substrate as the increase of the deposition time. On the other hand, on the TiN films on silicon substrate with gallium spheres, we have observed that N/Ti diminished quickly until 2 hours of treatment and stabilized after. We can conclude that the type of substrate has influenced in the deposition of the films and the Raman Spectroscopy is a powerful tool to infer about the stoichiometry of TiN films. Thus, we can control the concentration of Ti and N in TiN thin film coatings.

1- SOUSA, R.R.M.; ARAUJO, F.O.; COSTA, J.A.P.; BRANDIM, S.; BRITO, R.A.; CLODOMIRO, A.J., J. of Metall., 6p. 2012.

2 - SPENGLER, W.; CHRISTENSEN, A.N.; MÜLLER-VOGT, G., Phys. Rev. B, v.17, n.3, 1978.

Estudo Espectroscópico de Compostos de Coordenação de Fe(II) e Zn(II) com o ligante BPG

N. S. Gonçalves^{1*}, J. H. Marin¹

*1 – Universidade Federal de São Paulo, Diadema, Brasil (*nsgoncal@gmail.com)*

Palavras-chave: Química de Coordenação, BPG, Espectroscopia Raman.

O ligante BPG, obtido através da condensação da 1,10-fenantrolina-5,6-diona com ureia (Figura 1), possui características interessantes pelo fato de exibir dois sítios receptores de ligações de hidrogênio (por átomos de O) e quatro sítios doadores (grupos N–H); razão pela qual seus complexos são solúveis em água e podem formar estruturas supramoleculares altamente organizadas [1,2].

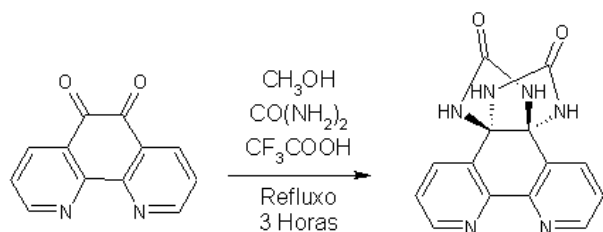


Figura 10 - Síntese do Ligante BPG

Os complexos foram preparados pela reação dos percloratos com o ligante BPG. O complexo de Fe(II) apresenta uma coloração vermelha intensa, característica deste íon coordenado com ligantes fenantrolínicos, sendo o complexo de Zn(II) amarelo-claro.

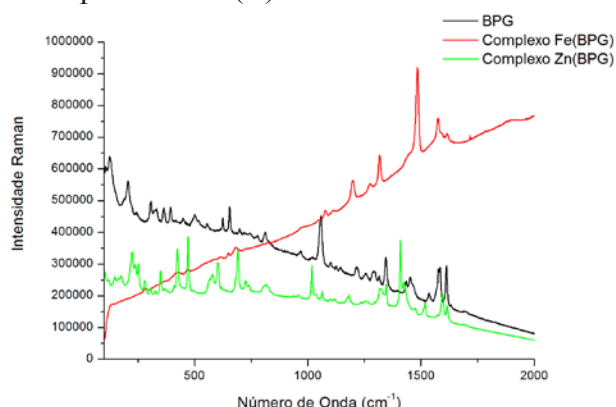


Figura 211 - Espectros Raman (λ excit. 830 nm).

Os espectros Raman foram obtidos no microscópio Raman Renishaw modelo InVia. O espectro do complexo de Ferro(II) apresenta na região de baixos números de onda um

número de bandas menor do que o complexo de Zn(II), provavelmente devido ao efeito Raman pré-ressonante exibido pelo complexo de ferro(II) (causado pela intensa banda TC na região de 500 nm), o qual acarreta: (i) maior intensidade dos modos da região entre 1000 e 1700 cm^{-1} , dificultando a visualização dos modos na região de baixos números de onda (este padrão é usual nos complexos de Fe(II) com α, α' -diiminas); (ii) as bandas do complexo de Fe(II) nesta região apresentam um padrão de intensidades diferente do complexo de Zn(II), devido à intensificação seletiva dos modos do cromóforo. O surgimento de novas bandas na região de baixos números de onda do complexo de Zn(II) é evidência da coordenação. Na região de 1000 a 1600 cm^{-1} , não há um padrão regular de deslocamento de número de onda das bandas do ligante livre e dos complexos, o que indica a natureza tanto ligante como anti-ligante dos orbitais moleculares envolvidos na coordenação, o que está sendo investigado por cálculos ab initio B3LYP/LANL2DZ.

[FINEP/CTInfra]

1 – D. G. Kurth, K. M. Fromm, J. M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1523 – 1526.

2 – M. S. Deshpande, A. S. Kumbhar, V. G. Puranik, *Crystal Growth & Design*, **2008**, 8, 1952 – 1960.

Estudo da adsorção da rifampicina em nanopartículas de ouro por espectroscopia Raman intensificada por superfície

F. R. A. Lima*, A. L. Filgueiras, A. C. Sant'Ana

*Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora (*Franciely_lima2015@hotmail.com)*

Palavras-chave: Raman ressonante; espectroscopia de superfície.

A rifampicina (RP) é um antibiótico utilizado para o tratamento da tuberculose e de hanseníase, atuando na inibição da transcrição do RNA nas células dos microrganismos. O presente trabalho tem como objetivo estudar as interações do adsorbato RP com a superfície metálica de nanopartículas de ouro (AuNPs). Para isso utilizou-se as espectroscopias de espalhamento Raman intensificada por superfície (SERS) e de absorção no UV-VIS-NIR. As AuNPs foram obtidas pela redução dos íons Au^{3+} utilizando-se citrato de sódio [1].

A figura 1 mostra os espectros de absorção da RP e de extinção das AuNPs na presença e ausência de RP.

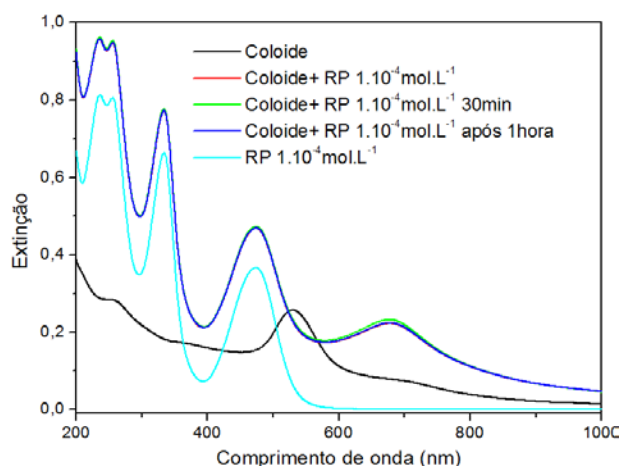


Figura 1: Espectros UV-VIS-NIR da solução aquosa de RP e da suspensão coloidal das AuNPs na ausência e presença da RP variando-se o tempo.

A presença de RP no coloide promoveu o deslocamento da banda de ressonância do plasmon de superfície para o vermelho, alargando a distribuição de tamanhos, o que tornou possível a obtenção dos espectros SERS com as radiações excitantes de comprimento de onda 633 e 1064 nm, apresentados na figura 2.

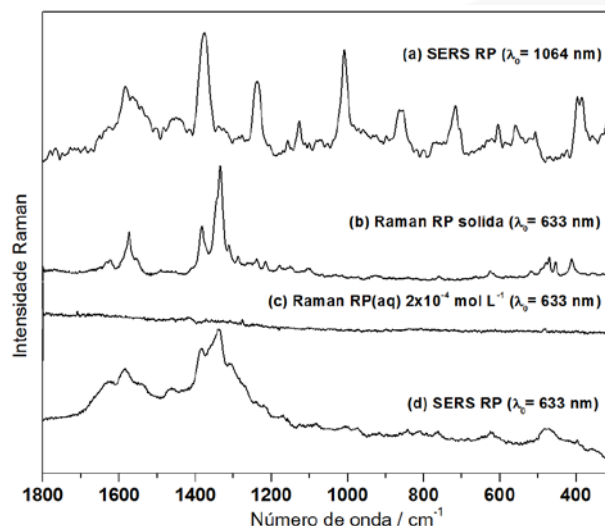


Figura 2: Espectros SERS da RP adsorvida em AuNPs e espectro Raman da RP sólida e em solução aquosa $1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

As semelhanças entre os espectros SERS e Raman da RP com excitação em 633 nm sugere forte influência de efeito pré-ressonante. No espectro SERS da RP com excitação em 1064 nm, a intensificação das bandas em 1009, 1238, 1376, 1560 e 1585 cm^{-1} , atribuídas a modos normais envolvendo estiramentos CC dos anéis benzênicos, sugere a proximidade deste sítio molecular com a superfície metálica do ouro.

Agradecimentos: Os autores agradecem às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

Referência:

1- FRENS, G. *Nature Phys. Sci.*, **1973**, 241, 20-22.

Espectroscopia vibracional de compostos de coordenação de Fe(II) e Zn(II) e o ligante dpq-dTzol

N. S. Gonçalves^{1,*}, R.F. Caruba¹

*1 – Universidade Federal de São Paulo, Diadema, Brasil (*nsgoncal@gmail.com)*

Palavras-chave: Química de Coordenação, dpqdTzol, Espectroscopia Raman.

Após a conceituação do termo Química Supramolecular por Jean-Marie Lehn, a 1,10-fenantrolina; seus derivados e seus complexos começaram a ser amplamente utilizados na construção de nanoarquiteturas. Quando integram íons de metais de transição em valências baixas, esses complexos possuem TCML (transferência de carga metal-ligante), devido à existência de orbitais π^* de baixa energia. Dentre os derivados da 1,10-fenantrolina, podem-se destacar a *dpq*, que formam complexos que possuem a capacidade de clivar DNA [1]. Este trabalho utilizou o composto dpq-dTzol (5,6-ditetrazoldipirido [3,2-f:2',3'-h]quinoxalina) [2]. Na Figura 1 mostram-se os espectros Raman do ligante e dos complexos; além dos números de onda Raman experimentais na região de 1300 a 1600 cm^{-1} :

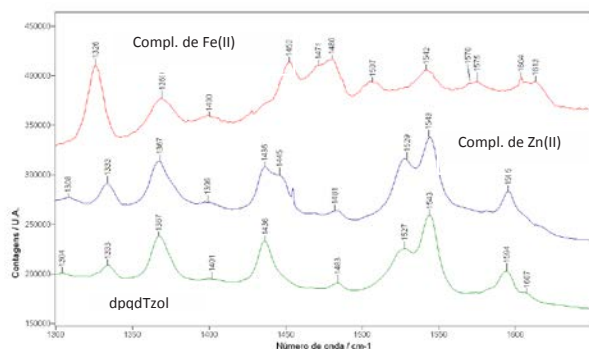


Figura 1 - Espectros Raman (λ excit. 830 nm).

Pode-se observar o deslocamento de várias bandas do ligante nos espectros dos complexos (devido ao deslocamento eletrônico graças à coordenação com o metal), observando-se que estes deslocamentos são mais significativos no complexo de Fe(II) do que no de Zn(II). Apenas no caso do complexo de Fe(II), várias bandas são mais intensas do que as correspondentes bandas do ligante, sugerindo o efeito de intensificação Raman pré-ressonante,

já que a transição eletrônica metal-ligante está localizada na região visível do espectro (em ca. 500 nm), ao passo que no ligante só há a transição $\pi-\pi^*$, na região do ultra-violeta [3].

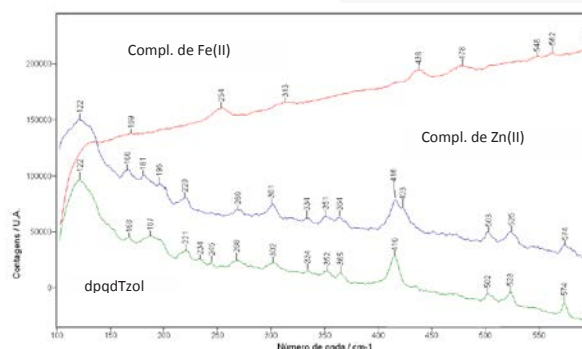


Figura 2 - Espectros Raman (λ excit. 830 nm), ênfase na região de baixa frequência.

Na Figura 2, também é possível observar na região de baixos números de onda do espectro dos complexos a presença de bandas adicionais, certamente devidas aos modos metal-ligante. As atribuições vibracionais estão sendo feitas por cálculos ab initio B3LYP/LANL2DZ e pretende-se explorar o efeito Raman ressonante para atribuição dos modos do grupamento cromofórico.

[FINEP/CTInfra]

- 1 - Navarro, M. ;Fajardo, E.J.C.; Sierralta, A.; Mestre, M.F.; Arrieché, P.S.D.; Marchán, E; *J.Biol.Inorg.Chem.*, 8, 401, **2003**.
- 2 - Miranda, F. S. Desenvolvimento e estudo teórico de novos ligantes derivados da 1,10-fenantrolina e seus complexos de ferro (II), UFSC, Departamento de Química, Florianópolis, **2008**.
- 3 - Gonçalves, N.S. et al, *AIP Conference Proceedings*, v. 1267, 906, **2010**.

Síntese, estrutura cristalina e cálculos DFT de complexos 3d contendo o ligante diisopropil(difenil)fosfinamida (dipfa)

S. G. Reis,¹ S. Calancea,¹ G. B. Ferreira,¹ G. P. Guedes,² F. López-Ortiz,³ M. G. F. Vaz¹

¹-Instituto de Química Universidade Federal Fluminense, Niterói, R.J., Brasil

²-Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Brasil

³-Área de Química Orgánica, Universidad de Almería, Crta. Sacramento s/n, 04230, Almería, Spain
(*samiragr23@yahoo.com.br)

Palavras-chave: FT-Raman, diisopropil(difenil)fosfinamida, estrutura cristalina.

A química de coordenação dos ligantes contendo o átomo de P^V, principalmente dos ligantes difenilfosfinamidas com íons metálicos 3d ou 4f são de grande interesse devido às propriedades magnéticas, luminescentes e catalíticas dos complexos que podem ser obtidos.^{1,2} Neste trabalho, relatamos a síntese, a estrutura cristalina e os cálculos DFT de compostos de Cu^{II} (**1**) e Co^{II} (**2**) obtidos por reação de [M(hfac)₂] (hfac = hexafluoroacetilacetato) e dipfa, (Ph)₂P(O)N(ⁱPr)₂.

No complexo **1**, o íon de cobre(II) apresenta uma geometria piramidal de base quadrada onde o plano basal é ocupado por átomos de oxigênio dos ligantes hfac e a posição axial pelo ligante dipfa. Já no complexo **2**, o íon de cobalto(II) mostra uma geometria octaédrica, posições equatoriais são ocupadas pelos átomos de oxigênio dos ligantes hfac e as posições axiais pelos ligantes dipfa. As distâncias de ligação Co-O estão na faixa de 2.067(1)-2.085(9) Å indicando que o íon de cobalto(II) encontra-se no estado alto spin.¹ A caracterização espectroscópica dos complexos foi realizada por FT-Raman e FT-IR por ATR. A análise vibracional foi realizada, utilizando o programa Gaussian 09 com o método CAM-B3LYP/6-31G**. O complexo **2** apresentou simetria molecular C_i, o que foi corroborado pela avaliação conjunta dos espectros experimentais de IV e Raman, onde os modos ativos são distintos, **Figura 1**. Por exemplo, νC=O e νP=O foram atribuídos em 1644/1119 cm⁻¹ no IR (a_u) e 1654/1120 cm⁻¹ no Raman (a_g). A região νM-O, foi identificada entre 500 e 400 cm⁻¹. Concluímos que estes modos vibracionais, em conjunto com o estudo teórico, estão de acordo com os parâmetros

estruturais obtidos pelos dados de difração de raios-X.

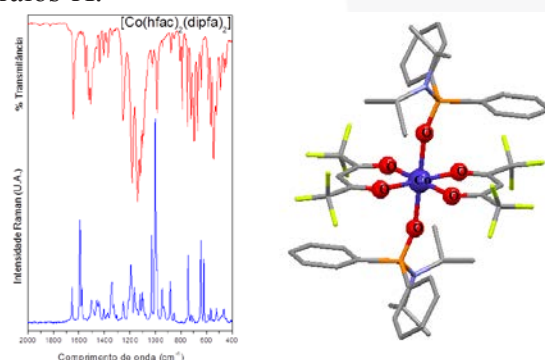


Figura 1. Espectros IV e Raman do complexo **2**.
Agradecimentos: CNPq, CAPES e FAPERJ.

1-S. G. Reis, M. A. del Águila-Sánchez, G. P. Guedes, Glaucio B. Ferreira, M. A. Novak, N. L. Speziali, F. López-Ortiz, M. G. F. Vaz, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 14889; 2-Miguel A. del Águila-Sánchez, a N. M. Santos-Bastos, M. C. Ramalho-Freitas, c J. G. López, M. Costa de Souza, J. A. L. Camargos-Resende, M. Casimiro, G. Alves-Romeiro, M. J. Iglesias, F. López Ortiz, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 14079.

Espalhamento Raman em amostras vítreas de BaSi_2O_5 : cristalização “in situ”

P.S.Pizani^{1*}, R. Belloti¹, A. J Mendes², E.D. Zanotto²

¹ *Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, Rod. Washington Luis Km 235, 13565-905 São Carlos, SP (* pizani@df.ufscar.br).*

² *Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Rod. Washington Luis Km 235, 13565-905 São Carlos, SP.*

Palavras-chave Raman, vidro, cristalização.

Amostras vítreas de disilicato de bário, $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, foram preparadas pelo método convencional de fusão dos óxidos precursores e posteriormente vertido sobre uma placa metálica para que o resfriamento rápido evite a cristalização. Para estudar a cinética de cristalização, espectros Raman foram obtidos “in situ” usando um microforno Linkan T1500, sendo os espectros tomados tanto em função da temperatura, desde ambiente até 950 C, como também em alta temperatura, a 870 C em função do tempo. Para caracterizar o processo de cristalização foram usadas como sondas intrínsecas a largura de linha a meia altura do pico Raman a mais alta frequência e a área do pico de mais baixa frequência, o chamado “pico de Bóson”. A presença do pico de Bóson, embora ainda haja questionamentos sobre sua origem, em geral tem sido atribuída à excitação da densidade de modos vibracionais dos ramos acústicos, ativados por efeitos de desordem estrutural, quando a periodicidade da rede cristalina é completamente perdida. Os resultados mostram que a espectroscopia Raman pode fornecer informações importantes, de uma forma rápida, sobre os processos de cristalização em materiais vítreos.

G-Band Raman Excitation Profile Asymmetries in SWNTs

Eduardo. B. Barros^{1,*}, Erik H. Haroz², Juan G. Duque², Hagen Telg², Jeffrey R. Simpson³, Algela R. H. Walker⁴, Jeffrey A. Fagan⁴, Ming Zheng⁴, Junichiro Kono⁵, Stephen Doorn².

1 – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil (*ebarros@fisica.ufc.br)

2- Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, U.S.A.

3- Towson University, Towson, MD, U.S.A.

4- National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, U.S.A.

5- Rice University, Houston, TX, U.S.A.

Palavras-chave: Carbon Nanotubes, Resonance Raman Profiles

Recent Experiments have shown that the G-band Raman excitation profile of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) are highly asymmetric, with the peak corresponding to the resonance with the scattered photon being much weaker than that observed for the resonance with the incident photon.[1] This asymmetry has been suggested to be a consequence of the breaking of the Condon approximation, which assumes that the optical transition dipole is independent of the nuclear coordinates.[1] Even more recently, Moura et al. [2] suggested that this asymmetry should not be attributed to the failure of the Condon approximation, but to an interference effect between different Raman processes throughout the Brillouin zone of the carbon nanotubes. In spite of its great advantages, its simplicity and its capacity to describe the asymmetric lineshapes, Moura's model is theoretically incompatible with the strongly bound excitonic description of the optical excitations in carbon nanotubes. [3] In this work we propose a different model for understanding the asymmetric G-band Raman excitation profiles in terms of the contribution of 5th order terms to the Raman scattering process (usually described considering only the 3rd order terms in the time-dependent perturbation theory expansion). Within this model, an asymmetry arises from an interference between the 3rd order term and 5th order terms involving a scattering between the optically active Γ point exciton, and the dark exciton at the K point. The coupling between these two excitons is known to lead to the presence of phonon sidebands in the optical absorption of carbon

nanotubes.[4] We show that this model can be used to describe the asymmetries of both semiconducting and armchair SWNTs, and discuss the possible shortcomings of the model and how it can be improved.

1 – J. G. Duque, et al, ACS Nano 5, 5233 (2011).

2 – L. G. Moura, et al. Phys. Rev. B. 89, 035402 (2014).

3 – F. Wang, et al. Science 308, 5723 (2005).

4 – V. Perebeinos, et al. Phys. Rev. Lett. 94, 027402 (2005).

Preparing silver nanoparticles substrate for sensing of pharmaceuticals: a detection study based on SERS using Levofloxacin as probe analyte

E. B. Santos^{1,*}, N. V. Madalossi,² F. C. A. Corbi,² I. O. Mazali², F. A. Sigoli,²

1- Instituto de Ciência e Tecnologia/UNIFESP, São José dos Campos - SP (eliasbarsan@gmail.com)

2- Instituto de Química da UNICAMP, Campinas - SP, (*mazali@iqm.unicamp.br)

Keywords: Silver nanoparticles, SERS substrate, Levofloxacin detection.

Several analytical techniques have been employed for detecting and studying pharmaceuticals molecules such as high performance liquid chromatography, capillary electrophoresis, UV-vis and infrared spectroscopy. However, the preparation steps, use reagents, generation of wastes, and long time of analysis have been described as unfavorable for these techniques. Also, they are limited when the analytes are in low concentrations. On the other hand, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has emerged in recent years owing to its potential to be employed as an extremely sensitive and fast technique for analytical applications. SERS is a highly sensitive spectroscopy with the ability for ultra-sensitive detection, and it has been widespread applied in chemistry, environmental analyses, and materials science.¹ However, the success of SERS technique is dependent on the plasmonic activity of the nanostructures used as substrate, which has been a challenge to be overcome in this area. In this work, we have investigated the evolution of the SERS signal, using 4-aminobenzenethiol (4-ABT) as Raman probe, during the silver nanoparticles (AgNP) substrate preparation. The dependence of the SERS signal on the AgNP aggregates formation was investigated and quantified by calculating the average enhancement factor (*EF*) for different numbers of AgNP deposition. This evaluation is an important step to optimize the substrate before its application. After that, the AgNP substrate was employed as SERS sensor of Levofloxacin. Levofloxacin, a third-generation quinolone antimicrobial drug is a human and veterinary antibiotic. And it has been the study object of many works, which have tried to develop methodologies for detection of this compound in biological fluids, pharmaceutical formulations, urine, and wastewater.² The surface plasmon resonance absorption band was observed for the AgNP colloid at 433 nm. Counting the diameter of AgNP in several transmission electron microscopy images, it was obtained a size distribution between 5 and 90 nm. A trend between the 4-ABT SERS response

and the number of AgNP deposition could be identified, which can be associated with the formation of AgNP aggregations. It was confirmed analyzing the substrates surfaces by scanning electron microscopy. The aggregation effect could be quantified by calculating the (*EF*), which was on order of 10^6 for five AgNP depositions. This optimized substrate was employed as SERS sensor of Levofloxacin in different concentrations (Fig. 1), which could be easily detected from a 10^{-6} mol L⁻¹ solution.

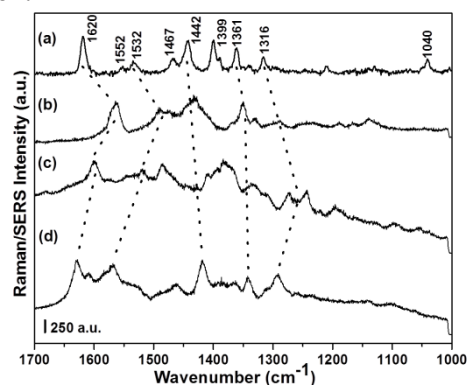


Fig. 1. (a) Raman spectrum of solid Levofloxacin, and (b, c, d) SERS spectra of 10^{-4} , 10^{-5} , and 10^{-6} mol L⁻¹ Levofloxacin, respectively.

The most significant bands are indicated with a dashed line to compare with the bands observed in the Raman spectrum of the compound used as reference. Also, the SERS spectra were rich in information, which allowed to describe the chemical interaction of the Levofloxacin molecules and the AgNP sensor surface.

Referências:

- 1- I. S. Nava *et al.*, *Spectrochim Acta A*, **2009**, 72, 429.
- 2- B. Sharma *et al.*, *MRS Bull.*, **2013**, 38, 615.

Art from the past: Raman microscopy investigation of rock paintings from Serra da Capivara (Piauí, Brazil)

D.L.A. de Faria^{1,*} and M.C.S.M. Lage²

- 1 – *Laboratory of Molecular Spectroscopy, Institute of Chemistry of the University of São Paulo, São Paulo, Brazil. (*dlafaria@iq.usp.br)*
- 2 – *Piauí Federal University, Center of Natural Sciences, Dept. of Natural Sci. and Archaeology, Ininga Campus, Teresina, PI*

Keywords: Rock art, efflorescence, Raman microscopy.

Serra da Capivara National Park houses uncountable rock shelters, many of them decorated with paintings which can be more than 25000 years old. The Park is a 129.140 ha area in the southeast of Piauí State, Brazil, comprising 912 archaeological sites, 657 of them with pictographs. Because of its importance, since the 1990's Serra da Capivara National Park is an UNESCO World Heritage site. Rock paintings can be found all over the park and have been at the focus of several investigations; the pigments physico-chemical characterization was pioneered there in the 1980's [1]. The pictographs substratum is sandstone, a porous sedimentary rock composed of quartz and feldspar and the climate is semi-arid, with an average annual precipitation of 689 ± 200 mm. Currently, some paintings are severely affected by efflorescences of unknown origin. In this work, small samples collected from the paintings, substrata and efflorescence salts were analyzed by Raman Microscopy (Renishaw inVia Reflex, $\lambda_0 = 632.8$ nm and 785 nm) and FT-Raman spectroscopy (Bruker RFS/100, $\lambda_0 = 1064$ nm) aiming at the clarification of their chemical composition and origin. The sandstone substrata poses a problem to the investigation because of the well-known luminescence presented by silicates; luminescent background is much less prominent in carbonatic substrates.[2]

Efflorescences were identified as inorganic nitrates, generally associated with silicates; quartz was detected in most samples. The yellow, orange and red pigments are iron oxides and oxyhydroxides (goethite, hematite+

gipsite and hematite, respectively), whereas white and black are respectively, gipsite or a clay containing anatase and charcoal.

The main conclusions can be summarized as follow: (1) the low calcium oxalate findings indicates a small biological activity, which probably reflects the relatively small humidity in the area; (2) the detected hematite is not well crystallized, consistent with the sedimentary nature of the rocks in the local environment, without sign of intentional manipulation and the spectral pattern is similar to hematite from a local source; (3) the salt efflorescence do not reveal a biological origin, instead, it is composed mostly of nitrates; (4) the strong luminescent background is due to the silicates which are the base of the local rocks; (5) the pigments are a natural mixture of iron oxides (hematite or goethite) and silicates. The fact that the efflorescences are mostly constituted by nitrates suggests that they appear as a consequence of environmental factors, such as water flow path in the rainy season.

1 – M.C.S.M. Lage, *Étude Archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí - Brésil*, Tese de Doutorado, Université Paris 1 Pantheon-Sorbonne, PARIS 1, França (1990).

2 – D. L. A. de Faria, F.N. Lopes, L.A.C. Souza, H.D.O.C. Branco, *Química Nova*, **2011**, 34, 13581364.

Síntese e caracterização espectroscópica de sistemas supramoleculares formados por ácido fenilenodiacético, 5,5'-bipiridina e íons de metais de transição

Helder de Souza*, Humberto C. Garcia, Luiz Fernando C. de Oliveira

*Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-900 (*hr-souza@hotmail.com)*

Palavras-chave: Química supramolecular; espectroscopia Raman; estrutura

A procura de novas estruturas supramoleculares baseadas na associação de íons de metais e blocos orgânicos tem sido foco de investigação em nosso grupo de pesquisa, [1,2]. Este trabalho consiste na síntese e caracterização espectroscópica e estrutural de complexos inéditos contendo o ligante 5,5-dimetil-2,2-bipiridil (5Bi2) e ácido fenilenodiacético (H2FDA), coordenados com sais de íons de metais da primeira série de transição: Mn(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II).

O procedimento de síntese é similar para todos os complexos, consistindo na mistura de soluções etanólicas com o HFDA (solução incolor) e 5Bi2 (solução incolor), e em seguida a adição lenta das soluções aquosas dos íons metálicos da primeira série de transição, via difusão das soluções. Resultados de análise elementar indicam que os compostos de Ni(II), Mn(II) e Zn(II) apresentam a mesma relação entre metal e ligantes, com fórmula geral $[M(5Bi2)(FDA)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, enquanto que o complexo de Cu(II) apresenta-se coordenado apenas pela espécie bipiridila.

O estudo vibracional (Raman) mostrou a existência de bandas importantes típicas dos ligantes, na região entre 1500 a 1515 cm^{-1} e 1600 a 1615 cm^{-1} , confirmando a presença do ligante 5Bi2 na estrutura dos sólidos obtidos; tais bandas foram atribuídas aos modos de estiramento do anel dos grupos aromáticos do ligante. Outra banda importante é o sinal Raman isolado em *ca.* 1010 cm^{-1} , atribuído ao modo de respiração do anel aromático do ligante HFDA. Os espectros na região do

infravermelho mostram uma banda em *ca.* 1045 cm^{-1} , proveniente do ligante 5Bi2, em todos os complexos sintetizados.

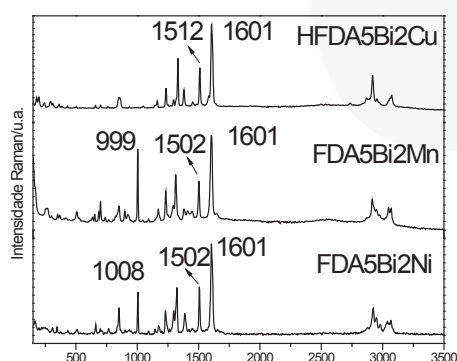


Figura 1: Espectros Raman dos complexos obtidos.

Os difratogramas dos compostos apresentam perfis diferenciados, sugerindo assim que os distintos íons metálicos formam arranjos cristalinos supramoleculares diferentes uns dos outros.

Tais resultados indicam que cada um dos complexos sintetizados deve ter estruturas sólidas distintas, mas com os mesmos padrões espectroscópicos. Estudos adicionais usando difração de monocristais estão em andamento.

CNPq, FAPEMIG.

- 1- G. R. Ferreira, B. L. Marcial, H. C. Garcia, F. R. L. Faulstich, H. F. Dos Santos, L. F. C. de Oliveira, *Supramol. Chem.*, **2015**, 27, 13-20.
- 2- H. C. Garcia, R. Diniz, N. L. Speziali, L. F. C. de Oliveira, *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1070, 117-124.

Investigation of layer-by-layer films based on water soluble phthalocyanines and carbon nanotubes using Raman spectroscopy

Jeilce M. A. dos Santos¹, Sérgio F. Curcio¹, Elisângela S. Pinto², Bruna B. Postacchini¹, Sangram Sahoo³, Marcos A. Pimenta³, Luiz O. Ladeira³, Thiago Cazati¹ and Jaqueline S. Soares^{1,*}

¹*Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, Brasil;* ²*Instituto Federal de Minas Gerais, Campus Ouro Preto, MG, Brasil;* ³*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, MG, Brasil. (*jssoares@iceb.ufop.br)*

Palavras-chave: phthalocyanines, carbon nanotubes, Raman spectroscopy.

Thin films might be fabricated from aqueous solution by layer-by-layer (LBL) deposition technique for applications in optoelectronic devices based on water soluble electronic materials. In this work, the LBL self-assembled thin films of iron and nickel tetrasulfonated phthalocyanines (FeTsPc and NiTsPc) and multiwall carbon nanotubes (MWCNT) with different amounts and number of bilayers were fabricated, in controlled pH, on transparent electrode (ITO) and characterized using spectroscopies (Raman, UV-vis absorption, fluorescence and impedance) and atomic force microscopy (AFM). The structural conformation of MWCNT incorporated in LBL films was analyzed by Raman spectroscopy and the superficial roughness dependence on the LBL thickness films was evaluated from AFM images. The UV-vis analysis results of the LBL FeTsPc/MWCNT and NiTsPc/MWCNT films indicate a linear dependence of absorption intensities with number of layers. No further changes on emission spectra profiles of the films have been verified with increasing of number of bilayer. The AC conductivity properties of both films were measured at 1Hz–10MHz at room temperature showed that the increasing the concentration of MWCNT an increase in the AC conductivity is observed. However, a further increase in the number of bilayers led to a decrease in current due to the increase in film electrical resistance. These results allow us to find the number of bilayer which provides the higher performance for optoelectronic applications, such as photovoltaic devices based on water soluble semiconducting materials.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Achete, C.	067
Aguiar, J.A.K.	068
Albuquerque, M. R. R.	069
Alcântara, S. P.	082, 105
Almeida, A. C. M.	091
Almeida, M. R.	045, 064, 073, 078, 089, 096
Alves, J. M.	003
Alves, W.A.	010, 030
Amaral, L. M.	021
Ammar, M. R.	001, 002
Ando, R. A.	026, 035, 037, 049, 051, 143
Andrade, G. F. S.	016, 054, 059, 061, 062, 077, 095, 096, 102, 112
Anjos, V.	111
Aoki, P. H. B.	009
Aquino, J. R.	032
Aragón, F. H.	032
Arantes, A.	133
Araújo, B. S.	124, 138
Araújo, G.P.V.	132
Archanjo, B.S.	112
Aroca, R. F.	009, 057
Arruda, M.A.Z.	018
Artemyev, D. N.	039, 044
Aruna, P.	033
Assis, D.F.	079
Avila, J.N.L.	019
Avila, L. F.	137
Ayala, A. P.	124, 136, 138
Azeredo, T.	067
Azevedo, R. B.	017

B

Ballerini, L.S.	067
Bandeira, M. C. E.	030
Bandeira, P. N.	069
Bär, J.	037
Barbosa Neto, N. M.	083
Barra, A. C. C.	027
Barros, C. H. F.	088
Barros, E.B.	152
Barros, O. A.	004
Batista, J. C.	050
Bell, M. J. V.	111, 116, 133
Belloti, R. B.	151
Bento, R. R. F.	023, 058, 069, 135, 144
Berger, C.	060
Bernardino, N. D.	120, 139
Bertolino, L. C.	120

Bonnier, F.	114
Borges, J.A.	028
Brandão, C.S.	092
Bratchenko, I. A.	039, 044,
Brindha, E.	033
Brito, P. C. L.	056
Brolo, A. G.	031, 101, 137
Byrne, H. J.	114
C	
Caiut, J. M. A.	047
Calancea, S.	150
Calandra, M.	007
Calza, C.	056, 072
Camacho, S. A.	009
Camargo, P. H. C.	035
Campelo, M.J.M.	058, 144
Campos, M. T. C	071
Campos, N. da S.	066
Campos, N. S.	014
Campos, T. B. C.	010
Cançado, A. C. F. L.	086, 097
Canevari, R. A.	103
Canizarès, A.	002
Carli, F. P.	051
Carneiro, J. W. M.	109
Carneiro, R. L.	085
Carvalho, B. R.	003
Carvalho, E. A.	111
Carvalho, I.	025
Carvalho, L. F. C. S.	103, 114
Carvalho, R.G.	068
Castro, G.M.B.	144
Castro, K.	067
Cavicchioli, M.	098
Cazati, T.	156
Cesar, R.S.	064
Chaigneau, M.	025
Chaves, J.D.S.	122
Chiquito, A.J.	021
Chiu, P-W.	117
Cisneros, J. C.	043
Coaquira, J. A.	032
Coelho, F.	072
Constantino, C. J. L.	009, 036, 040, 057
Constantino, V. R. L.	060, 099, 113, 120, 139
Corbi, F. C. A.	153
Corio, P.	034, 038, 041, 053, 102, 119, 121
Corrêa, C. C.	076, 079, 082, 084, 102, 105
Costa, J. R.	045,
Costa, M. A.	078

Cozer, L. A.	026
Cunha, T. R.	011
Curcio, S. F.	156
D	
da Costa, C.R.	087
da Costa, J. L.	123
da Costa Neto, S. F.	096
da Costa, R. C.	011
da Fonseca, B. G.	091
da Rocha, R. A.	116
da Silva, A. D.	125
da Silva, C. B.	069
da Silva, E. F.	030
da Silva, E. P.	099
da Silva, J. H.	004, 043
da Silva, K. P.	144
da Silva, L.E.	023, 058, 144
da Silva, M. G. P.	108
da Silva, S. W.	017, 022, 032, 042, 106, 130
da Silva, T. A.	055
da Silva, T. P.	096
da Silva, V. R.	087
de Almeida, C. E. R.	073, 089, 118
de Assis, F. F.	009
de Bilbao, E.	002
de Carvalho, A. F.	073, 118
de Carvalho, G. S.	084
de Castro, F. K.	116
de Faria, D. L. A.	099, 113, 120, 123, 128, 139, 154
de Melo, R. C. N.	096
de Moraes, B. R.	065
de Oliveira, D. G.	059, 094
de Oliveira, K. T.	009
de Oliveira, K. V.	005
de Oliveira, L. F. C.	016, 045, 068, 071, 073, 078, 088, 089, 098, 110, 118, 122, 125, 126, 127, 155
de Oliveira, M. A. L.	116
de Paiva, F. M.	050
de Sousa, M. E. S.	083
de Sousa, R. A.	064
de Sousa, R. R. M.	146
de Souza, C. M. D.	099
de Souza, E.B.	132
de Souza, H.	155
de Souza, L. P.	064
de Souza, M. L.	101
de Souza, P. E. N.	017
de Toledo, T. A.	011, 058
de Urzedo, A. P. F. M.	094
Delarmelina, M.	109

Dentzien-Dias, P.C.	043
Desgranges, L.	002
Dias, F. F.	096
Diniz, R.	084
do Amaral, K. B.	096
do Carmo, L. A. S.	096
Donnici, C. L.	078
Doorn, S.	152
dos Anjos, V. C.	116, 133
dos Reis, A. B. E.	077
dos Reis, M. A. L.	083
dos Santos, D. P.	038, 054, 142
dos Santos, E. P.	141
dos Santos, F. E. P.	146
dos Santos, G. H. C.	115
dos Santos, H. F.	110
dos Santos, I. F. S.	128
dos Santos, J. M. A.	156
dos Santos, L.	080, 090, 093, 097, 103, 114
dos Santos, M.V.	098
Duque, J.G.	152
Dutra, T.	048
Dutra, T. M. F.	075
E	
Edwards, H. G. M.	088, 126, 128
Elias, A.L.	006
Eliel, G.S.N.	117
Espinosa, J. W. M.	011
F	
Fagan, J.A.	152
Fantini, C.	001, 003, 024, 052, 117, 131, 132, 141
Faria, J.L.B.	023, 058
Faria, L. F. O.	008, 012, 013
Faria, R. A. P. G.	023
Fávero, P. P.	080, 093
Feio, W. P.	141
Felix, V. S.	056, 072
Fernandes, J.	024
Fernandes, J. D.	057
Fernandes, R. F.	125
Fernandes, R. I.	084
Ferreira, E.H.M.	067
Ferreira, G. B.	029, 092, 109, 140, 150
Ferreira, G. R.	122, 125
Ferreira, I.	103
Ferreira, J.	095
Ferreira, Q. S.	022
Ferreira, R. C.	149
Ferreira, V. F.	109

Filgueiras, A. L.	048, 075, 148
Fleury, B.G.	127
Flint, S.	114
Flores, L.S.	076, 084
Fragneaud, B.	077
Franco, D. F.	074
Freire, I. L.	120
Freire, P. T. C.	004, 028, 046, 058, 069, 104, 135, 144
Freire, R. S.	121
Freitas, A. M.	111
Freitas, R. P.	056, 072
Furini, L. N.	036
Furtado, M. A. M.	116
G	
Galazzi, R. M.	018
Ganesan, S.	033
Garcés, E. A. M	063
Garcia, H. C.	071, 122, 155
Garcia, M. P.	017
Gaspar, M.D.	072
Genevois, C.	002
Gentile, R.	096
Georgopoulos, S. L.	016
Gil, O. M.	113
Glenda, M.	080, 100
Gomes, L.V.	127
Gonçalves, N. S.	147, 149
Gontijo, R.	024
Gontijo, R. N.	052
Gonzaga, T.A.	068, 126
Grancianinov, K.	100
Gressier, M.	047
Guedes, G. P.	150
Guilherme, L. R.	022
Guimarães, P. C. L.	042
Guimbretière, G.	002
Gusmão, G. O. M.	058, 069, 135, 144
Gusmão, S.B.S.	135
H	
Haroz, E.H.	152
Henrique, R. S.	145
Hermanowicz, K.	055
Hidalgo, P.	032
Hutchinson, I.	128
I	
Iliut, M.	060
Iltis, X.	002
Ingley, R.	128
Ivanov, E.	038, 119, 121

J

Jaimes, R. F. V. V.
Jardim, A. P.
Jório, A.

014, 027, 064, 065, 066

034
004
107

K

Kassab, L. R. P.
Khristophorova, Yu.A.
Koh, I. H. J.
Kono, J.
Koteeswaran, D.
Kozlov, S.V.
Krayev, A. V.

111
044
113
152
033
044
025

L

Ladeira, L. O.
Lafetá, L.
Lage, M. C. S. M.
Landi, S. M.
Leite, I. R.
Leite, M. C.
Lepre, L. F.
Lima Jr, J.A.
Lima, C. L.
Lima, F. R.A.
Lima, G.C.
Lima, T.
Lima, T. A.
Lin, Z.
Linhares, A. P.
Lobo-Hajdu, G.
Longo, J. P. F.
Lopes, J.M.S.
López-Ortiz, F.
López-Tocón, I.
Lourdes, A. M. F. O.
Ludwig, Z. M. C.
Luiz, L.C.
Luz-Lima, C.
Lyng, F. M.

156
107
154
112
031
068
143
050, 135
104
148
029
056
012
006
083
068, 126, 127
017
132
150
036
070
087
116
028, 046, 135
114

M

Mączka, M.
Madalossi, N. V.
Magalhães, R. S.
Maia, L.F.
Malard, L.
Malard, L. M.
Malta, K. K.
Mamián-López, M. B.
Marin, J.H

055
153
057
068, 126, 127
107
003
096
053
147

Marques, A.C.S.	029, 140
Marques, F. C.	061
Marques, M. M.	029
Martin, A. A.	033, 080, 086, 090, 093, 097, 100, 103, 108, 114, 134
Martins, Q. S.	023
Maslova, O. A.	001, 002,
Matsuo, D. C.	086, 097
Mattos, O.R.	030
Mauri, F.	007
Mazali, I. O.	018, 020, 081, 134, 153
Medeiros, F. E.O.	124
Medeiros, M. R.	057
Melo, F. E. A.	104, 135
Mendes, T. O.	080, 086, 090, 093, 097, 116
Menezes, J. W.	137
Menezes, M. R.	123
Menu, M-J.	047
Meyer, Y. A.	137
Milán-Garcés, E. A.	015, 016
Mogilevych, B.	100
Monezi, N. M.	026, 049, 143
Moraes, A.P.A.	023
Moraes, P.C.	017, 022, 032
Moreira, R. V.	123
Moreira, S.G.C.	132
Moryatov, A.A.	044
Moura, J.V.B.	028, 046
Muehlmann, L. A.	017
Müller, G.	134
Myakinin, O.O.	039, 044
N	
Nascimento, C.S.N.	132
Neto, B. C. V.	004
Neto, L. P. M.	103, 114
Noda, L. K.	145
O	
O'Callaghan, K.	114
O'Sullivan, J.	114
Oliveira, A. L. C.	056
Oliveira, G.P.	112
Oliveira, K. S.	045, 073, 118
Oliveira, L.F.C.	047
Oliveira, N. C.	004
Oliveira, T. C.	072
Otero, J. C.	036
P	
Paraguassu, W.	055
Paraguassu, W. F.	083
Parreira, M. G. J.	082

Paschoal, A.R.	004
Paschoal, D.	048
Paschoal, V. H.	012
Peixoto, L. P.F.	095
Penna, T. C.	008
Percoraro, E.	098
Perea-Lopez, N.	006
Pereira, G. S.	130
Pereira, L.	033
Perrone, I. T.	073, 118
Pessanha, P. V. A.	063
Pimenta, M. A.	001, 003, 024, 052, 117, 156
Pinheiro, G. S.	028, 046, 104
Pinheiro, L. S.	115
Pinto, E. S.	156
Pinto, M. S.	118
Pires, A. M.	009
Pizani, P. S.	011, 058, 151
Poltronieri, G. J.	011
Porto, A. B.	110
Porto, B. L.	116
Postacchini, B. B.	156
Prado, L. D.	029, 140
Ptak, M.	055
Puranik, M.	015
Py-Daniel, K. R.	017
Q	
Quintero, J. A. A.	085
R	
Rajasekaran, R.	033
Rangel, C. J.	035
Rangel, J. L.	025, 080, 100, 134
Rego, F.S.C.	050
Reis, S. G.	150
Resende, J. A. L.C.	029, 140
Ribeiro, G. C.	022
Ribeiro, H.	117
Ribeiro, I. M. N.	056, 072
Ribeiro, M. C. C.	008, 012, 013
Ribeiro, S. J. L.	047, 098
Righi, A.	024, 052, 117, 129
Rocha, H. V. A.	029, 140
Rocha, M. A.	113
Rodrigues Júnior, P. H.	118
Rodrigues, A. M.	151
Rodrigues, A.G.	021
Rodrigues, E. M.	134
Rodrigues, L.N.	133
Rodrigues, M. C.	017

S

Sábio, R. M.	043
Sacillotti, M. A.	005, 031
Sáfar, G. A. M.	040
Sahoo, S.	047
Saito, R.	146
Sanchez-Cortes, S.	052
Sant'Ana, A. C.	141, 156
Sant'Anna, D. R.	117
Santagneli, S.	036, 040
Santos Junior, V. O.	048, 063, 074, 075, 091, 148
Santos, A. B.O.	087
Santos, C. M. B.	047, 098
Santos, E. B.	031
Santos, H.S.	103
Santos, J. J.	022
Santos, L.	018, 020, 137, 153
Santos, P. B.	069
Santos, P.S.	038, 041
Sanz, M.	100
Saraiva, G. D.	102
Saraivas, A. Á. F.	019
Sato, K.	088
Saunin, S. A.	004, 046
Sigoli, F. A.	004
Silva, A. C. B.	117
Silva, A.G.	025
Silva, B. F.	020, 081, 134, 153
Silva, C. H. B.	094
Silva, C.B.	127
Silva, F. L. R.	017
Silva, G. H.	060
Silva, H. B.	144
Silva, I.C.	129
Silva, J. G.	111
Silva, J.C. J.	062
Silva, K. C.	081
Silva, M. A. P.	104
Silva, M. G. P.	070
Simon, P.	041
Singh, P.	074
Soares, F. L. F.	086, 090, 093, 097
Soares, L. F.	002
Soares, L.E. S.	080
Soares; J. S.	085
Soto, C. A. T.	146
Sousa, M. P.	108
	156
	080, 103, 134
	100

Sousa, R. A.	014, 070
Souza, A.E.	057
Souza, E. B.	131
Souza, K.S.	054
Stephani, R.	073, 089, 118
Stroppa, P. H. F.	125
Sympson, J.R.	152
Szlachetka, Í.O.	106
T	
Teixeira, A. M. R.	023, 058, 069, 135, 144
Teixeira, F. J.	076
Teixeira-Neto, E.	054
Telg, H.	152
Téllez, C.A.	090
Temperini, M. L. A.	053, 054, 060, 101, 142
Teófilo, R. F.	070
Terrones, H.	006
Terrones, M.	006
Thaore, P.	015
Toma, H. E.	038
Torres, C. F.	121
Trindade, F. J.	035
U	
Udgaonkar, J. B.	015
V	
Valentini, C. M. A.	023
Vaz, M. G. F.	150
Veloso, A. B.	017
Venezuela, P.	007
Viana, B. C.	006, 028, 046, 135, 146
Viana, G. P. A.	131
Viana, L. V.M.	090, 093
Vieira, A.G.	006
Vijayaraghavan, A.	060
W	
Walker, A.R.H.	152
Z	
Zakharov, V. P.	039, 044
Zanotto, E.D.	151
Zarowotko, M. J.	138
Zheng, M.	152
Zhou, C.	006



www.enbraer.org

Patrocínio Master

HORIBA
Explore the future



Patrocínio

RENISHAW

WITec
focus innovations

Ocean
Optics

US Bio
solutions

RepoSpec
REPOSITÓRIO ESPECTROSCÓPICO

Realização

NEEM
Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular

Secretaria Executiva

P/ PARTNER
PRODUÇÕES