



27-30 OUT 2013

ENBRAER

3º Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman

Fortaleza, Ceará

Resumos



Livro de Resumos

**Fortaleza – Ceará
27 a 30 de Outubro de 2013**

Apresentação

O Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER) é um evento que tem por finalidade aproximar as comunidades de pesquisadores, que empregam a espectroscopia Raman em suas atividades de pesquisa. A primeira edição do EnBraER foi realizada no período de 06 a 09 de dezembro de 2009 na cidade de São Pedro-SP e foi organizado pelo grupo de espectroscopia molecular do Instituto de Química da USP. O primeiro encontro reuniu cerca de 100 pesquisadores. Organizado por pesquisadores do Departamento de Física da UFMG, o II EnBraER foi realizado no período de 13 a 16 de dezembro na cidade de Belo Horizonte e teve a participação de 120 participantes. A presente edição do EnBraER conta com a participação de 160 pesquisadores. Esse crescente número de participantes no evento mostra que o país possui uma massa crítica qualificada e produtiva, e consolida o evento como um fórum onde os pesquisadores de diferentes áreas e especializações se reúnem para trocar experiências, fortalecendo a interação entre os grupos de pesquisa e as instituições que tem se dedicado à técnica de Espectroscopia Raman.

A realização da International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS) no Brasil, especificamente em Fortaleza, no ano de 2016, mostra o reconhecimento e inserção da comunidade brasileira de espectroscopia Raman no cenário internacional. Contamos com o apoio de todos para realizarmos esse evento que pela primeira vez será realizado na América do Sul.

A comissão organizadora agradece aos participantes, às agências de fomento e às empresas que apoiaram o III EnBraER e deseja um evento bastante produtivo.

Comissão Organizadora do III EnBraER

Comissão Organizadora

Antonio Gomes de Souza Filho - UFC

Alejandro Pedro Ayala - UFC

Paulo de Tarso Cavalcante Freire - UFC

Ilde Guedes - UFC

Eduardo Bedê Barros - UFC

José Alves de Lima Júnior - UFC

Comitê Científico

Antônio Gomes Souza Filho - UFC

Cristiano Fantini - UFMG

Dalva L. A. Faria - USP

Erlon Ferreira - INMETRO

Luiz Fernando Oliveira - UFJF

Luiz Gustavo Cançado - UFMG

Naira M. Balzaretti - UFRGS

Newton M. Barbosa - UFU

Sebastião Silva - UNB

Waldeci Paraguassu - UFPA

Organização



UNIVERSIDADE
FEDERAL DO CEARÁ



Apoio



Patrocínio



Palestrantes Convidados

Ado Jorio, ETH-Zurique e UFMG
Sandy Asher, University of Pittsburg, USA
Roberto L. Moreira, UFMG
Paulo de Tarso Cavalcante Freire, UFC
Gustavo F. S. Andrade, UFJF
Airtón A. Martin, Univap

Sessão Especial em Astrobiologia

Howell G. M. Edwards, Bradford University, UK
Jan Jehlička, Charles University, Praga
Ian Hutchinson, University of Leicester, UK

Tutorial

Dalva L. A. Faria, USP
Erlon Henrique Martins Ferreira, INMETRO

Programação

	Dom 27/10	Seg 28/10	Ter 29/10	Qua 30/10
08:30-09:10		Palestra convidada	Painel Espectroscopia Raman em Astrobiologia	Palestra convidada
09:10-09:50		Comunicações orais		Comunicações orais
09:50-10:10		Palestra Técnica		Palestra Técnica
10:10-10:40		Intervalo	Intervalo	Intervalo
10:40-11:20		Palestra convidada	Palestra convidada	Palestra convidada
11:20-12:20		Comunicações orais	Comunicações orais	Comunicações orais
12:20-12:40		Palestra Técnica	Palestra Técnica	Premiação dos Pôsteres Encerramento
12:40-15:00		Almoço	Almoço	
15:00-16:20	Tutorial e registro	Comunicações orais	<i>Critical Appraisal:</i> Teoria do espalhamento Raman	
16:20-16:40		Sumário dos pôsteres	Sumário dos pôsteres	
16:40-17:00		Intervalo	Intervalo	
17:00-19:00		Sessão de Pôsteres I	Sessão de Pôsteres II	
19:00-21:00	Sessão de Abertura			
	Palestra de Abertura			
21:00	Coquetel de boas-vindas	Jantar por adesão		

Domingo, 27/10

15:00-16:20 Tutorial

Armadilhas comuns encontradas na obtenção e interpretação de espectros Raman: um tutorial; Dalva Lucia Araújo de Faria e Erlon Henrique Martins Ferreira

19:00 Sessão de abertura

19:30 Palestra de Abertura

Espectroscopia Raman: da correlação quântica a estabilização do carbono, Ado Jorio

Segunda, 28/10

08:30-09:10 Palestra convidada

UV Raman Studies of Protein and Peptide Structure and Folding Studies, Sanford A. Asher

09:10-09:50 Comunicações orais

Resposta SERS do compósito ouro-quitosana para as moléculas 4-aminobenzotiol e azul de metileno; Elias de Barros Santos e Italo Odone Mazali

Anastomose por laser: acompanhamento do processo cicatricial em veia femural por microscopia Raman; Marco Antônio Bastos da Silva, Hélio Plapler, Thiago S. Puglieri, Nathália D. Bernardino, Denise A. Otsuki and Dalva L. A. de Faria

09:50-10:10 Palestra Técnica

Applications and Developments in Raman Microspectroscopy for Materials Research and Forensic Sciences, Juergen Sawatzki and Andrea Andrade

10:10-10:40 Coffee-Break

10:40-11:20 Palestra convidada

Análise de dispersão de fônons polares em cristais de baixa simetria, R. M. Almeida, A. Dias e R. L. Moreira

11:20-12:20 Comunicações orais

Caracterização Raman ressonante e EPR de polianilina/nanoscrolls de hexaniobato e polianilina/nanofolhas de hexaniobato; Claudio H. B. Silva, Ana M. D. C. Ferreira, Vera R. L. Constantino, Marcia L. A. Temperini

Produção e Caracterização de Nanotubos de TiO₂ por Espectroscopia Raman; Graziella Cristiane Telles Silva, Alberto Moreira Rocha, Silvio Domingos Silva Santos, Waldeci Paraguassu Feio, Carlos Emmerson Ferreira da Costa, e Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira.

Raman spectroscopy of twisted bilayer graphene; V. Carozo, C. M. Almeida, B. Fragneaud, M. V. O. Moutinho, J. Ribeiro-Soares, N. F. Andrade, A. G. Souza

Filho, M. J. S. Matos, B. Wang, M. Terrones, Rodrigo B. Capaz, A. Jorio, C. A. Achete, and L. G. Cançado.

12:20-12:40 Palestra Técnica

HORIBA Technological Innovations on Raman Spectroscopy Instrumentation: Detection, Ultra Low Frequency Filters, Transmission and AFM/Raman; Igor A. S. Carvalho, Emmanuel Froigneux, Jérémy Brites, Philippe Ayasse

15:00-16:20 Comunicações orais

Modificação no modelo de confinamento de fônon e sua aplicação no sistema core/shell de CdSe/CdS; Anielle C. A. Silva, Ernesto S. Freitas Neto, Sebastião W. da Silva, Paulo C. Morais, Noelio O. Dantas

Estudo por Espectroscopia Raman do efeito da pressão e da temperatura no líquido iônico nitrato de propilamônio; Tatiana C. Penna, Luiz F. O. Faria, Mauro C. C. Ribeiro.

Nanotubos de Carbono submetidos a condições extremas de temperatura e pressão; Acrisio Lins de Aguiar, Alfonso San-Miguel, Antônio Gomes Souza Filho

16:20-16:40 Palestra: Sumário dos Posterres

16:40-17:00 Coffee-Break

17:00-19:00 Pôsteres I

P01 - *Análise de espectroscopia Raman em TiC_xN_y produzidos em plasma de Ar, CH_4 e N_2 com variações das pressões parciais*; Nunes Filho, A.; Queiroz. J. C. A.; Medeiros Neto, Q.; Alves Jr, C.

P02 - *Análise por espectroscopia Raman das modificações de nanofios de silício induzidas por temperatura*; Tiago Dragonetti, Leonardo Martins Amaral, Adenilson José Chiquito, Ariano De Giovanni Rodrigues.

P03 - *Análise por Espectroscopia Raman de rotas alternativas de alta incorporação de boro por filmes de nanodiamante CVD (deposição química a vapor)*; Livia Elisabeth V. de S. Brandão, Naira M. Balzarette

P04 - *Caracterização por Espectroscopia Raman de materiais vítreos sintetizados a partir de $NaPO_3$ e $MnCl_2$* ; Patrícia B. Santos e Maurício A. P. Silva

P05 - *Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de materiais nanoestruturados à base carbono obtidos a partir de Biomassa*; Antônio J.R. Castro, Antônio Gomes Souza Filho, Josué Mendes Filho, Alcineia C. Oliveira, Odair P. Ferreira

P06 - *Espectroscopia Raman aplicada em óxidos mistos obtidos a partir da decomposição térmica de hidróxidos duplo lamelares*; Davi C. de Carvalho, Nuryana A. Ferreira, Alcineia C. Oliveira, Josué M. Filho Odair P. Ferreira, e João M. Soares

P07 - *Espectroscopia Raman de Nanofibras de Fulerenos*; Erlon H Martins Ferreira, Lingling Ren, Guangzhe Piao, Kun'ichi Miyazawa

P08 - *Espectroscopia Raman para avaliar tensões sofridas por nanotubos de carbono em alta pressão*; Santos, Pâmela Andréa Mantey; Gallas, Márcia Russman; Costa, Tania Maria Haas

P09 - *Estudo dos filmes de TiO_2 crescidos termicamente sobre materiais de implante dentário por Espectroscopia Raman*; A. Novatski, A. Somer, F. Camilotti, G. F. Costa, A. Assman, G. B. Souza, O. M. Cintho, C. Bonardi, G.K. Cruz

P10 - *Estudo Raman de Nanopartículas Semicondutoras Produzidas por Moinho de Alta Energia*; Jaldair Araújo e Nóbrega, Ariano De Giovanni Rodrigues, Natália Aparecida Zanardi, Paulo Sergio Pizani.

P11 - *Investigação teórica e experimental dos modos vibracionais Raman em nanocristais de tungstato de cádmio*; L.S. Cavalcante, F.M.C. Batista, G.E. da Luz Jr., M.R.C. Santos, E. Longo

P12 - *Raman scattering study of Schiff Base $C_{18}H_{17}N_3O$ under high pressures*; G. O. M. Gusmão, Katiane P. da Silva, M.J.M.Campelo, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, A.M. R. Teixeira, E.F.Bezerra, R. R. F.Bento, L. E. da Silva.

P13 - *Raman scattering study of the geometrically frustrated double perovskites Sr_2YRuO_6* ; A. F. García-Flores, R. F. Jardim, and E. Granado

P14 - *Reticulação da quitosana e poli(epicloridrina): Síntese e caracterização*; Nelson L. G. D. de Souza Tamyres F. Salles e Luiz F. C.de Oliveria.

P15 - *Perfil Ressonante em Baixa Temperatura dos Modos Radiais de Nanotubos de Carbono Enriquecidos por Cromatografia em Gel*; Rafael N. Gontijo, Sangram K. Sahoo, Ariete Righi, Marcos A. Pimenta, Cristiano Fantini

P16 - *Estudo das propriedades estruturais e bioatividade de compósitos nanoestruturados de hidroxiapatita natural e Nb_2O_5* ; A.N. Medina, T.G.M. Bonadio, F. Sato, W.R. Weinand, M.L. Baesso e W.M. Lima

P17 - *Crescimento de cristais de aminoácidos dopados com metais de transição*; C. D. Gomes, E. F. Bezerra, A. M. R. Teixeira, P. T. C. Freire

III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman - Fortaleza - 2013

P18 - *Raman and Rietveld Refinement Study of $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ nanocomposite*; T. J. Castro, S. W. da Silva, F. Nakagomi, G. Fazio, E. M. Guimarães, N. S. Moura, A. Franco Jr., P. C. Morais

P19 - *Estudo espectroscópico da adsorção do vermelho do Congo em TiO_2 contendo NPs de Ag e suas implicações no processo de fotodegradação*; Michele L. de Souza, Daniela da C. Tristão, Paola Corio

P20 - *Estudo Estrutural e Vibracional da Matriz BiNbO_4 Ortorrômbica*; A. J. M. Sales; D. G. Sousa; M. C. Campos Filho; M.C.Romeu ; A. S. B. Sombra.

P21 - *Propriedades dielétricas e vibracionais da cerâmica ferroelétrica TiFeNbO_6 com adições de Bi_2O_3* ; D. G. Sousa; G. D. Saraiva; A. J. M. Sales ; M. C. Campos Filho; A. S. B. Sombra.

P22 - *A espectroscopia Raman na descoberta de Polimorfos do Cloridrato de Raloxifeno*; Yara Santiago de Oliveira, Alcemira Conceição Oliveira, Alejandro Pedro Ayala

P23 - *Complexo de inclusão curcumina- α -ciclodextrina: estabilidade, solubilidade e caracterização por FT-Raman, FT-IR e espectroscopia fotoacústica*; C. Mangolim, A. C. Nogueira, F. Sato, A. N. Medina, M.L. Baesso e G. Matioli

P24 - *Difusão do peróxido de hidrogênio a 25% em tecidos dentinários*; A.M. Ubaldini, M.L. Baesso, A.N. Medina, F. Sato, A.C. Bento e R.C. Pascotto

P25 - *Estudo das propriedades estruturais e vibracionais do composto 2-hidroxi-3,4,6- trimetoxiacetofenona por técnicas de espectroscopias Raman e Infravermelho e cálculos computacionais usando a Teoria do Funcional da Densidade*; Maria Tatiana Alves Oliveira, Alexandre Magno Rodrigues Teixeira, Diniz Maciel de Sena Junior, Hécio Silva dos Santos, Adriano Sousa Rodrigues, Maria Rose Jane Ribeiro Albuquerque, Paulo Nogueira Bandeira, Paulo de Tarso Cavalcante Freire, Ricardo Rodrigues de França Bento

P26 - *Estudo das Propriedades Vibracionais do Cristal diperteno $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$, por Espectroscopia Raman, Infravermelho e Cálculos Ab initio*; C.B. Silva, G.O.M. Gusmão, Paulo T.C. Freire, H.S. Santos, A.M.R. Teixeira, R.R.F. Bento.

P27 - *ESTUDO DOS PROCESSOS DE GLICAÇÃO NA PELE ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN CONFOCAL*; Airton A Martin, Liliane P Pinto, Maira G Tosato, Thais Silva, Carlos Eduardo de Oliveira Praes, Carine dal Pizzol e Vanessa Vitoriano da Silva

P28 - *Modelagem computacional dos modos vibracionais da Arginina*; Bruna G. Carvalho, Laurita dos Santos, Priscila P. Favero, Airton A. Martin

P29 - *SERS as a valuable tool for detection and treatment follow-up of fungal infection in mice lungs: Use of Amphotericin B and its nanoencapsulation onto magnetic nanoparticles*; C. M. B. Santos S. W. da Silva, M. F. M. Almeida Santos, C. A. Saldanha, M. P. Garcia, R. B. Azevedo and P. C. Morais

P30 - *Um novo sal de olanzapina: o malato de olanzapina*; Sara Braga Honorato, Katarina Botelho Saraiva, Javier Ellena, Alejandro Pedro Ayala.

P31 - *Uso da Espectroscopia Raman na caracterização de pigmentos antioxidantes dos corais-sol Tubastraea spp.*; Lenize F. Maia, Gilson R. Ferreira, Regina C. C. Costa, Nanci C. Lucas, Rodolfo I. Teixeira, Beatriz G. Fleury, Luiz F. C. de Oliveira

P32 - *Análise da qualidade da Carbamazepina suspensão por espectroscopia Raman*; Beatriz Pinheiro Bezerra, Alejandro Pedro Ayala

P33 - *Síntese e Caracterização Espectroscópica de Polienais Conjugados*; Rafaella F. Fernandes, L. F. Maia, M. R. C. Couri, L. A. S. Costa, L. F. C. de Oliveira

P34 - *Caracterização da interface dentina-resina e resistência de união de sistemas adesivos contendo agente antimicrobiano ou partículas bioativas*; Camila Ferraz, Maria Cura, Jacqueline de Santiago Nojosa, Laura Ceballos, Lidiany Karla Azevedo Rodrigues, Monica Yamauti, Alejandro Pedro Ayala

P35 - *ANÁLISE DE ESCULTURA EM MADEIRA POLICROMADA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIAS RAMAN E INFRAVERMELHO (FT-IR)*; Ana Letícia Castro de Oliveira, Iohanna Moreira Nunes, Renato Pereira de Freitas, Valter de Sousa Felix, Cristiane Ferreira Calza

P36 - *Caracterização de pigmentos por Espectroscopia Raman Portátil*; Madson Albertini Bruno e Carlos Roberto Appoloni

P37 - *Estruturas minerais prebióticas: estudo espectroscópico do efeito do método de síntese e secagem sobre LDH*; Evandro Pereira da Silva, Claudio Mendes Dias de Souza, Vera Regina Leopoldo Constantino, Dalva Lucia Araújo de Faria

P38 - *Estudo da intercalação de bases nitrogenadas em duplo hidróxido lamelar: Implicações Astrobiológicas*; Claudio Mendes Dias de Souza, Vera Regina Leopoldo Constantino, Dalva Lucia Araújo de Faria

P39 - *Estudo da pintura "A Subida do Foguete" de Claudio Tozzi por Espectroscopia Raman Portátil*; Madson Albertini Bruno, Carlos Roberto Appoloni, Ana Gonçalves Magalhães e Rejane Elias Clemencio

P40 - *Raman and infrared study of hydroxyl sites in different types of natural tourmalines*; C. Fantini, M. C. Tavares, K. Krambrock, R. L. Moreira, A. Righi

P41 - *Spectroscopic analysis and X-ray diffraction of fossil trunks from the Parnaíba Basin, Northeast Brazil*; Wemerson J. Alencar, Bartolomeu C. Viana, Juan C. Cisneros, João H. da Silva, Paulo T. C. Freire, Francisco Eroni. P. dos Santos

P42 - *Superfícies SERS ativas para uso forense: estudo de corantes*; Rodrigo Valim Moreira, Dalva L. A. de Faria, Nathália D. Bernardino, José Luiz da Costa e Mauro Renault Menezes

P43 - *Uso de novos substratos SERS ativos em Arqueometria: estudo de têxteis peruanos*; Nathália D'Elboux Bernardino e Dalva L. A. de Faria

P44 - *Estudo por espectroscopia Raman de madeiras diversas*; Ana Luisa do A. Fernandes, Nelson L. G. D. de Souza e Luiz F. C. de Oliveira.

Terça, 29/10

08:30-10:10 Painel: Espectroscopia Raman em astrobiologia

Raman spectral signatures in the detection of life in extreme environments the role of terrestrial extremophilic biomarkers; Howell G.M. Edwards, Ian B. Hutchinson and Richard Ingley

Raman Spectroscopy in hypersaline environments: studies in salterns and future Mars applications; Jan Jehlicka, Aharon Oren, Petr Vitek, Howell G.M. Edwards

Raman analysis of Martian analogue samples: preparations for the launch of the ExoMars rover; Ian B. Hutchinson, Howell G.M. Edwards, Richard Ingley, John Parnell, Liam Harris, Melissa McHugh

10:10-10:40 Coffee-Break

10:40-11:20 Palestra convidada

Perspectivas sobre o efeito SERS; Gustavo F. S. Andrade

09:10-09:50 Comunicações orais

Estudo da adsorção do antibiótico rifampicina sobre nanopartículas de ouro e prata por espectroscopia Raman intensificada por superfície; Aline Luciano Filgueiras, Dhieniffer Ferreira de Carvalho, Marcela Arantes Meirelles, Diego Paschoal, Antônio Carlos Sant'Ana

Quitosana/carboximetilquitosana: Efeito na estabilidade de nanopartículas de Au utilizadas como substrato SERS e SEF e sua seletividade pela carga do adsorbato; Linus Pauling F. Peixoto, Elisabete Curti, Mauro V. de Almeida, Gustavo F. S. Andrade

Monocamada do íon complexo $[Ru(NH_3)_4(CNpy)(pyS)]^{2+}$ em superfície de ouro: Espectroscopia SERS e cálculos DFT; Tércio de F. Paulo, Dieric dos S.

Abreu, Elisete A. Batista, Romulo A. Ando, Izaura C. N. Diógenes, Marcia L. A. Temperini.

09:50-10:10 Palestra Técnica

3D Confocal Raman Imaging; F. Vargas, U. Schmidt, T. Dieing, A. Jauss, E. Bailo and O. Hollricher

15:00-16:20 Critical Appraisal: Teoria do Espalhamento Raman

16:20-16:40 Palestra: Sumário dos Pôsteres

16:40-17:00 Coffee-break

17:00-19:00 Pôsteres II

P01 - *ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE EM CRISTAIS DE L-ALANINA + ÁCIDO OXÁLICO*; R. C. Vilela, P. T. C. Freire, A. J. D. Moreno.

P02 - *Investigação da anarmonicidade dos fônons na perovskita dupla Y_2NiMnO_6 por espectroscopia Raman*; Raimundo Bezerra Macedo Filho, Alejandro Pedro Ayala, Carlos William de Araujo Paschoal

P03 - *Influência do Tratamento Térmico no Nanocompósito Fotocatalisador ZnO/TiO_2 . Caracterização por Espectroscopia Raman*; M. T. C. Sansiviero, D. L. A. de Faria

P04 - *Estudo de Espectroscopia Raman Em Cristais De L-Asparagina Dopados Com Cobre*; C. D. Gomes, E. F. Bezerra, A. M. R. Teixeira, P. T. C. Freire, G.O.M. Gusmão

P05 - *Propriedades vibracionais a altas pressões do cristal $C_{18}H_{27}N_3OS$* ; Thiago Andrade de Toledo, Luiz Everson da Silva, Paulo Sérgio Pizani

P06 - *Espectroscopia Raman em óleo essencial de capim cidreira (*Cymbopogon citratus*) e cálculo de primeiros princípios*; Rozilaine A. P. G. Faria, Nágela F. M. Picanço, Gladís S. D. L. Campos, Jorge L. B. Faria

P07 - *Análise de Salsichas através de Espectroscopia Raman e Ferramentas Quimiométricas*; Kamila de Sá Oliveira, Náira da Silva Campos, Mariana Ramos de Almeida, Rodrigo Stephani, Luiz Fernando Cappa de Oliveira

P08 - *Characterization of Microalga *Haematococcus Pluvialis* In-Vivo with Raman Spectroscopy*; Marcus V. S. da Silva, Sonia M. V. Gomez, Emerson A. Sales

P09 - *Investigação por espectroscopia Raman das interações entre moléculas de ácido esquárico em soluções de DMSO e H_2O* ; Stéfanos Leite Georgopoulos e Luiz Fernando Cappa de Oliveira

P10 - *Controle de Qualidade em estado sólido do anti-hipertensivo Captopril via espectroscopia Raman*; Gilson R. Ferreira, Michelle da Costa Ferreira, Mariana Trevizani, Regina C. de Carvalho Costa e Luiz Fernando Cappa de Oliveira

P11 - *Espectroscopia vibracional no estudo de interações intermoleculares: ligações de hidrogênio em aminas primárias*; Luiz Fernando Lepre e Rômulo Augusto Ando

P12 - *Espectroscopia Raman Ressonante de complexos de transferência de carga entre aminas aromáticas-SO₂: efeito da temperatura*; Natália M. Monezi, Antonio C. Borin, Paulo S. Santos, Rômulo A. Ando

P13 - *Medidas de fator de depolarização para atribuição de bandas de anatase como sólido policristalino*; Otávio M. Gil, Dalva Lúcia A. de Faria, Oswaldo Sala

P14 - *A influência das condições de síntese na morfologia e na estrutura dos produtos da oxidação de anilina por persulfato de amônio*; Isabela F. Sodrê dos Santos, Marcia L. A. Temperini

P15 - *Estudo da Dependência da Amplificação Sers Com A Frequência do Laser de Excitação Em Nanorods de Ouro*; R.M.A. Lima, A. Caires, C. Fantini, A. Righi, L.O. Ladeira, M. Pimenta

P16 - *Nanobastões de Au como substratos SERS na região do infravermelho próximo*; Antonio P. N. Guimarães, Lídia A. Sena, Bráulio S. Archanjo, Gustavo F. S. Andrade

P17 - *Otimização e montagem de AuNRS, caracterização e avaliação do desempenho SERS*; Flávia C. Marques, Sandra M. Landi, Lídia A. Sena, Bráulio S. Archanjo, Gustavo F.S. Andrade

P18 - *Síntese e Caracterização espectroscópica de Ag@SiO₂ para estudo de efeitos de intensificação Raman*; Michelly S. Andrade, Tatiana B. V. Neves, Gustavo F. S. Andrade

P19 - *Caracterização por espectroscopias Raman e fluorescência intensificada de vidros de Sb₂O₃ contendo Er³⁺ e nanopartículas de cobre*; Douglas F. Franco, Antônio Carlos Sant'Ana, Maurício A. P. Silva.

P20 - *Estudo da forma sal de esmeraldina da polianilina como molécula prova para eficiência de substratos SERS de ouro excitados em 1064 nm*; Marcelo M. Nobrega, Klester S. Souza, Gustavo F. S. Andrade, Pedro H. C. Camargo e Marcia L. A. Temperini

P21 - *Síntese de nanoestruturas de prata recobertas com álcool polivinílico para uso em espectroscopia Raman intensificada por superfície*; Pedro Victor A. Pessanha, Antônio C. Sant'Ana

P22 - *Caracterização da albumina de soro bovino adsorvida sobre filme nanoestruturado de ouro por SERS*; Lucas de Oliveira Noman; Antônio Carlos Sant'Ana

P23 - *Ressonância de plasmon em nanoestruturas de ouro, e sua aplicação para o efeito SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy)*; Anderson. J Caires, L. G. Moura, Fantini. C, L. O. Ladeira

P24 - *Estudo da conformação da rifampicina adsorvida em nanopartículas magnéticas através da técnica SERS*; Q. S. Ferreira, da Silva S. W. , Santos C. M. B. , P. C. Moraes, Gabriela C. Ribeiro, L. R. Guilherme

P25 - *Espalhamento Raman intensificado por superfície de 4-aminobenzotiol sobre substrato de nanopartículas de prata*; Elias de Barros Santos e Italo Odone Mazali

P26 - *Substratos de nanopartículas de prata imobilizadas em slides de vidro previamente modificados para obtenção do efeito SERS*; Stefany Amorim, Gustavo F. S. Andrade

P27 - *Estudo de cadeias lineares de carbono sob condições extremas de altas pressões através de espectroscopia Raman ressonante*; N. F. Andrade, A. L. Aguiar, Y. A. Kim, M. Endo, P.T. C. Freire, A. G. Souza Filho

P28 - *Caracterização Espectroscópica do Produto de Reação de 2-Aminobenzonitrila em Meio Básico*; Julio R. P. Lemes, George Sakae ,Alcindo A. Dos Santos, Rômulo A. Ando

P29 - *Substratos SERS baseados na imobilização de nanopartículas sobre lâminas de vidro modificadas por APTMS*; Gabriela de Paula Oliveira, Benjamin Fragneaud, Gustavo F. S .Andrade

P30 - *Laser annealing for improvement of electrical and thermal contacts between multi-wall carbon nanotubes and metallic electrodes*; José Valdenir da Silveira, Raluca Savu, Mara A. Canesqui, Jacobus W. Swart, Josué Mendes Filho, Oswaldo L. Alves, Antônio G. Souza Filho, Stanislav A. Moshkalev

P31 - *Estudo da formação de blendas poliméricas de quitosana acetilada Polí[N, N'-(1,3-fenileno)isofталamida]*; Tamyres F. O. Salles, Nelson L. G. D. de Souza e Luiz F. C. de Oliveira.

P32 - *Estudo por Raman Confocal da estrutura de vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com európio com diferentes concentrações de sílica*; M. Sandrini, A. M. Farias, J. R. M. Viana, J. H. Rohling, M. L. Baesso, A. N. Medina

P33 - *Estudo de nanopartícula de CoFe_2O_4 submetido ao estresse mecânico por meio de espectroscopia Raman à temperatura ambiente*; Euzenil Almeida

III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman - Fortaleza - 2013

de Oliveira, Jorge Luiz Brito de Faria, Edson Ferreira Chagas, Rogério Junqueira Prado, Amanda dos Santos Ponce

P34 - *Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de Transições de Fase em cristais de $Pb_8O_5(VO_4)_2$* ; B. D. Araújo, A. R. Paschoal, J. A. Lima Jr.; A. P. Ayala

P35 - *Estudo por espectroscopia Raman de MoS_2 esfoliado através de sonicação em solvente orgânico*; R. S. Alencar, O. P. Ferreira, A. G. Souza Filho

P36 - *Caracterização de catalisadores à base de hidroxiapatitas contendo cobre por espectroscopia*; Ludimila Gomes Pinheiro, Larissa B. Sousa, Alcineia C. Oliveira; Francisco F de Sousa, Josué M. Filho, E. C.da Silva Filho

P37 - *Estudos espectroscópicos de complexos obtidos através do ácido aminosalicílico e 1,3-bis(4-piridil)propano com os íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}* ; Humberto C. Garcia, Renata Diniz e Luiz Fernando Cappa de Oliveira

P38 - *Propriedades vibracionais de D-Treonina sob altas pressões.*; R. O. Holanda, J. A. L. Junior, P.T.C. Freire, J. A. F. Silva, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho.

P39 - *Síntese, estrutura cristalina e estudos espectroscópicos do [(4-hidrazinocarbonil)piridino)esquarato]*; Felipe D. Reis, Isabela C. Gatti, Humberto C. Garcia, Vanessa E. de Oliveira, Luiz F. C. de Oliveira

P40 - *Transições de fases induzidas por pressão hidrostática no cristal do aminoácido Ácido L-glutâmico*; C. Luz-Lima, G.P. De Sousa, J.A. Lima Jr, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, A. Polian, P.T.C. Freire

P41 - *Upconversion spectroscopy of $NaYF_4$ nanoparticles doped with rare earths*, A. F. García-Flores, G. G. Lesseux, W. Iwamoto, R. R. Urbano, C. Rettori

Quarta, 30/10

08:30-09:10 Palestra convidada

Biomedical Applications of Raman Spectroscopy; Airtton A. Martin

09:10-09:50 Comunicações orais

Estudo Espectroscópico (FT-Raman, FT-IR, DRX e FRX) em Peixes Fósseis da Formação Brejo Santo e Romualdo, Bacia Sedimentar do Araripe, Nordeste do Brasil; João Hermínio da Silva, Thatiany Alencar Batista, Antonio Álamo Feitosa Saraiva, Olga Alcântara Barros, Gilberto Dantas Saraiva, Paulo de Tarso Cavalcante Freire Bruno Tavares de Oliveira Abagaro

Espectroscopia Raman na identificação de falsificações e fraudes de obras de arte: aplicação em desenhos feitos com lápis de cor; Thiago Sevilhano Puglieri e Dalva Lúcia Araújo de Faria

09:50-10:10 Palestra Técnica

Espectroscopia Raman da Renishaw LA: Instrumentação e Aplicações; Silvia Fernandez Vasquez

10:10-10:40 Coffee-break

10:40-11:20 Palestra convidada

Espalhamento Raman em moléculas biológicas: o caso dos aminoácidos; Paulo T. C. Freire

11:20-12:20 Comunicações orais

Desenvolvimento e caracterização de NP@MnO₂ para observação de intensificação Raman associada a alta estabilidade das nanoestruturas; Tatiana B. V. Neves, Bráulio S. Archanjo, Sandra M. Landi, Gustavo F. S. Andrade

Correlação Imagem SEM-Espectro SERS de 4-aminobenzenotiol/AuNR; K.S. Souza, D. P. Santos, E. Teixeira-Neto e M. L. A. Temperini

Raman spectroscopy of L-phenylalanine nitric acid submitted to high pressure conditions; K. Pereira da Silva, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, P. S. Pizani

Influência de ressonâncias eletromagnéticas nas flutuações SERS anti-Stokes e Stokes no regime de uma molécula; Diego P. dos Santos, Alexandre G. Brolo, Marcia L. A. Temperini

TUTORIAL
27 de Outubro

Armadilhas comuns encontradas na obtenção e interpretação de espectros Raman: um tutorial

Dalva Lucia Araújo de Faria¹ e Erlon Henrique Martins Ferreira²

¹ *Instituto de Química da Universidade de São Paulo C.P. 26077, 05513-970, São Paulo, Brasil*

² *Divisão de Metrologia de Materiais, Inmetro Av. Nossa Sra das Graças, 50 – Xerém, Duque de Caxias, RJ*

A necessidade de informações específicas sobre a composição química de objetos, superfícies, soluções, etc. tem estimulado o grande desenvolvimento em termos de instrumentação observado nas duas últimas décadas. Isso é especificamente verdadeiro no caso da espectroscopia Raman que tem por vantagens adicionais suas características não destrutivas e não invasivas.

O desenvolvimento de equipamentos baratos e de fácil operação alimentou, por sua vez, as aplicações da técnica antes restrita a laboratórios de pesquisa, estendendo-se a indústrias, hospitais, museus, departamentos de polícias científicas, para citar apenas alguns, já que esses equipamentos simplificaram a obtenção e extração de informações dos espectros Raman. Tal expansão, apesar de bem-vinda, tem também expressivos efeitos adversos: há várias armadilhas no uso da técnica que podem levar o usuário a interpretações equivocadas caso não esteja atento a elas.

Este tutorial tem por objetivo diminuir a distância que separa o laboratório de pesquisa em espectroscopia e o usuário, iniciante ou não na técnica, interessado em suas aplicações, destacando e explicando algumas das armadilhas mais comuns encontradas quando da obtenção ou interpretação de espectros Raman.

Inicialmente será destacado como que as distintas naturezas dos fenômenos de absorção e espalhamento de radiação por vibrações atômicas afetam os respectivos espectros e como informações complementares podem ser obtidas através do uso de ambas as técnicas. As possíveis fontes de divergências observadas quando se comparam espectros Raman obtidos em diferentes equipamentos também serão discutidas, com ênfase às questões instrumentais e metrológicas tais como as características de microscópios Raman e instrumentos que operam em modo macro, calibração e resposta do equipamento, e até o eventual efeito do comprimento de onda da radiação laser empregada. Serão abordados os efeitos nos espectros obtidos de potências elevadas de laser, preparação de amostras, fluorescência (e como minimizar seus efeitos), presença de linhas de plasma e linhas de lâmpadas no espectro. Uma breve comparação entre as características da espectroscopia Raman e de outras técnicas usadas com frequência em associação com ela (XRD e XRF) também será feita, assim como uma breve discussão sobre potencialidades e limitações dos efeitos que intensificam o sinal Raman, como o Raman ressonante e o SERS.

PALESTRAS CONVIDADAS

Espectroscopia Raman – da correlação quântica a estabilização do carbono

Ado Jorio

Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas, Belo Horizonte, MG, Brazil 30.123-970 (email: adojorio@fisica.ufmg.br)

A espectroscopia Raman fornece uma assinatura das propriedades estruturais da matéria. Por esta razão, e graças aos avanços nos dispositivos óticos, vem crescendo sua aplicação em diversos campos do conhecimento. Nesta apresentação, farei um esforço para abordar diversos assuntos aparentemente descorrelacionados, mas que apresentam uma linha de evolução relacionada às capacidades da técnica. Abordarei correlação quântica, fenômenos de espalhamento e ressonância, interação luz-matéria no regime de campos próximo e distante em dimensões distintas, ciências de materiais, ciências de superfícies, nanociências, ciências do solo, estabilização de carbono, instrumentação científica, metrologia de biocombustíveis, biotecnologia e diagnóstico médico. Além da beleza da técnica, espero demonstrar os caminhos tortuosos que podem ligar a ciência básica a ciência aplicada.

UV Raman Studies of Protein and Peptide Structure and Folding Studies

Sanford A. Asher

*Department of Chemistry, University of Pittsburgh, 219 Parkman Avenue,
Pittsburgh, PA 15260 USA*

We developed a powerful method to follow the evolution of secondary structure in peptides and proteins. UV Raman excitation into the ~200 nm peptide bond electronic transitions enhance peptide bond amide vibrations of the backbone. A particular band (the amide III₃) reports on the Ramachandran psi angle and peptide bond hydrogen bonding. This band is Raman scattered independently by each peptide bond with insignificant coupling between adjacent peptide bonds. Isotope editing of a peptide bond (by replacing the C_{alpha}-H with C_{alpha}-D) allows us to determine the frequency of individual peptide bonds within a peptide or protein to yield their psi angles. Consideration of the Boltzmann equilibria allows us to determine the psi angle Gibbs free energy landscape along the psi (un)folding coordinate that connects secondary structure conformations. The psi angle coordinate is the most important reaction coordinate necessary to understand mechanism(s) of protein folding.

We examine the details of peptide folding conformation dynamics with laser T-jumps where the water temperature is elevated by an 1.9 μM IR nsec laser pulse and we monitor the ~200 nm UV Raman spectrum as a function of time. These spectra show the time evolution of conformation. We will discuss the role of salts on stabilizing conformations in solution.

Análise de dispersão de fônons polares em cristais de baixa simetria

R. M. Almeida,¹ A. Dias² e R. L. Moreira^{1*}

¹*Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, C.P. 702, 30123-970, Belo Horizonte MG, Brazil (bmoreira@fisica.ufmg.br)*

²*Departamento de Química, ICEB, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000, Ouro Preto MG, Brazil*

Análise de dispersão é definida como a determinação de parâmetros de dispersão de um material baseado em seus espectros de luz polarizada. Tais parâmetros permitem descrever o tensor dielétrico de forma concisa e, portanto, as propriedades ópticas e dielétricas na região espectral de interesse. De fato, as propriedades ópticas de um material nas regiões infravermelho (IV), visível (VIS) e ultravioleta (UV) são essencialmente determinadas pelas características de seus fônons (IV) e excitações eletrônicas (VIS/UV).[1] Os fônons ópticos de um meio material são usualmente medidos por técnicas de espalhamento de luz inelástica (Raman) ou espectroscopia infravermelho (FTIR) por reflexão ou transmissão, sendo a atividade deles dependente da simetria do sistema (do grupo cristalográfico ou da molécula) e de outros fatores experimentais como polarização de luz incidente e espalhada, ângulo de incidência, configuração de medida, etc. Neste trabalho, focalizaremos nossa atenção à determinação das características de fônons ópticos em materiais de baixa simetria.

Em cristais de elevada simetria (cúbica, hexagonal, trigonal, tetragonal e ortorrômbica) o tensor dielétrico tem a forma diagonal, de modo que a determinação das características de seus fônons polares se faz de modo relativamente simples, bastando utilizar configurações de espalhamento (Raman) ou reflexão (FTIR) triviais, orientadas segundo os eixos cristalográficos, para “resolver” os fônons por polarização da luz. Entretanto, em cristais monoclinicos e triclinicos a situação se torna mais complexa, uma vez que o tensor dielétrico possui elementos não-nulos fora da diagonal. Como consequência, cada fônion polar pode ter uma direção própria de polarização, a qual pode, inclusive, variar com a temperatura. Os espectros Raman e FTIR poderão apresentar, nestes casos, caráter TO/LO misto e forte dependência angular. A análise completa de dispersão destes fônons exige técnicas experimentais e computacionais de custo elevado, de modo que os autores usualmente evitam tais sistemas. Nós iremos discutir como a utilização conjunta de espectros Raman e infravermelho, obtidos em certas configurações experimentais apropriadas, permite realizar a análise de dispersão de maneira segura e confiável. Aplicaremos o método a sistemas-modelo monoclinico (hübnerita²) e triclinicos (vitriol azul¹ e montebrasita³).

[1] S. Höfer, J. Popp, T. G. Mayerhöfer, *Vibrational Spectroscopy* 67 (2013) 44.

[2] R. Schleck, Tese de doutorado, Université Pierre e Marie Curie, França, 2010.

[3] L. N. Dias, M. V. B. Pinheiro, R. L. Moreira, K. Krambrock, K. J. Guedes, L. A. D. Menezes Filho, J. Karfunkel, J. Schnellrath, R. Sholtz, *American Mineralogist* 96 (2011) 42.

Raman spectral signatures in the detection of life in extreme environments : the role of terrestrial extremophilic biomarkers

Howell G.M. Edwards , Ian B. Hutchinson and Richard Ingley

Centre for Astrobiology and Extremophiles Research , Department of Physics & Astronomy, Space Sciences Research Centre , University of Leicester , University Road , Leicester LE1 7RH , United Kingdom. (Presenting author email : h.g.m.edwards@bradford.ac.uk)

The survival strategies of extremophilic organisms in terrestrially stressed locations and habitats are critically dependent upon the production of protective chemicals in response to desiccation , low wavelength radiation insolation , temperature and the presence of chemical toxins. The adaptation of life to the harsh prevailing conditions experience on Earth and predicted for our neighbouring planets and their satellites involves essential control of the substratal geology ; the interaction between the rock and the organisms is critical to colonisation and the biological modification of the geological matrix plays a significant role in the overall survival strategy . The identification of the these biological and biogeological chemical molecular signatures in the geological record is ,therefore, a crucial stage in the recognition of the presence of extinct or extant life in terrestrial and extraterrestrial scenarios and defines a critical role for chemical analytical instrumentation in astrobiology . Raman spectroscopy is valuable for the detection of life extraterrestrially because of the use of non-invasive laser-based excitation of organic and inorganic molecules and molecular ions with high discrimination characteristics ; the interactions effected between biological organisms and their environments are detectable through the molecular entities produced at interfaces , for which the vibrational spectroscopic band signatures are unique. The combination of Raman spectroscopic and optical data acquisition gives an additional information category which is essential for the description of heterogeneous specimens ; for terrestrial biogeological specimens of significant transparency , the use of confocal microscopy for the spectroscopic analysis of subsurface inclusions in salt crystals is a significant development for the analytical detection of halotrophs . A very important attribute of Raman spectroscopy is the acquisition of experimental data using remote optical flexible probes without the need for chemical or mechanical pre-treatment of the specimen ; this has been a major factor in the adoption of Raman instrumentation for future robotic planetary landers and rovers , such as the ExoMars programme . The ExoMars mission launch is scheduled for 2018 and the rover will contain the very first extraterrestrial Raman unit in its instrument suite to interrogate a planetary surface and subsurface for life signature detection. The merits of using Raman spectroscopy for the recognition of key molecular biosignatures from several terrestrial extremophile specimens will be illustrated and the technical development of a miniaturised system and its evaluation for Martian exploration is ongoing . The specimens described in this presentation have been acquired from Arctic and Antarctic cold deserts , a meteorite crater , and from hot desert saltpan evaporite locations from which the provision of key Raman spectroscopic signals have been used to detect the presence of life signatures , which will be necessary for the correct interpretation of analytical spectroscopic information derived from missions to planetary surfaces. In this respect , the unambiguous definition of unique molecular biomarkers for characterisation of extremophiles in a terrestrial context will be explored and delineated.

Raman Spectroscopy in hypersaline environments: studies in salterns and future Mars applications

Jan Jehlička ¹, Aharon Oren ², Petr Vitek ¹, Howell G.M. Edwards ³

¹ *Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, 12843 Prague, Czech Republic(jehlicka@natur.cuni.cz)*

² *The Institute of Life Sciences, The Hebrew University of Jerusalem, 91904 Jerusalem, Israel*

³ *Department of Physics and Astronomy, Space Sciences Research Centre, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, UK*

Raman spectroscopy can play a major role in fast detection of biomolecules and mineral signatures in geobiology, astrobiology as well as halophile research. It has been demonstrated previously that Raman spectrometry is a powerful tool for the characterization of biomarkers which are produced by microbial colonies in extreme habitats as part of their survival strategy. We first established a database of Raman spectra of some of the most commonly encountered compatible solutes (Jehlicka et al., 2012a). Raman features of these compounds obtained from extracts of pure cultures of halophilic microorganisms can be used to follow the state of the cultures (Jehlicka et al. 2012b). The results of studies of native stratified microbial communities within gypsum crusts in saltern evaporation ponds in Eilat (Israel) are presented. The crusts contain horizontal layers of orange unicellular cyanobacteria, green filamentous cyanobacteria, and purple sulfur bacteria. We found glycine betaine to be the dominant osmotic solute in extracts of all three layers in this gypsum crust (Oren et al., 2013). Using direct examination of the samples and extracts obtained by organic solvents, strong Raman signals of carotenoids were found to dominate the spectra in gypsum saltern crusts. Other pigments related to the photosynthetic apparatus, as well as scytonemin, were found in the microbial community comprising algae and cyanobacteria colonizing gypsum in the Atacama Desert (Vitek et al., 2013). Additionally important groups of signatures of hypersaline environments were obtained in the course of direct outcrop measurements using miniaturized Raman spectrometers. In this case, fast detection of evaporitic minerals can be achieved, as well as rapid identification of the pigments present. The performances of miniaturised portable Raman spectrometers to achieve identification of evaporitic minerals in dry saline areas (salt pans and playas, the Mojave Desert, California) were also assessed (Vitek et al., 2013b).

Jehlička et al. (2012a) *J. Raman Spectrosc.* 43:1134-1140.

Jehlička et al. (2012b) *Extremophiles* 16:507-514.

Oren et al. (2013) *Extremophiles* 17: 445–451

Vitek et al. (2013a) *Geomicrobiol. J.* 30: 399-410.

Vitek et al. (2013b) *Applied Spectr.* 67: 767-778..

Raman analysis of Martian analogue samples: preparations for the launch of the ExoMars rover.

Ian B. Hutchinson^{1,*}, Howell G.M. Edwards¹, Richard Ingley¹, John Parnell²,
Liam Harris¹, Melissa McHugh¹

1) *Astrobiology and Extremophiles Research, Space Research Centre,
Department of Physics & Astronomy, University of Leicester, University Road,
Leicester LE1 7RH, United Kingdom.*

2) *Department of Geology and Petroleum Geology, University of Aberdeen,
United Kingdom (*Presenting author email: ibh1@le.ac.uk)*

The ExoMars rover (which is due to be launched in 2018), will incorporate a small analytical laboratory that will be used to analyse samples extracted from the near sub-surface of the planet (i.e. from depths of up to 2m). The laboratory will include an infrared imager/spectrometer, a molecular analyser (Gas Chromatograph-Mass Spectrometer/Laser Desorption-Mass Spectrometer) and the first Raman spectrometer to be used in an extraterrestrial setting. A number of proto-type systems have been developed in order to prepare for mission operations and to demonstrate the capabilities of the analytical instruments and here we describe the technical development and testing of one such flight-like system – a breadboard (BB) specifically built to enable testing and optimisation of the flight detector/camera system that forms part of the Raman Laser Spectrometer (RLS) instrument.

The RLS system incorporates a 532 nm laser, a holographic transmission grating and a highly sensitive, back-illuminated CCD detector. A (non-imaging) optical head unit produces a 50µm excitation spot on the surface of the sample and collects (and filters) the Raman emission/scattered light. The spectral range of the spectrometer is 200-3800 cm⁻¹ and the spectral resolution is < 10 cm⁻¹.

A wide range of analogue samples have been used during the prototype test programme, including extremophile samples that contain biological signatures and basalts that contain reduced carbon. We report on the results obtained from a number of these studies and comment on the overall instrument performance and the implications for the selection of appropriate (optimised) operating modes and on-surface experimental procedures. In particular, we present data from a series of tests performed on analogues of the carbon-bearing Nakhla meteorite (which represent the near-surface Martian crust), and a range of specimens containing different levels of reduced carbon in order to; (i) verify the ability of the instrument to detect low levels of carbon, (ii) verify the detection of carbon in samples that have experienced oxidation and (iii) demonstrate the detection of different degrees of thermal alteration.

All of the samples were crushed in order to replicate the Sample Preparation & Distribution System (SPDS) that will be utilised by the ExoMars rover and operating modes/acquisition times similar to those anticipated for mission operations were adopted. The data obtained from the Nakhla meteorite analogues (obtained from Helen's Bay, County Down, Northern Ireland - a coastal exposure of Upper Ordovician pillow lava) demonstrate the ability of the instrument to identify separate sources of carbon within the same sample, whilst the data from the samples containing different levels of reduced carbon, indicate sensitivity levels at least as low as 0.08%.

Perspectivas sobre o efeito SERS

Gustavo F. S. Andrade

*Laboratório de Nanomateriais Plasmônicos – Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM) – Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora – 36036-900, Juiz de Fora, MG.
(gustavo.andrade@ufff.edu.br)*

O efeito SERS (espalhamento Raman intensificado por superfície) foi observado pela primeira vez em 1974, e está às vésperas de completar quarenta anos de estudos relacionados tanto aos aspectos básicos quanto aplicados deste fenômeno. Os esforços permitiram o entendimento de muitos dos princípios que levam à observação da intensificação Raman [1]. O desenvolvimento de processos de preparação de substratos nanoestruturados tornou a técnica SERS uma ferramenta poderosa em diversos campos, inclusive no diagnóstico precoce de doenças [2].

Serão discutidos o desenvolvimento e utilização para o efeito SERS de substratos baseados em nanoestruturas de Au e Ag. Entre esses substratos serão discutidas nanoestruturas metálicas preparadas por métodos úmidos e nanoestruturas obtidas por métodos litográficos. Abordagens para o cálculo de fatores de intensificação SERS serão discutidas, além dos desdobramentos do efeito SERS para outro efeito de intensificação de fenômenos espectroscópicos, a fluorescência intensificada por superfície (SEF).

[1] Lombardi, J. R.; Birke, R. L.; *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 144704.

[2] Fan, M.; Andrade, G. F. S.; Brolo, A. G.; *Anal. Chim. Acta* **2011**, 693, 7.

Biomedical Applications of Raman Spectroscopy

A. A. Martin

Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, IP&D
Univap - São Jose dos Campos, SP - Brasil
Av. Shishima Hifumi, 2911 - 12.244-000

The research being carried out in our laboratory is divided into three major areas: On tissue diagnostics, microorganism study and the effect of actives in human skin. The topic of this presentation will be on the latest biomedical applications of Raman spectroscopy. We will show that Raman spectroscopy (RS) has been used for cancer detection in recent years with high specificity and sensitivity, showing a great potential for *in vitro* and, more recently, *in vivo* precancer and cancer diagnostics. In contrast to standard pathology, where stained cells and tissues are examined visually under a microscope, we measure changes in cellular composition using molecular vibrational techniques, such as infrared and Raman spectroscopy. We have demonstrated the application of RS, in conjunction with multivariate statistical analysis algorithms, for the detection of cancers in the skin, breast, colon and thyroid human tissue. It will be also presented the *in vivo* Raman data from human skin focusing in the aging effect of the main constituents, as well as, the permeation of active up to the stratum corneum. For the *in vivo* skin study, we have used a Confocal Raman System (Rivers Diagnostics) with an 785 and 630 nm excitation laser. The output power ranges from 10 to 20 mW at the skin surface.

Espalhamento Raman em moléculas biológicas: o caso dos aminoácidos

Paulo T. C. Freire

Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará (tarso@fisica.ufc.br)

A espectroscopia Raman tem sido utilizada no estudo de diversos temas inerentes às ciências da vida, seja na investigação de pequenas moléculas a grandes proteínas, seja na análise de células normais e neoplásicas, na avaliação de tecidos, além do estudo de polimorfismo em fármacos. No que diz respeito ao polimorfismo, em particular, a sua predição e o seu controle desempenham papel fundamental em várias áreas da tecnologia e da indústria. Com o controle de parâmetros de crescimento como os tipos de solvente, condições térmicas e mecânicas, adição de surfactantes e impurezas, além da saturação da solução é possível obter-se diversos polimorfos cristalinos. Além disso, para um determinado polimorfo, variando-se as condições de temperatura e/ou de pressão, também é possível produzir outras formas cristalinas de um determinado material. Em cristais orgânicos e em cristais biológicos, muito da riqueza do polimorfismo é originada pela distribuição das ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas na célula unitária. Assim, a variação de parâmetros termodinâmicos como a temperatura e a pressão pode ajudar na descrição das ligações de hidrogênio nos cristais moleculares. No presente trabalho mostraremos estudos realizados através de espectroscopia Raman numa classe particular de cristais biológicos, os aminoácidos, quando submetidos a diversas condições de temperatura e de pressão [1, 2]. A apresentação envolverá estudos realizados com (i) variação de temperatura e com (ii) variação de pressão. Na primeira situação serão discutidos os comportamentos de cristais de L-leucina, L-iso-leucina, L-valina e L-alanina, sendo que com os dois últimos uma comparação entre resultados em cristais hidrogenados e em cristais deuterados será fornecida, bem como o eventual papel do efeito *Ubbelohde* – a modificação das dimensões das ligações de hidrogênio por causa da introdução do deutério – na indução de mudanças estruturais. Na segunda situação, medidas com variação de pressão, serão apresentados estudos em cristais de L-alanina, L-valina, L-leucina e em cristais com moléculas de maiores dimensões como o ácido L-glutâmico e a L-glutamina. Uma correlação entre algumas vibrações associadas a ligações de hidrogênio com as dimensões destas mesmas ligações também será fornecida.

[1] P.T.C. Freire, *in*: E. Boldyreva; P. Dera. (Org.). High Pressure Crystallography - From Fundamental Phenomena to Technological Applications. Dordrecht: Springer, 2010, p. 559–572.

[2] P.T.C. Freire, J.A. Lima Jr, B.T.O. Abagaro, G.S. Pinheiro, J.A.F. Silva, J. M. Filho, F.E.A. Melo, High Pressure Raman spectra of amino acid crystals *in* Vibrational Spectroscopy, Dominique de Caro (Ed.) Rijeka: InTech, 2012, p. 37–58.

COMUNICAÇÕES ORAIS

Resposta SERS do compósito ouro-quitosana para as moléculas 4-aminobenzotiol e azul de metileno

Elias de Barros Santos e Italo Odone Mazali*

Laboratório de Materiais Funcionais, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas / UNICAMP. Contato: mazali@iqm.unicamp.br

Melhoramentos técnicos em espectrometria Raman tem contribuído para difusão e aplicação da técnica em várias áreas tais como ciência de materiais, química, arte e análise ambiental.^{1,2} O interesse pela espectroscopia Raman como ferramenta analítica cresceu muito após descoberta do espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) por Fleischman.² O efeito SERS ocorre a partir de mecanismos eletromagnéticos e interações químicas entre a excitação da radiação monocromática incidente e moléculas adsorvidas próximo e/ou sobre a superfície de substratos metálicos que suportam plásmon de superfície, principalmente, ouro, prata e cobre.¹ Em condições ótimas o fator de intensificação pode atingir valores da ordem de 10^{14} vezes maior que o sinal Raman normal. No presente trabalho, nanopartículas de ouro foram sintetizadas usando quitosana como agente redutor e agente protetor (NpAu-quit). Foram depositados 300 μL da solução de NpAu-quit, formando um filme, sobre lâminas de vidro de 1,2 cm^2 funcionalizadas com mercaptopropil-trimetoxisilano. A performance SERS dos filmes foi avaliada usando 4-aminobenzotiol (4-ABT) como molécula sonda. Foi usado laser de He-Ne (633 nm) com potência de 7,2 mW sobre a amostra e lente objetiva de 100x, sendo 10 s de tempo de exposição e duas acumulações por espectro. Foi usado 50 μL de cada solução, gotejamento e evaporação do solvente. Também foram feitos mapeamentos em áreas de 60 μm^2 sobre a superfície de cada filme analisado. O fator de intensificação foi estimado em $1,2 \times 10^5$, sendo um resultado promissor para este tipo de substrato. Em experimentos variando a concentração do 4-ABT (de 10^{-4} para 10^{-8} mol L^{-1}) foi possível identificar a molécula em todas as cinco concentrações. Foram realizados mapeamentos em cinco filmes cada um com uma concentração diferente de 4-ABT, obtendo resultados médios que permitiu avaliar a variação do sinal Raman em função da concentração. A atividade SERS também foi avaliada usando azul de metileno (solução 10^{-6} mol L^{-1}) como analito (Fig. 1). Os resultados demonstraram que o filme de NpAu-quit apresentou-se promissor como substrato SERS na detecção e análise de moléculas, podendo futuramente ser testado na detecção de outros compostos.

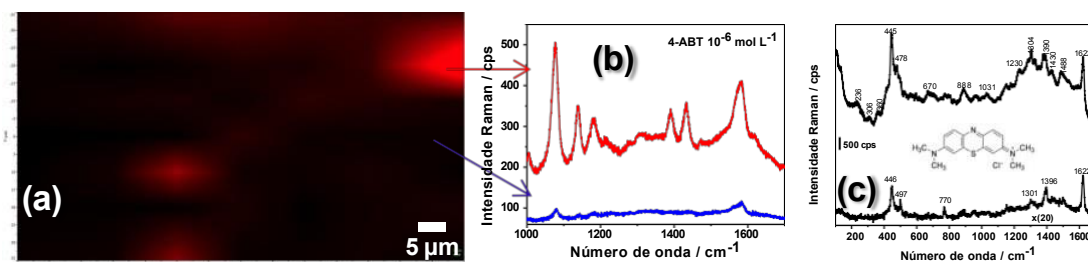


Fig. 1. Imagem de mapeamento Raman de 4-ABT 10^{-6} mol L^{-1} sobre filme de NpAu-quit (a), espectros do composto em diferentes regiões (b) e espectros Raman do composto azul de metileno e 10^{-6} mol L^{-1} (c).

1. E.C.L. Ru, P.G. Etchegoin, Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 2009.
2. R. Aroca, Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons, Southern Gate, 2006.
3. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A. McQuillan, J. Chem. Phys. Lett. 26 (1974) 163-166.

Anastomose por laser: acompanhamento do processo cicatricial em veia femural por microscopia Raman

Marco Antônio Bastos da Silva¹, Hélio Plapler¹, Thiago S. Puglieri², Nathália D. Bernardino², Denise A. Otsuki³ and Dalva L. A. de Faria^{*2}

¹Depto. de Cirurgia, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, Brasil

²Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970, São Paulo, Brasil

³Laboratório de Investigação Médica LIM-08, Anestesiologia, Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

(dlafaria@iq.usp.br)

A cicatrização de tecidos é um assunto que desperta profundo interesse e tem sido estudada tanto para situações agudas, como em incisões cirúrgicas, quanto no caso de ferimentos crônicos, quando o processo de cicatrização pode ser afetado por diversos fatores, como uma infecção, por exemplo¹. Apesar dos processos envolvidos na cicatrização em ferimentos agudos serem bastante conhecidos², a compreensão dos fatores que os afetam e a natureza da influência que exercem é de vital importância para o entendimento de cicatrização em ferimentos crônicos. Dessa forma, como a espectroscopia Raman é uma técnica sensível à composição química de tecidos e imune à interferência da água presente em grande quantidade nos mesmos, vem sendo largamente empregada nesse tipo de estudo.

Neste trabalho a microscopia Raman (Renishaw inVia, 785 nm) foi usada para seguir as etapas do processo inflamatório desenvolvido na cicatrização de veias femurais de porcos anastomosadas com laser. A anastomose foi realizada com laser pulsado de CO₂ (CL-20, Laservet) operando em 10,6 µm (0,6 W e pulsos de 1,5 s). Os animais eram 15 suínos da raça Landrace, com massa entre 10 e 15 kg que tiveram as veias removidas após 3, 7, 14 e 30 dias de cicatrização, sendo que 3 animais foram usados para cada período de pós-operatório e de cada amostra foram obtidos 10 espectros; as veias de 3 animais não anastomosados proporcionaram os espectros de referência. As veias foram seccionadas longitudinalmente e armazenadas em N₂ líquido até a realização da análise; amostras do mesmo tecido foram preparadas para análise histomorfológica. Foi possível detectar a presença de endotelina-1, fibrinogênio, fibronectina e vitronectina, assim como detectar mudanças na composição de colágeno. Especificamente nos espectros feitos após 30 dias de cicatrização observam-se bandas finas, indicando pequena variedade de composição química, conformações e/ou organização espacial das moléculas; uma banda fina ao redor de 1190 cm⁻¹ pode estar associada a uma alta concentração de cisteína, o que sugere a presença de osteonectina (ou SPARC, *Secreted Protein Acidic and Rich in Cystein*), um componente importante na cicatrização de feridas.

Os resultados aqui reportados podem dar suporte a futuros estudos in-vivo, nos quais regiões espectrais específicas, sensíveis às etapas de cicatrização, precisam ser selecionadas.

Referências

1. Crane N.J.; Elster, E.A.; *J. Biomed Optics* **2012** 17 010902.
2. Gaillit, J.; Clark, R.A.F.; *Current Opinion in Cell Biology*, **1994**, 6, 717.

Caracterização Raman ressonante e EPR de polianilina/nanoscrolls de hexaniobato e polianilina/nanofolhas de hexaniobato

Claudio H. B. Silva^{1*}, Ana M. D. C. Ferreira¹, Vera R. L. Constantino¹,
Marcia L. A. Temperini¹

¹Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo, SP, CEP 05508-000

Neste trabalho serão apresentados os resultados de caracterização estrutural por espectroscopia Raman ressonante (RR) de materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de hexaniobato, um óxido metálico semiconductor de alta acidez superficial que pode ser esfoliado resultando nanopartículas de diferentes morfologias. Os materiais foram preparados pela reação de anilina com persulfato de amônio empregando meios de pH inicial 3 ou 5 na presença de hexaniobato esfoliado. Os espectros RR da figura 1A mostram as bandas características da forma dopada da polianilina (PANI), indicando que há formação majoritária do polímero em meios de pH 3, independente da morfologia do hexaniobato empregado. No entanto, conforme destacado em azul, e confirmado pelos espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), as populações dos carregadores de carga da PANI são afetadas pela morfologia do hexaniobato. De acordo com estes dados, a PANI formada na presença de nanopartículas enroladas de hexaniobato, denominadas “nanoscrolls”, apresenta aumento das populações de seus carregadores de carga, indicando forte interação entre o polímero e os nanoscrolls, que devem apresentar acidez superficial superior em relação às nanofolhas de hexaniobato. Os espectros RR da figura 1B mostram que quando a oxidação de anilina ocorre em meios de baixa acidez (pH inicial 5), há formação de espécies oligoméricas denominadas “adutos de anilina”, e não da forma condutora de PANI. Esses espectros mostram que os adutos de anilina formados na presença de hexaniobato apresentam variações estruturais (maiores graus de hidrólise/oxidação) associadas à alta acidez superficial do hexaniobato. Portanto, neste trabalho a espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização estrutural detalhada de materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanopartículas (nanoscrolls ou nanofolhas) de hexaniobato.

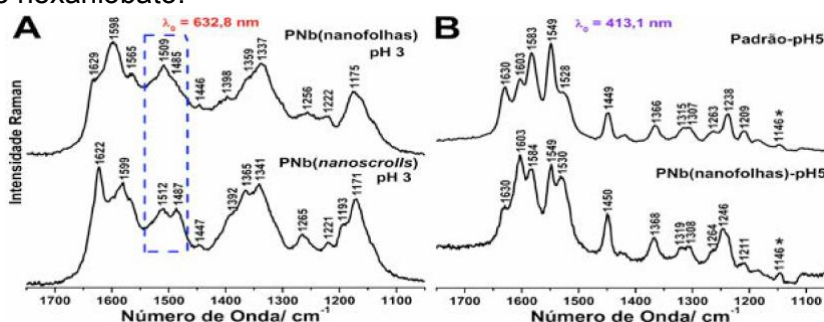


Figura 1. (A) Espectros Raman dos materiais híbridos (PNb) preparados em pH 3, $\lambda_0=632,8$ nm. (B) Espectros Raman do material híbrido (PNb) e material preparado na ausência de hexaniobato (Padrão) em pH 5 e do produto de reação de anilina e persulfato de amônio (AnBzq), $\lambda_0=413,1$ nm.

Produção e Caracterização de Nano Tubos de TiO₂ por Espectroscopia Raman

Graziella Cristiane Telles Silva¹, Alberto Moreira Rocha², Silvio Domingos Silva Santos², Waldeci Paraguassu Feio², Carlos Emmerson Ferreira da Costa¹, e Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira².

Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 01 - Guamá. CEP 66075-110, Belém Pará.

¹ *Laboratório de Catálise e Oleoquímica, ICEN, UFPA, Belém, PA, Brasil e*

² *Programa de Pós- Graduação em Física, sanclay@ufpa.br*

A produção de materiais *nanoestruturados* tem movido cientistas de diferentes áreas na busca por novos materiais com propriedades cada vez mais eficientes para aplicação tecnológica em dispositivos. O óxido de titânio tem sido amplamente estudado na literatura tanto no ponto de vista básico, como aplicado¹. Nanoestruturas baseadas em TiO₂, particularmente os titanatos, possuem uma grande área superficial levando a um grande número de aplicações nas áreas que envolvem fenômenos de superfície. Além disso, suas nanoestruturas unidimensionais como nanofios, nanotubos e nanofitas formadas por folhas de titanato exibem propriedades diferentes de seus similares sólidos (bulk), podendo assim intensificar as propriedades físico-químicas^{2,3} e estruturais⁴. Este materiais podem ser utilizados em diversas aplicações⁵, incluindo catálise, fotocatálise (Thennarasu et al, 2013), bateria de lítio, sensor de hidrogênio e célula solar. Foram utilizados precursores de TiO₂ nas fases: anatásio; rutilo e mistura das fases anatásio e rutilo. O nanotubos de TiO₂/ titanato foram sintetizados pelo método hidrotérmico. Os TiO₂ precursores foram dispersos em 100 mL de solução 10M de NaOH (VETEC, 99%). Os reagentes foram colocados em cadinho de teflon no interior da autoclave de aço inoxidável martensítico. A autoclave foi colocado sobre uma chapa aquecedora e o sistema foi mantido sob agitação magnética a 140°C/ 24h. O resfriamento foi à temperatura ambiente. Após a reação, o pó obtido foi lavado com 600 ml de solução 0,1M de HCl (Cromato/ concentração 37%) e filtrado a vácuo, o procedimento foi repetido 3 vezes e após a lavagem com solução ácida o pó foi lavado com água destilada até pH 7 e em seguida seco a 100°C em uma estufa por 12h. Os nanotubos de TiO₂/titanato foram caracterizados por Difração de raios X (PANalytical, X'PERT PRO), Microscopia Eletrônica de Varredura (LEO-1430), Microscopia Eletrônica de Transmissão (Hitachi Model H-900) e Espectroscopia Raman (MARCA, MODELO), equipado com um microscopio (MARCA, MODELO), utilizando laser 633nm. A estabilidade térmica do nanotubo TiO₂/ Titanato foi estudado por espectroscopia Raman da temperature ambiente até 700°C com razão de aquecimento de 10°C/ min.

[1] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahneman, Chem. Rev., 95, 69-96, 1995.

[2] Xiaobo Chen, and Samuel S. Mao, Chem. Rev., 2007, 107 (7), 2891-2959, June 2007.

[3] Marija Milanović, Ivan Stijepović, Ljubica M. Nikolić, Processing and Application of Ceramics 4 [269–73], (2010).

[4] Chen, Q.; Peng, L.-M. Int. J. Nanotechnol. 4 (2007) p. 44–65

[5] Bavykin, D. V.; Walsh, F. C. Eur. J. Inorg. Chem. 8 (2009) p. 977–997.

Raman spectroscopy of twisted bilayer graphene

V. Carozo,^{1,2} C. M. Almeida,¹ B. Fragneaud,¹ M. V. O. Moutinho,³ J. Ribeiro-Soares,⁴ N. F. Andrade,⁵ A. G. Souza Filho,⁵ M. J. S. Matos,⁴ B. Wang,⁶ M. Terrones,⁶ Rodrigo B. Capaz,^{1,3} A. Jorio,⁴ C. A. Achete,^{1,2} and L. G. Cançado^{1,4*}

1. Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), Duque de Caxias, RJ 25250-020, Brazil
2. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-972, Brazil
3. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-972, Brazil
4. Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 30123-970, Brazil
5. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P. O. Box 6030, Fortaleza, CE 60455-760, Brazil
6. Department of Physics, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, USA

Twisted bilayer graphene (tBLG) is a two-graphene layers system with a mismatch angle q between the two hexagonal structures [1,2]. The interference between the two rotated layers generates a superlattice with a q -dependent wavevector that gives rise to van Hove singularities in the electronic density of states and activates phonons in the interior of the Brillouin zone [3,4]. We use Raman spectroscopy to study tBLG, exploring the q -dependent effects, corroborated by independent microscopy analysis [1]. The phonon frequencies give a Raman signature of the specific tBLG [1,2]. Rich resonance effects, including single and multiple-resonances, intra- and intervalley scattering events make it possible to accurately measure the energy of superlattice-induced van Hove singularities in the electronic joint density of states [3], as well as the phonon dispersion relation in tBLG, including the layer breathing vibrational modes [4]. The resonance effects are explained based on the θ dependence of the tBLG electronic structure, as calculated by *ab initio* methodologies [3]. The twist angle θ also defines the observation of a “D-like” band which obeys the double-resonance process, but relies on the superlattice along with long-range defects to fulfill momentum conservation [3].

[1] V. Carozo, C. M. Almeida, E. H. M. Ferreira, L. G. Cançado, C. A. Achete, and A. Jorio, *Nano Lett.* **11**, 4527 (2011).

[2] A. Jorio and L. G. Cançado, *Solid State Commun.*, *in press*.

[3] V. Carozo, C. M. Almeida, B. Fragneaud, P. Bedê, M. V. O. Moutinho, J. Ribeiro-Soares, N. Andrade, A. G. Souza Filho, M. J. S. Matos, B. Wang, M. Terrones, R. B. Capaz, A. Jorio, C. A. Achete, and L. G. Cançado, *Phys. Rev B* **88**, 085401 (2013).

[4] J. Campos-Delgado, L. G. Cançado, C. A. Achete, A. Jorio, and J.-P. Raskin, *Nano Research* **6**, 269 (2013).

Modificação no modelo de confinamento de fônon e sua aplicação no sistema core/shell de CdSe/CdS

Anielle C. A. Silva¹, Ernesto S. Freitas Neto¹, Sebastião W. da Silva^{2,*}, Paulo C. Morais², Noelio O. Dantas¹

¹Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, Uberlândia, MG, 38400-902, Brasil

² Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP. 04455, Brasília, DF, 70919-970, Brasil, *(swsilva@unb.br)

Diversas das propriedades dos materiais semicondutores podem ser amplamente compreendidas a partir do estudo de seus espectros vibracionais. Assim, a espectroscopia de Raman tem se mostrado uma técnica indispensável para investigar nanoestruturas semicondutoras, tais como fios e pontos quânticos. Em comparação com o cristal semicondutor "bulk", a alteração no espectro de fônons induzida pelo efeito de confinamento quântico, em pequenas nanocristais, não é completamente compreendido até momento. Por exemplo, a presença de um ombro, nos espectros Raman de nanopartículas CdSe ou CdTe, em frequências acima da frequência do fônon LO, é muitas vezes associada a contribuição de fônons acústicas no processo de espalhamento. Assim, a fim de obter uma melhor descrição dos espectros Raman de nanocristais esféricas, do tipo "core/shell", são apresentados neste trabalho, modificações no Modelo de Confinamento de Fônons (PCM). Pontos Quânticos de CdSe foram usados como matriz para o crescimento, em solução aquosa, do sistema CdSe/CdS com diferentes espessuras de casca (Fig. 1). A formação da liga $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ na interface dos pontos quânticos foi claramente evidenciada pelo PCM modificado, enquanto que os efeitos de tensão foram desprezados. As dimensões e espessuras do sistema "core/shell" de CdSe/CdS, obtidos pelo PCM modificado, estão em excelente concordância com os dados de microscopia de força atômica. Confirmando, assim, que a alteração na temperatura de síntese é um modo simples e eficaz para controlar a espessura da casca durante o processo de crescimento.

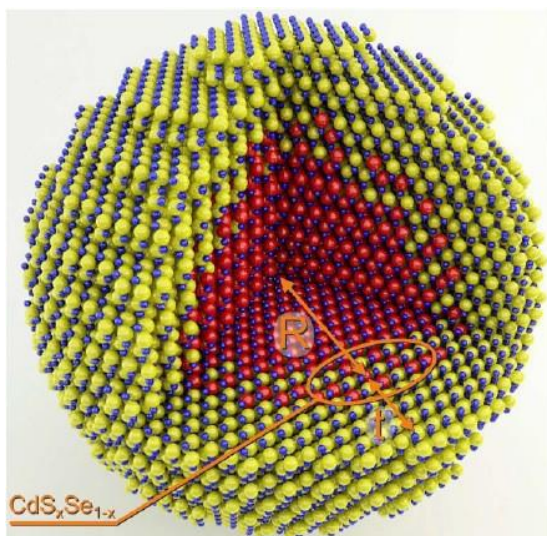


Fig. 1 - Ilustração esquemática de uma sistema core/shell esférico de CdSe / CdS, com estrutura wurtzita hexagonal. Esferas em vermelho, amarelo e azul representam respectivamente os íons de Se^{2-} , S^{2-} , Cd^{2+} . J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 1904–1914

Estudo por Espectroscopia Raman do efeito da pressão e da temperatura no líquido iônico nitrato de propilamônio

Tatiana C. Penna*, Luiz F. O. Faria, Mauro C. C. Ribeiro.

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo- SP (tatiana.penna@usp.br)

A organização estrutural do líquido iônico prótico nitrato de propilamônio segue a tendência observada para esses compostos em que há domínios polares formados pelos ânions e o grupo -NH_3^+ do cátion onde predominam interações coulômbicas e ligações de hidrogênio, e domínios apolares formados pelas cadeias alquil do cátion onde prevalecem interações de van der Waals[1]. Mudanças estruturais e transições de fase em função da temperatura e da pressão foram observadas por espectroscopia Raman, sendo possível acompanhar as mudanças estruturais nos domínios polar e apolar a partir do estiramento simétrico do ânion nitrato $\nu_s(\text{NO}_3)$ ou a partir de bandas na região de $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ que são características de

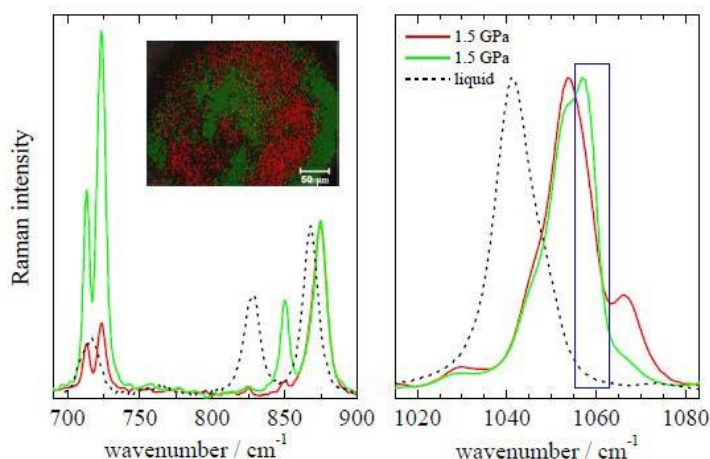


Figura 1: O detalhe mostra a imagem do mapeamento Raman utilizando a região espectral destacada no retângulo azul da cela de pressão contendo o líquido iônico nitrato de propilamônio a 1,5GPa. O espectro Raman em verde e vermelho correspondem às regiões análogas no *mapping*. A linha tracejada indica o espectro do líquido a temperatura e pressão ambiente.

foram obtidos dependendo do modo de variação de pressão. Sob alta pressão a amostra pode mostrar-se microscopicamente heterogênea permitindo obter o mapeamento Raman da cela de pressão em que diferentes fases são identificadas (Figura 1). A banda $\nu_s(\text{NO}_3)$ (painel direito) mostra diferentes estruturas locais ao redor do ânion em cada domínio enquanto que no painel esquerdo pode-se notar que enquanto uma fase apresenta uma mistura das conformações anti e gauche da cadeia alquil, como no líquido, a outra apresenta cátions na conformação anti. Os diferentes comportamentos obtidos indicam que rearranjos estruturais nos domínios polares e apolares podem ocorrer independentemente entre si.

diferentes conformações da cadeia alquil do cátion.

Mantendo a pressão atmosférica e variando a temperatura da amostra, 180 – 420 K, foi possível obter uma fase cristalina em baixa temperatura com cátions na conformação anti. Ao aquecer a amostra outra fase cristalina é formada em que as cadeias alquil dos cátions encontravam-se

principalmente na conformação gauche. A análise de $\nu_s(\text{NO}_3)$ indica uma distribuição de ambientes para o ânion que permanece até em temperaturas mais altas. Em temperatura ambiente, diferentes comportamentos

[1] Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Mudie, S. T.; Drummond, C. J. Journal of Physical Chemistry B 2010, 114, 10022-10031.

Nanotubos de Carbono submetidos a condições extremas de temperatura e pressão

Acrisio Lins de Aguiar^{1*}, Alfonso San-Miguel², Antônio Gomes Souza Filho¹

1- Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-Brazil
(acrisio@fisica.ufc.br)

2 – Institut Lumiere Matiere – Université Claud Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

Apresentamos uma visão geral referente ao estudo de nanotubos de carbono (em especial nanotubos de parede dupla, DWNTs) submetidos à condições de extremas pressão hidrostática usando ferramentas experimentais e teóricas. A partir de cálculos de propriedades estruturais e de estrutura eletrônica (*ab initio*) e potenciais clássicos (Tersoff-Brenner), a evolução estrutural em função da pressão dos DWNTs e de suas propriedades vibracionais (fônons) pode ser entendida[1][2]. Estudamos também nanotubos de carbono em feixes (bundles) puros e modificados quimicamente através da dopagem (intercalação) de moléculas de bromo submetidos a condições extremas de pressão (até 30 GPa), utilizando principalmente técnicas de espectroscopia Raman. O comportamento do nanotubo interno em relação à estabilidade do nanotubo externo e suas implicações durante o colapso da estrutura é fundamental para se entender a estabilidade da estrutura. O efeito de incluir uma espécie no interior (*filling effect*) e no exterior (*intercalation*) de um nanotubo também é discutido com respeito ao colapso [3]. Condições de altas pressões e altas temperaturas em DWNTs também foram estudadas submetendo o sistema à um ponto específico do diagrama de fase p-T (pressão x Temperatura). Estes estudos foram conduzidos com o objetivo de obter novas estruturas de carbono através do colapso da estrutura e/ou criação de ligações sp³ entre os tubos, o qual é potencializado pelo aumento da temperatura em condições extremas de pressão. Diversas estruturas como grafite desordenado, diamante, nanotubos estruturalmente modificados e possíveis formações polimerizadas de nanotubos são discutidas.

[1] Aguiar *et al.* Journal of Physical Chemistry 116, 22637 (2012)

[2] Aguiar *et al.* Journal of Physical Chemistry 115, 5378 (2011)

[3] Aguiar *et al.* Physical Review B 86, 195410 (2012)

Estudo da adsorção do antibiótico rifampicina sobre nanopartículas de ouro e prata por espectroscopia Raman intensificada por superfície

Aline Luciano Figueiras (PG)¹, Dhieniffer Ferreira de Carvalho (PG)¹, Marcela Arantes Meirelles (IC)¹, Diego Paschoal (PG)², Antônio Carlos Sant'Ana (PQ)¹

1 Núcleo de estudos em espectroscopia Raman _ UFJF

2 Núcleo de estudos em química computacional - UFJF

Neste trabalho foi realizado o estudo da adsorção do antibiótico rifampicina (RP) sobre nanopartículas de prata (AgNPs) e de ouro (AuNPs) modificadas ou não quimicamente com 2-mercaptoetanol (ME), por espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS). A RP é um antibiótico indicado para o tratamento da tuberculose quando associada aos fármacos isoniazida, etambutol e pirazinamida.¹ As AgNPs e AuNPs foram preparadas através da redução do íon metálico precursor pelo borohidreto de sódio e estabilizadas com citrato de sódio. Na superfície das AgNPs ou das AuNPs foi incorporado ou não o modificador de superfície ME. A figura 1 mostra os espectros SERS da RP adsorvida em AgNPs ou AuNPs na presença ou não de ME e o espectro Raman da RP sólida.

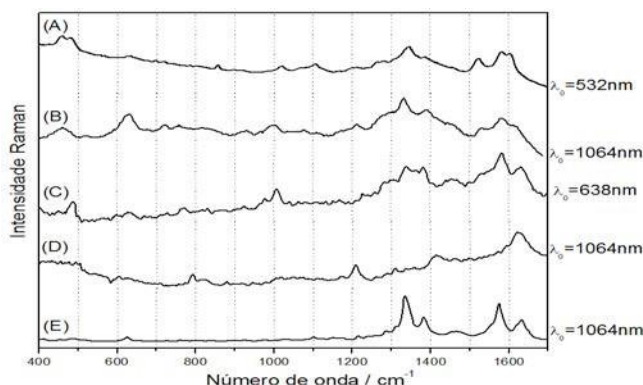


Figura 1: Espectros SERS da RP, com diferentes radiações excitantes, adsorvida nas AgNPs na presença de ME (A), adsorvida nas AuNPs na presença de ME (B) e (C), adsorvida nas AuNPs sem ME (D). Espectro Raman da RP obtido com excitação em $\lambda_0=1064\text{nm}$ (E).

Os espectros SERS da RP adsorvida nas AgNPs e AuNPs na presença do modificador ME apresentam o mesmo padrão espectral com intensificação das bandas Raman em ca. 1620, 1581, 1523, 1333 cm^{-1} .² Os padrões espectrais da RP adsorvida em AuNPs são diferentes na presença ou ausência do ME. Isto se deve à presença do modificador de superfície que permite a adsorção por ligações de hidrogênio. Quando utilizou-se a radiação excitante $\lambda_0=532\text{nm}$, o espectro SERS da RP adsorvida em AgNPs teve contribuição adicional de efeito Raman ressonante, devido à transição eletrônica da RP.²

(1) Lees AW, Allan GW, Smith J, Tyrrell WF, Fallon RJ *Tubercle* **1971**, 52, 182.

(2) Howes BD, Scatragli S, Marzocchi MP, Smulevich G *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37, 900.

Quitosana/carboximetilquitosana: Efeito na estabilidade de nanopartículas de Au utilizadas como substrato SERS e SEF e sua seletividade pela carga do adsorbato.

Linus Pauling F. Peixoto^{1*}, Elisabete Curti¹, Mauro V. de Almeida¹, Gustavo F. S. Andrade¹

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-900, Juiz de Fora, MG. (linuspauling_@hotmail.com)

A técnica SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) necessita de nanopartículas com controle de tamanho e forma. Essas nanopartículas em grande parte são dos metais de cunhagem¹, devido às propriedades ópticas desses materiais. Para serem utilizadas com sucesso, as nanopartículas devem apresentar boa estabilidade. Nesse contexto está inserida a quitosana, um polissacarídeo obtido a partir da desacetilação da quitina e que pode ser usada como estabilizante dessas nanopartículas². A quitosana é solúvel apenas em meio ácido, utilizando uma solução de ácido acético 1%. Na tentativa de ter um composto solúvel em uma maior faixa de pH, propõe-se nesse trabalho a alternativa de também utilizar o derivado carboximetilquitosana, como protetor superficial para nanopartículas de Au (AuNP). As AuNP utilizadas foram sintetizadas a partir do método proposto por Frens³.

Estudos SERS foram realizados para verificar a seletividade iônica da AuNPs recobertas com quitosana e carboximetilquitosana (AuNP-quit e AuNP-carboxi, respectivamente). Os espectros SERS para dois corantes com cargas diferentes (IR-820, aniônico, e cristal violeta, catiônico) são apresentados nas figuras 1A e 1B, que mostram que a carga da molécula prova interfere na intensidade do sinal SERS, que pode ser atribuído à interação específica dos corantes com AuNP-quit e AuNP-carboxi. Foi observado que as AuNP-quit e AuNP-carboxi poderiam apresentar um sistema com separação suficiente AuNP-fluoróforo para ser utilizado na técnica SEF (surface enhanced fluorescence), além do uso como substrato SERS, como pode ser observado na figura 1C, com espectros de fluorescência do corante IR-820 na presença de AuNP-quit e AuNP-carboxi. Os espectros SEF são bastante semelhantes para os dois substratos e o fator de intensificação calculado foi 1,74.

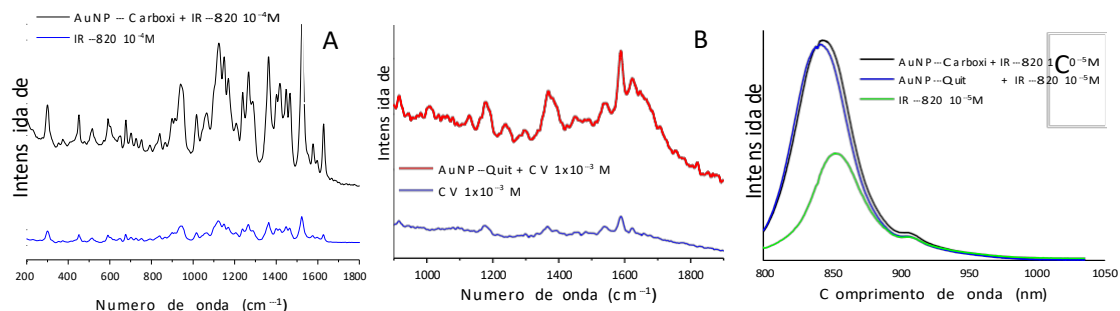


Figura 1: (A) e (B) Espectros SERS do corante IR-820 com AuNP-carboxi e do corante cristal violeta(CV) com AuNP-quit ($\lambda_0=1064\text{nm}$) e (C) Espectro de fluorescência do IR-820 utilizando Au-NP-carboxi e AuNP-quit ($\lambda_0=785\text{nm}$).

¹ Kneipp, K. et al. *Acc. Chem. Res.* 2006, 443, 39. ² Saini, R.K. et al. *Chem. Phys. Let.* 2011, 511, 326. ³ Frens, G. *Nat. Phys. Sci.* 1973, 241, 20.

Agradecimentos: CNPq, PIBIC-CNPq/UFJF, FAPEMIG, CAPES

Monocamada do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{CNpy})(\text{pyS})]^{2+}$ em superfície de ouro: Espectroscopia SERS e cálculos DFT.

Tércio de F. Paulo¹, Dieric dos S. Abreu², Elisete A. Batista³, Romulo A. Ando¹, Izaura C. N. Diógenes², Marcia L. A. Temperini^{1*}

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, SP. ²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, CE. ³Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, SP. (terciofp@yahoo.com.br)

A espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS - Surface Enhanced Raman Scattering) é uma ferramenta poderosa para a caracterização estrutural de monocamadas. Será apresentado neste trabalho um estudo espectroscópico experimental-teórico do íon complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{CNpy})]^{2+}$ (pyS = 4-mercaptopiridina e CNpy = 4-cianopiridina) em solução e adsorvido sobre ouro. Os resultados de UV-VIS, Raman Normal, IR *in situ* e cálculos DFT indicam que tanto no estado sólido como em solução aquosa o complexo encontra-se com o ligante CNpy protonado (Fig. 1). Observa-se que complexo é estável em meio aquoso e resistente a radiação de 633 nm (laser He-Ne) durante 1h com a potencia máxima (5.3 mW). Os resultados indicam que o íon complexo é, entretanto, instável quando o centro metálico é oxidado ($E > 0,5$ V vs. Ag/AgCl) acarretando na labilização do ligante CNpy que é rapidamente substituído por água. O espectro SERS do complexo dissolvido em coloide de ouro apresenta as bandas em 2195 e 1095 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos modos $\nu(\text{CN})$ da CNpy e X-sensível da pyS consistente com os espectros Raman normal. Por outro lado, o espectro SERS do complexo adsorvido sobre o eletrodo de ouro não apresenta a banda em 2195 cm^{-1} ($\nu(\text{CN})$) e é similar ao espectro da monocamada do íon complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]^+$. Estes resultados indicam a oxidação do centro metálico durante o processo de adsorção. Esta conclusão é reforçada pelo fato do complexo permanecer estável quando a adsorção no eletrodo ocorre na presença de citrato (agente redutor) ou quando o complexo é injetado sobre o eletrodo polarizado com potencial negativo (-0,4V). Nessas condições o espectro SERS é similar ao obtido em coloide e apresenta boa concordância com o espectro calculado por DFT considerando o complexo ligado a um átomo de ouro como apresentado na Figura 1. A concordância entre os espectros teóricos e experimentais permitiu uma atribuição mais precisa dos modos vibracionais do complexo em solução e adsorvido.

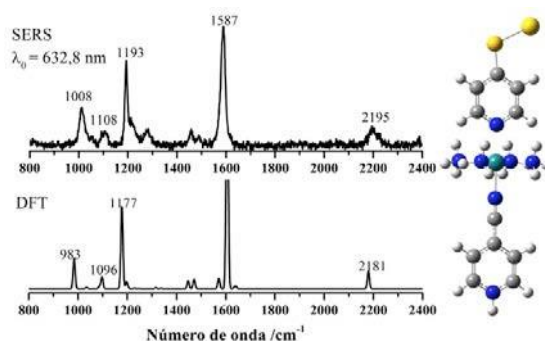


Figura 1. Espectro SERS experimental do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{CNpy})]^{2+}$ sobre ouro e o espectro teórico do complexo ligado a um átomo de ouro.

Estudo Espectroscópico (FT-Raman, FT-IR, DRX e FRX) em Peixes Fósseis da Formação Brejo Santo e Romualdo, Bacia Sedimentar do Araripe, Nordeste do Brasil

¹João Hermínio da Silva*, ²Thatiany Alencar Batista, ²Antonio Álamo Feitosa Saraiva, ²Olga Alcântara Barros, ³Gilberto Dantas Saraiva, ⁴Paulo de Tarso Cavalcante Freire, ⁴Bruno Tavares de Oliveira Abagaro

¹Universidade Federal do Ceará – UFC, Cariri, Juazeiro do Norte, CE, ²Laboratório de Paleontologia da URCA/LPU, Crato, CE, ³Departamento de Física – Feclesce - UECE, Quixadá, CE, ⁴Departamento de Física - UFC/Pici, Fortaleza, CE
(*herminio@fisica.ufc.br)

A Bacia do Araripe está situada na região do Cariri, Nordeste do Brasil, sul do estado do Ceará. Formada há mais de 130 milhões de anos, essa bacia, é um dos únicos 40 lugares do planeta que concentram fósseis em grande quantidade e excelente estado de conservação. A fossilização de um organismo é considerada um evento raro na natureza, isso porque, após a sua morte, geralmente o organismo fica sujeito à atuação de processos biológicos que propiciam a sua decomposição, não deixando qualquer sinal de sua existência. O estudo da composição do material fossilizado pode fornecer inúmeras informações sobre o tempo geológico, a evolução, extinção, diversidade biológica, paleogeografia, paleoclima etc., assim como, os processos envolvidos na fossilização. Tendo em vista sua constituição química, os fósseis podem ser estudados por técnicas físicas [1], como espectroscopia Raman, infravermelho, difração de raios-X e fluorescência de raios-X para identificar e caracterizar os compostos que constituem o material fossilizado. Os celacantos são peixes *Sarcopterygii* do grupo Actinistia, classificados por possuírem nadadeiras lobadas, sustentadas por um único osso basal. Registros fósseis indicam que os celacantos estão presentes desde o Devoniano Médio até os dias atuais em água de salinidade variável. Foi realizado um estudo com técnicas de físicas em dois espécimes de peixes celacanto, encontrados na Formação Brejo Santo e Romualdo. Da Formação Brejo Santo foi retirado uma pequena amostra do osso interno do crânio e da Formação Romualdo uma pequena amostra da região frontal do crânio para estudo. De acordo com essas medidas, a amostra da rocha matriz da Formação Brejo Santo, mostrou em grande quantidade os elementos Si, Ca, Fe, Al e K. Estes elementos formam os principais componentes do feldspato. E no fóssil observamos as presenças de Ca e P, isto é um grande indicativo associado ao fosfato de cálcio hidróxido (*hidroxiapatita*), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Os siltitos avermelhados e a presença de óxido de ferro indicam ambiente óxido, impróprio para a preservação de partes moles. Já as medidas feitas na rocha matriz do celacanto da Formação Romualdo, apresentaram os seguintes elementos em grande quantidade Ca, Fe, Si, Al e K e no fóssil Ca, P e Fe. A grande quantidade de Ca e P no fóssil da Formação Romualdo, indica que a amostra é formada por *hidroxiapatita*, já na rocha-matriz o $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ é o mineral predominante.

[1] SILVA *et al*, Spectroscopic studies of wood fossils from the Crato Formation, Cretaceous Period. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013.

Espectroscopia Raman na identificação de falsificações e fraudes de obras de arte: aplicação em desenhos feitos com lápis de cor

Thiago Sevilhano Puglieri* e Dalva Lúcia Araújo de Faria

Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (tspuglieri@gmail.com)

Falsificações e fraudes de naturezas diversas são crimes que vem se tornando cada vez mais sofisticados e exigindo ferramentas cada vez mais poderosas para a sua detecção. Os métodos de investigação devem ser idealmente não destrutivos, eficientes, rápidos e seletivos, tanto pelo possível valor do bem analisado quanto pela necessidade de preservá-lo para a realização de contra provas. É nesse contexto, portanto, que se insere a espectroscopia Raman, que quando acoplada a um microscópio fornece ainda a possibilidade da resolução espacial. Um tipo especial de falsificações e fraudes envolve obras de arte e a identificação de pigmentos empregados é um aliado importante para a determinação da autenticidade das mesmas, devido à introdução no mercado de substâncias sintéticas em datas bem específicas que podem ser empregadas como marcadores; é o caso, por exemplo, das ftalocianinas (azul), das quinacridonas (magenta ao vermelho), naftóis e naftalimidas (ambos vermelhos). Como espectros Raman de pigmentos e corantes têm um padrão único para cada substância, a espectroscopia Raman permite sua detecção e a determinação do período de produção da obra desde que descartadas intervenções posteriores visando sua restauração. Em estudos anteriores cujo objetivo era a autenticação de um desenho de lápis de cor sobre papel atribuído à artista Tarsila do Amaral [1], além da investigação de desenhos originais da artista, se fez necessária a comparação dos espectros obtidos da obra com padrões de lápis de cor modernos. Raras referências para esta última comparação foram encontradas e evidenciou, portanto, a escassez de dados para serem utilizados em estudos de análises forenses desta natureza. Considerando-se a discussão acima sobre espectroscopia Raman e obras de arte, este trabalho teve por objetivo iniciar a construção de um banco de dados de espectros Raman de lápis de cor atuais tanto do mercado nacional quanto internacional. Espectros Raman e FT-Raman de lápis de cor das marcas Faber-Castell nacional, Faber-Castell alemã e Caran d'Ache (sueca) foram obtidos e a presença de pigmentos sintéticos tais como ftalocianinas e diarilidas foi observada. Mesmo naqueles lápis designados como *Pussian Blue*, pigmento azul amplamente empregado no passado e que começou a ser utilizado no início de século XVIII [2], ftalocianina foi encontrada como pigmento e, de fato, a Faber-Castell, por exemplo, realizou esta substituição em 1999 [3]. A identificação dos pigmentos atualmente empregados em lápis de cor comerciais fornece subsídios para a determinação da autenticidade de obras de arte e ainda informações para sua conservação e/ou restauração.

Referências

- [1] de Faria, D. L. A. e Puglieri, T. S. *Química Nova*, v. 34, n.8, p. 1323, 2011.
- [2] Clark, R. J. H. *Jour nal of Molecular Structure*, v. 347, p. 417-428, 1995.
- [3] Serviço de Atendimento ao Cliente da Faber-Castell; e-mail de 02/fev/2010.

Desenvolvimento e caracterização de NP@MnO₂ para observação de intensificação Raman associada a alta estabilidade das nanoestruturas

Tatiana B. V. Neves^{1,*}, Bráulio S. Archanjo², Sandra M. Landi², Gustavo F. S. Andrade¹

¹ Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química - Universidade Federal de Juiz de Fora – Juiz de Fora, MG.

² Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Duque de Caxias, RJ
(*tattbittencourt@hotmail.com)

O efeito SERS é bastante intenso em superfícies contendo partículas nanométricas (NP's) de alguns metais (Ag, Au ou Cu) interagindo fortemente entre si. Por serem estruturas metaestáveis, propõe-se uma alternativa para aumentar a estabilidade: recobrir as NP's com substâncias inertes, como camadas ultrafinas de MnO₂. Essa técnica foi chamada de SHINERS (*Shell-isolated nanoparticles enhanced Raman spectroscopy*)¹. Neste trabalho são apresentados resultados do recobrimento de Au e AgNP's com MnO₂ para uso como substratos SHINERS com excitação em 1064 nm.

O preparo das NP's de Au e Ag ocorreu segundo a metodologia de Frens² e Lee e Meisel³, respectivamente, e o recobrimento com MnO₂ foi feito segundo Tian⁴.

A Figura 1(A) mostra os espectros Raman do IR-820 em solução aquosa 0,1 mM e SHINERS do corante nas concentrações 0,1 e 0,01 mM adsorvido em Au@MnO₂ e Ag@MnO₂, respectivamente. O sinal Raman se intensifica na presença das NP@MnO₂. A intensificação SHINERS, bem como a sensibilidade é ainda maior nas

Ag@MnO₂, permitindo a detecção de concentrações menores. Observa-se maior dispersão de

tamanhos nas AgNP's, em que aparecem além das esferas, bastões da ordem de 400 nm. O melhor desempenho da prata com excitação em 1064 nm é, portanto, decorrente da maior dispersão da geometria destas partículas que podem levar a parte das nanopartículas apresentarem ressonância com a radiação no infravermelho próximo. Pela TEM (Figuras 1(B) e (C)) observa-se a formação de uma fina camada ao redor das Au e AgNP's. A espessura média da camada medida é ca. 2,5 nm. A formação do óxido ao redor das partículas de Au é mais homogênea do que na prata. Os espectros de extinção das NP@MnO₂ apresentam deslocamentos progressivos com o aumento da espessura nominal da camada. Ao longo de meses, as bandas LSPR das NP's recobertas continuam praticamente idênticas, indicando a estabilidade das nanoestruturas.

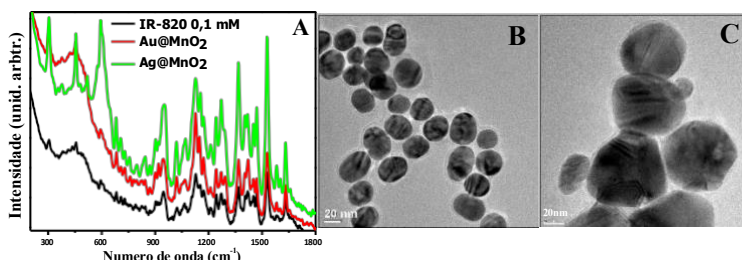


Figura 1: (A) Espectro Raman do IR-820 em solução 0,1 mM; SHINERS do corante em Au@MnO₂ (0,1 mM) e Ag@MnO₂(0,01 mM) (B) TEM de Au@MnO₂ e (C) Ag@MnO₂.

Agradecimentos: FAPEMIG, CAPES, CNPq e UFJF.

¹ Anema, J.R. et al., *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2011**, 4, 129. ² G. Frens, *Nature Phys. Sci.* **1973**, 20, 241. ³ Lee, P.C., Meisel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391. ⁴ Lin, X.D., et al., *J. Raman Spectrosc.* **2012**, 43, 40.

Correlação Imagem SEM-Espectro SERS de 4-aminobenzenotiol/AuNR

K. S. Souza, D. P. Santos, E. Teixeira-Neto, M. L. A. Temperini*.

Universidade de São Paulo – Instituto de Química – Departamento de Química Fundamental, Av. prof. Lineu Prestes, 748 bloco 4, sala 411. (-

[*mlatempe@iq.usp.br](mailto:mlatempe@iq.usp.br))

Nanoestruturas de metais nobres tem a propriedade de intensificar a seção de choque do espalhamento Raman das moléculas em sua proximidade. Este efeito ficou conhecido como Espalhamento Raman Intensificado pela Superfície (SERS). Estudos visando uma correlação entre o espectro SERS de uma molécula prova e a morfologia de nano estruturas tem sido largamente explorado objetivando um maior entendimento dos aspectos fundamentais do SERS e possíveis aplicações¹. Com este mesmo objetivo, apresentamos, nesta comunicação, a correlação entre Imagens SEM (microscopia eletrônica de varredura)-Espectros SERS do sistema 4-aminobenzenotiol(4-ABT)/ nanobastões de Au (AuNR), suportados em tela de carbono. Na figura 1 são apresentados os espectros SERS, as imagens dos agregados AuNR que originaram o espectro SERS e os mapas do fator de intensificação calculados pelo método DDA.

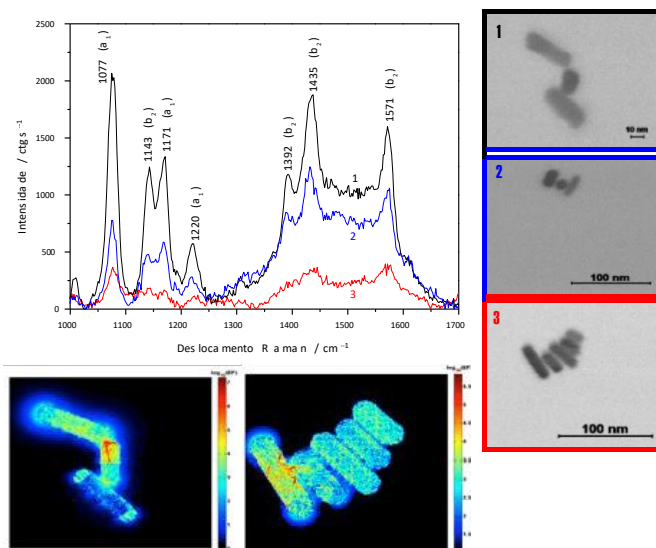


Figura 2: Espectros SERS ($\lambda_{\text{ext}} = 785$ nm), Imagens SEM dos sistemas 4-ABT/AuNRs e mapas do fator de intensificação EF_{EM} para os agregados simulados pelo método DDA, o valor máximo dos EF são 10^7 e 10^6 .

Foi utilizada a radiação excitante em 785 nm e o plasmon logitudinal da solução coloidal dos AuNRs foi 670 nm. É sabido, na literatura, que quando numa configuração de AuNR predominam as interações ponta-ponta ocorre um deslocamento do plasmon para maiores comprimentos de onda em relação a seu valor em solução coloidal e para menores valores, quando na configuração, predominam AuNRs lado a lado². Os resultados apresentados podem ser interpretados considerando este comportamento.

Quando há predomínio da interação AuNRs ponta-ponta (SEM 1) o plasmon de superfície se desloca para o vermelho em relação ao seu valor em solução (690 nm) e se aproxima da radiação excitante (785 nm), acarretando num aumento da intensidade SERS. Para configurações onde há maior interação AuNRs lado a lado (SEM 3) há deslocamento do plasmon para menores comprimentos de onda em relação valor de solução acarretando o afastamento da radiação excitante e diminuindo da intensidade SERS. Estas observações são corroboradas com os mapas do EF_{EM} dos agregados de AuNR simulados pelo método DDA conforme apresentados na figura. [1] Kleinman, S. L.; Sharma, B.; Blaber, M. G.; Henry, A. -I.; Valley, N.; Freeman, R. G.; Natan, M. J.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 301-8. [2] Lee, A.; Ahmed, A.; dos Santos, D. P.; Coobs, N.; Park, J. II.; Gordon, R.; Brolo, A. G.; Kumacheva, E. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 2238-5545.

Raman spectroscopy of L-phenylalanine nitric acid submitted to high pressure conditions

K. Pereira da Silva¹, P. T. C. Freire^{*1}, F. E. A. Melo¹, J. Mendes Filho¹, P. S. Pizani²

¹*Universidade Federal do Ceará, C.P. 6030, Fortaleza-CE, Brazil
(tarso@fisica.ufc.br)*

²*Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brazil*

In the recent years, amino acid complexes have received much attention because they proved to be useful in nonlinear optical application. Being a non-centrosymmetric material, phenylalanine can be a second harmonic generator, as was already observed in certain amino acids, e.g. threonine and alanine [1]. Some of these materials are used in a huge range of applications including telecommunications, optical computing, optical information processes, optoelectronic and data storage technology. Efficient nonlinear signal processing in the optical frequency domain requires the development of new families of materials [2, 3, 4]. The L-phenylalanine is an essential amino acid that takes part of several biochemical processes related to the production of some human proteins and enzymes. This essential amino acid is converted to the L-tyrosine amino acid by means of the L-phenylalanine hydroxylase. The L-tyrosine plays an important role in the synthesis of different chemicals that transmit signals between the nerve cells and the brain, such as the dopamine, nor-epinephrine and epinephrine. The deficiency of that enzyme lifts the L-phenylalanine concentration in blood what can leads to some diseases like phenylketonuria, where the liver cannot produce enough tyrosine. As a result, the organism cannot produce fundamental substances and this anomaly can yields to irreversible neurological illness. In the present work, a systematic investigation has been carried out on L-phenylalanine nitric acid $[2C_9H_{11}NO_2 \cdot H^+ \cdot NO_3^-]$ single crystal which was obtained by slow evaporation solution growth technique. Amino acids are interesting materials for NLO applications as they contain a proton donor carboxylic acid (COOH) group and a proton acceptor amine (NH₂) group. We have characterized the LPN crystal at room temperature by means of the FT-IR in the spectral range between 400 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹ and by means of FT-Raman in the spectral range between 50 cm⁻¹ to 3500 cm⁻¹. There was no Raman band observed in the spectral interval between 1700 cm⁻¹ to 2700 cm⁻¹. For wavenumber greater than 3100 cm⁻¹, there was no Raman band observed, what means the crystal was in the anhydrous form. In the range between 2850 cm⁻¹ and 3100 cm⁻¹, it was observed stretching vibrational modes associated with C-H and C-H₂ units. Finally, single-crystal samples of LPN were studied by Raman spectroscopy in a diamond-anvil cell up to pressures of ~ 8.0 GPa. From the analysis of the results we observed that the crystal undergoes a phase transition at about 0.6 GPa. The transition is accompanied by the disappearance of a phonon in the external mode region of the spectrum and by changes of both the wavenumber of rocking of NH₃⁺ and rocking of CH₂ vibrations.

[1] A.J.D. Moreno, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, M.A. Araújo Silva, I. Guedes, J. Mendes Filho, *Solid State Com.*, **103**, 12, 655-658, (1997).

[2] Prasad Paras N, Williams David J., John Wiley & Sons, In.; (1991).

[3] Marcy H. O., Warren L. F., Webb M. S., Ebberts C.A., Velsko S. P., Kennedy G. C., Catella G. C., *Appl. Opt.*, **31**, 5051, (1992).

[4] M. Lydia Caroline, S. Vasudevan., *Materials Letters*, **63**, 41-44, (2009).

Influência de ressonâncias eletromagnéticas nas flutuações SERS anti-Stokes e Stokes no regime de uma molécula

Diego P. dos Santos¹, Alexandre G. Brolo², Marcia L. A. Temperini^{1*}

1-Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo; 2-Chemistry Department, University of Victoria, Canada. *mlatemp@iq.usp.br

Flutuações de intensidade SERS (Espalhamento Raman Intensificado pela Superfície) nos lados anti-Stokes e Stokes em regime de detecção de uma única molécula (sm-SERS) à temperatura ambiente, foram interpretadas como resultado de ressonâncias (sobretudo eletromagnéticas) experimentadas por moléculas nos "hot spots"¹. Neste trabalho, investigamos tal interpretação, utilizando-se coloide de Ag agregado com KBr (10 mM), comparando os resultados experimentais com simulações numéricas por DDA (*Aproximação de Dipolo Discreto*). Espectros SERS de solução contendo Verde Brilhante (BG) e Cristal Violeta (CV)², obtidos com radiação em 785 nm apresentam maiores intensificações na região anti-Stokes em relação aos espectros em 632,8 nm (Fig. 1), sendo possível a observação de bandas em -1600 cm^{-1} no primeiro.

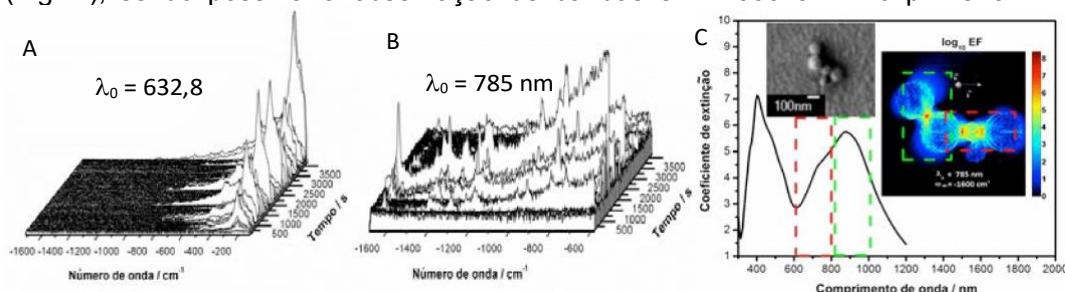


Figura 1: Espectros sm-SERS na região anti-Stokes de BG e CV (10 nM cada) usando radiação 632,8 nm e 785 nm (A e B, respectivamente) e simulação do espectro de extinção e do fator de intensificação SERS (EF) para um agregado observado na imagem SEM, como indicado na figura.

Estes resultados em 785 nm, para agregados como o indicado na imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM), são possíveis devido à ressonância eletromagnética na região anti-Stokes (demarcada em vermelho no espectro DDA simulado), que permite altas intensificações de bandas em -1600 cm^{-1} no espectro sm-SERS, como sugerido pelos fatores de intensificação calculados (Fig. 1C). Além disso, foram observadas flutuações nas razões entre o fundo no lado

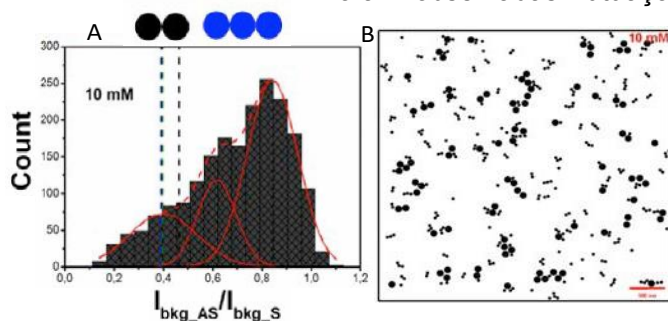


Figura 2: A) Distribuição de I_{bkg_AS}/I_{bkg_S} . B) Simulação Monte Carlo para agregação de nanopartículas de Ag.

anti-Stokes (I_{bkg_AS}) e Stokes (I_{bkg_S}). As distribuições identificadas na Fig. 2A (curvas em vermelho) podem ser correlacionadas com valores esperados segundo as simulações DDA (linhas tracejadas) para algumas das nanoestruturas obtidas na simulação Monte Carlo (Fig. 2B) para agregação de nanopartículas de tamanhos

observados nas imagens SEM (25 e 55 nm de raio), indicando a possibilidade de se estudar a origem do fundo nos espectros SERS através destes resultados, contribuindo para um assunto em discussão na literatura.³

1. dos Santos, D. P.; Temperini, M. L. A.; Brolo, A. G., J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 13492-13500.

2. Le Ru, E. C.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G., J. Phys. Chem. B 2006, 110, 1944-1948.

3. Mahajan, S.; Cole, R. M.; Speed, J. D.; Pelfrey, S. H.; Russell, A. E.; Bartlett, P. N.; Barnett, S. M.; Baumberg, J. J., J. Phys. Chem. C 2009, 114, 7242-7250.

PALESTRAS TÉCNICAS

Applications and Developments in Raman Microspectroscopy for Materials Research and Forensic Sciences

Sawatzki, Juergen*, Andrea Andrade**

* Bruker Optik GmbH, Rudolf-Plank-Str. 27, 76275 Ettlingen, Germany

**Bruker do Brazil, Rod. D. Pedro I, km 87.5, saída 87, pista norte, Ponte Alta,
Condomínio BBP – Barão de
Mauá, Atibaia, São Paulo CEP 12954-260, Brasilien

Confocal Raman micro spectroscopy offers some advantages when applied to forensic as well as materials science, since it

- is virtually non contact and non destructive
- enables the characterisation of any compound with molecular structure
- Provides high lateral and depth information
- Combines molecular information with high quality visible images

However, questions about the appropriate equipment i.e. choice of excitation wavelength are coming up when samples tend to fluoresce or heat. In order to minimize fluorescence the use of long wavelength excitation preferably in the near IR region is required. The choice of the suitable laser excitation is also driven by the fact that short wavelength excitation yield significant better signal intensity assumed that side effects such as fluorescence are negligible.

In this paper we will address the above issues and will present instrumental solutions based on various applications in the field materials and forensic sciences.

Dedicated instrumental solutions such as an open-architecture Raman microscope and special accessories for the investigation of large samples will be presented.

HORIBA Technological Innovations on Raman Spectroscopy Instrumentation: Detection, Ultra Low Frequency Filters, Transmission and AFM/Raman

Igor A. S. Carvalho^{1*}, Emmanuel Froigneux², Jérémy Brites², Philippe Ayasse^{1,2}

¹*Horiba Instruments Brasil, Av. Das Nações Unidas, 21735, Jurubatuba, São Paulo, SP (igor.carvalho@horiba.com)*

²*Horiba Jobin Yvon S.A.S, 231, rue de Lille 59650 Villeneuve d'Ascq – France*

Horiba Company has a long tradition in innovation and scientific background on Raman Spectroscopy. In latest years, a new concept of Raman Instrumentation has been developed and released by the company. Automation, fully achromatic from sample to detector, broad detection range (UV-VIS-NIR), Innovative Frequency Domains, Transmission Raman and very unique configuration for AFM/RAMAN coupling has been released as a result of research and improvement from customers support engineering team. The very innovative HORIBA Ultra Low Frequency Filters (ULF) for many excitation wavelengths (488, 514, 532, 633, 785, 1064nm) allows the researcher to acquire vibrational modes down to 4cm^{-1} , i.e. lattice modes of superconductors, longitudinal acoustic modes of polymers (LAM), boson peaks of glassy structures, biomaterials vibrational modes and information of pharmacy compounds polymorphism. Transmission Raman Spectroscopy (TRS) is an innovative way to measure Raman signal in HORIBA Raman Spectrometers. TRS provides uniformity of content information (quantitative) on turbid bulk materials (pharmaceuticals, cosmetics, minerals, liquids and powders) with ppm limit of detection. It allows as well to get rid of fluorescence phenomena that sometimes mask weak Raman scattering signals on the surface of coated or packed materials. HORIBA offers a unique multi-wavelengths TRS option to attach to its range of Raman microscopes. For Atomic Force Microscopy - Raman coupling, HORIBA has developed a unique integrated configuration with AIST Smart SPM system. The unique open design of Smart SPM AFM combined with the best Raman instruments of Horiba, offers the most flexible nano-spectroscopy platform (all laser wavelengths for Raman-AFM measurements, top, bottom and side excitation), optimized for the best collection efficiency (0.7 high NA objectives, direct achromatic coupling without fibers), and the lowest sensitivity to vibrations. All traditional AFM modes are available, as well as co-localized Raman-AFM, SNOM, and TERS, in very user-friendly automated configurations. HORIBA has a great pleasure to stay at the cutting-edge of technological innovation and invite the scientific community to *Explore the Future*.

[1] A. Rapaport, B. Roussel, H.-J. Reich, F. Adar, A. Glebov, O. Mokhun, V. Smirnov, and L. Glebov, "Very Low Frequency Stokes and Anti-Stokes Raman Spectra Accessible with a Single Multichannel Spectrograph and Volume Bragg Grating Optical Filters," ICORS 2010, AIP Conf. Proc. 1267, 808-809 (2010).

[2] J. Ibáñez, A. Rapaport, C. Boney, R. Oliva, R. Cuscó, A. Bensaoula, and L. Artús, "Raman scattering by folded acoustic phonons in InGaN/GaN superlattices," Journal of Raman Spectroscopy (published online July 14th 2011).

[3] http://www.raman-scattering.eu/raman/texts/046_text_36.php

[1] [p://www.microscopy-analysis.com/news/horibascientific-launches-filtering-ultralow-frequency-ramanmeasurements](http://www.microscopy-analysis.com/news/horibascientific-launches-filtering-ultralow-frequency-ramanmeasurements)

3D Confocal Raman Imaging

F. Vargas, U. Schmidt, T. Dieing, A. Jauss, E. Bailo and O. Hollricher

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

Since its invention, confocal microscopy has been used to reconstruct three-dimensional images from micro-objects by using a spatial pinhole to eliminate out-of focus light in specimens that are thicker than the focal plane. Raman imaging benefited so far from the confocal setup, by reducing the volume from which a complete Raman spectrum is collected, leading to a diffraction limited resolution in chemical imaging of samples [1-3]. The latest spectroscopic detector technology combined with a high-throughput confocal microscope recently allowed significant improvements in sensitivity allowing acquisition times for a single Raman spectrum to be reduced to 0.7 milliseconds [4].

Using such a sensitive setup can also be an advantage when performing measurements on delicate and precious samples requiring the lowest possible levels of excitation power. Time resolved investigations of fast dynamic processes can also benefit from the ultrafast spectral acquisition times.

In the following study, the ultrafast confocal Raman imaging capabilities of the alpha300 R were used to analyze an oil-alkane-water emulsion three dimensionally. In a volume of 30 x 30 x 11.5 μm , 23 confocal Raman scans were acquired at different z-positions leading to 23 Raman images each consisting of 150 x 150 pixel (22 500 spectra). The total acquisition time for one image was 60 s resulting in 23 min for the acquisition of the complete stack (517 000 Raman spectra). Fig. 2 a shows one of the 23 color coded x-y Raman images from the stack (green: oil, red: alkane, blue: water), the corresponding spectra are shown in Fig. 2 b. These spectra were derived from one of the recorded Raman images by using the cluster analysis software tools [5]. These spectra then were used as basis spectra to reconstruct from each of the 2D stacks the chemical distribution of the various species. Using a 3D reconstruction software, a three dimensional image of the distribution of the three compounds can be generated as shown in Fig 3 (green: oil, red: alkane, blue: water).

The aim of this contribution is to show how 3D Raman imaging can be applied in various fields of applications such as pharmaceuticals, biology, and material sciences and lead to a better understanding of microscopic samples.

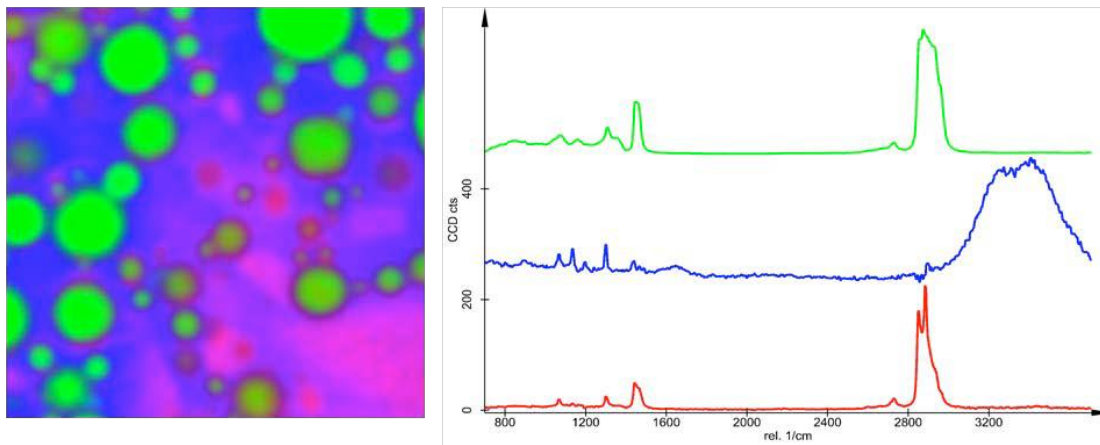


FIGURE 1. One of the 32 color coded x-y Raman images from a 3D imaging stack of an oil-alkane-water emulsion (left) and corresponding color coded spectra (right). Color code and imaging parameter: green: oil, red: alkane, blue: water; 30x30 μm^2 scan range, 150x150 pixel, 22500 spectra.

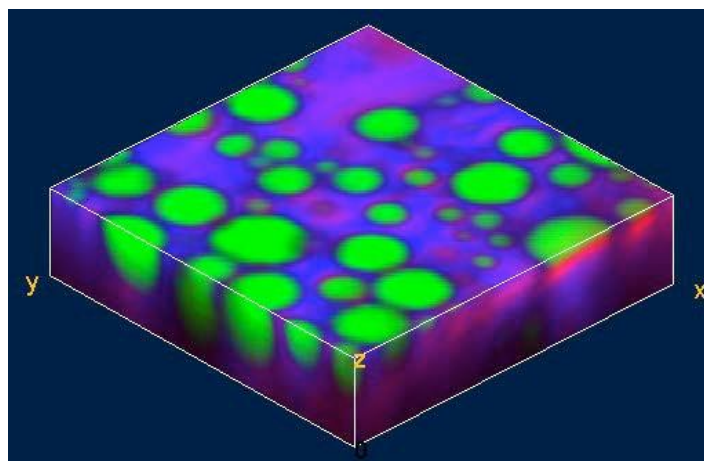


FIGURE 2. Three dimensional reconstructed image of the distribution of the oil, alkane and water; green: oil, red:alkane, blue: water, 30x30 μm^2 scan range, 150x150x23 pixel, 517 500 spectra, total acquisition time of stack: 23 minutes.

References

1. P. Lasch, A. Hermelink. and D. Naumann, *The Analyst*, 1-9, (2009).
2. A. Jungen, V. N. Popov, C. Stampfer, C. Durrer, S. Stoll, and C. Hierold *Physical Review*, 75, 405-410, (2007).
3. U. Schmidt, S. Hild, W. Ibach and O. Hollricher, *Macromol. Symp.* 230, 133-143 (2005).
4. T. Dieing and O. Hollricher, *Vibrational Spectroscopy*, 48, 22-27 (2008).
5. U. Schmidt, W. Ibach, H. Fischer, and O. Hollricher, *A Supplement to Spectroscopy*, 32-38 (2009).

Espectroscopia Raman da Renishaw LA: Instrumentação e Aplicações

Silvia Fernandez Vazquez

PÔSTERES I
28 de Outubro

P01 - Analise de espectroscopia raman em TiC_xN_y produzidos em plasma de Ar, CH_4 e N_2 com variações das pressões parciais

A. Nunes Filho¹; J. C. A. Queiroz.¹; Q. Medeiros Neto¹; C. Alves Jr ²

¹Laboratório de Processamento de Matérias por Plasma - Labplasma –
PPGEM/DEM/UFRN

Lagoa Nova, Natal, RN. CEP: 59072-970

²Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do
Semiárido,

Mossoró - RN, Brasil. CEP: 59.625-900

["antonio.jr.materiais@gmail.com"](mailto:antonio.jr.materiais@gmail.com), avecesar6@gmail.com,
quinzinhomedeiros@gmail.com, clodomiroljr@hotmail.com,

Amostras de Ti comercialmente puro foram submetidas a um tratamento termoquímico por plasma da mistura $\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{Ar}$, na temperatura de 500 °C, durante 1 hora. As variáveis do processo foram baseadas nas alterações do fluxo de CH_4 mantendo fixos o fluxo de Ar (1 sccm) e do N_2 (3 sccm). O fluxo de CH_4 variou de 1 a 3 sccm. Essas alterações provocaram mudanças consideráveis na formação da camada de TiC_xN_y . A camada formada foi caracterizada por espectroscopia Raman. Os resultados da análise são discutidos com base na variação da razão C/N e dos dados existentes na literatura sobre os carbonitreto formados, visando potenciais aplicações na área biomédica, ótica e tribo-mecânica. Os resultados dos compostos formados também são discutidos correlacionando-os com as espécies do plasma diagnosticadas por espectroscopia de emissão óptica, na tentativa de explicar o mecanismo de formação dos mesmos.

P02 - Análise por espectroscopia Raman das modificações de nanofios de silício induzidas por temperatura

Tiago Dragonetti^{1*}, Leonardo Martins Amaral², Adenilson José Chiquito², Ariano De Giovanni Rodrigues¹.

¹ *Universidade Federal de São Carlos, Lab Raman, C.P. 676, CEP 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil (tiagodrago@gmail.com)*

² *Universidade Federal de São Carlos, NanOLaB, C.P. 676, CEP 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil.*

As propriedades físicas diferenciadas em relação aos materiais bulk, justificam os crescentes avanços das pesquisas científicas sobre os semicondutores de dimensões nanométricas. Dentre eles, os nanofios semicondutores apresentam-se como promissores para o desenvolvimento de novos componentes eletrônicos devido a sua aplicabilidade na elaboração de novos sensores, bio-sensores, transistores, baterias e células solares fotovoltaicas e a sua compatibilidade com os componentes já existentes. Este trabalho tem como principal objetivo estudar as modificações de nanofios de silício induzidas por temperatura, utilizando-se da espectroscopia Raman como principal ferramenta. Nesses estudos, os nanofios crescidos através do método Vapor-Líquido-Sólido e Vapor-Sólido são submetidos a altas temperaturas por diferentes períodos de tempo, com o intuito de analisar as principais modificações estruturais e, assim definir a influência das variáveis tempo e temperatura de recozimento em tais modificações. A comparação entre os espectros Raman adquiridos dos materiais tratados termicamente com diferentes tempos de recozimento nos proporcionaram indícios de um aumento da camada de óxido de silício ao redor dos nanofios. Observamos também um aumento da amorfização das estruturas devido aos sucessivos recozimentos. Estudamos também a influência do aumento de temperatura local nos nanofios induzidos pelo aumento da potência da radiação utilizada como excitação durante as medidas Raman. Através das análises de forma e posição da linha espectral referente aos modos ópticos do silício, pudemos estimar a temperatura das amostras para diferentes potências de excitação, bem como verificar a concordância de nossos dados com teorias que preveem o comportamento das modificações dos espectros Raman em função da temperatura para esses sistemas.

P03 - Análise por Espectroscopia Raman de rotas alternativas de alta incorporação de boro por filmes de nanodiamante CVD (deposição química a vapor)

Lívia Elisabeth V. de S. Brandão^{1*}, Naira M. Balzaretti^{1, 2}

¹PGCIMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil

²IF, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil

(livia.brandao@ufrgs.br)

Filmes de nanodiamante (NCD) são de amplo interesse tecnológico uma vez que reúnem propriedades únicas como alta dureza, baixo coeficiente de desgaste abrasivo, baixa rugosidade de superfície, alto módulo de Young, alta condutividade térmica em temperatura ambiente e transparência óptica. A dopagem desses filmes com boro ou nitrogênio permite controlar sua condutividade elétrica e, conseqüentemente, utilizá-los no setor eletroquímico e no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [1-4].

Usualmente, filmes de NCD são crescidos por CVD a partir de substratos de silício e atmosfera de Ar/CH₄, na presença ou ausência de hidrogênio. Técnicas de dopagem utilizadas para semicondutores convencionais como implantação iônica, difusão térmica e dissolução de um dopante num solvente durante o crescimento do filme, não são efetivas para o diamante. Boro é incorporado facilmente à sua rede cristalina durante o processo CVD, a partir de fonte gasosa de elevada toxicidade.

Neste trabalho, rotas diferenciadas de alta dopagem de NCD com boro foram investigadas a partir do crescimento de filmes autossustentados depositados sobre substratos cerâmicos de zircônia parcialmente estabilizada [5], utilizando atmosfera de H₂/CH₄/N₂ num reator CVD assistido por microondas e fonte de dopante alocada de diferentes maneiras no próprio substrato de deposição, por: (a) abrasão; (b) ultrasonicação; (c) evaporação; (d) compactação e (e) pincelamento do substrato. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia Raman, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, catodoluminescência, transmitância e técnicas de resistividade. Espectroscopia Raman é largamente utilizada na caracterização de filmes dopados, pois para concentrações de dopante superiores a 10²⁰ B/cm⁻³, os espectros apresentam modificações significativas quando comparados àqueles de filmes não dopados, relacionadas ao início da condutividade metálica, consequência da alta dopagem [6].

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman indicaram que a alocação de dopante sobre o substrato de deposição por abrasão, ultrasonicação e evaporação acarretou numa baixa incorporação de boro pelo NCD. Em contrapartida, as rotas por compactação e pincelamento do substrato mostraram ser rotas eficientes de alta dopagem de NCD devido às profundas alterações apresentadas nos espectros Raman.

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

[2] Williams, O. A., *Diamond and related materials* **2011**, 20, 621-640.

[3] Mochalin, V. N. *et al*, *Nature nanotechnology* **2011**, 1-13.

[4] Kalish, R., *Carbon* **1999**, 37, 781.

[5] Lucchese, M.M. *et al*, *Diamond and Related Materials* **2005**, 14.

[6] Brandão, L. E. V. de S., *Dissertação*, UFRGS, Porto Alegre, **2009**.

P04 - Caracterização por Espectroscopia Raman de materiais vítreos sintetizados a partir de NaPO_3 e MnCl_2

Patrícia B. Santos e Maurício A. P. Silva

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

O sal de Graham, NaPO_3 , é um importante precursor na formação de materiais vítreos. Foram obtidos coacervatos de $\text{NaPO}_3\text{-MnCl}_2$, com e sem metanol e em diferentes concentrações (Tabela 1), bem como vidros a partir da fusão seguida de rápido resfriamento dos coacervatos. Também foram sintetizados materiais vítreos a partir da rota direta, a partir da fusão seguida de rápido resfriamento dos sais (Tabela 2). Os espectros Raman dos vidros e coacervatos (Figura 1) não apresentaram diferenças significativas entre as diversas composições, estando os principais modos vibracionais presentes em todas as amostras, sem grandes variações no comprimento de onda, o que comprova as interações do metal com as cadeias polifosfáticas, mesmo depois da fusão do coacervato. A Figura 2 mostra os Espectros Raman dos vidros $\text{NaPO}_3\text{-MnCl}_2$ obtidos a partir da rota direta. Observa-se que a estrutura da rede vítrea permanece inalterada com o aumento da concentração de Mn^{2+} apenas para os coacervatos e os vidros derivados dos coacervatos (Figura 1), enquanto que nos vidros obtidos pela rota tradicional (Figura 2) o aumento da concentração de Mn^{2+} leva à quebra da rede polifosfática, e os espectros Raman mostram o surgimento de unidades terminais PO_4 (Q1 e Q0). Dessa forma conclui-se que os vidros obtidos a partir de coacervatos possuem estrutura mais polimerizada do que aqueles obtidos pela rota tradicional.

Sample	vol NaPO_3 (ml)	vol MnCl_2 (ml)	[MnCl_2] (M)	vol MeOH (ml)	P/Mn
PMn1	50	25	2M	-	4
PMn2.7	50	25	3M	-	2.7
PMn3	50	25	4M	-	2
PMn-Me35	50	25	2M	35.0	4
PMn-Me5	50	25	2M	5.0	4
PMn-Me1	50	25	2M	1.0	4

Tabela 1: Composição dos Coacervatos obtidos com e sem a presença de Metanol. Vidros obtidos pela fusão/resfriamento desses

Sample	Glass composition (Mol%)	P/Mn
9P1Mn	90 NaPO_3 -10 MnCl_2	9
8P2Mn	80 NaPO_3 -20 MnCl_2	4
7P3Mn	70 NaPO_3 -30 MnCl_2	2.3
6P4Mn	60 NaPO_3 -40 MnCl_2	1.5
5P5Mn	50 NaPO_3 -50 MnCl_2	1

Tabela 2: Composições dos vidros obtidos pela rota direta

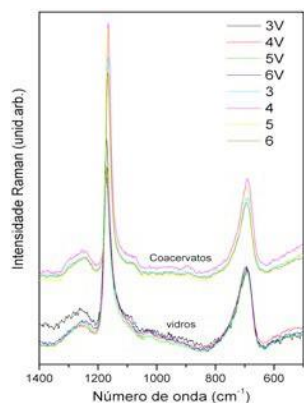


Figura 1: Espectros Raman dos coacervatos de Manganês com e sem metanol (amostras 3-6) e dos respectivos vidros (amostras 3V-6V)

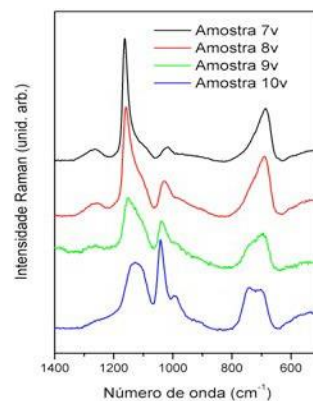


Figura 2: Espectros Raman dos os vidros $\text{NaPO}_3\text{-MnCl}_2$ obtidos através da fusão/resfriamento dos sais

Referências Bibliográficas

- [1] D. F. Franco; Master thesis – Departamento de Química, UFJF, Brazil, 2011.
- [2] F.A. Dias Filho, L.D. Carlos, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, Langmuir 21 (2005) 1776.

P05 - Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de materiais nanoestruturados à base carbono obtidos a partir de Biomassa

Antônio J.R. Castro^{1*}, Antônio Gomes S. Filho², Josué Mendes Filho²,
Alcineia C. Oliveira³, Odair P. Ferreira¹

¹LAMFA - Laboratório de Materiais Funcionais Avançados, ²Laboratório de Espectroscopia Raman, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, bloco 928, Caixa Postal 6030, CEP 60440-554. Fortaleza-Ceará.

³Lagmuir: Laboratório de Adsorção e Catálise, Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, bloco 940, Fortaleza-Ceará.

E-mail: joelcastro@fisica.ufc.br.

A espectroscopia Raman ressonante é uma ferramenta padrão não destrutiva e bastante utilizada na caracterização de materiais carbonáceos [1]. Através desta técnica pode ser possível determinar o tamanho do cristalito, avaliar a cristalinidade e os defeitos estruturais, tais como a presença nitrogênio na rede [2]. Os modos vibracionais D e G são característicos de materiais carbonáceos, dependendo da natureza destas bandas o material pode ser considerado como amorfo, grafitico, diamante, entre outros [3]. Neste trabalho, a natureza da vibração das bandas D e G em materiais nanoestruturados à base de carbono foram analisadas com diferentes energias de excitação. Os materiais carbonáceos foram obtidos através de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (200, 400, 500, 600, 700 e 800 °C) sob atmosfera de N₂ de carbono hidrotérmico obtido pela carbonização hidrotérmica de quitosana, com tempo de residência de 48 horas a 160 °C. O efeito de ressonância é observado quando a energia de excitação é 2,33 eV. A relação entre as intensidades das bandas D e G aumentam com o aumento de temperatura de 400 a 800 °C, o que indica um acréscimo nos defeitos estruturais. Tais defeitos podem ser atribuídos à presença de nitrogênio, conforme constatado nos resultados de Análise Elementar CHN, vacâncias formadas devido à liberação dos grupos funcionais, conforme observado nos resultados de FTIR e diminuição do tamanho do cristalito. A Espectroscopia Raman também indica um aumento da cristalinidade do material com o aumento de temperatura de pirólise do carbono hidrotérmico, corroborando com os resultados de XRD que sugere um maior ordenamento. O material obtido em baixas temperaturas é típico de carbono amorfo, mas com a elevação de temperatura do tratamento térmico ocorre uma grafitização, aumentando, desta forma, o teor de carbono sp². No estado da arte, a espectroscopia Raman é essencial na caracterização de materiais carbonáceos, sendo capaz de determinar a estrutura do material e a natureza das ligações entre carbonos.

¹Ferrari, A. C. and Robertson, J. *PRB*.**2000**, 61, 14095/14107.

²Ferrari, A. C. and Rodil, S. E. and Robertson, J. *PRB*.**2003**, 67, 155306-1/155306-20.

³Casiraghi, C. and Ferrari, A. C. and Robertson, J. *PRB*.**2005**, 72, 085401-1/085401-14.

P06 - Espectroscopia Raman aplicada em óxidos mistos obtidos a partir da decomposição térmica de hidróxidos duplo lamelares

Davi C. de Carvalho¹, Nuryana A. Ferreira¹, Alcineia C. Oliveira^{1*},
Josué Mendes Filho², Odair P. Ferreira², e João M. Soares⁴

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus Pici – 940, Fortaleza-CE. (*Email: alcineia@ufc.br)

²LAMFA – Laboratório de Materiais Funcionais Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus Pici – 922, Fortaleza-CE.

³Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Departamento de Física, Mossoró-RN.

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para o estudo de materiais destinados às reações catalíticas. A técnica visa obter informações acerca da evolução das fases e/ou deposição de espécies de carbono sobre o catalisador [1]. Neste trabalho, catalisadores baseados em óxidos contendo cobalto e ferro (CoFe) e níquel e ferro (NiFe), obtidos a partir de hidrotalcitas foram sintetizados e posteriormente caracterizados por espectroscopia Raman. As razões molares Ni/Fe e Co/Fe foram variadas em 2, 3 e 4. Os espectros Raman para a série CF (Fig.1) sugeriram a formação de monóxidos (α -Fe₂O₃) e óxidos de espinélio (γ -Fe₂O₃). A hematita (α -Fe₂O₃) pertence ao grupo espacial *R*-3c (*D*⁶_{3d}), com estrutura romboédrica e possui sete modos vibracionais em aproximadamente 225, 247, 293, 299, 412, 498 e 613 cm⁻¹; a maghemita (γ -Fe₂O₃) é um espinélio inverso pertencente ao grupo espacial *P*₄₃₂ e possui três modos Raman ativos nas regiões de 300–420cm⁻¹ (*E*_g), 430–570 cm⁻¹ (*T*_{2g}) e 600–770 cm⁻¹ (*A*_{1g}), além de bandas largas em 1160 e 1320 cm⁻¹ [2]. Não se observou influência do teor de cobalto sobre as características vibracionais dos sólidos.

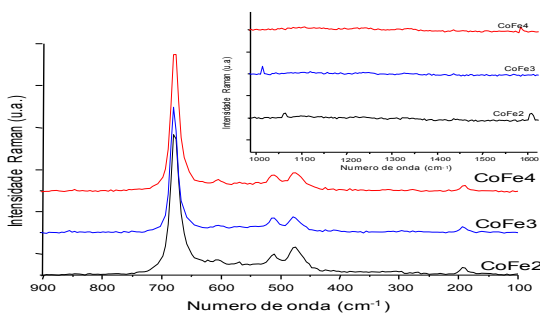


Figura 1. Espectros Raman da série CoFe.

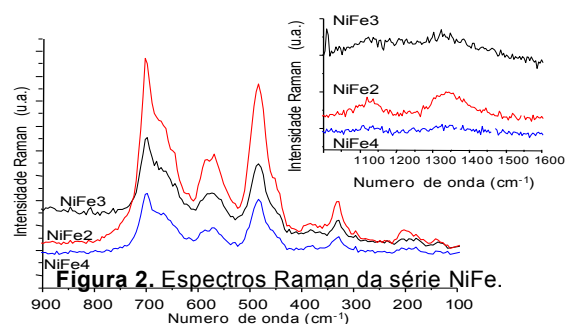


Figura 2. Espectros Raman da série NiFe.

Os espectros da série NiFe (Fig.2) apresentaram modos vibracionais com menor intensidade e mais largos, quando comparados com a série CoFe. Conforme esperado, os modos vibracionais associados à ferrita de níquel (NiFe₂O₄) em 202 (*T*_{2g}), 328 (*E*_g), 483 (*T*_{2g}), 580 (*T*_{2g}), 672 cm⁻¹(*A*_{1g}) foram observados. Sugere-se também a formação de maghemita, devido ao surgimento dos modos em 1160 e 1320 cm⁻¹, além da hematita. Observa-se também que os modos vibracionais desdobrados em 328, 568, 582 e 671 cm⁻¹ foram atribuídos ao óxido de níquel (NiO). Variando-se o teor de níquel, não há mudanças significativas nos espectros, em concordância com os resultados de difração de raios-X.

[1] C. B. Rodella, "Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ Suportados em TiO₂". Universidade de São Paulo, São Carlos, **2001**. Tese de Doutorado.

[2] K.S.K. Varadwaj, M.K. Panigrahi, J. Ghose, J. Sol. State Chem. **1991**, 117, 4286–429

P07 - Espectroscopia Raman de Nanofibras de Fulerenos

Erlon H Martins Ferreira^{1*}, Lingling Ren², Guangzhe Piao³, Kun'ichi Miyazawa⁴

¹*Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), Brazil
(ehferreira@inmetro.gov.br)*

²*National Institute of Metrology (NIM), China*

³*Qingdao University of Science and Technology, China*

⁴*National Institute for Materials Science (NIMS), Japan*

Nanofibras de fulereno (NFF) são definidas como fibras formadas por moléculas de fulereno e que possuem diâmetros menores do que 1000 nm[1,2]. As NFF podem ter uma morfologia tanto tubular quanto não-tubular. As NFF não tubulares com uma estrutura monocristalina são chamadas de *nanowhiskers*, enquanto as NFF tubulares são chamadas de nanotubos de fulereno. As NFF são os novos materiais semicondutores que estão sendo aplicados em células solares, moldes para síntese química, cantilevers microeletromecânicos, transistores de efeito campo, catalisadores, no preenchimento de compósitos, entre outros. Embora a comunidade científica trabalhando com as NFF ainda seja pequena, ela vem crescendo gradualmente com a diminuição dos custos dos fulerenos. Assim, é necessário trabalhar num procedimento de normalização para uma futura popularização das NFF.

Neste trabalho, apresentamos os resultados de uma comparação interlaboratorial dos dados de espectroscopia Raman obtidos para as NFF, e que foi conduzida dentro do TWA 34 do VAMAS (*Versailles Project on Advanced Materials and Standards*). Os objetivos deste projeto são estabelecer um protocolo de preparo de amostra, determinar os parâmetros ótimos de exposição do laser durante a medida (densidade de potência do laser e tempo de exposição), e estimar a incerteza do desvio Raman. Até o momento, foram realizadas duas rodadas de intercomparação, confrontando-se os resultados obtidos sob diferentes condições por seis diferentes laboratórios. Mostraremos os resultados preliminares desse interlaboratorial e as principais dificuldades encontradas no processo de pré-normalização.

[1] K. Miyazawa, A. Obayashi and M. Kuwabara, J. Am. Ceram. Soc., 84 (2001) 3037

[2] K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, A. Obayashi and M. Kuwabara, J. Mater. Res., 17 (2002) 83

P08 - Espectroscopia Raman para avaliar tensões sofridas por nanotubos de carbono em alta pressão

Pâmela Andréa Mantey Santos^{1,*}, Márcia Russman Gallas^{2,1},
Tania Maria Haas Costa^{3,1}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15015, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

²Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15015, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil
(pamelams20@gmail.com)

Várias pesquisas apontam a aplicação de NTCs como reforço em matrizes poliméricas, metálicas e cerâmicas, com a finalidade de aprimorar propriedades mecânicas destes materiais [1,2]. Porém, até onde sabemos, não existem trabalhos na literatura que tratam da densificação em alta pressão de NTCs de forma auto-sustentada, visando obter compactos. Portanto, este trabalho traz de forma inovadora a aplicação de alta pressão (até 7,7 GPa) em NTCPMs, usando dois distintos meios transmissores de pressão, chumbo e grafite, para avaliação e compreensão de seu comportamento. Neste trabalho utilizamos a técnica de alta pressão, em temperatura ambiente, para investigar a possibilidade de obtenção de compactos de NTCs.

Alguns artigos na literatura relacionam o deslocamento da banda G' com deformações mecânicas sofridas pelos NTCs. Estas deformações em geral estão relacionadas à inserção de NTCs em matrizes poliméricas [3, 4]. Segundo estes autores, é observado um deslocamento da banda G' para menores números de onda quando ocorrem efeitos de alongamento ou tracionamento nos NTCs, e para maiores números de onda, quando os NTCs sofrem compressão. Porém, como neste trabalho foi aplicada alta pressão em NTCs puros e com relativo alto grau de impureza, este deslocamento estaria relacionado a própria deformação causada por forças de tração e compressão, que dependeriam do meio transmissor e da pressão aplicada. Quando utilizamos grafite como meio transmissor de pressão, ocorreram tanto forças de tração como de compressão nos NTCs. Como o grafite não é um meio transmissor de pressão muito hidrostático, gerou tensões de cisalhamento, deslocando a banda G' tanto para maiores como para menores números de onda. No caso do chumbo, um meio transmissor de pressão quasi-hidrostático, este efeito de tensões de cisalhamento foi menor e observamos principalmente, deformações devido à compressão, e, portanto, deslocamentos da banda G' para maiores números de onda. Aparentemente estes resultados indicam uma dependência grande da banda G' , não só em função do meio transmissor de pressão, mas também em relação as impurezas da amostra permitindo assim, verificar que os NTCPMs submetidos à alta pressão sofrem tanto tracionamento quanto compressão.

[1] - Andrade, M. J. et al. Nanotechnology, v. 19, p. 265607 – 265613, 2008.

[2] – Coleman, J. N. et al. Advanced Materials, [v. 18](#), n. [6](#), p. 689–706, 2006.

[3] - Zhao, Q.; Wagner, H. D., Philosophical Transactions of the Royal Society A, v. 362, n. 1824, p. 2407–2424, 2004.

[4] - Cooper, C. A. et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 32, n. 3-4, p. 401-411, 2001.

P09 - Estudo dos filmes de TiO₂ crescidos termicamente sobre materiais de implante dentário por Espectroscopia Raman

A. Novatski^{1*}, A. Somer¹, F. Camilotti¹, G. F. Costa¹, A. Assman¹, G. B. Souza¹, O. M. Cintho², C. Bonardi¹, G.K. Cruz¹

¹ Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - CEP 84030-900 Ponta Grossa, PR, Brazil

² Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748 - CEP 84030-900 Ponta Grossa, PR, Brazil (E-mail: anovatski2@gmail.com)

Titânio puro comercial (Ti), Titânio grau 2 (TiG2) e a liga Ti6Al4V (titanio grau 5 – TiG5) são utilizados para diferentes tipos de implante devido a sua excelente biocompatibilidade a longo prazo. Esta compatibilidade se deve a camada de óxidos de titânio na superfície do metal, com tempo curto de repassivação, que proporciona resistência a corrosão na presença de fluidos corpóreos.^[1-3] Sabe-se que em temperaturas altas o suficiente, ocorre a difusão de oxigênio da superfície destes materiais formando TiO₂. A formação desta camada de óxido é acompanhada com a dissolução de oxigênios para dentro da amostra. Usando espectroscopia Raman é possível identificar a fase em que este óxido se encontra, pois a fase rutilo é a preferencial para aplicações biomédicas.^[4] Neste trabalho foram preparados dois conjuntos de amostras com os materiais Ti, TiG2 e TiG5 para dois diferentes tratamentos térmicos: um em 600°C e outro a 700°C por 12, 24, 36, 48 e 60 horas. Para o tratamento em 700°C as amostras apresentaram uma coloração azul escuro típica para este tipo de tratamento, por espectroscopia Raman foi possível constatar que ocorre a formação preferencial de rutilo na superfície das amostras, pois os principais modos ativos em 144, 448 e 610 cm⁻¹ foram observados. Para o tratamento em 600°C, as amostras apresentaram uma coloração amarelada e foram observados os modos vibracionais em 144, 196, 399, 447, 514, 613 e 630 cm⁻¹ indicando que em 600°C ocorreu a formação de TiO₂ tanto na forma rutilo quanto na anatásio.

[1] M. Ask, J. Lausmaa, B. Kasemo, Preparation and Surface Spectroscopic Characterization of Oxide-Films on Ti6Al4V, Appl Surf Sci, 35 (1989) 283-301.

[2] J. Lausmaa, Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials, J Electron Spectrosc, 81 (1996) 343-361.

[3] Y. Luo, L. Yang, M.C. Tian, Influence of Bio-Lubricants on the Tribological Properties of Ti6Al4V Alloy, J Bionic Eng, 10 (2013) 84-89.

[4] S. Mandl, G. Thorwarth, M. Schreck, B. Stritzker, B. Rauschenbach, Raman study of titanium oxide layers produced with plasma immersion ion implantation, Surf Coat Tech, 125 (2000) 84-88.

Agradecimentos: Os autores agradecem as agências de fomento CNPQ, CAPES e Fundação Araucária.

P10 - Estudo Raman de Nanopartículas Semicondutoras Produzidas por Moinho de Alta Energia.

Jaldair Araújo e Nóbrega^{1*}, Ariano De Giovanni Rodrigues¹, Natália Aparecida Zanardi¹, Paulo Sergio Pizani¹.

¹*Universidade Federal de São Carlos, LabRaman, C.P. 676, CEP 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil (jaldair@df.ufscar.br)*

O grande potencial para aplicações tecnológicas e o interesse em estudos de física fundamental justificam os investimentos na produção de nanopartículas semicondutoras. Neste trabalho mostramos um método de obtenção de nanopartículas de silício a partir de um moinho de vibração, utilizando esferas de zircônia como ferramenta de moagem. Nessa técnica, partículas de pós precursores são submetidas a sucessivos processos de solda e ressolda, resultando em moagens de alta energia. As nanopartículas foram produzidas utilizando-se pó de silício de alta pureza como material precursor. Com a metodologia empregada, conseguiu-se reduzir as dimensões das partículas até a ordem de 50nm, resultado comprovado por imagens de microscopia eletrônica de varredura e análise da distribuição de tamanho de partícula por técnicas de espalhamento de luz. Realizou-se um estudo sistemático da modificação do tamanho de partícula e da alteração estrutural em função do tempo de moagem e das ferramentas utilizadas (esferas de zircônia com diâmetro de 2, 3 e 5 mm). A espectroscopia Raman foi empregada para o estudo da modificação estrutural em função dos diferentes parâmetros de moagem. Através da comparação das intensidades da banda amorfa e do pico cristalino presentes no espectro Raman do material, observou-se que, à medida que aumenta o tempo de moagem, modifica-se a estrutura das nanopartículas, no sentido de aumentar progressivamente seu grau de amorfização. Foi encontrado que o processo de redução de tamanho de partícula é mais eficiente quando se utiliza esferas de zircônia com 2 mm de diâmetro e que ocorre de forma mais lenta para as esferas de zircônia com 5mm de diâmetro. Análises de difratometria de raios-X foram utilizadas como método complementar para o estudo das modificações estruturais induzidas por esse método de produção.

P11 - Investigação teórica e experimental dos modos vibracionais Raman em nanocristais de tungstato de cádmio

L.S. Cavalcante^{a,*}, F.M.C. Batista^b, G.E. da Luz Jr.^a, M.R.C. Santos^b, E. Longo^c

^aCCN-DQ-GERATEC, Universidade Estadual do Piauí; Rua: João Cabral, N. 2231, P.O. Box 381, CEP: 64002-150, Teresina-PI, Brazil (laeciosc@gmail.com)

^bLIMAV-CCN-Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina, PI, Brazil

^cUniversidade Estadual Paulista, P.O. Box 355, 14801-907 Araraquara, SP, Brazil

O estudo de espectroscopia Raman de nanocristais tem grande impacto na comunidade científica e acadêmica. Desta forma, a utilização de ferramentas teóricas e computacionais para interpretar os dados experimentais de espectroscopia Raman para diferentes nanocristais apresentam grande contribuição para a literatura. Nanocristais de tungstato de cádmio (CdWO_4) é um importante membro da família das wolframitas com excelentes propriedades de detector de raios-X e γ , fósforos, lasers, e catalisador [1-3]. Entretanto, na literatura poucos trabalhos teóricos e experimentais abordam sobre a espectroscopia Raman do CdWO_4 . Portanto, neste trabalho abordamos uma investigação experimental e teórica dos modos vibracionais ativos no espectro Raman de nanocristais de CdWO_4 obtidos pelo método hidrotérmico [4]. De acordo com os cálculos teóricos da teoria de grupo e simetria, os tungstatos com estrutura monoclínica apresentam a fórmula ($3N = 36$) graus de liberdade. Portanto, há 12 átomos dentro da cela unitária destes cristais. Nos cristais de CdWO_4 existem 36 modos vibracionais distintos (Raman e infravermelho), como indicado na fórmula:

$\Gamma(\text{Raman}+\text{Infravermelho}) = 8A_g + 10B_g + 8A_u + 10B_u$. Onde, os modos A_g e B_g são ativos no espectro de Raman, e os modos A_u e B_u são ativos no espectro de infravermelho. Os termos sobrescritos “g e u” indicam a paridade sobinversão centrossimétricos nos cristais. Portanto, apenas 18 modos vibracionais ativos são observados no espectro Raman dos cristais de CdWO_4 . Apresentado na fórmula: $\Gamma(\text{Raman}) = 8A_g + 10B_g$. A Fig. 1(a) ilustra uma maior definição dos picos Raman com o aumento da temperatura de processamento. Estes resultados indicam um aumento da ordem local na estrutura monoclinica a curta distância entre as ligações presentes nos clusters octaédricos $[\text{CdO}_6]$ e $[\text{WO}_6]$ e a Fig. 1(b) indica uma boa conformidade entre os modos Raman ativos determinados experimentalmente por espectroscopia e os modos Raman calculados teoricamente a partir de cálculos *ab-initio*.

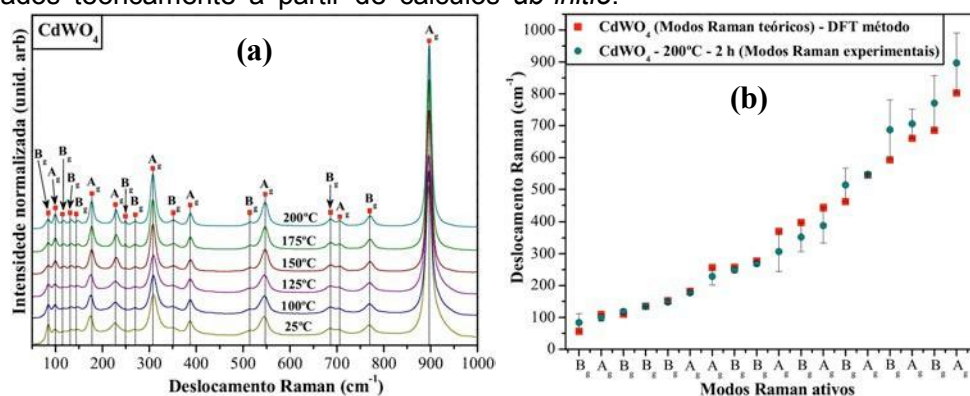


Fig. 1: **(a)** Espectros Raman dos nanocristais de CdWO_4 sintetizados pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas por 2 h e **(b)** Comparativo entre as posições relativas dos modos ativos Raman experimentais e teóricos.

Referências:

- [1] L. Bardelli *et al.* Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. **569** (2006) 743–753.
- [2] C. Greskovich *et al.* Am. Ceram. Soc. Bull. **71** (1992) 1120–1130.
- [3] S. Laasner *et al.* J. Phys. Condens. Matter. **25** (2013) 245901–245911.
- [4] W. Tong *et al.* J. Phys. Chem. C. **114** (2010) 1512–1519.

AGRADECIMENTOS: CNPq, UESPI e FAPEPI.

P12 - Raman scattering study of Schiff Base C₁₈H₁₇N₃O under high pressures

G. O. M. Gusmão¹, Katiane P. da Silva¹, M.J.M.Campelo¹, P. T. C. Freire¹, F. E. A. Io¹, A.M. R. Teixeira², E.F.Bezerra³, R. R. F.Bento⁴, L. E. da Silva⁵.

¹Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE

²Universidade Regional do Cariri – URCA

³Universidade Estadual Vale do Acaraú-UEVA

⁴Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá – MT

⁵Universidade Federal do Paraná, Matinhos – PR

(Gustavo.gusmao@fisica.ufc.br)

Schiff bases are compounds derived from aldehydes and ketones and are obtained by condensation reactions of the amino group of the amines (-NH₂) with the carbonyl group (C=O). Schiff bases derived from aromatic amines and aromatic aldehydes have a wide variety of applications in many fields, including biology, inorganic and analytical chemistries [1]. Application of many new analytical devices requires the presence of organic reagents as essential compounds of the measuring system. They are used, e.g., in optical and electrochemical sensors, as well as in various chromatographic methods, to enable detection of enhance selectivity and sensitivity. Schiff bases are important intermediates in many enzymatic reactions involving the interaction of the amino group of an enzyme, usually a lysine residue with a carbonyl group of the substrate [2]. Additionally, Schiff bases have shown significant biological activity, among them antibacterial, antifungal, antimicrobial, anti HIV and anticancer activity [3,4]. We report in this work the results of high pressure Raman scattering measurements through a diamond anvil cell in the 0.0 – 2.4 GPa range of the Schiff base (4E)-4-(4-etoxibenzilidenoamino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona, 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, all structure-deformation and rocking vibration suffering modifications. Above 3 GPa the signal of the Raman effect is lost and possible explanations for this phenomenon are also furnished.

[1] N. Sarri *et. al*, G.U.Journal of Science, 283 (2003).

[2] A. Echevarria *et. al*, J. Braz. Chem. Soc. **10**, 60 (1999).

[3] I. Sakyan *et. al*, Biometals, 115 (2004).

[4] S. N. Pandeya *et. al*, Pharmaceutica Acta Helvetiae **74**, 11 (1999).

P13 - Raman scattering study of the geometrically frustrated double perovskites Sr_2YRuO_6

A. F. García-Flores^{1,2}, R. F. Jardim³, and E. Granado²

¹Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Santo André-SP, 09210-971, Brazil (agarciaflores1@gmail.com)

²Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, 13083-859, Campinas, São Paulo, Brazil

³Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, São Paulo 05315-970, Brazil

Temperature-dependent Raman scattering measurements were performed in polycrystalline Sr_2YRuO_6 (SYRO) double perovskites. SYRO crystallizes in a monoclinic structure [1,2], where Ru and Y are located in the center of regular tilted oxygen octahedra. Here the Ru^{5+} ions define a face-centered cubic magnetic lattice, producing a type I antiferromagnet at $T_N \sim 26$ K. Two peaks at relatively high frequencies, 572 and 770 cm^{-1} (see Fig. 1(a)), are characteristic of double perovskites. The Raman mode at 770 cm^{-1} is assigned to a symmetric stretching vibration of the oxygen octahedra, while the other mode, at 570 cm^{-1} , is associated with oxygen anti-stretching and/or bending vibrations. In addition, broad modes at high frequencies associated with multi-phonon Raman scattering are observed. Our results showed an anomalous softening of the stretching phonon mode below $T^* \sim 200$ K, which is a temperature further above T_N . This finding can be accounted for by the spin-phonon mechanism in the presence of magnetic correlations of Ru magnetic moments which were recently revealed by neutron diffraction measurements [2]. A diffusive Raman signal is also observed, possibly associated with spin excitations within magnetically correlated regions.

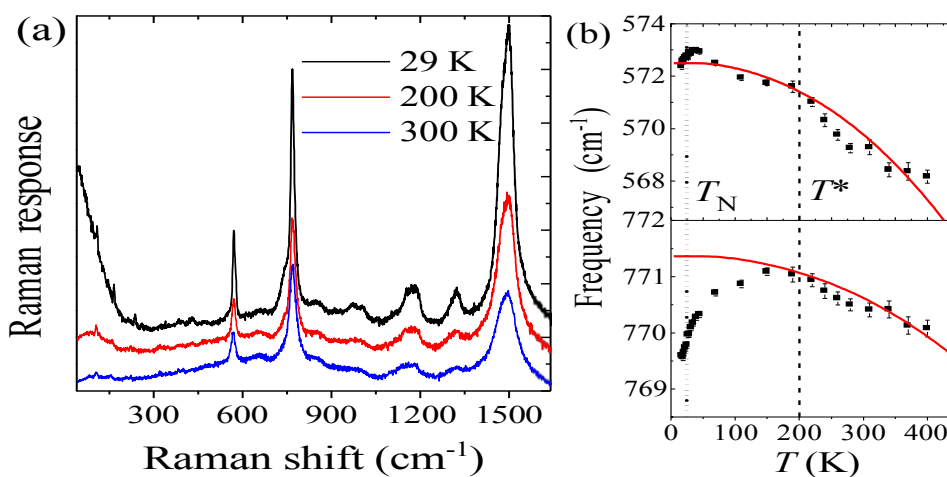


Figure1: (a) Raman spectra of Sr_2YRuO_6 at three selected temperatures. (b) Temperature dependence of the frequency of the selected Raman modes of Sr_2YRuO_6 .

Refereces

- [1] P. D. Battle and W. J. Machlin. J. Solid State Chem. **52**, 138 (1984)
- [2] E. Granado, et AL. Physical Review Letters **110**, 017202 (2013)

P14 - Reticulação da quitosana e poli(epicloridrina): Síntese e caracterização

Nelson L. G. D. de Souza^{1*}, Tamyres F. Salles¹ e Luiz F. C. de Oliveria¹.

Universidade Federal de Juiz de Fora (nelson.luis@ice.ufjf.br)

Modificações na estrutura de polímeros tem sido realizadas a fim de se melhorar ou alterar propriedades funcionais desses materiais, como resistência mecânica e solubilidade. Diversos métodos estão descritos na literatura para a obtenção de derivados da quitosana, um deles é a reticulação da quitosana. Nesse método há reações de entrecruzamento, visando unir cadeias poliméricas de um único polímero ou até mesmo de cadeias poliméricas diferentes gerando assim redes poliméricas híbridas [1]. Este trabalho propõe a síntese de um polímero híbrido obtido a partir da quitosana e poli(epicloridrina) (PECH), bem como sua caracterização através de espectroscopias Raman, infravermelho e RMN.

Para obtenção do polímero híbrido primeiro realizou-se a funcionalização da quitosana e do PECH; a quitosana foi funcionalizada através da sua reação com o anidrido tricloroacético, o que resulta na acetilação da quitosana. O PECH funcionalizado (PECH-HSQ) foi obtido pela sua reação com o mono-hidrogeno esquarato de sódio (HSQ), havendo assim a substituição do cloro pelo oxocarbono. Por fim, neutralizou-se o PCEH-HSQ e o mesmo reagiu com a quitosana funcionalizada, gerando o polímero híbrido.

No espectro no infravermelho do composto PCEH-HSQ há a presença de bandas em 1803, 1076, 1621 e 1584 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao modo $\nu(\text{C=O})$ da estrutura química HSQ inserido na cadeia polimérica do PCEH. A substituição realizada também pode ser comprovada pela diminuição da intensidade relativa da banda em 742 cm^{-1} atribuída ao modo $\nu(\text{CCl})$ do polímero PCEH. De modo semelhante no espectro Raman do PCEH-HSQ pode-se observar as bandas em 1803, 1710 e 1641 cm^{-1} atribuídas ao $\nu(\text{C=O})$ e a diminuição da intensidade relativa da banda em 750 cm^{-1} referente ao $\nu(\text{CCl})$. No espectro de H-RMN pode ser observar a desblindagem do pico em 3,58 ppm, referente ao (H_2CCl). Esta desblindagem também é consequência da substituição no polímero [2]. A acetilação da quitosana pode ser verificada pelo aparecimento das bandas Raman em 1701 e 737 cm^{-1} , atribuídas aos modos $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{CCl})$. Em relação ao espectro no infravermelho, a acetilação é confirmada pelas bandas em 1702 e 735 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos modos $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{CCl})$ [3]. Por fim, a obtenção do polímero híbrido é justificada pela presença das bandas típicas referentes aos dois polímeros. As bandas no infravermelho em 1643 e 1310-1350 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos modos $\nu(\text{C=O})$ e $\delta(\text{CH}_2)$, e pela banda Raman em 1468 cm^{-1} , atribuída ao modo $\delta(\text{CH}_2)$, confirmam o PCEH-HSQ na estrutura do polímero híbrido. A banda no infravermelho em 1701 cm^{-1} e a banda Raman em 1372 cm^{-1} , atribuída ao modo $\delta(\text{CH}_2)$, comprovam a presença da quitosana acetilada.

Os resultados obtidos através da espectroscopia vibracional comprovam a obtenção de um polímero híbrido obtido a partir da reticulação da quitosana e do PCEH funcionalizados.

Referências

- [1] S. Hein, Materials Science and Technology, 24, (2008), 1053-1061.
- [2] D. Guanaes, European Polymer Journal, 43, (2007), 2141–2148.
- [3] C. Choi, Carbohydrate Polymers, 68, (2007), 122–127

P15 -Perfil Ressonante em Baixa Temperatura dos Modos Radiais de Nanotubos de Carbono Enriquecidos por Cromatografia em Gel

Rafael N. Gontijo*, Sangram K. Sahoo, Ariete Righi, Marcos A. Pimenta, Cristiano Fantini

Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais (rngpsster@gmail.com)

Nos últimos anos, os Nanotubos de Carbono de Parede Única e outras nanoestruturas de carbono como o grafeno se mostraram extremamente importantes para o desenvolvimento de transistores, materiais de construção, processadores, entre outros. Não há, no entanto, um estudo de nanotubos em baixa temperatura. Para compreender melhor o comportamento dos nanotubos em baixa temperatura, utilizamos a Espectroscopia Raman, e traçamos o perfil ressonante de uma determinada amostra.

Neste trabalho foi utilizado o método de separação por cromatografia em gel para obter amostras de nanotubos de carbono enriquecidas em semicondutores. A figura 1(a) mostra espectros de absorção óptica da amostra bruta e após o enriquecimento. A figura 1(b) mostra o espectro Raman dos modos radiais das mesmas amostras, obtidos com excitação em 2,19 eV. É possível ver nas duas figuras a redução nas intensidades das bands correspondentes aos nanotubos metálicos.

Utilizando as amostras enriquecidas foram feitas medidas do perfil ressonante dos modos radiais a baixa temperatura, até 80K. Os perfis de ressonância foram obtidos variando a energia do laser de excitação entre 1,9 e 2,2 eV utilizando um laser de corante. Com as medidas a baixa temperatura é possível reduzir efeitos de agitação térmica, resultando em uma redução na largura dos perfis de ressonância.

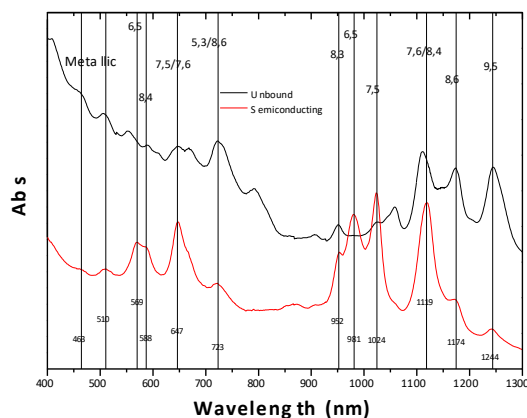


Figura 1(a): Absorção óptica da dispersão de nanotubos (preto) e da solução de nanotubos semicondutores (vermelho)

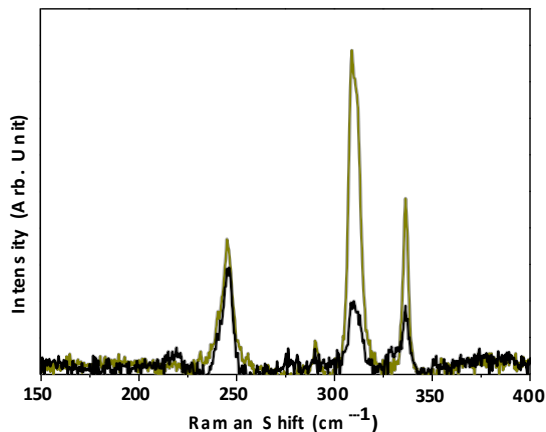


Figura 1(b): Espectro Raman obtido com laser de 568 nm. Em preto, o espectro da dispersão e em amarelo o espectro da solução de semicondutores

P16 - Estudo das propriedades estruturais e bioatividade de compósitos nanoestruturados de hidroxiapatita natural e Nb₂O₅

A.N. Medina*, T.G.M. Bonadio, F. Sato, W.R. Weinand, M.L. Baesso e

W.M. Lima

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Pr, Brazil. (medina@dfi.uem.br)

Neste trabalho estudamos a bioatividade e as propriedades estruturais de compósitos nanoestruturados de hidroxiapatita (Hap) natural e Nb₂O₃, produzidos por moagem de alta energia e metalurgia do pó [1,2]. Utilizando a difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman observamos que o processo de moagem seguido de tratamento térmico a 1000°C induz reações químicas com formação das fases β -TCP, CaNb₂O₆ e PNb₉O₂₅. Os resultados de difração de raios-X e Raman indicam variações significativas nas quantidades destas fases em função da concentração de Hap. Essas alterações mostram influencia significativa na bioatividade *in vitro* destes materiais. Análises de DRX e FTIR indicaram que os compostos quando submersos em um fluido de simulação corporal (SBF) [3,4] exibem bioatividade com formação de camadas de apatita carbonatada. A partir das medidas de espalhamento Raman confocal verificamos o decaimento da intensidade do pico de 961cm⁻¹, associado a apatita [5], com o aumento da profundidade. Com este resultado estimamos a espessura da camada de apatita formada, a qual foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados deste trabalho sugerem que estes compostos são promissores candidatos para utilização em implantes ósseos.

Referencias:

- [1] W.J. Nascimento, T.G.M. Bonadio, V.F. Freitas, W.R. Weinand, M.L. Baesso, W.M. Lima, Mater. Chem. Phys. 130 (2011) 84-89.
- [2] T.M. Coelho, E.S. Nogueira, S. Steimacher, A.N. Medina, W.R. Weinand, W.M. Lima, M.L. Baesso, A.C. Bento, J. Appl. Phys. 100 (2006) 094312(1-6).
- [3] M. Uchida, H.M. Kim, T. Kokubo, T. Nakamura, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 2041-2044.
- [4] Y. Abe, M. Kawashita, T. Kokubo, T. Nakamura, J. Ceram. Soc. Jpn. 109 (2001) 106-109.
- [5] I. Notingher, A.R. Boccaccini, J. Jones, V. Maquet, L.L. Hench, Mater. Charact. 49 (2003) 255-260.

Agradecimento:

Os autores agradecem a agências de fomento CNPq, CAPES, FINEP e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

P17 - Crescimento de cristais de aminoácidos dopados com metais de transição

*C. D. Gomes¹, E. F. Bezerra¹, A. M. R. Teixeira², P. T. C. Freire³

²*Universidade Estadual Vale do Acaraú, Sobral-CE, Brasil
(email: amrteixeira@gmail.com)*

²*Universidade Regional do Cariri-URCA, Juazeiro do Norte-CE, Brasil*

³*Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE, Brasil*

O interesse no estudo de cristais de aminoácidos em física tem sido estimulado pela perspectiva de obter um melhor conhecimento sobre a dinâmica molecular das macromoléculas, em especial as proteínas. Também a investigação desses materiais orgânicos pode proporcionar a descoberta de novas propriedades físicas que possam encorajar o interesse em algumas aplicações tecnológicas. O estudo dos cristais de aminoácidos quando submetidos à variação de temperatura ou alta pressões pode também revelar informações sobre a conformação molecular e sobre o grau de interações das pontes de hidrogênio presentes na maioria dos cristais de aminoácidos. No que se refere a aminoácidos, embora alguns apresente relativa facilidade de crescimento em forma monocristalina, como é o caso dos cristais de L-Asparagina hidrocloreídrica monohidratada e L-Prolina, outros têm apresentado grande dificuldade de crescimento, como é o caso de cristais de L-Asparagina (anidra) e a L-Prolina. Neste trabalho apresentamos a metodologia utilizada para crescimento de alguns cristais de aminoácidos dopados com materiais de transição utilizando varias concentrações de metais que variam de 1 a 20 % da massa de aminoácido empregado no preparo da solução. Para crescimento destes cristais empregamos a técnica de evaporação lenta da solução aquosa em atmosfera isotérmica.

P18 - Raman and Rietveld Refinement Study of (CoFe₂O₄)_x+(ZnO)_{1-x} nanocomposite.

T. J. Castro¹, S. W. da Silva¹, F. Nakagomi^{1*}, G. Fazio², E. M. Guimarães², N. S. Moura³, A. Franco Jr.³, P. C. Morais¹

¹ Instituto de Física, Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brasil -
*(nakagomi@unb.br)

² Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brasil

³ Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiás, Brasil

Metal oxides nanoparticles represent a new class of important materials that are increasingly being developed for use in research and health-related applications. In particular, ZnO semiconductor is a versatile material that has achievable applications in sensors, photocatalysis, solar cells, transparent electrodes and ultraviolet laser diodes. Because nanoscaled ZnO have wide band gap energy of 3.37eV and high excitonic binding energy of 60 meV yielding nice optical properties, much attention has been recently paid to ZnO nanostructures. It has been found that ZnO exhibits two kinds of photon emissions: one is a near band-edge excitonic ultraviolet (UV) emission; another is a defect-related deep level emission in the visible range [1]. It is possible to find out in the literature several works that studies nanocomposites of ZnO doped with some magnetic atom like Co, Fe. However, there are few works that deals with the mixing of ZnO and some other magnetic material. In this work, CoFe₂O₄ a typical ferromagnetic oxide with a spinel structure is chosen as the magnetic material. CoFe₂O₄ is well known to have large magnetic anisotropy, moderate saturation magnetization, remarkable chemical stability and a mechanical hardness, which make it a good candidate for the recording media [2]. Therefore, the combination of CoFe₂O₄ and ZnO to form nanocomposites will make them having multiple properties. In this study, the effects of varying the cobalt ferrite content and the annealing temperature on the structural properties of the nanocomposites of type (CoFe₂O₄)_x+(ZnO)_{1-x} were investigated by means of Raman Spectroscopy (RS) and X-Ray Diffraction (XRD) The samples were prepared by mixing ZnO and CoFe₂O₄ nanoparticles, synthesized by the combustion reaction method previously performed and subsequently annealed at different temperatures. The Rietveld Method was used to refine the XRD data. The results showed exchange of ions Zn²⁺ from wurtzite phase to Co²⁺/Fe³⁺ ions from spinel phase. As a result, it was possible to verify the presence of anisotropic strain along the different axes. For the hexagonal wurtzite phase, it was observed that strain are greater along some specific axis. However, only the existence of compressive strain, $\varepsilon_{cc} < 0$, were not sufficient to explain the variation of the Raman shift from E_2^{high} mode (wurtzite hexagonal phase). To investigate this discrepancy, the Phonon Confinement Model was employed, which showed that the correlation length L (spatial region in which the phonon is confined) decreases as x and T increases.

[1] Z. L. Wang, MRS Bulletin 37, 814 (2012).

[2] S. W. da Silva, F. Nakagomi, M. S. Silva, A. Franco, V. K. Garg, a. C. Oliveira, and P. C. Morais, Journal of Applied Physics 107, 09B503 (2010).

P19 - Estudo espectroscópico da adsorção do vermelho do Congo em TiO₂ contendo NPs de Ag e suas implicações no processo de fotodegradação

Michele L. de Souza^{1*}, Daniela da C. Tristão¹, Paola Corio¹

Instituto de Química da Universidade de São Paulo
(michele.souza@usp.br)

O TiO₂ tem sido comumente empregado como catalisador em Processos Oxidativos Avançados devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e alta estabilidade. No entanto sua excitação ocorre sob altas energias ($E_{\text{gap}} = 3,2 \text{ eV}$),¹ limitando sua utilização ao emprego de fontes artificiais de radiação. A adição de NPs plasmônicas ao TiO₂ tem sido apresentada como uma alternativa para o emprego de radiação visível em processos de fotodegradação e de fotoconversão com resultados promissores quanto ao aumento de eficiência. A análise de parâmetros de fotodegradação é uma metodologia comumente empregada na avaliação da eficiência de novos materiais para catálise heterogênea com aplicação em remediação de efluentes. Os mecanismos de fotodegradação estão intimamente relacionados à adsorção do poluente à superfície do catalisador. O estudo espectroscópico dos processos de adsorção podem fornecer informações importantes na compreensão de variações na eficiência do material.

Compósitos plasmônicos constituídos de NPs de Ag imobilizadas por um ligante bifuncional em Degussa P25® (P25) e em TiO₂ foram sintetizados pelo método sol-gel (nanoTiO₂) foi desenvolvido com o objetivo de aumentar a eficiência catalítica sob irradiação visível. O azo-corante vermelho do Congo (VC) foi adotado como molécula-prova no estudo da sua eficiência fotocatalítica. Os espectros eletrônicos dos compósitos contendo VC adsorvido indicaram a quimissorção do corante ao nanoTiO₂ dando origem a uma transição eletrônica menos energética (672 nm, Fig. 1A). O estudo Raman ressonante dos TiO₂'s+VC e dos compósitos+VC sob λ_{exc} 785 nm (Fig. 1B) evidenciaram a modificação estrutural da molécula de VC em nanoTiO₂ e em P25. A quebra da ligação entre nitrogênios do grupo azo e a formação do tautômero hidrazona² foi avaliada pelo surgimento das bandas em 1178, 1267, 1567 cm⁻¹ e ao conjunto de bandas em 1293 cm⁻¹. Este comportamento foi observado no espectro Raman do nanoTiO₂, nanoTiO₂+NPs Ag e P25+NPs Ag, e foi semelhante ao processo de oxidação desta molécula (Fig. 1C).

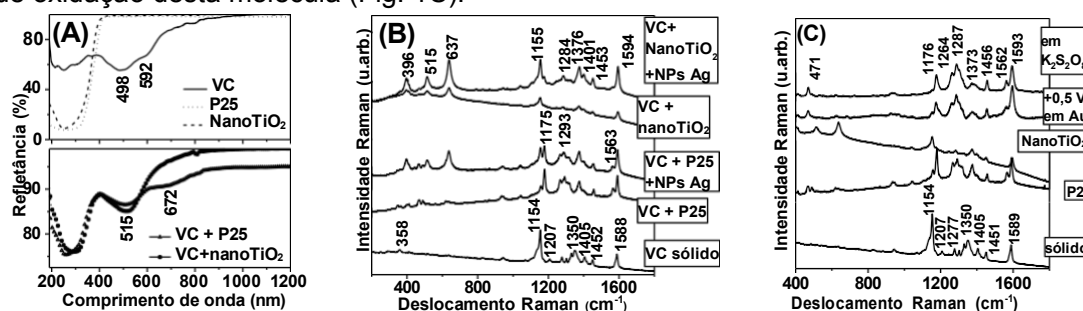


Fig.1. (A) Espectros RD do VC sólido e adsorvido aos catalisadores; (B) Espectros Raman do VC adsorvido aos catalisadores; (C) Espectros Raman do VC oxidado e adsorvido aos catalisadores.

¹ Linsebigler A. L., e col. *Chemical Reviews* 95, **1995**, 735-758.

² Bonança C. E. Corio P, e col., *Applied Catalysis B: Environmental* 69, **2006**, 34-42.

P20 - Estudo Estrutural e Vibracional da Matriz BiNbO₄ Ortorrômbica.

A. J. M. Sales^{*}; D. G. Sousa¹; M. C. Campos Filho²; M. C. Romeu¹; A. S. B. Sombra².

^{*},¹ DETI – Departamento de Engenharia de Teleinformática – UFC

^{*},² LOCEM - Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais- Departamento de Física – UFC; Campus do Pici - Bloco 930; CEP: 60455-760; Fortaleza-CE Brasil. (jeffsales.brasil@gmail.com)

O objetivo desse trabalho foi obter a estrutura BNO (BiNbO₄), dopada com terras raras (1% de Er³⁺ e 7,5% de Yb³⁺) em substituição ao Bi, e comparar as estruturas pura e dopada usando a espectroscopia Raman. O BNO foi preparado pelo método convencional cerâmico. Os pós moídos por 2 h foram calcinados a 850°C por 3 h. Depois da calcinação os pós foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) usando um Difratorômetro DMAXB da Rigaku (Japão), radiação CuK α ($\lambda=1.5405$ Å) numa taxa de 0.5°/min e faixa linear (20° a 80°) em 2 θ . A caracterização mais detalhada por DRX foi feita utilizando o programa DBWS9807 que utiliza o método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas e confirmou a obtenção isolada da fase α -BNO com estrutura cristalina ortorrômbica. Os modos vibracionais obtidos através da Espectroscopia Raman, mostram que os picos na região de maior energia para a amostra pura se encontram na mesma região dos picos de maior energia dos terras raras dopantes. Isto indica que o BNO é um forte candidato a ser uma matriz para aplicação em fósforos de fluorescência.

[1] X.L. Pang, C.H. Jia, G.Q. Li, W.F. Zhang., Optical Materials, Volume 34, Issue 1, November 2011, Pages 234–238.

[2] Jeff Sales, J. S. Almeida, T. S. M. Fernandes, M. A. S. Silva, G. F. M. P. Júnior, H. O. Rodrigues, A. S. B. Sombra., “*Study of the structural and dielectric properties of Bi₂O₃ and PbO addition on BiNbO₄ ceramic matrix for RF applications*” Journal of Materials Science: Materials in Electronics October 27, 2010

P21 - Propriedades dielétricas e vibracionais da cerâmica ferroelétrica TiFeNbO_6 com adições de Bi_2O_3 .

D. G. Sousa^{*}; G. D. Saraiva¹; A. J. M. Sales²; M. C. Campos Filho³; A. S. B. Sombra³.

¹ Faculdade de Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, 63900-000 Quixadá, CE, Brasil.

^{*,2} DETI – Departamento de Engenharia de Teleinformática - UFC

^{*, 2, 3} LOCEM - Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais- Departamento de Física – UFC; Campus do Pici - Bloco 930; CEP: 60455-760; Fortaleza-CE Brasil. (djfisica@gmail.com)

Com o intuito de avaliar as propriedades vibracionais, dielétricas e estruturais da amostra cerâmica TiFeNbO_6 (TFNO) foram realizados estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman. A amostra TFNO foi obtida por meio da técnica de reação de estado sólido nas proporções em massa, estequiométricas, dos óxidos de partida TiO_2 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 . A difração de Raio-X revelou uma fase tetragonal rutilo ao pó calcinado por 4 horas a 1075°C , após moagem de 7 horas. Adições de 2, 4, 6, 8 e 10 por cento de óxido de bismuto (Bi_2O_3) foram realizadas e todas as amostras, incluindo uma sem adição, foram submetidas à sinterização por 5 horas a 1125°C , após prensagem uniaxial de 200 MPa. Uma análise de DRX das peças sinterizadas confirmou a presença de uma fase secundária correspondente a um pirocloro de estrutura cúbica. A microscopia eletrônica mostrou uma evolução do tamanho dos cristais desde a amostra sem adição até a amostra com 4% em massa de Bi_2O_3 , a partir de então ocorreu uma redução no tamanho dos cristais devido ao surgimento mais intenso e em maior tamanho dos cristais decorrentes do excesso da fase secundária. Em decorrência da adição constatou-se um aumento da densidade das amostras, fato confirmado na microscopia eletrônica. A técnica de Espectroscopia Raman de todas as amostras sinterizadas está em perfeita concordância com a microscopia eletrônica e a difração de Raios-X, pois foram observados modos que confirmam a presença da fase secundária e as características estruturais de ambas as fases. Foi verificada também uma transição de fase difusa característica de um comportamento ferroelétrico que obedece a Lei de Curie. As propriedades dielétricas das amostras a qualificam para aplicações de componentes numa faixa larga da região de micro-ondas, visto que a permissividade evolui significativamente com o aumento da adição de Bi_2O_3 .

[1] R. Mani, S.N. Achary, K.R. Chakraborty, S.K. Deshpande, J.E. Joy, A. Nag, J. Gopalakrishnan, A.K. Tyagi, Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 1380-1387.

[2] Yao, G.; Liu, P., "Synthesis and dielectric properties of FeNbTiO_6 ceramics", Elsevier 405 (2010) 1955-1957.

[3] H. C. Gupta, S. Brown, N. Rani, and V. B. Gohel, Journal of Raman Spectroscopy 41 (2001).

[4] H. C. Gupta, S. Brown, N. Rani, and V. B. Gohel, Journal of Physics and Chemistry of Solids 63, 535 (2002).

P22 - A espectroscopia Raman na descoberta de Polimorfos do Cloridrato de Raloxifeno

Yara Santiago de Oliveira^{*1}, Alcemira Conceição Oliveira², Alejandro Pedro Ayala³

1. *Mestranda do programa de pós-graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal do Ceará (yara@fisica.ufc.br)*
2. *Doutoranda do programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará.*
3. *Docente do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará*

O cloridrato de raloxifeno (CLR) é um derivado benzotiofênico utilizado para prevenção e tratamento da osteoporose, que não possui registro de formas polimórficas conhecidas. O polimorfismo é a habilidade de um material sólido cristalino existir com no mínimo duas estruturas cristalinas diferentes, se tratando de um fenômeno que pode afetar a performance da forma farmacêutica através da alteração de sua biodisponibilidade ou estabilidade, trazendo prejuízos a indústria e ao paciente. Para rastreabilidade de polimorfos desse ingrediente farmacêutico ativo foi utilizado o moinho de bolas com adição de diferentes solventes, e em seguida foi realizada análise utilizando-se a espectroscopia vibracional, que se divide em espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR) e espectroscopia de Raman e estuda as vibrações moleculares fundamentais, únicas para cada sólido molecular. Ambas as técnicas são complementares, mas em comparação com o FT-IR a espectroscopia Raman apresenta maior poder para detecção de polimorfos, devido a menor largura das bandas de leitura. Na realização do experimento foram adicionadas a 50mg de CLR duas gotas dos seguintes solventes: água, álcool etílico, álcool isopropílico e acetona, ocorrendo processamento posterior em moinho de bolas a 20Hz, durante uma hora, sendo efetuadas leituras no Infravermelho imediatamente após processamento a cada 15 minutos. A partir das leituras em Infravermelho observou-se que apenas a amostra contendo cloridrato de raloxifeno e acetona a partir de 15 minutos apresentou resultado sugestivo de polimorfismo com cristalinidade até 30 minutos, e após esse período a amostra apresentou-se com características de amorfo, sendo levada para leitura em espectroscopia Raman, onde continuou apresentando resultados sugestivos de polimorfismo. Os resultados sugerem a presença de um polimorfo do CLR, mas ainda existe a necessidade de estudos mais apurados e utilização de outras técnicas de caracterização para comprovação definitiva.

P23 - Complexo de inclusão curcumina- β -ciclodextrina: estabilidade, solubilidade e caracterização por FT-Raman, FT-IR e espectroscopia fotoacústica

C. Mangolim^{*1}, A. C. Nogueira², F. Sato², A. N. Medina², M.L. Baesso² e G. Matioli¹

¹Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Maringá –PR (camilamangolim@gmail.com)

²Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Maringá- PR

A curcumina é um importante corante natural que tem sido empregado na indústria alimentícia como um substituto para corantes artificiais em diversos alimentos como queijos, mostarda, sopas, sorvetes e iogurtes. É também um interessante componente em preparações farmacêuticas devido às suas propriedades anti-inflamatória, anti-microbiana, anti-oxidante, etc [1,2]. No entanto a baixa solubilidade em água e sensibilidade a condições alcalinas, tratamento térmico, luz, oxigênio entre outras, restringem a aplicação desta substância na indústria [3]. Portanto, uma melhoria da estabilidade e solubilidade da curcumina é necessária. Técnicas de microencapsulação e inclusão molecular têm sido utilizadas para superar estas desvantagens [1-3]. Neste contexto, em nosso trabalho a β -ciclodextrina (β -CD) foi empregada na inclusão molecular da curcumina, pelas metodologias de co-precipitação, liofilização e evaporação do solvente. A Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) foi utilizada para avaliar e caracterizar a formação do complexo de inclusão entre a β -CD e a curcumina. Os resultados apontaram a co-precipitação como sendo o método de complexação mais eficiente, além de sugerir que uma ou ambas as extremidades da molécula de curcumina entra na cavidade da β -CD, e que a parte enólica e/ou carbonílica da curcumina sofre ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da β -CD. Estes resultados foram confirmados por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Fotoacústica. A possível complexação apresentou uma eficiência de 74%, um aumento da solubilidade do corante puro em 31 vezes e uma estabilidade a luz solar 18% superior à do corante puro. Este material permaneceu estável a variações de pH e ao armazenamento a -15 e 4 °C durante 90 dias. Com um aquecimento isotérmico a 100 e 150 °C por 2 h, o material exibiu uma retenção de cor de cerca de 99%. A aplicação do complexo de curcumina β -CD em sorvetes de baunilha intensificou a cor dos produtos e produziu uma grande aceitação sensorial quando foi usada uma quantidade de corante de 83% menor do que a quantidade de corante puro.

[1]Paramera, E. I., Konteles, S. J., & Karathanos, V. T. (2011a). Microencapsulation of curcumin in cells of *Saccharomyces cerevisiae*. *Food Chemistry*, 125, 892–902.

[2]Yallapu, M. M., Jaggi, M., & Chauhan, S. C. (2010). β -Cyclodextrin-curcumin self-assembly enhances curcumin delivery in prostate cancer cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79, 113–125.

[3]Paramera, E. I., Konteles, S. J., & Karathanos, V. T. (2011b). Stability and release properties of curcumin encapsulated in *Saccharomyces cerevisiae*, β -cyclodextrin and modified starch. *Food Chemistry*, 125, 913–922.

P24 - Difusão do peróxido de hidrogênio a 25% em tecidos dentinários

A.M. Ubaldini^{*1}, M.L. Baesso², A.N. Medina², F. Sato², A.C. Bento² e R.C. Pascotto¹

¹ *Departamento de Odontologia, Universidade Estadual de Maringá, Av. Mandacarú 1550, Maringá-Pr (adrianaubaldini@gmail.com)*

² *Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, Maringá- PR*

Alguns géis para clareamento dental que utilizam como agente clareador o peróxido de hidrogênio causam sensações desconfortáveis aos pacientes após sua aplicação, sugerindo que o peróxido de hidrogênio alcance a região vascularizada do dente, câmara pulpar [1,2]. A espectroscopia Raman, é sensível a detecção da banda do peróxido de hidrogênio em 873 cm^{-1} (vO-O), e tem sido aplicada para estudos dos efeitos de pós-clareamento em esmalte e dentina [3]. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é investigar a dinâmica de difusão de agentes clareadores dentais a 25% de peróxido de hidrogênio, através das camadas de esmalte-dentina. A microscopia Raman confocal foi utilizada para analisar os tecidos dentinários antes e durante o processo de clareamento. O peróxido de hidrogênio foi aplicado na superfície externa do esmalte dos fragmentos dentários, e as medidas foram realizadas a cada 10 minutos até atingir 60 minutos após a aplicação do agente clareador, conforme as recomendações do fabricante, na dentina, lado oposto à aplicação do clareador. As espessuras dos fragmentos dentários foram de 1, 2 e 3 mm, sendo 3 mm a região próxima a câmara pulpar. Além disso, foi também realizado com a mesma técnica, varreduras transversais nos fragmentos dentários de 3 mm, após a aplicação do gel clareador no esmalte, partindo do esmalte em direção a dentina, passando através da junção esmalte-dentina a fim de monitorar a dinâmica de difusão do peróxido de hidrogênio. Os resultados revelaram que o peróxido de hidrogênio atravessa rapidamente o esmalte, acumulando-se na junção esmalte-dentina, e então se difundindo através da dentina. Em conclusão, a difusão do peróxido de hidrogênio através dos tecidos dentinários apresentou um gradiente de concentração, o qual é determinado pela sua afinidade química com cada camada dos fragmentos dentários.

[1] Severcan F, Gokduman K, Dogan A, Bolay S, Gokalp S (2008). Effects of in-office and at-home bleaching on human enamel and dentin: an in vitro application of Fourier Transform Infrared Study. *Appl Spectrosc* 62:1274-1279.

[2] Bistey T, Nagy IP, Simo A, Hegedus C (2007). *In vitro* FT-IR study of the effects of hydrogen peroxide on superficial tooth enamel. *J Dent* 35:325-330.

[3] Jiang T, Ma X, Wang Y, Tong H, Shen X, Hu Y, *et al.* (2008). Investigation of the effects of 30% hydrogen peroxide on human tooth enamel by Raman scattering and laser-induced fluorescence. *J Biomed Opt* 13:014019.

P25 - Estudo das propriedades estruturais e vibracionais do composto 2-hidroxi-3,4,6- trimetoxiacetofenona por técnicas de espectroscopias Raman e Infravermelho e cálculos computacionais usando a Teoria do Funcional da Densidade

Maria Tatiana Alves Oliveira¹, *Alexandre Magno Rodrigues Teixeira¹, Diniz Maciel de Sena Junior¹, Hécio Silva dos Santos², Adriano Sousa Rodrigues², Maria Rose Jane Ribeiro Albuquerque², Paulo Nogueira Bandeira², Paulo de Tarso Cavalcante Freire³, Ricardo Rodrigues de França Bento⁴

¹Universidade Regional do Cariri-URCA, Juazeiro do Norte-CE, Brasil
(email: amrteixeira@gmail.com)

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

³Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE, Brasil

⁴Universidade Federal do Mato Grosso-UFMT, Cuiabá-MT, Brasil

A família Euphorbiaceae destaca-se por ser uma das maiores entre as dicotiledôneas. Dentre os gêneros nativos do Brasil, destaca-se o gênero *Croton* com cerca de 700 espécies, muitas das quais usadas na medicina popular para tratar várias doenças [1]. O composto 2-hidroxi-3,4,6-trimetoxiacetofenona de fórmula molecular $C_{11}O_5H_{14}$ foi isolado da casca do caule de *Croton anisodontus* uma espécie endêmica nativa da caatinga do Nordeste do Brasil [2]. A literatura reporta o isolamento deste mesmo composto a partir da espécie *Croton nepetaefolius* [3]. Contudo, não foi encontrado nenhum relato sobre suas propriedades vibracionais. Neste trabalho realizamos uma investigação das propriedades estruturais e vibracionais do composto 2-hidroxi-3,4,6-trimetoxiacetofenona por espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) e Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e cálculos computacionais usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os espectros FT-IR e FT-Raman de amostras cristalinas foram registrados à temperatura ambiente nas regiões espectrais de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e de 40 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , respectivamente. Cálculos DFT numa molécula isolada de $C_{11}O_5H_{14}$ foram realizados utilizando o funcional de correlação Lee-Yang-Parr B3LYP e o conjunto de base 6-31G (d,p). Os números de onda e a intensidade FT-Raman calculados foram ajustados para comparar com aquelas observadas nos espectros FT-Raman e FT-IR. Além disso, as vibrações moleculares foram analisadas em termos da distribuição de energia potencial (PED), utilizando o programa GAR2PED. Vale ressaltar que pesquisa em desenvolvimento indica que a substância 2-hidroxi-3,4,6-trimetoxiacetofenona possui ação antibacteriana.

Referências:

[1] SALATINO, A. et al. Braz. Chem. Soc. 18, 11, 2007.

[2] CORDEIRO, I. et al. Croton in Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. (<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/2012/FB035765>), 2012.

[3] SANTOS, S. S. et al. Química Nova, 31, 601-604, 2008.

P26 - Estudo das Propriedades Vibracionais do Cristal diterpeno C₂₀H₂₈O₄, por Espectroscopia Raman, Infravermelho e Cálculos *Ab initio*

C.B. Silva¹, G.O.M. Gusmão, Paulo T.C. Freire¹, H.S. Santos², A.M.R. Teixeira³, R.R.F. Bento.⁴

¹*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará;* ²*Coordenação do Curso de Química, Universidade Estadual Vale do Acaraú – UVA;*

³*Departamentos de Física, Universidade Regional do Cariri – URCA;*

⁴*Departamento de Física, Universidade Federal do Mato Grosso –UFMT (e-mail: cris_balbino@hotmail.com)*

Neste trabalho foram estudadas as propriedades vibracionais de uma substância orgânica, extraída de plantas comumente usadas na medicina popular: o diterpeno C₂₀H₂₈O₄, extraído do *Croton argyrophylloides*. 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. Cálculos *ab initio* (primeiros princípios), usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, density functional theory) e de distribuição de energia potencial (PED, Potential Energy Distribution), foram realizados para a identificação das bandas presentes nos espectros vibracionais da substância. 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. Os espectros Raman não apresentaram mudanças significativas a baixas temperaturas, indicando que a estrutura cristalina do diterpeno 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)

P27 - ESTUDO DOS PROCESSOS DE GLICAÇÃO NA PELE ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN CONFOCAL

Airton A Martin¹, Liliane P Pinto¹, Maira G Tosato², Thais Silva¹, Carlos Eduardo de Oliveira Praes³, Carine dal Pizzol³ e Vanessa Vitoriano da Silva³

¹ Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica – LEVB, Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP, Av. Shishima Hifumi, 2911 - São José dos Campos - SP - Brasil

² Universidad de Buenos Aires- INQUIMAE, Ciudad Universitaria, 1428- Buenos Aires- Argentina

³ Grupo Boticário - Pesquisa Tecnológica LADECON – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Cosmético Ltda, Avenida Rui Barbosa, 3.450, Afonso Pena, São José dos Pinhais, Estado do Paraná, Brasil

Os (AGEs [do inglês, Advanced Glycation End-products]), produtos finais da glicação avançada, constituem uma classe de moléculas heterogêneas formadas a partir de reações aminocarbonilo de natureza não-enzimática, que fazem ligações cruzadas com diversas células e tecidos, prejudicando sua função. O acúmulo de AGEs ocorre aceleradamente durante o processo de envelhecimento, alterando as propriedades ópticas e mecânicas das proteínas. Na pele, o colágeno é um dos principais componentes que sofrem alterações associadas ao processo de envelhecimento. Os AGEs atingem os mesmos, levando ao entorpecimento da pele e perda de elasticidade. Entre as técnicas in vivo, não invasivas para estudo de pele, a que mais se destacada recentemente é a de Espectroscopia Raman Confocal, por possuir alta confiabilidade e alta resolução. Existem poucos relatos na literatura de análise in vivo utilizando a espectroscopia óptica para avaliação das alterações teciduais na pele decorrentes do envelhecimento e, em nenhum destes estudos, o envelhecimento é correlacionado ao processo de glicação. Assim, o objetivo deste trabalho é caracterizar os efeitos dos AGEs presentes na pele humana em diferentes faixas etárias e de diferentes fototipos (classificação de Fitzpatrick) por meio da espectroscopia Raman confocal in vivo. Foram selecionadas 37 voluntárias com fototipo II em 4 faixas etárias, sendo 10 voluntárias do grupo 1: de 20 a 29 anos, 9 voluntárias do Grupo 2: de 30 a 39 anos, 9 do Grupo 3: de 40 a 50 anos e 7 voluntários do grupo 4: de 60 a 70 anos. Os dados espectrais foram obtidos em diferentes profundidades (0 a 116µm), utilizando-se um sistema Raman confocal da Rivers Diagnostics® (Model 3510 Skin Composition Analyzer) acoplada a um laser com energia de excitação de 785 nm e uma objetiva de 40X (figura 1). Os dados Raman obtidos foram analisados qualitativamente e quantitativamente, na busca de uma interpretação molecular das principais concentrações de AGEs. Os espectros foram classificados e agrupados segundo o grau de similaridade utilizando dendrograma de Ward e distância Euclidiana. De acordo com os resultados obtidos, demonstramos que é possível, através da microscopia Raman confocal, evidenciar as modificações espectrais decorrentes da formação dos produtos finais de glicação (os AGEs).

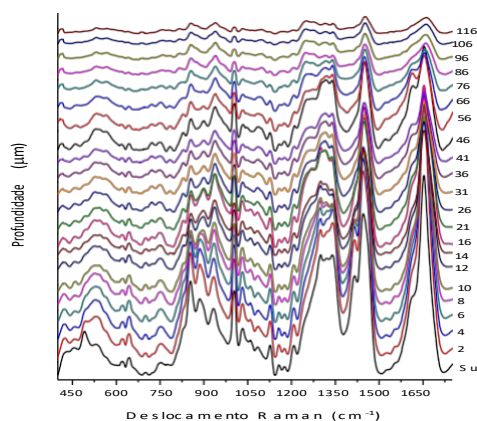


Figura 1: Espectros Raman médios, em distintas profundidades da pele, a partir da superfície.

P28 - Modelagem computacional dos modos vibracionais da Arginina

Bruna G. Carvalho¹, Laurita dos Santos^{1*}, Priscila P. Favero¹, Ailton A. Martin¹

Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, São José dos Campos – SP – 12244-000 – Brasil (lauritas9@gmail.com)

A pele é responsável pela proteção do organismo contra agentes externos. Uma característica importante considerada para proteção do corpo é o fator de hidratação natural, que é constituído em cerca de 40% por aminoácidos. Dentre os aminoácidos presentes na pele destacamos a arginina (ARG) presente no estrato córneo (barreira mais externa). Esse aminoácido é classificado como semi-essencial e participa da formação da uréia, que é um agente umidificante [1,2]. A ARG também está ligada a outros processos regulatórios, como angiogênese e proliferação celular [3]. A suplementação desse aminoácido na dieta de humanos e roedores tem um efeito significativo no processo de cicatrização de feridas e deposição de colágeno [4]. Para auxiliar a compreensão das interações desse aminoácido e como ocorre sua permeação pela pele, podemos usar simulações computacionais para obtermos os modos vibracionais. Neste trabalho temos por objetivo modelar computacionalmente os aminoácidos que constituem o fator de hidratação natural da pele, em particular a arginina. As simulações são realizadas no Vasp *software* onde são analisadas as características geométricas em diferentes meios e obtidos os modos vibracionais da ARG não dipolar e zwitteriônica. Os resultados computacionais foram comparados aos resultados obtidos via Espectroscopia Raman apresentando erros de até 5%. Isso evidencia que as simulações podem contribuir para compreensão das interações da ARG em diferentes meios e foram representativas em relação aos experimentos.

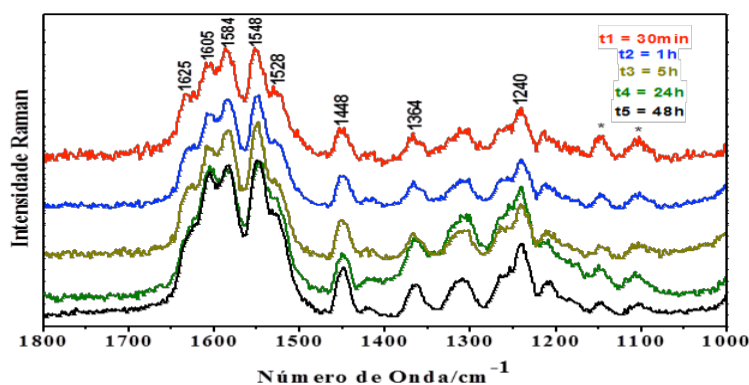


Figura 1. Espectros Raman ($\lambda_0=413,1\text{nm}$) dos produtos da condição de síntese 1, em diferentes tempos de reação.

Referências:

- [1] P.J. Caspers, G.W. Lucassen., et al, J. Investigative Dermatology. Rev. 116, 2003.
- [2] Rawlings, Skin Barrier. Rev. 12: 399, 2006.
- [3] Shi, H.P.; Most, D.; Efron, D.T.; Witte, M.B.; Barbul, A. Supplemental L-arginine enhances wound healing in diabetic rats. Wound Repair and Regeneration, 11(3): 198-203, 2003.
- [4] Soneja, A.; Drews, M.; Malinski, T. Role of nitric oxide, nitroxidative and oxidative stress in wound healing. Pharmacological reports, 57: 108-119, 2005.

P29 - SERS as a valuable tool for detection and treatment follow-up of fungal infection in mice lungs: Use of Amphotericin B and its nanoencapsulation onto magnetic nanoparticles

C. M. B. Santos^{*1,2}, S. W. da Silva¹, M. F. M. Almeida Santos³, C. A. Saldanha³, M. P. Garcia³, R. B. Azevedo³ and P. C. Morais¹

1-UnB, Instituto de Ciências Biológicas, Brasília, DF, 70910900, Brazil;

2-UESB- DEBI, Itapetinga, Bahia, BA, 45700-000, Brazil;

3-UnB, Instituto de Ciências Biológicas, Brasília, DF, 70910900, Brazil.

(camila_messias@yahoo.com.br)

For more than four decades, the use of Raman spectroscopy in the study of biological materials has been quite successful. In part, this is related to the huge contribution Raman spectroscopy has made in the elucidation of many biological pathways in terms of molecular structure, assessing information from molecular vibrations which provide a highly specific fingerprint of molecular structures and biochemical composition of cells and tissues. In general, pathologies are accompanied by changes in specific molecular structures and, consequently, on their vibrational spectra. However, Raman-based investigation of biological macromolecules is not an easy task. Actually, biomacromolecules usually contain hundreds of atoms and thus an enormous number of vibrational Raman features to be resolved. Moreover, due to the low Raman cross sections, typical spectra of cells and tissues present reduced intensities. Nevertheless, enhancement effects had been successfully used to overcome the drawback of low Raman signal intensity while probing biomolecules, such as resonance Raman spectroscopy and surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). Then this study reports on the use of surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection and follow-up treatment of *Paracoccidioides brasiliensis* (Pb) infection in lungs mice. We also reports on the introduction of a new drug carrier system [nanoparticles-AmphotericinB (NP-AmB)], comprising magnetic NP surface functionalized with AmB, and its use in the treatment of infected and non-infected mice. SERS was successfully used to monitor the efficacy of the mice treatment using the new NP-AmB, while free AmB (F-AmB), considering the current drug of choice for treatment of Pb infection, was also used and taken as reference for the treatment. We found SERS provides a robust platform to discriminate infected lung tissues from non-infected ones based on fingerprints assessed via SERS spectra and focused on the redox state of heme groups present in the collected biological material. Finally, SERS data reported in this study indicated that the new NP-AmB formulation provides similar clinical response as the F-AmB, although incorporating 40% lower content of AmB and administered in a time interval schedule (every 72h) three times longer than F-AmB (every 24h).

Referência:

C. M. B. Santos, S. W. da Silva, C. A. Saldanha, M. F. M. A. Santos, M. P. Garcia, R. B. Azevedo, P. C. Morais, *Journal Raman Spectroscopy*, DOI 10.1002/jrs.4259.

P30 - Um novo sal de olanzapina: o malato de olanzapina

Sara Braga Honorato^{1,*}, Katarina Botelho Saraiva¹, Javier Ellena², Alejandro Pedro Ayala¹.

¹*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, C. P. 6030, 60.455-970, Fortaleza (CE), Brazil. (sara_honorato@fisica.ufc.br).*

²*Laboratório de Cristalografia, Instituto de Física de São Carlos-USP, C. P. 369, 13560, São Carlos (SP), Brazil.*

Olanzapina (OLN, nome comercial Zyprexa®, Eli Lilly & Co) é um fármaco antipsicótico atípico aprovado pela FDA usado no tratamento da esquizofrenia e transtorno bipolar. A olanzapina faz parte de um seleto grupo de medicamentos chamados “blockbusters” que rendem anualmente muito lucro para seus fabricantes. Em 2010, o faturamento mundial de Zyprexa foi mais de cinco bilhões, quase 22% das vendas totais anuais da Eli Lilly & Co. Este fármaco está entre os vinte mais prescritos.¹ De acordo com o Sistema de Classificação Biofarmacêutica (SCB), pertence à categoria Classe II, ou seja, um fármaco com baixa solubilidade e alta permeabilidade. Vários sais de olanzapina têm sido descobertos com características melhoradas no estado sólido.² O presente trabalho relata a síntese e análise por diversas técnicas experimentais de um novo sal de olanzapina: o malato de olanzapina.

O malato de olanzapina cristaliza no grupo espacial triclínico P-1, com interações intermoleculares fortes do tipo N-H...O que estabilizam a estrutura. A espectroscopia Raman foi uma ferramenta de fundamental importância na confirmação da estrutura do malato de olanzapina. A região de 1450 - 1500 cm⁻¹ está associada com as deformações angulares dos grupos CH e NH na olanzapina. Os estiramentos dos grupos OH do ácido málico se concentram na região de 2800 - 3000 cm⁻¹. Estas bandas possuem menores frequências que o habitual, pois estes grupos participam das ligações de hidrogênio intermoleculares.

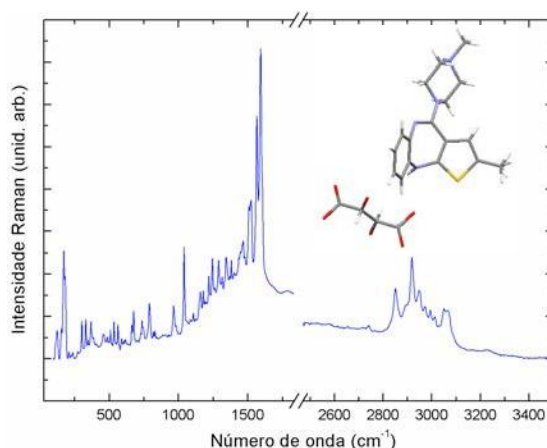


Figura 1. Espectro Raman do malato de olanzapina. O detalhe é referente ao empacotamento cristalino proveniente da determinação da estrutura por raios X de monocristal.

1. Thakuria, R.; Nangia, A. *CrystEngComm*. **2011**, 13, 1759-1764.

2. Clarke, H. D.; Hickey, M. B.; Moulton, B.; Perman, J. A.; Peterson, M. L.; Wojtas, Ł.; Almarsson, O; Zaworotko, M. J. *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 4194-4201.

P31 - Uso da Espectroscopia Raman na caracterização de pigmentos antioxidantes dos corais-sol *Tubastraea* spp.

Lenize F. Maia^{1*}, Gilson R. Ferreira¹, Regina C. C. Costa¹, Nanci C. Lucas²,
Rodolfo I. Teixeira², Beatriz G. Fleury³, Luiz F. C. de Oliveira¹

¹ NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG.

²Instituto de Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

³Departamento de Ecologia, IBRAG, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ (E-mail: *lenmaia@uol.com.br)

Os corais-sol *Tubastraea coccinea* e *T. tagusensis* são corais invasores que constituem uma ameaça às espécies nativas do litoral brasileiro. Substâncias químicas presentes nos tecidos desses organismos podem atuar como agentes aleloquímicos durante o processo colonização e adaptação ao meio. Avaliação da composição química das duas espécies feita por espectroscopia Raman revelou a presença de pigmentos como carotenoides e alcaloides indólicos. A identificação foi feita a partir das análises espectrais dos organismos *in situ*, as quais mostraram bandas em torno de 1660, 1620, 1570, 1520, 1440, 1190, 1158 e 1006 cm⁻¹. A atribuição mais específica de cada classe de metabólitos foi feita através da análise dos extratos brutos preparados em hexano, diclorometano e metanol. Os extratos em hexano e diclorometano mostraram bandas majoritárias em 1520, 1158 e 1006 cm⁻¹ referente ao carotenoide astaxantina. Os extratos em metanol apresentaram bandas em torno de 1660, 1620, 1573, 1510, 1397, 1158 e 1008 cm⁻¹, atribuídas a uma mistura de alcaloides indólicos contendo uma porção iminoimidazolinona denominados de aplisinopsinas. A atribuição das bandas da aplisinopsina foi feita por comparação com dados da literatura e cálculo teórico. As frequências previstas pelos cálculos teóricos da aplisinopsina mostraram boa correlação (R²= 0,996) com as frequências registradas pela análise experimental. A ocorrência de aplisinopsinas e seus derivados para a *T. coccinea* é conhecida, mas é o primeiro relato para *T. tagusensis*. Esse trabalho também é inédito na descrição de alcaloides indólicos por Espectroscopia Raman. O conjunto dos dados demonstrou que através da análise *in situ* é possível identificar as duas classes de metabólitos, eliminando-se a etapa de extração. Além disso, mostramos também o potencial antioxidante dos extratos analisados. Os extratos ricos em carotenoides mostraram atividade supressora do oxigênio singlete gerado através de fotossensibilização com perinaftenona (I_{exc}=355nm) e monitoramento de sua emissão em 1270 nm. Os extratos contendo mistura de alcaloides foram eficientes na captura de radicais hidroperóxidos gerados em sistemas catalíticos (6V₂O₅/TiO₂), monitorados por espectroscopia no UV visível. Os resultados obtidos indicam que a Espectroscopia Raman é uma ferramenta eficiente na caracterização de substâncias antioxidantes dos corais *Tubastraea* spp. A ocorrência de dois pigmentos distintos com atividade antioxidante pode conferir vantagens adaptativas a essas espécies oportunistas que habitam zonas fóticas marinhas. FAPEMIG, CNPq, CAPES/Ciências do Mar 1137/2010.

P32 - Análise da qualidade da Carbamazepina suspensão por espectroscopia Raman

Beatriz Pinheiro Bezerra^{*1}, Alejandro Pedro Ayala²

1. *Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal do Ceará* (beatriz@fisica.ufcbr)

2. *Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará*

A carbamazepina (CBZ) é um fármaco anticonvulsivamente, sendo também indicado para algumas doenças neurológicas e determinadas condições psiquiátricas. São conhecidos quatro polimorfos anidros e um di-hidrato para CBZ, sendo comercialmente disponível a forma III, que é estável a temperatura ambiente e possui biodisponibilidade adequada. Há relatos da conversão, para o comprimido da CBZ, da forma III em diidrato resultando em endurecimento, dificuldade de desintegração e baixa biodisponibilidade. Neste trabalho foram avaliadas as formas cristalinas presentes em CBZ na forma farmacêutica suspensão em duas marcas disponíveis no mercado, na qual uma delas não foi capaz de impedir crises convulsivas em crianças. Foi verificada a espectroscopia vibracional para o precipitado e para o pó em suspensão após agitação em comparação com a substância química de referência da CBZ. A microscopia óptica mostrou cristais com hábitos cristalinos diferentes entre as amostras e o padrão, para diferenciar as formas polimórficas presentes na suspensão e evitar a influência dos excipientes realizou-se a microespectroscopia Raman, selecionando-se cristais isolados. A partir das medidas realizadas verificou-se que a marca denunciada por não impedir as convulsões apresenta a forma di-hidratada da CBZ em suspensão, mesmo após agitação. Enquanto que o padrão se encontra na forma polimórfica III, esta diferenciação nos hábitos cristalinos pode ser a responsável pela diferença de biodisponibilidade entre as marcas avaliadas, uma vez que o di-hidrato possui baixa solubilidade. Maiores estudos precisam ser realizados para elucidar a dinâmica de cristalização.

P33 - Síntese e Caracterização Espectroscópica de Polienais Conjugados

Rafaella F. Fernandes^{*1}, L. F. Maia¹, M. R. C. Couri¹, L. A. S. Costa²,
L. F. C de Oliveira¹

¹NEEM – Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora – MG

²NEQC – Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora – MG
(rafaella.ferreira@ice.ufjf.br)

Psitacofulvinas pertencem a uma classe de substâncias caracterizada por apresentarem aldeídos de cadeia linear e polinsaturada, sendo conhecido como psitacofulvina se encontrada naturalmente (em penas de papagaios, por exemplo) ou por parrodieno se o polienal for preparado sinteticamente [1]. Desta forma, objetiva-se neste trabalho a síntese e a caracterização espectroscópica de uma cadeia carbônica com números de insaturações entre dez e doze, e posterior análise comparativa com os polienos naturais encontrados em espécies de corais. Importante lembrar que a presença de polienos em corais pode estar relacionada com algum processo de origem infecciosa [2]. Salienta-se que o uso da espectroscopia Raman tem sido uma importante ferramenta na química dos produtos naturais para a caracterização de compostos contendo uma rede de elétrons π deslocalizados, tais como carotenos e outros polienos [3].

O processo de síntese para obtenção do parrodieno com um número de insaturações entre 10 e 12 é uma adaptação da metodologia usada por Stradi e colaboradores [1]; baseia-se na autocondensação do crotonaldeído em meio ácido e uso da pirrolidina como catalisador. O produto obtido predominantemente é o 2,4,6,8,10,12,14,16,18,20-docodecaenal, com rendimento de 85%.

O espectro Raman do produto sintético obtido com excitação em 1064 nm apresentara duas bandas majoritárias: 1509 cm^{-1} [$\nu_1(\text{C}=\text{C})$] e 1122 cm^{-1} [$\nu_2(\text{C}-\text{C})$]. De acordo com dados teóricos de estrutura eletrônica, no nível HF/6-311+G(d,p), uma cadeia contendo dez insaturações apresenta os modos ν_1 e ν_2 em 1510 e 1120 cm^{-1} , respectivamente, usando-se um fator de escala igual a 0,97.

Neste trabalho, nota-se que a comparação do perfil espectral do produto obtido com o observado para as espículas desmineralizadas e *in situ* do coral de *Leptogorgia punicea* corroboram entre si, indicando que ambos possuem uma cadeia polienal com número semelhante de insaturações. Estudou-se, ainda, o comportamento da amostra sintética nas linhas de excitação de 532 e 785 nm, bem como analisou-se a intensificação da banda referente ao grupo cromóforo. Desta forma, em condições de ressonância ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$), nota-se uma intensificação seletiva do sinal em 1509 cm^{-1} , referente ao cromóforo [$\nu(\text{C}=\text{C})$], e, em condição fora de ressonância ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$), tem-se em maior evidência da banda do padrão interno de Na_2SO_4 em 1008 cm^{-1} .

[1] R. Stradi, A. Bertelli, E. Pini, US. Patent 0175555 A1 (2005).

[2] L.F. Maia, V.E. de Oliveira, M.E.R. de Oliveira, B.G. Fleury, L.F.C. de Oliveira, J. Raman Spectrosc., 43, 161 (2012).

[3] V.E. de Oliveira, H.V. Castro, H.G.M. Edwards, L.F.C de Oliveira, J. Raman Spectrosc. 41, 642 (2010).

P34 - Caracterização da interface dentina-resina e resistência de união de sistemas adesivos contendo agente antimicrobiano ou partículas bioativas

Camila Ferraz^{1*}, Maria Cura², Jacqueline de Santiago Nojosa¹, Laura Ceballos², Lidiany Karla Azevedo Rodrigues¹, Monica Yamauti¹, Alejandro Pedro Ayala³

¹ Faculdade de Farmácia, Odontologia e Enfermagem da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brasil.

² Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, Espanha.

³ Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brasil.
(camilaferraz14@hotmail.com)

Os sistemas adesivos utilizados em odontologia são baseados no desenvolvimento de materiais que estabeleçam adesão efetiva aos tecidos dentais.¹ A união desses sistemas com o esmalte dentário é durável e previsível, porém a união à dentina é frágil e crítica.^{1,2} Soluções antibacterianas como a clorexidina (diacetato - DA e digluconato - DG) tem sido aplicadas anterior ou concomitantemente à aplicação dos sistemas adesivos objetivando reduzir microorganismos e estabilizar proteínas capazes de degradar a camada adesiva com o passar do tempo.³⁻⁵ Já as partículas bioativas como o β -TCP (tri-cálcio-fosfato) vêm sendo testados como sendo uma fonte de cálcio para proporcionar remineralização dos tecidos dentais remanescentes.⁶ No entanto, ainda não há um consenso sobre qual a influência dessas substâncias sobre a união aos tecidos dentais, especialmente à dentina, bem como se comportam após a formação da interface adesiva. Assim, o objetivo do presente estudo foi avaliar a influência da incorporação de um agente antimicrobiano e partículas bioativas a um sistema adesivo (SB) na formação da interface adesiva dentinária e na resistência de união à dentina. SB+DA e SB+ β -TCP1 obtiveram os resultados mais altos de resistência de união (34.65 (10.91) e 35.57 (9.94) Mpa, respectivamente), os quais não foram significativamente diferentes entre si e foram estatisticamente superiores aos resultados dos demais grupos. Os valores de resistência de união de SB 28.89 (7.96), SB+DG 29.89 (9.35) e SB+ β -TCP2 26.58 (9.15) não foram diferentes entre si. A análise por micro-Raman revelou que o adesivo penetra na dentina condicionada, porém, não na totalidade de sua profundidade. É notável a camada híbrida, uma mescla de material orgânico e resinoso. Porém não foi possível detectar a penetração dos sais de clorexidina nem de ambos os tipos de β -TCP ao longo da interface adesiva. A adição de diacetato de clorexidina bem como a de β -TCP1 parecem ser benéficas para a união do sistema adesivo à dentina.

Palavras-chave: Dentina, sistemas adesivos, interface de união, clorexidina, partículas bioativas.

Referências

- Milia E, Cumbo E, Cardoso RJ, Gallina G. Current Dental Adhesives Systems. A Narrative Review. *Curr Pharm Des.* 2012;18(34):5542-52.
- Pashley DH, Tay FR, Breschi L, Tjäderhane L, Carvalho RM, Carrilho M, Tezvergil-Mutluay A. State of the art etch-and-rinse adhesives. *Dent Mater.* 2011 Jan;27(1):1-16.
- Reis A, Carrilho M, Breschi L, Loguercio AD. Overview of clinical alternatives to minimize the degradation of the resin-dentin bonds. *Oper Dent.* 2013 Jul-Aug;38(4):E1-E25.
- Brackett WW, Tay FR, Brackett MG, Dib A, Sword RJ, Pashley DH. The effect of chlorhexidine on dentin hybrid layers in vivo. *Oper Dent* 2007;32:107-111.
- Carrilho MR, Carvalho RM, de Goes MF, di Hipólito V, Geraldini S, Tay FR, Pashley DH, Tjäderhane L. Chlorhexidine preserves dentin bond in vitro. *J Dent Res* 2007;86:90-94.
- Lynch RJ, Smith SR. Remineralization agents - new and effective or just marketing hype?. *Adv Dent Res.* 2012 Sep;24(2):63-7.

P35 - ANÁLISE DE ESCULTURA EM MADEIRA POLICROMADA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIAS RAMAN E INFRAVERMELHO (FT-IR)

Ana Letícia Castro de Oliveira¹, Iohanna Moreira Nunes¹, Renato Pereira de Freitas¹, Valter de Sousa Felix¹, Cristiane Ferreira Calza²

¹*Instituto Federal do Rio de Janeiro Campus Paracambi, IFRJ - CPAR, Rio de Janeiro, Brasil. (renato.freitas@ifrj.edu.br)*

²*Laboratório de Instrumentação Nuclear, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.*

A preservação do patrimônio cultural adquiriu um interesse crescente nas últimas décadas, e muitas técnicas científicas têm sido empregadas para analisar pinturas, manuscritos, cerâmicas, vidros, moedas, estátuas e artefatos de metal, a fim de resolver problemas relacionados com a restauração, conservação, datação e atribuição de obras de arte. Atualmente há uma tendência crescente para as investigações pouco ou quase nada invasivas. Já que a maioria dos artefatos são objetos únicos e preciosos de arte ou da arqueologia. Diante disso as espectroscopias no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e Raman, vem sendo cada vez mais empregadas na arqueometria, pois permitem investigações moleculares de alta sensibilidade, utilizando pequenas quantidades de amostra. Neste trabalho, as técnicas Raman e FT-IR, foram utilizadas para analisar amostras extraídas da escultura em madeira policromada de Nossa Senhora das Dores, que se encontra no Colégio Santo Inácio (Rio de Janeiro, Brasil). A estátua datada do início do século XVIII, faz parte do Conjunto Escultório do Calvário e foi inicialmente esculpida, por autores desconhecidos, para o alta – mor da igreja dos Jesuítas levantada no Morro do Castelo em 1567, porém com a derrubada do Morro, em 1922, as imagens foram alojadas no saguão do Colégio Santo Inácio. A caracterização elementar realizada através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a microscopia óptica, foram aplicadas como técnicas complementares, para respaldar as análises Raman e FT-IR. A análise elementar das amostras extraídas do manto verde com douramentos, apresentaram os seguintes elementos: Mg, Al, Si, Pb, K, Ca, Fe, Cu e Au. Os resultados das espectroscopias Raman, revelaram a presença do pigmento amarelo massicote (PbO) nas amostras. Enquanto os resultados do FT-IR, revelaram a presença do pigmento azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Tais resultados demonstram que a tonalidade verde é proveniente das mistura desses dois pigmentos. O resultado da mistura foi corroborada por imagens realizadas no microscópio óptico, onde foi possível ver pequenos cristais amarelos e azuis dispersos na textura da policromia das amostras, quando magnificadas 1000x. Através de uma análise estratigráfica das amostras através do microscópio óptico, também foi possível verificar quatro camadas diferentes, sendo elas: a camada de preparação, bolo armênio, folhas de ouro e a policromia. A análises Raman revelou, que na camada de preparação foi utilizado gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Estes resultados indicam que a escultura é condizente com sua época de datação (século XVIII), pois além dos pigmentos identificados terem sido utilizados durante esse período, o processo de manufatura da obra verificada pela estratigrafia e a utilização de folhas de ouro na região de douramento, são condizentes com técnicas aplicadas em esculturas durante o período Barroco (XVI-XVIII).

P36 - Caracterização de pigmentos por Espectroscopia Raman Portátil

Madson Albertini Bruno* e Carlos Roberto Appoloni

Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, Laboratório de Física Nuclear Aplicada, CEP 86055-990, Caixa Postal 6001, Londrina, Paraná – Brasil
(madson_albertini@hotmail.com)

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em aproximadamente 150 pigmentos, resinas, vernizes e aglutinantes, sendo 5 diferentes tipos de pigmentos (aquarela, ecoline, óleo, pó xadrez e pastel), pintados sobre 9 telas ou cartões preparados por restauradoras de museus brasileiros, totalizando cerca de 1000 espectros. As medidas foram realizadas com um espectrômetro Raman portátil modelo Inspector DeltaNu, que possui um laser de comprimento de onda de excitação em 785 nm, potência máxima de 120 mW, resolução de 8 cm^{-1} e região de alcance espectral dos deslocamentos Raman entre 200 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} . Para todos os espectros obtidos utilizou-se de baixa resolução e da ferramenta *Baseline* ambos fornecidos no software NuSpec utilizado para obtenção dos espectros. Variou-se o tempo de medida entre o intervalo de 1 a 20s e potência de 3,8 mW a 51 mW com objetivo de buscar sempre o melhor espectro com os menores tempo e potência possível para evitar ao máximo a ocorrência de degradação da amostra. Um grande banco de dados de espectros Raman de pigmentos foi gerado neste trabalho, a fim de contribuir para a caracterização de pigmentos em obras de arte, a ser disponibilizado à comunidade que trabalha na área de patrimônio cultural. Foram obtidos espectros de 18 pigmentos brancos, 8 pigmentos pretos, 31 pigmentos vermelhos, 21 pigmentos amarelos, 26 pigmentos azuis, 22 pigmentos verdes, 7 pigmentos laranjas, 13 pigmentos marrons, 16 pigmentos de outras cores e 41 resinas, aglutinas e vernizes. Parte destas medidas puderam ser comparadas com dados já reportados na literatura. Dentre os resultados obtidos, as bandas Raman medidas para alguns dos pigmentos foram: Lithopone (233vw, 341vw, 459m, 619vw, 647vw, 744vw, 839vw, 866vw, 988vs, 1106vw, 1144vw, 1168vw, 1267vw, 1726vw); Laca de garança escuro (499vw, 522vw, 701vw, 747vw, 965w, 1129w, 1184m, 1231m, 1268w, 1367vs, 1492s, 1603s); Amarelo de zinco (351w, 413vw, 773w, 872vs, 940w, 1452vw); Azul ultramarino (297vw, 400vw, 514vs, 556vw, 1129vw) e Verde cinábrio (682w, 735w, 770w, 1078vw, 1205m, 1278m, 1332w, 1529vs).

P37 - Estruturas minerais prebióticas: estudo espectroscópico do efeito do método de síntese e secagem sobre LDH

Evandro Pereira da Silva^{1,2*}, Claudio Mendes Dias de Souza¹, Vera Regina Leopoldo Constantino¹, Dalva Lucia Araújo de Faria¹

¹ Instituto de Química da Universidade de São Paulo / C.P. 26077, 05513-970, São Paulo, Brasil

² Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo / C.P. 3386, 01060-970, São Paulo, Brasil
(evandro.pereira.silva@usb.br)

No âmbito da química da origem da vida, a teoria de que a vida no planeta possa ter sua origem a partir da interação de moléculas prebióticas com minerais é muito bem aceita [1]. Argilas apresentam diversas características que as tornam uma classe mineral favorável à interação com diversas moléculas como, por exemplo, aminoácidos e nucleotídeos, a qual tanto pode ocorrer por adsorção na superfície do mineral quanto por intercalação em seu espaço interlamelar. A presença do mineral e sua afinidade por algumas classes de moléculas pode ter sido determinante para a maior complexificação do ambiente químico. Este trabalho busca compreender os fatores que afetam a estrutura de um hidróxido duplo lamelar (LDH) sintético do tipo hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Tal estrutura afeta a interação com biomoléculas e por isso esse estudo é essencial para etapas futuras do trabalho. As hidrotalcitas foram sintetizadas por coprecipitação [2] (LDH-CP) e reconstrução [3] (LDH-REC) em diferentes pHs; o composto comercial da Sigma-Aldrich (LDH-SA) foi utilizado como referência. LDH-CPs foram secos por 3 procedimentos distintos (dessecador, liofilizador e estufa a 70°C) e caracterizados por espectroscopia FT-Raman, FTIR, XRD, TGA e DSC. O difratograma do LDH-CP apresenta picos na mesma posição que da hidrotalcita Sigma Aldrich (variação máxima de 0,33°). O LDH-CP é menos cristalino que o comercial e também há uma variação na altura e largura dos picos entre o LDH-SA independentemente do método de secagem, já o LDH-REC tem difratograma bem distinto. O espectro FT-Raman do LDH-REC apresenta forte fluorescência, que inviabiliza sua análise, já os espectros de LDH-CP e do LDH-SA são concordantes, divergindo na meia largura das bandas, o que reflete a diferente cristalinidade dos compostos. A divergência de comportamento dos produtos sintetizados por coprecipitação e reconstrução pode ter ocorrido devido à variação do pH durante o processo de intercalação. A hidrotalcita Sigma Aldrich apresentou grande cristalinidade, mas seu espectro Raman tem bandas em ca. 2880 cm^{-1} , o que pode estar ligado a contaminações provenientes da síntese. Como realizado, o método de reconstrução não levou aos resultados desejados e será aprimorado. O LDH-CP apresenta uma estrutura similar ao LDH comercial, com maior destaque à secagem por dessecação, que gera uma melhor cristalinidade, e por isso será usada na próxima etapa do estudo, na qual aminoácidos serão intercalados nas lamelas do LDH durante a coprecipitação, dando origem a uma variação da hidrotalcita, que apresenta ânions de aminoácidos ao invés de CO_3^{2-} no espaço interlamelar.

Referências

1. Ponnamperna, C., A. et al., Orig Life Evol Biosph, 1982. **12**(1): p. 9-40.
2. Cunha V.R.R., [dissertação de mestrado]. São Paulo: IQ-USP; 2007.
3. Aisawa, S. et al., J. Solid State Chem., 2004. **177**: p. 3987-3994

P38 - Estudo da intercalação de bases nitrogenadas em duplo hidróxido lamelar: Implicações Astrobiológicas

Claudio Mendes Dias de Souza^a, Vera Regina Leopoldo Constantino^a, Dalva Lucia Araújo de Faria^a

^a Instituto de Química da Universidade de São Paulo / C.P. 26077, 05513-970, São Paulo, Brasil (claudiomendes@usb.br)

A interação entre biomoléculas e minerais é um dos objetos de estudo da Química prebiótica. Dentro da Astrobiologia, a Química prebiótica estuda a evolução química ou o aumento da complexidade química e como essa evolução culminou no surgimento da vida. Entender como e onde essas biomoléculas foram formadas, concentraram-se e reagiram para formar moléculas mais complexas está dentre os objetivos desse campo da ciência.

Minerais podem ter desempenhado um papel importante na seleção e concentração de biomoléculas, e na proteção contra radiação UV, hidrólise, altas temperaturas, entre outros fatores, além de atuarem como catalisadores na formação de biopolímeros². Dentre as biomoléculas que compõe os seres vivos atuais, as bases nitrogenadas, constituintes do código genético, são importantes alvos em estudos sobre a origem da vida. Neste estudo a interação entre adenina e timina intercaladas em duplo hidróxido lamelar de magnésio e alumínio, LDH, fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, foi investigada.

A intercalação foi realizada pelo método de coprecipitação a pH constante, em atmosfera inerte de N₂. Estes sistemas foram caracterizados por técnicas químicas (ICP-AES), mineralógicas (XRD), termogravimétricas (TG, DTG e DSC), espectroscópicas (Raman, FTIR) e absorção eletrônica (UV-Vis-NIR). Os resultados de XRD e UV-Vis-NIR indicam que as bases estão intercaladas no interior do LDH. Os espectros Raman, obtidos com radiações excitantes em 632,8; 785 e 1064 nm, não apresentaram as bandas características das bases, apenas as bandas atribuídas ao LDH e com um intenso fundo de luminescência. No entanto este fato tem sido investigado e metodologias alternativas serão utilizadas, como por exemplo, o uso de radiações excitantes na região do ultravioleta, em 244 nm.

Nas próximas etapas, estes sistemas serão submetidos às condições extremas de temperatura, pressão, pH, radiação UV, salinidade e dessecação. Estas variações nas condições ambientais têm como objetivo a simulação de ambientes existentes na Terra primitiva, de aproximadamente 3,5 - 3,9 bilhões de anos atrás, período no qual a maioria das evidências aponta para o aparecimento das primeiras formas de vida, bem como ambientes extremos da Terra atual e ambientes extraterrestres³.

Referências

1. De Marais, D. J.; et al. **Astrobiology**, 2008. v. 8, n. 4, p. 715-730.
2. Bernal, J.D. **The physical basis of life**. London: Routledge and Kegan Paul, 1951. v. 357, p. 537-558.
3. Lahav, N. **Heterogen Chem Rev**, v. 1, p. 159-179, 1994.

P39 - Estudo da pintura “A Subida do Foguete” de Claudio Tozzi por Espectroscopia Raman Portátil

Madson Albertini Bruno*¹, Carlos Roberto Appoloni¹, Ana Gonçalves Magalhães² e Rejane Elias Clemencio²

¹ *Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, Laboratório de Física Nuclear Aplicada, CEP 86055-990, Caixa Postal 6001, Londrina, Paraná – Brasil*

² *Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo (MAC-USP), Rua da Praça do Relógio, 160, Cidade Universitária, 05508-050 - São Paulo - SP - Brasil (madson_albertini@hotmail.com)*

Foram realizadas medidas por Espectroscopia Raman Portátil na obra *A Subida do Foguete*, pintura sobre cartão, do artista Claudio Tozzi, elaborada no ano de 1969 e Prêmio da IV Jovem Arte Contemporânea no mesmo ano. O objetivo foi caracterizar os pigmentos utilizados pelo artista para documentação da obra e contribuir para trabalhos futuros de restauro. Claudio Tozzi é um artista brasileiro, nascido em 1944, arquiteto formado na Universidade de São Paulo (USP). Ao longo de sua vida produziu grandes obras de artes com reconhecimento internacional na área, tendo realizado diversas exposições de suas obras em museus renomados do Brasil e no exterior. As medidas Raman foram realizadas no Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo (MAC/USP), do qual esta obra faz parte da coleção permanente. Foram medidos dezessete pontos da mesma. Foi utilizado um espectrômetro Raman portátil modelo Inspector DeltaNu, que possui um laser de comprimento de onda de excitação em 785 nm, potência máxima de 120 mW, resolução de 8 cm^{-1} e região de alcance espectral dos deslocamentos Raman entre 200 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} . Para todos os espectros obtidos utilizou-se de baixa resolução e da ferramenta *Baseline* ambos fornecidos no software NuSpec utilizado para obtenção dos espectros. Variou-se o tempo de medida entre o intervalo de 1 a 5s e potência mínima de 2,6 mW a máxima de 25,3 mW com objetivo de buscar sempre o melhor espectro com os menores tempo e potência possível para evitar ao máximo a ocorrência de degradação na pintura. A fim de caracterizar os pigmentos utilizados pelo artista, os espectros Raman obtidos dos pontos escolhidos nesta pintura foram comparados com um banco de dados de espectros Raman realizado pelos autores e com outros bancos de dados disponíveis na literatura. Dentre os resultados obtidos, nas regiões de cor vermelha da pintura foram medidas as seguintes bandas Raman: 965w, 1059w, 1105w, 1159m, 1228m, 1280m, 1356vs, 1387m, 1460m, 1482s, 1551w, 1576s. A comparação com o banco de dados indica que o pigmento vermelho utilizado pelo artista seja o vermelhão holandês.

P40 - Raman and infrared study of hydroxyl sites in different types of natural tourmalines

C. Fantini*, M. C. Tavares, K. Krambrock, R. L. Moreira, A. Righi

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

The supergroup of tourmaline minerals forms a complex class of borosilicates with different compositions and colors, and occurrence in different geologic environments. Tourmalines present a very complex chemical composition with general chemical formula $XY_3Z_6T_6O_{18}(BO_3)_3V_3W$, and trigonal crystalline structure as shown in Fig. 1a. Crystal sites X, Y and Z can be occupied by many different ions which are responsible for the different types of natural tourmalines. Sites V and W are occupied by OH^- , and in some cases W site can be occupied by F^- .

Raman and infrared spectra of different types of tourmaline minerals in the spectral range associated with the hydroxyl stretching modes are presented (Fig. 1b). Different lineshapes are observed for the OH features associated with the different types of tourmaline samples due to the many possibilities of coordination of OH in the two different structural $V[O(1)]$ and $W[O(3)]$ occupied sites. Local arrangements around the two different OH sites were assigned, and different ions substitutions for these five types of tourmaline minerals were identified. Polarized Raman spectroscopy reveals that OH stretching modes are described by totally symmetric irreducible representations.

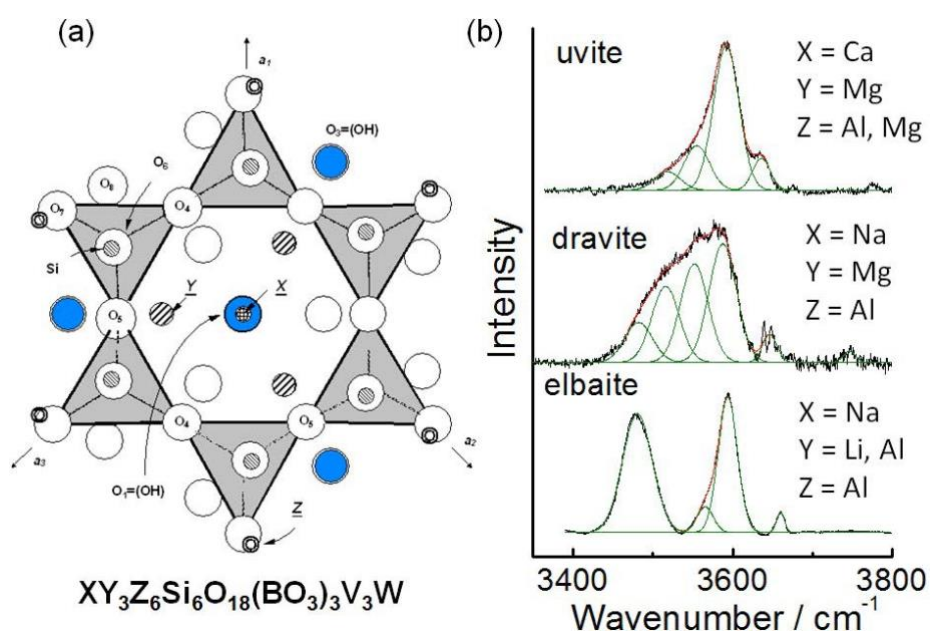


Figure 1. (a) Schematic representation of the general structure of tourmaline projected on the (001) basal plane. (b) Gaussian fit of the OH stretching Raman mode of uvite, dravite and elbaite crystals.

P41 - Spectroscopic analysis and X-ray diffraction of fossil trunks from the Parnaíba Basin, Northeast Brazil

Wemerson J. Alencar¹, Bartolomeu C. Viana ¹, Juan C. Cisneros², João H. da Silva³, Paulo T. C. Freire³, Francisco Eroni. P. dos Santos^{1,*}

¹*Universidade Federal do Piauí, CCN, Departamento de Física, Teresina, Piauí, Brazil.(franciscoeroni@gmail.com)*

²*Universidade Federal do Piauí, Núcleo de Arqueologia e Paleontologia, Teresina, Piauí, Brazil*

³*Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Fortaleza, Ceará, Brazil*

The study of fossils reveals valuable informations about the evolution of species and their respective ecosystems (paleogeography and paleoenvironment), as well as it contributes to the understanding of the mass extinction phenomenon, among others. Thus, the analysis of materials collected in a certain place is very important to understand the natural history of that region. In this work, we have studied the fossilization processes of fossil trunks of plants that lived in the Paleozoic Age, Permian period (about 270 million years ago) and in the Cenozoic Age, Paleogene period (between 66-23 million years ago), through several physical techniques [01]. The Permian fossil trunks were collected in the Pedra de Fogo Formation. This geological Formation, crops out on several areas from the Piauí, Maranhão and Tocantins Brazilian states [02] is known for its abundance of fossil trunks, some of them occurring in life position [03]. The Paleogene fossil trunk fossil was collected in an area referred as Detritic-Lateritic Layer [04], in Maranhão state. The Paleogene age is a preliminary estimation for this rock layer [04]. The physical analyses were performed in order to determine the composition of the fossil trunks and from them to infer the sequence of chemical events that produced the fossilization. We have used four physical techniques: Fourier transformed infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results allowed us to understand the main mechanism of the trunks fossilization was silicification.

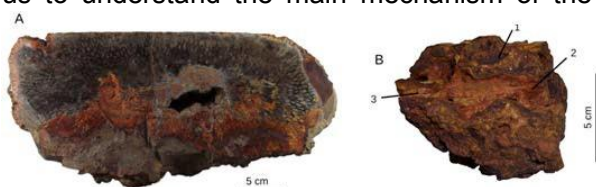


Figure 1: Photographs of some fossil trunks from the Parnaíba Basin: A – The pteridophyte (fern) *Psaronius* sp., from the Permian of Nova Iorque, Maranhão State (stem in cross-section view); B. sample Wt1, from the Paleogene of Timon, Maranhão State, showing different regions submitted to physical analysis (1 – black; 2 – red; 3 – yellow).

References

- [01] F.E. de Sousa, J.H. da Silva, A.A.F. Saraiva, D.D.S. Brito, B.C. Viana, B.T.D. Abagaro, P.D.C. Freire, *Braz J Phys* 41 (2011) 275-280.
- [02] M.E.C.M.C. Santos, M. S. S. Carvalho(Ed.), *Paleontologia das bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luís*, 2º ed., CPRM-Serviço Geológico do Brasil/DIEDIG/DEPAT, Rio de Janeiro, 2009.
- [03] E.B.M. Caldas, D.; Lima Filho, F. P.; Rosler, O., *Boletim IG-USP* 7 (1989) 69-87.
- [04] IBGE, Estado do Maranhão; *Geologia*, IBGE, Rio de Janeiro, 2011.

P42 - Superfícies SERS ativas para uso forense: estudo de corantes

Rodrigo Valim Moreira^{*1}, Dalva L. A. de Faria², Nathália D. Bernardino¹, José Luiz da Costa² e Mauro Renault Menezes²

¹ Instituto de Química da Universidade de São Paulo
C.P. 26077, 05513-970, São Paulo, Brasil (rodrigo.moreira@usp.br)

² Superintendência de Polícia Técnico-Científica – IC/SPTC/SP
Rua Moncorvo Filho, 410 – Butantã, 05507-060 – São Paulo – SP

Drogas de abuso são substâncias usadas de maneira ou em quantidade incompatível com padrões médicos ou sociais de uma cultura^[1]. Na metade do século XIX, a morfina foi isolada do ópio e a heroína foi sintetizada a partir da morfina^[2], iniciando dessa forma a produção de substâncias ilícitas sintéticas, muitas das quais ainda hoje são chamadas de drogas de recreação, nome que erroneamente sugere a inocuidade dessas substâncias. O ecstasy (3,4-metilenodioximetanfetamina, MDMA) é uma dessas drogas e a identificação dos corantes usados em sua produção pode levar à identificação de sua fonte produtora. A espectroscopia Raman serve bem a essa tarefa devido à possibilidade de exploração dos efeitos Raman ressonante e SERS, sendo que este último promove a supressão de luminescência que normalmente é apresentada por corantes. Este trabalho apresenta a caracterização de corantes usando o efeito SERS em superfícies de preparação fácil e rápida e que apresentam boa eficiência. As superfícies foram preparadas tratando discos de cobre com HNO₃ e posteriormente modificadas com prata usando uma solução aquosa de Ag⁺. Os corantes utilizados foram Índigo Carmim, Eritrosina, Erioglaucina, Ponceau 4R, Tartrazina, Sunset Yellow, Amaranto, Azul Patente V, Sudan 1 e Sudan 3 e os espectros SERS (Renishaw) foram feitos tanto com excitação em 514,5 nm quanto 632,8 nm. Os corantes também foram caracterizados no estado sólido através da espectroscopia FT-Raman (Bruker), FTIR (Bruker) e UV-VIS-NIR (Shimadzu). As superfícies são preparadas antes do uso e comparou-se a eficiência da superfície de cobre sem e com prata. O tempo de preparação das superfícies é de ca. de 10 minutos e os corantes foram aplicados a partir de soluções aquosas. Observou-se que apesar da superfície de Cu apresentar boa intensificação SERS e supressão de luminescência para alguns corantes, como a Tartrazina e a Eritrosina, em outros casos, como a Erioglaucina e o Sunset Yellow, apenas na presença de Ag obteve-se o espectro. No caso da Erioglaucina, não observou-se bandas Raman utilizando cobre na radiação excitante 514,5 nm mas houve resposta em 632,8 nm. Já com o Índigo Carmim não se conseguiu suprimir a luminescência utilizando a superfície de cobre em ambas às radiações, porém com a superfície de prata os espectros foram obtidos sendo que em 632,8 nm a maior intensificação das bandas foi devido aos efeitos Raman ressonante e SERS. As superfícies utilizadas aqui mostraram-se eficientes proporcionando espectros SERS de ótima qualidade e pela facilidade de preparação poderiam ser produzidas em laboratórios de perícia criminal sem qualquer dificuldade. A próxima etapa envolve identificar os corantes empregados em comprimidos de ecstasy apreendidos pela polícia civil de São Paulo, utilizando as superfícies aqui descritas.

Referências

1. *Drugs of Abuse – A DEA resource guide*; U.S Dept. of Justice, Drug Enforcement Admin. 2011 ed. 2. Henderson, G.L.; *J.Forensic Sci.* 1988, 33, 569

P43 - Uso de novos substratos SERS ativos em Arqueometria: estudo de têxteis peruanos

Nathália D'Elboux Bernardino¹ e Dalva L. A. de Faria¹

¹ Endereço: Av. Professor Lineu Prestes, 748 – Instituto de Química – USP, Cidade Universitária, São Paulo (nathaliadelboux@hotmail.com)

O uso do efeito SERS tem sido amplamente empregado na caracterização de materiais arqueológicos, como têxteis, cerâmicos etc.^[1] nos quais a identificação de colorantes é de grande interesse, uma vez que pode fornecer informações quanto à natureza e técnicas empregadas ^[2]. Neste trabalho foram estudadas fibras arqueológicas provenientes de culturas antigas do Perú (Huari) utilizando substrato de cobre tratado com HNO₃ e com solução aquosa de AgNO₃ (10³ mol/L). A superfície assim preparada tem eficiência apreciável, é fácil de preparar e tem baixo custo.

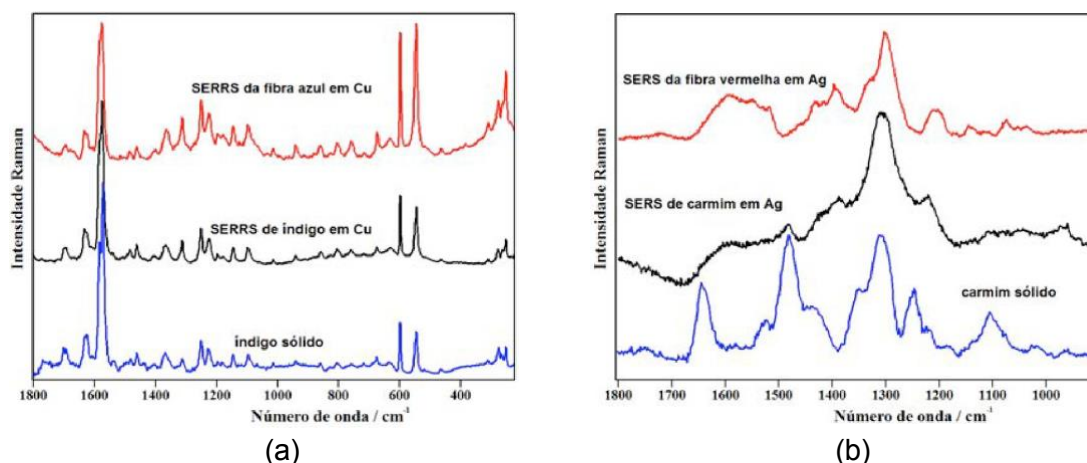


Figura 1. Espectros Raman de (a) índigo puro (azul) e SERRS em discos de Cu do corante puro (preto) e da fibra arqueológica azul (vermelho) após redução *in situ* todos obtidos com excitação em 632,8 nm; (b) carmim (excitação em 488 nm) (azul) e SERS em Ag sobre superfície de Cu do corante puro (preto) e da fibra vermelha (vermelho).

No caso do índigo o uso do efeito SERRS é complicado devido à sua baixa solubilidade dificultando sua extração das fibras arqueológicas e consequente obtenção de espectros SERRS. Assim, a redução *in situ* revelou-se uma excelente alternativa, como mostrado na figura acima 1(a). Com o corante carmim, além da dificuldade de extração, os resultados de SERS em cobre não foram muito eficientes. Como alternativa, utilizou-se a superfície modificada com AgNO₃, a qual se mostrou reproduzível e eficiente, como observado pelos espectros na figura 1(b). A extração no caso da fibra vermelha foi feita utilizando procedimento já proposto na literatura ^[3]. Essas superfícies mostraram-se eficientes na caracterização de corantes existentes em fibras arqueológicas tendo como principal vantagem a facilidade de preparação.

[1] F. Casadio, M. Leona, J.R. Lombardi and R. Van Duyne, *Accounts of Chemical Research* 43 (2010) 782-791.

[2] M. Leona, J. Stenger and E. Ferloni, *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (2006) 981-992.

[3] X. Zhang and R.A. Laursen, *Analytical Chemistry* 77 (2005) 2022-2025.

P44 - Estudo por espectroscopia Raman de madeiras diversas

Ana Luisa do A. Fernandes^{1*}, Nelson L. G. D. de Souza¹ e Luiz F. C. de Oliveira¹.

¹Universidade Federal de Juiz de Fora (analisa_amaral@yahoo.com.br)

A identificação da madeira normalmente é realizada por métodos visuais, testes físicos de dureza e através de análise química dos seus componentes principais, como a lignina e a celulose. Nesse sentido a espectroscopia vibracional oferece mais um meio de caracterização das madeiras. Dentre as espectroscopias vibracionais, a Raman oferece capacidade de analisar amostras de madeiras de forma não destrutiva. Essa técnica tem sido utilizada para determinar a relação entre a lignina e a celulose presente nas madeiras. A partir dessa relação pode-se classificar as madeiras em duras e macias. As duras apresentam valores maiores que as macias [1]. O principal responsável pela elevada resistência axial da madeira à tração é a celulose, devido a sua estrutura linear. Já a lignina serve como agregador das moléculas de celulose, conferindo consistência à parede celular, o que implica uma maior elasticidade e resistência à compressão [2].

Esse estudo tem como objetivo fazer uma relação entre a dureza de sete diferentes espécies de madeira por espectroscopia Raman.

Para tal análise utilizou-se o espectrômetro Raman com linha de excitação em 1064 nm com potência do laser de 400 mW, 1024 acumulações e resolução espectral de 4 cm^{-1} . As madeiras utilizadas nesse estudo são conhecidas popularmente por Angelim, Eucalipto, Ipê, Madeira Balsa, Paraju, Pinus, Roxinho e Sucupira amarelo.

Os espectros Raman das amostras apresentam bandas características tanto da lignina quanto da celulose. As principais referentes a lignina são observadas em 1655, 1589, 1423, 1274 e 1140 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ do anel, $\delta_a(\text{CH})$, $\delta(\text{C}-\text{C})$ do anel guaiacil e $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$. Já as principais bandas Raman referentes a celulose são 2897, 1378 e 1121 cm^{-1} , atribuídas respectivamente $\nu(\text{CH}) \setminus \nu(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH})$ e $\nu(\text{CC}) \setminus \nu(\text{CO})$ [3]. Na literatura há diferentes modos de relacionar o espectro Raman com as características físicas das madeiras. Um método simples de realizar essa correlação foi desenvolvido por Atalla e Agarwa, onde a intensidade da banda em 1274 cm^{-1} é utilizada para esse fim. Quando essa banda se apresenta com fraca intensidade, a madeira é considerada dura e quando sua intensidade é forte, a madeira é macia [1]. Esse método foi utilizado para determinar a classificação quanto a dureza das madeiras analisadas. Foram classificadas como duras Angelim, Balsa, Eucalipto, Paraju e Roxinho. Como macia, identificou-se apenas o Pinus. As outras duas, Ipê e Sucupira amarelo, apresentaram a intensidade intermediária dessa banda em relação as demais, podendo ter uma dureza média.

Os resultados obtidos mostram que a espectroscopia Raman é uma boa ferramenta para análise e caracterização de madeiras, pois não é necessário tratamento prévio da amostra para que a mesma seja utilizada e a simples relação da intensidade de uma banda Raman pode ser suficiente para se obter uma boa caracterização.

Referências

- [1] I. Lewis. Spectrochim. Acta Part A, 1994, 50, 1943-1958.
- [2] M. Nuopponen. Spectrochim. Acta Part A 2004, 60, 2963–2968.
- [3] Z. Jia. Industrial Crops and Products, 2013, 47, 212–217

PÔSTERES II
29 de Outubro

P01 - ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE EM CRISTAIS DE L- ALANINA + ÁCIDO OXÁLICO

R. C. Vilela^{1*}, P. T. C. Freire², A. J. D. Moreno³.

1- IFMA - MA - Imperatriz – Brasil- rivelino@ifma.edu.br,

2- UFC - CE – Brasil, 3 - UFMA - MA - Brasil

Neste trabalho, estudou-se o efeito da temperatura nos espectros Raman de cristais de L-alanina + ácido oxálico, $C_3H_8NO_2^+.C_2HO_4^-$. Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em policristais a diferentes temperaturas no intervalo compreendido entre a temperatura ambiente e a temperatura de 20 K. Para auxiliar o entendimento do comportamento do cristal também foram obtidos os difratogramas de raios-X bem como estudada a dependência dos parâmetros de rede em função da temperatura no intervalo entre 290 K e 93 K. As três técnicas utilizadas em conjunto permitiram mostrar o comportamento estrutural do material em baixas temperaturas. Deste quadro foi possível inferir que os cristais de L-alanina + ácido oxálico apresentam três diferentes transições de fase durante o resfriamento. Em 250 K o aparecimento de um dubleto em 90 cm^{-1} e a anomalia num dos parâmetros de rede apontam para a ocorrência da primeira transição de fase. Em 150 K surgem pelo menos duas novas bandas no espectro Raman, ao mesmo tempo em que ocorrem bruscas mudanças de inclinação nas curvas que representam as dimensões dos eixos a e c do cristal. Também se verifica que, de forma semelhante ao que ocorre com os espectros Raman, aparecem novos picos no difratograma de raios-X em torno desta temperatura, caracterizando assim a segunda transição de fase. A uma temperatura ainda mais baixa, em torno de 43 K, foi verificada a ocorrência da terceira transição de fase, que tem como principal característica a separação de dois modos Raman associados a modos da rede. Um importante aspecto apresentado pelos espectros Raman com o resfriamento da amostra foi o deslocamento da banda de mais baixa energia para menores valores de frequências, semelhantemente ao que ocorre com vibrações do tipo *soft-mode* em materiais ferroelétricos, embora a frequência do modo no cristal de L-alanina + ácido oxálico não tenha ido à zero.

[1] MORENO, A.; FREIRE, P.; MELO, F.; et. al. Low-temperature Raman spectra of monohydrated L-asparagine crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35, n. 3, p. 236-241, 2004.

[2] SUBHA NANDHINI, M.; KRISHNAKUMAR, R.; NATARAJAN, S. L-Alaninium oxalate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, v. 57, n. 7, p. o633-o635, 2001.

P02 - Investigação da anarmonicidade dos fônons na perovskita dupla Y_2NiMnO_6 por espectroscopia Raman

*Raimundo Bezerra Macedo Filho^{1,2}, Alejandro Pedro Ayala¹, Carlos William de Araujo Paschoal^{3,4}

¹ Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza - CE, Brasil ² Departamento de Física, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, IFMA, 65030-005 São Luís - MA, Brasil ³ Departamento de Física, CCET, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580 São Luís - MA, Brasil ⁴ Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia da Universidade da Califórnia, Berkeley, em Berkeley, California 94720-1760, EUA

Neste trabalho sintetizamos e caracterizamos a perovskita dupla ordenada 1:1 Y_2NiMnO_6 , na qual cálculos *ab initio* utilizando o Método do Funcional da Densidade (DFT) propuseram recentemente que apresentaria um caráter multiferróico. A amostra foi sintetizada pelo método de reação de estado sólido a partir dos óxidos: Y_2O_3 (Aldrich, 99,99%), NiO (Aldrich, 99,8%) e MnO (Aldrich, 99%), sendo calcinados a 1000°C por 12h, repetindo o ciclo até obter a fase desejada. Um fluxo de ar seco foi injetado na mufla, afim de favorecer uma atmosfera em O_2 , com o objetivo de ganho de massa referente ao óxido de MnO para obter a estequiométrica necessária (MnO_2). Ao final dos ciclos de calcinações, a amostra foi sinterizada a 1400°C por 24h. A amostra foi monitorada e avaliada por difração de raios X (DRX). O difratograma confirmou que a estrutura cristalina, a temperatura ambiente, pertence ao grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$. O espectro de fônons ativos na espectroscopia Raman foi determinado visando definir o grau de ordenamento de Ni e Mn na estrutura, o que foi confirmado por picos característicos entorno de 490 cm^{-1} e 520 cm^{-1} . A evolução do espectro Raman em função da temperatura mostrou anomalias em torno de 100K, caracterizadas pela posição das bandas associadas aos fônons em 652 cm^{-1} e 524 cm^{-1} , em especial um amolecimento na frequência do fônon em 652 cm^{-1} .

P03 - Influência do Tratamento Térmico no Nanocompósito Fotocatalisador ZnO/TiO₂. Caracterização por Espectroscopia Raman

M. T. C. Sansiviero* , D. L. A. de Faria

*Instituto de Química da Universidade de São Paulo
C.P. 26077, 05513-970, São Paulo, Brasil (mtcaruso@gmail.com)*

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor que se apresenta principalmente na forma de duas estruturas cristalinas, anatase ($E_{\text{gap}} = 3,2$ eV) e rutilo ($E_{\text{gap}} = 3,02$ eV). Sendo que a fase anatase apresenta excelente atividade fotocatalítica. Uma estratégia que é utilizada para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico devido à melhor separação de cargas é a obtenção de nanocompósitos do tipo metal/TiO₂ e semicondutor/TiO₂.¹

No presente estudo, um compósito com relação molar 10% ZnO/TiO₂ foi sintetizado pelo método de impregnação de acetato de zinco di-hidratado na superfície de TiO₂ P25, (80% anatase (a) e 20% rutilo (r)) seguido por tratamento térmico em diferentes temperaturas (350, 600, 750 e 900 °C). Os pós calcinados foram investigados por espectroscopia Raman e difração de raios-X (DRX). Foram obtidos também os espectros Raman do P25 calcinado nas mesmas temperaturas. Em 350 e 600 °C não se observam mudanças significativas nos espectros do compósito e do P25, sendo basicamente o espectro do P25 com bandas Raman características da anatase em 197 (E_g), 399 (B_{1g}), 515(A_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g) e duas bandas de menor intensidade atribuídas ao rutilo em 447 (E_g), e 612 (A_{1g}) cm^{-1} . Em 750 °C observa-se no compósito uma desestabilização da anatase com uma completa transição de fase a-r e a formação de metatitanato de zinco (ZnTiO₃), com bandas características em 177, 231, 265, 344 e 707 cm^{-1} , por outro lado no P25 à 750 °C só uma pequena parte de anatase passou a rutilo. No P25 foi observada a completa transição de a-r à 900 °C. Dados de DRX confirmam os dados obtidos por Raman e mostram ainda que no compósito tratado à 350 e 600 °C forma-se ZnO e em temperaturas maiores este vai desaparecendo e forma-se o ZnTiO₃. Pode-se concluir que no compósito em 350 e 600 °C tem-se principalmente TiO₂ anatase e ZnO, já em 750 e 900 °C coexistem TiO₂ rutilo e ZnTiO₃. Pode-se observar ainda que a presença dos íons Zn^{2+} no compósito causou uma desestabilização da fase anatase, em concordância com o mencionado anteriormente².

Referências

1. Kamat, P. V.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834
2. Hanaor, D. A. H. and Sorrell, C. C.; *J Mater Sci* **2011**, *46*, 855

Agradecimentos: Fapesp (temático), CNPq e à Profa. Dra. Vera R. L. Constantino (IQUSP) pelo uso de facilidades de seu laboratório.

P04 - Estudo De Espectroscopia Raman Em Cristais De L-Asparagina Dopados Com Cobre

C. D. Gomes¹, *E. F. Bezerra¹, A. M. R. Teixeira², P. T. C. Freire³, G.O.M. Gusmão^{3,4}

*²Universidade Estadual Vale do Acaraú, Sobral-CE, Brasil
(email: amrteixeira@gmail.com)*

²Universidade Regional do Cariri-URCA, Juazeiro do Norte-CE, Brasil

³Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE, Brasil

³Universidade Estadual do Piauí-UEPI, Teresina-CE, Brasil

Aminoácidos são moléculas orgânicas que contêm um grupo amina (NH_2), um grupo carboxila (COOH) e uma cadeia lateral que é específica para cada aminoácido. Os aminoácidos estão presentes na constituição de todas as proteínas. Um fato interessante é que dos vários tipos de aminoácidos existentes, apenas 20 deles são utilizados para síntese das proteínas que ocorre nos animais, plantas, bactérias e vírus. Acredita-se que a escolha destes 20 aminoácidos universais dataria de um período muito próximo período de todos os seres vivos. Nos últimos anos têm existido grande interesse no estudo dos espectros vibracional e propriedades estruturais dos cristais de aminoácidos. Nos últimos anos tem existido grande interesse no estudo dos espectros vibracional e propriedades estruturais dos cristais de aminoácidos. A espectroscopia Raman têm sido de grande interesse para caracterizar os modos normais de vibração do material, obter informações relacionadas à conformação molecular, estudar a natureza das ligações de hidrogênio e também investigar a existência de polimorfismo. O presente trabalho apresenta um estudo comparativo por meio de espalhamento Raman de cristais de L-asparagina puro e cristais de L-asparagina dopados com cobre (Cu). Os espectros de Raman de cristais de L-asparagina puros e dopado com Cu foram registrados à temperatura ambiente na região de 40 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Observamos que o espectro Raman de cristais L-asparagina dopados com Cu apresenta alguns modos que não são observadas em cristais de L-asparagina puros. Fizemos uma atribuição de modos vibracionais de L-asparagina puro e dopado para uma melhor compreensão das diferenças observadas nos espectros Raman.

P05 - Propriedades vibracionais a altas pressões do cristal $C_{18}H_{27}N_3OS$

Thiago Andrade de Toledo^{1*}, Luiz Everson da Silva², Paulo Sérgio Pizani¹

1) Universidade Federal de São Carlos (thiagotoledo21@gmail.com)

2) Universidade Federal do Paraná

Nos últimos anos, as bases de Schiff (RC=NR) ganharam destaque devido as suas potenciais aplicações em dispositivos emissores de luz, sensores e fármacos [1,2]. Neste trabalho, investigamos os efeitos induzidos por pressão no cristal 5-(4-Decyloxy-phenyl)-[1,3,4]thiadiazol-2-ylamine ($C_{18}H_{27}N_3OS$) para as pressões selecionadas entre 1 atm (ou 0 GPa) à 6.3 GPa. O espectro Raman foram coletados com o uso do espectrofotômetro Jobin Yvon T64000, com a linha de 514.6 nm. Os experimentos a altas pressões foram realizados em célula de diamante, com óleo mineral Nujol, para as pressões selecionadas entre 1 atm a 6.3 GPa. A variação da pressão têm sido usada para investigar os mecanismos de transição de fase, que regem os diferentes tipos de materiais cristalinos [3]. Em condições ambiente, o cristal 5-(4-Decyloxy-phenyl)-[1,3,4]thiadiazol-2-ylamine ($C_{18}H_{27}N_3OS$) é monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/c$, com quatro moléculas por cela unitária. A região espectral situada entre $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ para o cristal $C_{18}H_{27}N_3OS$ é caracterizada por vibrações do tipo estiramento e dobramentos, em especial, de C-C, C=C e C-N. Em geral, esta região é usada para monitorar a estabilidade e mudanças conformacionais relativos a alterações no comprimento de ligação atômica devido ao aumento de pressão nos materiais orgânicos. Analisando o espectro Raman, verifica-se a estabilidade do cristal com a estrutura monoclinica para as pressões inferiores a 1 GPa. No entanto, o cristal apresenta transição de fase induzida por pressão em 1 e 2.9 GPa, sendo caracterizada pelo surgimento/desaparecimento de picos Raman.

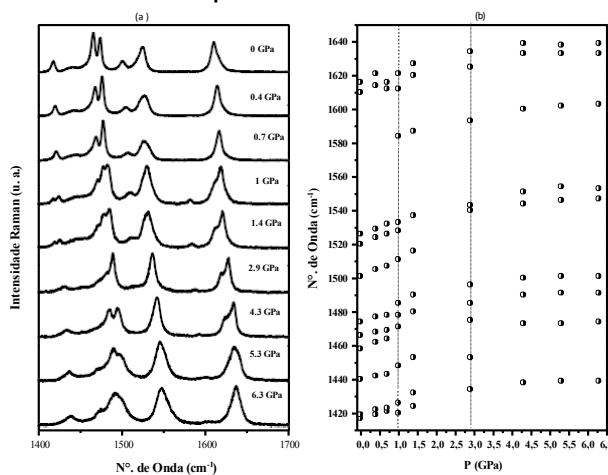


Figura 3: (a) Evolução do espectro Raman em função da pressão entre 0 e 6.3 GPa e (b) dependência do número de onda em função da pressão.

[1] Mota, V. Z. et al., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 99 (2012) 110–115.

[2] Béreau, V. et. al., Inorg. Chem. 2012, 51,1309–1318.

[3] Paraguassu, W. et al., Journal of Solid State Chemistry 196 (2012) 197–202.

P06 - Espectroscopia Raman em óleo essencial de capim cidreira (*Cymbopogon citratus*) e cálculo de primeiros princípios.

Rozilaine A. P. G. Faria¹, Nágela F. M. Picanço¹, Gladís S. D. L. Campos²,
Jorge L. B. Faria³

¹IFMT- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso-
campus Cuiabá-Bela Vista. Departamento de Química e Meio Ambiente
(rozilaine.faria@blv.ifmt.edu.br)

²IFMT – Bolsista PIBITI/CNPq

³UFMT – Universidade Federal de Mato Grosso. Instituto de Física

Recentemente, os óleos essenciais têm despertado o interesse da indústria de alimentos pelas atividades antioxidante e antimicrobiana que tem demonstrado. Timol, carvacrol e eugenol são exemplos de componentes dos óleos essenciais de especiarias como tomilho (*Thymus vulgaris*), orégano (*Origanum vulgare*) e cravo (*Syzygium aromaticum*) respectivamente com atividade antimicrobiana e antioxidante, antibacteriana e antifúngico. No entanto, a aplicação desses óleos para tais atividades interfere na qualidade sensorial do alimento devido a concentração necessária a ser adicionada na matriz alimentar. A produção e a composição do óleo essencial pela planta dependem, dentre outros fatores, da interação planta-ambiente na qual está inserida, época de colheita, fenofase e estágio fisiológico do vegetal [1, 2]. *Cymbopogon citratus*, popularmente conhecido como capim cidreira, apresenta um bom rendimento na produção do óleo essencial com neral (citral A), geranial (citral B) e mirceno podendo atingir 90% da composição do óleo [3]. O óleo essencial do capim cidreira foi obtido por hidrodestilação em aparato Clevenger, durante 4 horas. Este material foi analisado por espalhamento RAMAN, em um espectrômetro HR 800, com excitação de 532nm, na faixa de 80 a 3400 cm^{-1} . O espectro obtido foi comparado com cálculos DFT das moléculas componentes do óleo. Neste trabalho apresentamos as assinaturas vibracionais dos principais grupos funcionais e sugerimos uma metodologia simples para quantificar as proporções desses componentes na composição do óleo.

[1] BARROS, F.M.C. et al. Variabilidade sazonal e biossíntese de terpenóides presentes no óleo essencial de *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown (Verbenaceae). Quim. Nova, v.32, n.4, p.861-67, 2009.

[2] SOUSA, L.A. et al. Sazonalidade dos ductos secretores e óleo essencial de *Foeniculum vulgare* var. *vulgare* Mill. (Apiaceae). Revista Brasileira de Farmacognosia, v. 15, n. 2, p.155-61, 2005.

[3] GUIMARÃES, L.G.L. et al. Influência da luz e da temperatura sobre a oxidação do óleo essencial de Capim-Limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf). Quim. Nova, v. 31, n. 6, p.1476-80, 2008..

P07 - Análise de Salsichas através de Espectroscopia Raman e Ferramentas Quimiométricas

Kamila de Sá Oliveira^{1*}, Náira da Silva Campos¹, Mariana Ramos de Almeida²,
Rodrigo Stephani³, Luiz Fernando Cappa de Oliveira¹

¹*Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brasil.*

²*Laboratório de Quimiometria em Química Analítica, Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13084-971, Campinas, SP, Brasil.*

³*Gemacom Tech, 36092-050, Juiz de Fora, MG, Brazil.
(kamila@ice.ufjf.br)*

A produção de embutidos exige uma ampla variedade de ingredientes cárneos e não cárneos, cada um exercendo uma função específica de acordo com suas propriedades [1]. Nos últimos anos, a adulteração de carnes e produtos derivados com espécies diferentes tem sido um problema generalizado no mercado [2]. Várias técnicas analíticas já foram sugeridas para a identificação de espécies de carne, incluindo HPLC e eletroforese. Entretanto, essas técnicas são destrutivas, demoradas e geram subprodutos tóxicos, havendo, portanto, a necessidade do uso de outras técnicas que possam superar essas desvantagens. As ferramentas analíticas baseadas em métodos espectroscópicos são boas alternativas, uma vez que são técnicas não destrutivas, versáteis, rápidas e de baixo custo [3].

Neste trabalho, utilizou-se a espectroscopia Raman para analisar três diferentes tipos de salsichas (frango, mista e peru light), disponíveis no comércio local da cidade de Juiz de Fora, MG. Os espectros foram obtidos sem qualquer preparo prévio das amostras, em um espectrômetro RFS-100 Raman Bruker, com linha de excitação em 1064 nm, empregando laser Nd:YAG, com potência de 150 mW, resolução espectral de 8 cm⁻¹ e tempo de aquisição de 15 minutos. Além disso, realizou-se a Análise de Componentes Principais (PCA), no intuito de verificar a formação de agrupamentos naturais das amostras analisadas.

Os espectros Raman dos três tipos de salsicha apresentaram perfis bastante semelhantes e as bandas neles presentes são atribuídas, segundo a literatura, a modos vibracionais de lipídeos, proteínas e carboidratos. O gráfico de *scores* da Componente Principal 1 *versus* Componente Principal 2 revela a formação de três agrupamentos bastante distintos, de acordo com a matriz cárnea de origem. A PC1 separou as amostras de peru light das amostras mistas, enquanto a PC2 separou as amostras de frango das demais.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a combinação da espectroscopia Raman e da PCA constitui uma potencial técnica de análise de produtos cárneos quando se deseja obter informações qualitativas acerca da origem da carne utilizada.

[1] Reis et al. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v.51, n.6, p. 589-594, 1999.

[2] A. M. Herrero. *Food Chemistry*, v. 107, p. 1642–1651, 2008.

[3] Soares et al. *Meat Science*, v. 85, p. 531–536, 2010.

P08 - Characterization of Microalga *Haematococcus Pluvialis* In-Vivo with Raman Spectroscopy

Marcus V. S. da Silva, Sonia M. V. Gomez, Emerson A. Sales
Universidade Federal da Bahia

The microalgae are considered important sources for production biodiesel, but, the other hand, microalgae are potential source of other biologically compounds such as β -carotene and astaxanthin. The specie *Haematococcus Pluvialis* is characterized for high production and accumulation of astaxanthin. Astaxanthin (3,3'-dihydroxy- β,β -carotene-4,4'-dione) is a valuable molecule used as a pigmentation source in aquaculture industries with nutrients and has also found applications pharmaceutical and cosmetic industries. Previous studies have demonstrated that different growth conditions with nutrient stress such as nitrogen and phosphorus starvation can cause in *Haematococcus pluvialis* specie stress and finally production and accumulation of astaxanthin. In characterization of different samples such as microalgae is commonly used technique of vibrational spectroscopy like Raman spectroscopy that has provided characteristic fundamental vibrations that are employed for the elucidation of molecular structure. Raman spectroscopy involve the study of the interaction of radiation with molecular vibrations but differs in the manner in which photon energy is transferred to the molecule by changing its vibrational state. Raman vibrational bands are characterized by their frequency, intensity and band shape. Since the vibrational energy levels are unique to each molecule, the Raman spectrum provide a "fingerprint" of a particular molecule and is structure. The frequencies of these molecular vibrations depend on the masses of the atoms, their geometric arrangement, and the strength of their chemical bonds. The spectra provide information on molecular structure, dynamics, and environment. In normal condition, the intensity of Raman scattering depend of incident laser frequency and signal is proportional to analite concentration. Raman spectroscopy is a versatile technique to biological samples, due to rapid composition analysis, and does not require of reagents or pretreatments in the samples. In this work, we use Raman spectroscopy scattering like method for identification and characterization of carotenoids of microalgae *Haematococcus Pluvialis* in the $[800-3200] \text{ cm}^{-1}$ range. The raman spectra has been measured in a Jasco dispersive spectrometer with a laser of solid state emitting in 532 nm with 50 mW maximal power. The grown culture was done at different temperatures and concentrations of nitrogen in 2.0 L-Erlenmeyer flasks. Each cultivation was carried out in duplicate for 14 days.

P09 - Investigação por espectroscopia Raman das interações π - π entre moléculas de ácido esquárico em soluções de DMSO e H_2O

Stéfanos Leite Georgopoulos (PG)*¹ e Luiz Fernando Cappa de Oliveira (PQ)¹

¹ *Departamento de Química - ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-330(stefanos.georgopoulos@gmail.com)*

O ácido esquárico, $H_2C_4O_4$, pertence à família dos oxocarbonos, que formam diânions cíclicos, com fórmula geral $C_nO_n^{2-}$, apresentando elétrons π , altamente simétricos e planares, apresentando um elevado grau de deslocalização eletrônica, onde n representa a quantidade de carbono e oxigênio. Os íons oxocarbonos conhecidos são o deltato ($C_3O_3^{2-}$), esquarato ($C_4O_4^{2-}$), croconato ($C_5O_5^{2-}$) e rodizonato ($C_6O_6^{2-}$) [1].

O ácido esquárico puro é um sólido incolor; entretanto, as soluções contendo ácido esquárico, utilizando variados solventes, adquirem coloração rosa a partir de determinadas concentrações. No estado sólido, Semmingsen e colaboradores [2] analisaram a estrutura do ácido esquárico por difração de nêutrons, e observaram que a interação no estado sólido é feita exclusivamente por ligações de hidrogênio, sem interações via empacotamento entre os anéis de diferentes planos. Lopes e colaboradores [3] observaram a intensa coloração provocada pela interação entre o ácido esquárico em zeólitas que, isoladas, são incolores. Não foi observada nenhuma banda no espectro UV-visível que pudesse ser atribuída à interação entre o ácido esquárico e a zeólita, pois a interação entre as duas espécies é muito fraca para ser observada no espectro UV-visível.

As soluções de H_2SQ em DMSO em diferentes concentrações apresentam cor rosa [4], que variam de intensidade de acordo com a concentração do complexo H_2SQ -DMSO, formada por ligações de hidrogênio, em relação direta com a concentração. A investigação dos espectros Raman mostra, na região entre 1000 a 1200 cm^{-1} , referentes às bandas $\nu(CC)$ do H_2SQ , e $\nu(SO)$, pertencente ao DMSO, através de deconvolução, a presença de uma banda em ca. 1020 cm^{-1} (referente ao modo de estiramento da ligação CC do anel oxocarbônico) em soluções mais diluídas, a qual aumenta de intensidade ao aumentar a concentração, que não aparece no espectro deconvoluído do DMSO puro. A presença desta banda, em conjunto com outras evidências obtidas dos espectros, sugere que as interações π - π entre diferentes anéis do H_2SQ são responsáveis pela cor rosa nas soluções.

[1] - L.F.C. de Oliveira, S.R. Mutarelli, N.S. Gonçalves, P.S. Santos, *Quím. Nova*, **15**, 55 (1992).

[2] - D. Semmingsen, F. J. Hollander, T. F. Koetzie, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4405 (1977).

[3] - J.G.S. Lopes, L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, *Spectrochim. Acta A* **57**, 399 (2001).

[4] - S.L. Georgopoulos, H.G.W. Edwards, L.F.C. de Oliveira, *Spectrochim. Acta A* **111**, 54 (2013).

P10 - Controle de Qualidade em estado sólido do anti-hipertensivo Captopril via espectroscopia Raman.

Gilson R. Ferreira*^{1,2}, Michelle da Costa Ferreira*², Mariana Trevizani¹, Regina C. de Carvalho Costa¹ e Luiz Fernando Cappa de Oliveira¹

¹ Departamento de Química - ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-330(gqilson@yahoo.com.br)

² Faculdade de Ciências Médicas e da Saúde de Juiz de Fora, Suprema, Juiz de Fora Minas Gerais

A hipertensão arterial sistêmica (HAS) está presente em quase metade das mais de 250.000 mortes que acontecem por ano no Brasil, relacionadas às doenças cardiovasculares. A prevalência entre os idosos varia de 52% a 63% o que leva a identificação da HAS como um problema de saúde pública. Dentre os fármacos comercializados no Brasil para o controle da HAS, destaca-se o captopril como sendo um dos medicamentos mais comercializados, além de fazer parte da relação de medicamentos essenciais do SUS. Para o controle de qualidade do captopril segundo a farmacopeia Brasileira 5ª edição, pode-se proceder de métodos instrumentais de análise como HPLC. Entretanto, o custo, os padrões e a preparação da amostra tornam esta técnica cara. Do ponto de vista industrial, o desenvolvimento ou a modernização de técnicas rápidas de análise, não destrutivas, e que possam ser utilizadas em todo processo de produção industrial é, sem a menor dúvida, uma inovação que pode impulsionar uma melhor qualidade do processo produtivo e consequentemente padronização da qualidade de um fármaco. Neste sentido os métodos espectroscópicos, sobretudo a Espectroscopia Raman pode ser utilizada na quantificação para o controle de qualidade de medicamentos.

Esse trabalho consistiu na construção de uma curva de calibração para determinação quantitativa da concentração de captopril em formulações farmacêuticas. Cálculos teóricos no nível B3LYP/6-311G(d,p) foram utilizados para otimização de geometria e cálculos das frequências vibracionais. O espectro Raman experimental do padrão de captopril foi comparado ao obtido através da teoria e as principais bandas foram atribuídas. A banda em 2568 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico do grupo S-H foi monitorada (figura 1) e uma curva de calibração entre as intensidades Raman e as concentrações das amostras foi construída e o método foi validado estatisticamente.

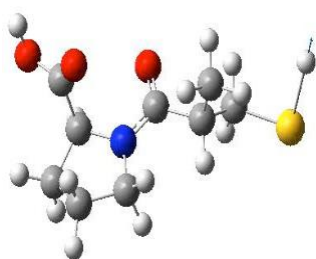


Figura 1: Modo vibracional do estiramento S-H do captopril DFT/6-311G++(d,p).

Amostras comerciais tiveram suas concentrações determinadas pela curva de calibração e os resultados foram comparados com o método oficial HPLC. A técnica mostrou-se eficaz no controle de qualidade do anti-hipertensivo captopril.

P11 - Espectroscopia vibracional no estudo de interações intermoleculares: ligações de hidrogênio em aminas primárias.

Luiz Fernando Lepre^{1*} e Rômulo Augusto Ando¹

Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) – Departamento de Química Fundamental – Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes nº 748, b4i, sala 411– São Paulo – SP. (lflepre@gmail.com)

Apesar das ligações de hidrogênio envolvendo grupos amino serem bem conhecidas, alguns aspectos relacionados à influência dessas interações sobre os modos vibracionais do grupo NH_2 ainda não foram completamente esclarecidos. Por exemplo, um fato curioso consiste na diferença substancial do número de onda da banda atribuída ao modo $\nu_s(\text{NH}_2)$ nos espectros Raman e IR. Wolff, H. e Wolff E.^[1] atribuíram essa diferença, no caso da propilamina (PA), à observação dos monômeros (Raman) e das espécies associadas por ligação de hidrogênio (IR). Entretanto, ao investigar este comportamento em diferentes aminas, como por exemplo, no caso da monoetanolamina, MEA, percebe-se que a diferença é significativamente menor (Figura 1). Observa-se diferença de 32 cm^{-1} na PA e de 10 cm^{-1} na MEA.

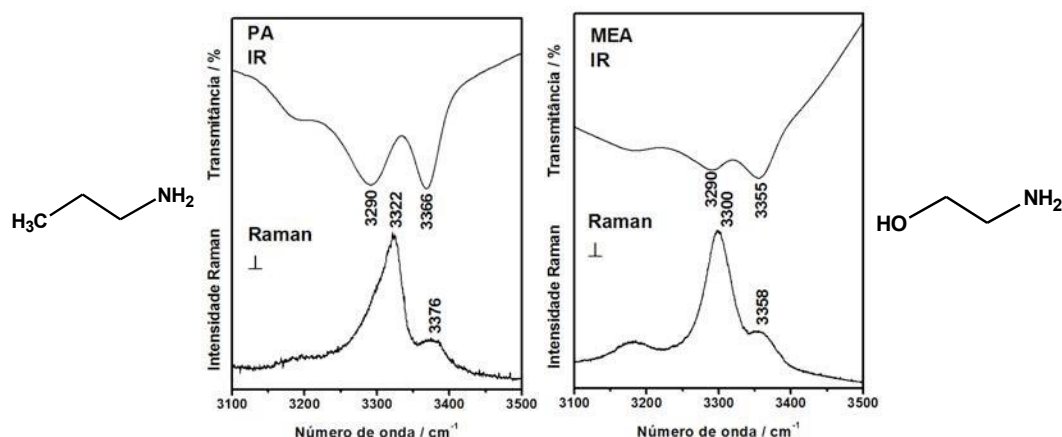


Figura 1. Espectros IR e Raman na região de estiramento NH_2 das aminas (a) propilamina (PA) e (b) monoetanolamina (MEA).

Um fator adicional que complica a atribuição precisa dessas bandas é a presença de uma ressonância de Fermi entre os modos $\nu_s(\text{NH}_2)$ e $2\delta(\text{NH}_2)$, que é diretamente afetada pelas ligações de hidrogênio.^[1,2] Uma das estratégias para avaliar o efeito do meio nestes deslocamentos consiste na diluição das aminas em diferentes solventes, como por exemplo em metanol.^[3] Com intuito de reinvestigar os fatores que determinam os valores de número de onda do modo $\nu_s(\text{NH}_2)$, assim como a intensidade das bandas, serão obtidos os espectros Raman e IR de diversas aminas primárias em diferentes condições de concentração, temperatura, pressão e medidas de polarização Raman.

[1] Wolff, H., Wolff, E. *Spectrochim. Acta A.* (1988) 1273-1275.

[2] Friedman, B. R., Schwartz, M. *Spectrochim. Acta A.* (1984) 89-92.

[3] Srivastava, S. K. et al. *Spectrochim. Acta A.* (2005) 2832-2839.

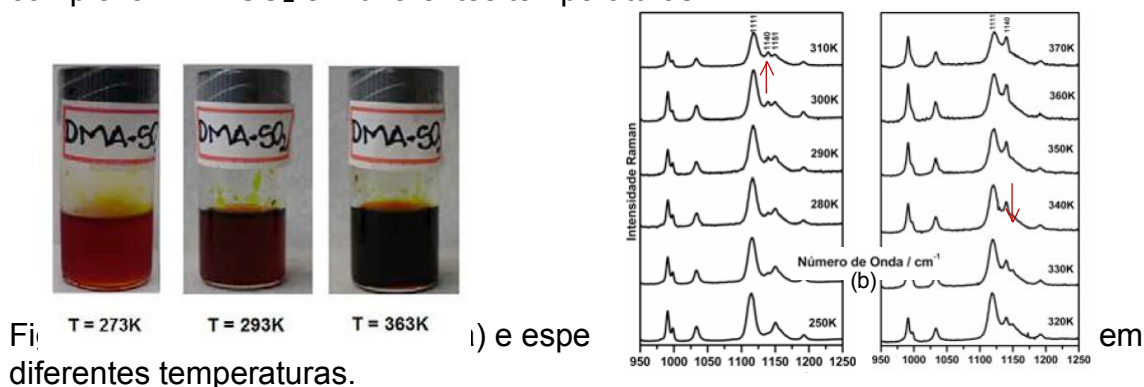
P12 - Espectroscopia Raman Ressonante de complexos de transferência de carga entre aminas aromáticas-SO₂: efeito da temperatura

Natália M. Monezi^{1*}, Antonio C. Borin¹, Paulo S. Santos¹, Rômulo A. Ando¹

¹Laboratório de Espectroscopia Molecular - Instituto de Química - Universidade de São Paulo (nataliamonezi@usp.br)

Complexos moleculares entre aminas e SO₂ têm sido estudados há décadas,¹ e são considerados sistemas modelo no estudo da transição de transferência de carga (CT), em que a amina é a espécie doadora e o SO₂ o aceptor.

No caso do complexo N,N-dimetilanilina (DMA) e SO₂ é formado um composto oleoso de coloração vermelha. Apesar deste sistema já ter sido caracterizado por espectroscopia Raman ressonante,^{2,3} o fato de sua coloração variar com a temperatura de forma reversível (Figura 1a) ainda permanece em questão. Com o intuito de responder tal questão, foi realizado um estudo Raman Ressonante sistemático com diversas aminas aromáticas em função da temperatura. Os resultados experimentais foram suportados por cálculos DFT e TDDFT.⁴ A Figura 1b apresenta os espectros Raman ($\lambda_0 = 488$ nm) do complexo DMA-SO₂ em diferentes temperaturas.



Além da banda intensa em 1110 cm⁻¹, atribuída ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{SO}_2)$, é possível observar que à medida que a temperatura aumenta, na intensidade da banda em 1140 cm⁻¹ aumenta em relação à banda em 1110 cm⁻¹, atribuída ao modo $\nu(\text{N-f})$ da amina complexada. Este comportamento evidencia que a banda em 1140 cm⁻¹ pode ser atribuída ao cromóforo responsável pela coloração mais escura do complexo. Uma explicação plausível seria que este cromóforo consiste de uma espécie distinta daquela caracterizada anteriormente cuja estequiometria determinada foi 1:1. Acredita-se que a formação de espécies estáveis de estequiometria 2:1 em que as duas aminas são interligadas por um SO₂ apresente um cromóforo mais deslocalizado, ou seja, responsável pela intensa absorção na região do visível.

[1] Hill, A. E. *Journal of the American Chemical Society* **1931**, 53, 2598.

[2] Faria, D. L. A.; Santos, P. S. *Journal of Raman Spectroscopy* **1988**, 19, 471.

[3] Ando, R. A.; Matazo, D. R. C.; Santos, P. S. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, 41, 771.

[4] Monezi, N. M.; Ando, R. A. In *36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Águas de Lindóia - SP*, 2013.

P13 - Medidas de fator de depolarização para atribuição de bandas de anatase como sólido policristalino

Otávio M. Gil*, Dalva Lúcia A. de Faria, Oswaldo Sala

Laboratório de Espectroscopia Molecular

Instituto de Química da USP, CP 26077, 05513-970, São Paulo-SP (otavio.gil@usp.br)

O trabalho tem como objetivo atribuição das bandas Raman de TiO_2 na fase anatase já que há uma discrepância entre resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura¹ para a atribuição das bandas referentes aos modos A_{1g} e B_{1g} localizadas em torno de 518 cm^{-1} que possuem uma degenerescência accidental. Para isso foi usado a técnica de medidas de fator de depolarização de sólidos policristalinos sugerida por Nakamoto², utilizando uma cela criostática de modo diminuir a meia largura as bandas no espectro Raman a fim de verificar as atribuições reportadas.

O método proposto consiste em misturar o sólido microcristalino e incolor com um sólido escuro e inerte (carvão ativo) com o propósito de que o sólido escuro absorva parte dos fótons espalhados das camadas inferiores, possibilitando assim que apenas o óxido da camada superficial espalhe fótons e com isso que as reflexões não causem perda da polarização da radiação. As medidas feitas utilizando essa técnica são aproximações, porém, o fator de depolarização medido deve ser próximo do valor teórico³ de $0 \leq \rho \leq \frac{3}{4}$ para os modos totalmente simétricos.

Com os espectros mostrados na figura 1 foi feito um ajuste de curva e calculadas as posições e as áreas de cada uma das bandas encontradas. Encontrou-se então uma banda localizada em 517 cm^{-1} e outra em 524 cm^{-1} e com a medida fator de polarização no valor de $\rho_{517} = 0,994$ e $\rho_{524} = 0,811$, respectivamente, conclui-se que a banda localizada em 524 cm^{-1} é banda referente ao modo A_{1g} .

O trabalho mostrou que a técnica apesar de ser uma aproximação tem potencial para ser utilizada na medida do fator de depolarização de sólidos policristalinos.

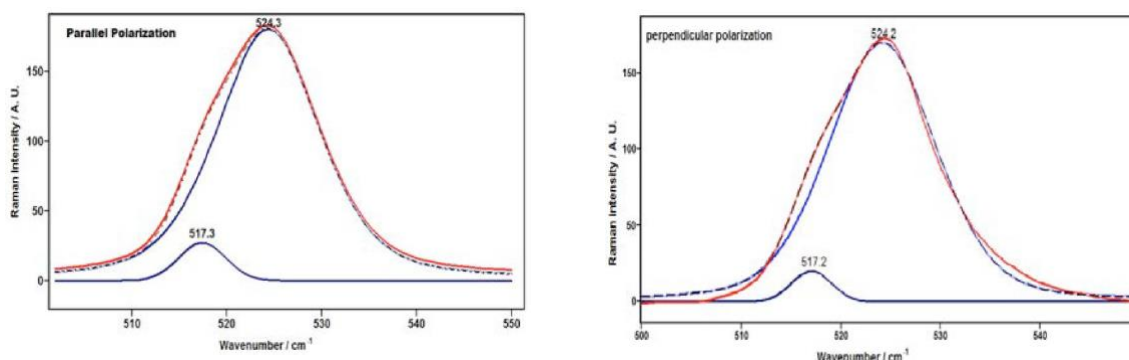


Figura 1: À esquerda, espectro Raman de anatase com polarização paralela e à direita com polarização perpendicular. Em ambos a curva em vermelho é referente ao espectro original, a tracejada referente ao ajuste de curve e as linhas em azul são as bandas encontradas a partir do ajuste de curva.

2. M. Giarola, A. Sanson, F. Monti, G. Mariotto, M. Bettinelli, A. Speghini, G. Salviulo, *Physical Review*, 2010, **81**, 174305-1 – 174305-7.
3. K. Nakamoto, D. P. Strommen, *Applied Spectroscopy*, 1983, **37**, 436-439.
4. O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2ª Ed. São Paulo, Editora UNESP, 2008, 132-142.

P14 - A influência das condições de síntese na morfologia e na estrutura dos produtos da oxidação de anilina por persulfato de amônio

Isabela F. Sodré dos Santos* (PG), Marcia L. A. Temperini¹ (PQ)

¹*Laboratório de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, CEP 05513-970, São Paulo, SP (isodre@usp.br)*

A polianilina com morfologia pré-determinada é um polímero condutor amplamente estudado devido suas potenciais aplicações tecnológicas e fácil preparação. Entretanto, vários estudos levantam dúvidas quanto a natureza química das cadeias de PANI obtidas em sínteses que levam a determinadas morfologias [1]. O presente estudo propõe modificações nas condições de síntese em relação ao protocolo utilizado em estudo anterior do nosso grupo [2], com o objetivo de verificar a influência desses parâmetros experimentais na morfologia e estrutura dos produtos formados. Foram realizadas sínteses em pH 3 e sínteses em pH 4,5 onde foram variadas as relações molares anilina/persulfato ou mantido a relação molar dos reagentes mas utilizando concentrações de reagentes maiores. Os produtos de síntese foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman ressonante.

A Figura 1 apresenta os espectros Raman em uma condição de síntese, denominada 1, em função do tempo de reação. Nota-se que não há variação da intensidade relativa das bandas em 1584 e 1548 cm⁻¹ que são atribuídas a modos vibracionais envolvendo os nitrogênios imínicos. Essa constância na intensidade das bandas indica que esses grupos imínicos no aduto de anilina não sofrem hidrólise com o tempo de reação. Resultado oposto foi obtido quando a síntese foi realizada em pH 3. Os produtos para os quais foi verificado hidrólise/oxidação dos nitrogênios imínicos dos segmentos aduto 1,4-Michael (condições de síntese em pH 3) apresentaram esferas em tempos longos de reação, diferentemente dos produtos das condições de síntese em pH 4,5 que apresentaram produtos de morfologia esférica em tempos curtos de síntese. Propõe-se, portanto, um mecanismo de formação de esferas dependente do balanço de cargas entre os adutos de anilina.

¹ Ding Z, Yang D, Currier R. P., Obrey S. J., Zhao Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 627.

² Ferreira, D. C., Pires J. R., Temperini M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 1368.

P15 - Estudo da Dependência da Amplificação Sers Com A Frequência do Laser de Excitação Em Nanorods de Ouro.

R.M.A. Lima, A. Caires, C. Fantini, A. Righi, L.O. Ladeira, M. Pimenta
UFMG

Neste trabalho estamos investigando como obter substratos para espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) usando filmes finos de nanorods de ouro. Os nanorods de ouro possuem duas dimensões, sendo uma delas, ao longo da direção longitudinal, controlável durante o processo de síntese. Essa dimensão controlável permite a produção de nanorods de ouro com frequência de plasmon controlável na faixa entre 610 e 900 nm. Para aplicações biológicas in vivo, por exemplo, podem ser usados nanorods de ouro com frequência de plasmon no infravermelho, sendo o espalhamento Raman também no infravermelho, podemos fazer mapeamento in vivo usando ondas eletromagnéticas numa frequência em que os organismo não absorvam muita energia eletromagnética.

Estamos propondo diferentes formas de se produzir filmes finos com os nanorods de ouro: usando um filtro de celulose e fazendo filtragem a vácuo, fazendo filmes por dip coating, spin coating e langmuir. Entre os métodos propostos investigamos o mais eficiente para a produção de um substrato SERS, medindo o fator de amplificação de cada filme.

Neste trabalho utilizamos nanorods de ouro com frequência de plasmon centrada em 640nm e investigamos a dependência do fator de amplificação com a frequência do laser de excitação, medindo esse fator e usando como fonte de excitação um laser de corante sintonizável com frequência variando de 620nm a 660nm. O fator de amplificação para diferentes substratos e em função da energia de excitação foi medido utilizando como analito o perclorato de cresyl violeta e a albumina.

P16 - Nanobastões de Au como substratos SERS na região do infravermelho próximo

Antonio P. N. Guimarães^{1,*}, Lídia A. Sena², Bráulio S. Archanjo², Gustavo F. S. Andrade¹

¹ Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora, R. José Lourenço Kelmer s/n, CEP 36036-900, Juiz de Fora, MG. ² Div. Metr. Materiais, Inst. Bras. Metr. Norm. Qual. Ind. (INMETRO), 25250-020, Duque de Caxias, RJ
(*apedro.guimaraes@hotmail.com)

As nanopartículas de Ag, Au ou Cu são utilizadas para o estudo do espectro Raman de moléculas adsorvidas em superfícies. Esse é o efeito SERS (surface enhanced Raman spectroscopy) que aumenta a intensidade do referido espalhamento de 10^4 a 10^6 vezes¹. Este efeito é devido principalmente à ressonância de plasmon de superfície localizado das nanopartículas metálicas (LSPR). A posição da banda LSPR, por sua vez, depende da forma e do tamanho das nanopartículas.

O objetivo deste trabalho é obter formas e tamanhos controlados de nanopartículas de ouro, com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como molde e utilizar como substratos para a técnica SERS com excitação no infravermelho próximo, em 1064 nm. As nanopartículas foram obtidas por método baseado em *seed*, com pequenas alterações no método proposto na referência 2.

A imagem SEM (Figura 1A) indica a formação de nanobastões com o eixo maior com comprimento médio de 41 nm. O espectro no UV-visível também indica a formação de nanobastões, com duas bandas em 524 e 743 nm. O corante IR-820 foi utilizado como molécula de prova para o desempenho SERS, com excitação no 1064 nm (Figura 1B). Os nanobastões apresentam considerável intensificação SERS para o corante IR-820 quando excitados utilizando 1064 nm. O fator de intensificação aparente foi da ordem de 10^2 vezes.

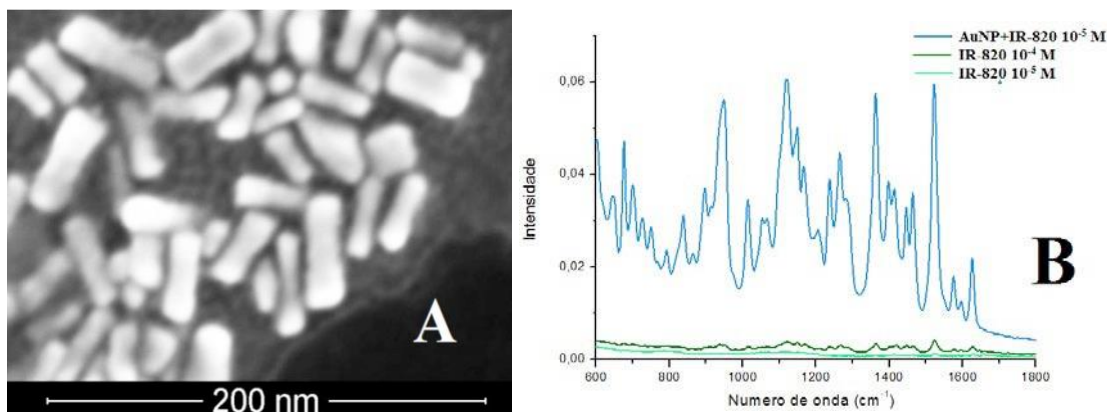


Figura 1: (A) Imagens SEM dos nanobastões de Au. (B) Espectro Raman de soluções de IR-820 0,1 e 0,01 mmol.L⁻¹, e SERS IR-820 0,01 mmol.L⁻¹ sobre nano bastões de Au.

¹ Kneipp, K.; *et al.*; *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 443.

² Sau, T. K.; Murphy, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8648.

Agradecimentos: FAPEMIG, CNPq, UFJF.

P17 - Otimização e montagem de AuNRS, caracterização e avaliação do desempenho SERS

Flávia C. Marques¹, Sandra M. Landi², Lídia A. Sena², Bráulio S. Archanjo², Gustavo F.S. Andrade¹

¹ Núcleo de Espect. Estr. Mol., Depto. Química, Un. Fed. Juiz de Fora, 36036-900, Juiz de Fora, MG. ² Div. Metr. Materiais, Inst. Bras. Metr. Norm. Qual. Ind. (INMETRO), 25250-020, Duque de Caxias, RJ. (flavia@ice.ufjf.br).

Os nanorods de ouro (AuNRs) atraem grande interesse devido às suas propriedades ópticas únicas [1]. A origem destas propriedades é a ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR). No caso dos AuNRs, a LSPR ocorre para duas frequências, como resultado da oscilação coerente dos elétrons livres longitudinalmente e perpendicularmente ao eixo mais longo dos nanorods.

É possível conduzir a montagem side-by-side (SBS) de AuNRs através do controle do meio dielétrico [2]. Nos espectros UV-vis (Figura 1A) observa-se o deslocamento da LSPR de 615 para 850 quando o volume de AgNO_3 foi aumentado. Na microscopia eletrônica de varredura (Figura 1B) mostra AuNRs aglomerados após a modificação com 1-dodecanotiol em DMF; verifica-se que houve auto-montagem SBS. O espectro SERS ($I_0 = 1064\text{nm}$) do IR-820 $1,0 \times 10^{-5}$ M nos AuNRs livres apresenta intensificação maior do que SBS (Figura 1C), talvez devido à perda de partículas no processo de

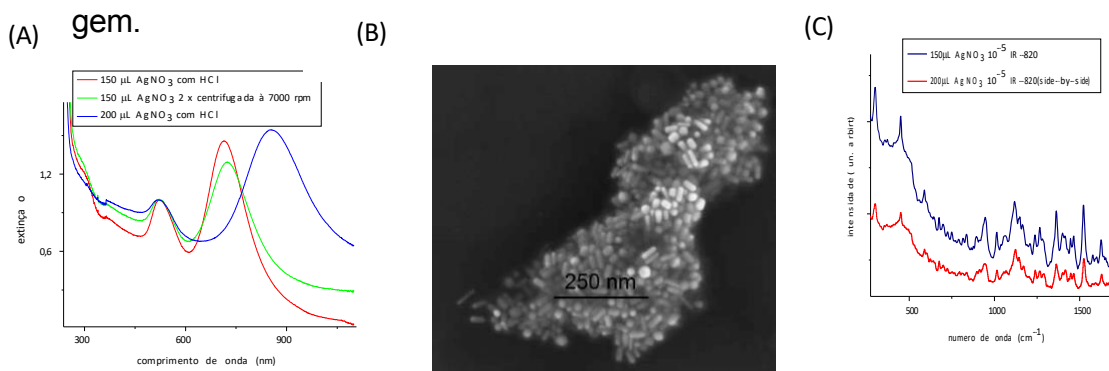


Figura 1- (A) espectro no UV-vis; (B) Microscopia eletrônica de varredura respectivamente dos AuNR; (C) SERS, utilizando como molécula-prova para o SERS o IR-820.

A caracterização por diversas técnicas indicou a variação do tamanho de AuNRs pela adição de diferentes concentrações de AgNO_3 . A MEV possibilitou a visualização da automontagem utilizando 1-dodecanotiol em DMF. Os AuNRs e SBS sintetizadas demonstram bom desempenho SERS na região do infravermelho próximo, o que as torna um bom substrato FT-SERS.

- [1] B. Nikoobakht, et al., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1957
- [2] A. Lee, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 7563.
- [3] K. Kneipp, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 443.

P18 - Síntese e Caracterização espectroscópica de Ag@SiO₂ para estudo de efeitos de intensificação Raman

Michelly S.Andrade^{1*}, Tatiana B. V. Neves¹, Gustavo F. S. Andrade¹

(*michelly.andrade@ice.uff.br)

¹Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química-- UFJF

A espectroscopia LSPR (*localized surface plasmon resonance*)¹ é uma poderosa ferramenta de caracterização espectroscópica devido à sua alta sensibilidade para caracterização estrutural de moléculas adsorvidas em NP's de metais de cunhagem. Apesar das grandes potencialidades da técnica, sua aplicação é dificultada devido à agregação das estruturas nanométricas. Uma maneira de resolver este problema pode ser recobrir as NP's com materiais dielétricos inertes, para uso das nanoestruturas na espectroscopia SHINERS (*shell-isolated nanoparticle Raman resonance*)². Além da maior estabilidade, estas novas estruturas podem apresentar propriedades ópticas interessantes. A intensidade do sinal Raman decresce exponencialmente com a distância metal-adsorbato; desta maneira, com o aumento da camada observa-se perda do sinal. Todavia, para camadas ultrafinas esta perda não é significativa frente às vantagens que as estruturas recobertas podem oferecer. No presente trabalho foram sintetizadas AgNP's recobertas com óxido de silício (Ag@SiO₂)² para uso em espectroscopia SHINERS, utilizando como molécula prova o IR-820.

A Figura 1 apresenta os espectros Raman referentes ao IR-820 (0,1 mM) em solução aquosa e ao corante adsorvido em Ag@SiO₂ na mesma concentração. Ao comparar-

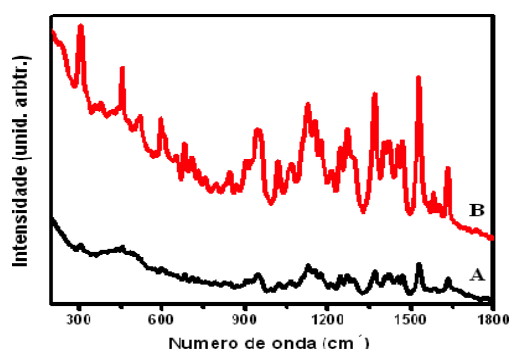


Figura 1: (A) Espectro Raman de uma solução aquosa 1,0x10⁻⁴ M de IR-820; (B) Espectro SHINERS de 1,0x10⁻⁵ M IR-820. $\lambda_0 = 1064$ nm.

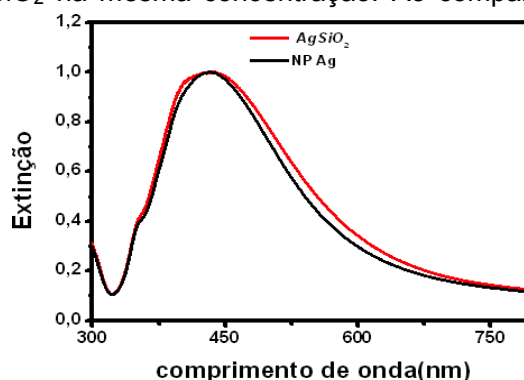


Figura 2: Espectros de extinção de AgNP's e Ag@SiO₂.

se o espectro SHINERS com o Raman observa-se a intensificação do sinal quando o corante está em contato com as NP's recobertas. A intensificação do sinal Raman das AgNP's, sem recobrimento, é maior do que a das Ag@SiO₂; entretanto, é possível observar uma melhora significativa do sinal do IR-820 quando em contato com as Ag@SiO₂, associada a uma maior estabilidade. Desta maneira, conclui-se que mesmo com a camada de óxido o sinal é intensificado. Outro ponto importante é que não há mudanças significativas nos perfis e no deslocamento das bandas, que favorece a atribuição vibracional do composto.

A Figura 2 apresenta os espectros de extinção das AgNP's e Ag@SiO₂. Pelo espectro são observados deslocamentos da banda LSPR das Ag@SiO₂ para maiores comprimentos de onda em relação às AgNP's. Este resultado é indicativo da formação da camada óxido sobre as nanopartículas de prata, devido à mudança no índice de refração do meio após o recobrimento. Estas partículas se mostram bastante estáveis ao longo de meses, com poucas mudanças no espectro de extinção.

Agradecimentos: CNPq, CAPES, FAPEMIG, UFJF

Referências: ¹E. Le Ru, P.G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Scattering* 2009, Elsevier, Amsterdam; ²Anema, J. R. Li, J. F. Yang, Z. L. Ren, B. e Tian, Z. Q. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2011, 4, 129.

P19 - Caracterização por espectroscopias Raman e fluorescência intensificada de vidros de Sb_2O_3 contendo Er^{3+} e nanopartículas de cobre

Douglas F. Franco¹, Antônio Carlos Sant'Ana¹, Maurício A. P. Silva¹.

¹Laboratório de Vidros, Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora - MG, 36036-900. (fazafranco@yahoo.com.br)

A síntese de vidros a partir de óxido de antimônio (III) é conhecida [1]. O objetivo deste trabalho é sintetizar vidros do sistema $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ dopados com Er^{3+} , que contenham partículas de cobre metálico em escala nanométrica. 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 pela presença das partículas metálicas, quando em dimensões nanométricas [2]. Os vidros foram sintetizados pelo método tradicional de resfriamento rápido do material fundido entre placas metálicas. Os precursores foram homogeneizados e fundidos em cadinhos de platina a 1000°C por 5 minutos. Os espectros Raman dos vidros $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ indicam que o aumento da %mol de Sb_2O_3 na composição vítrea acarreta a quebra das cadeias polifosfáticas do NaPO_3 , visto que há uma diminuição dos valores de intensidade relativa das bandas referentes aos modos vibracionais $\nu_s(\text{P-O}_t)$ e $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ em aproximadamente 1160 e 1200 cm^{-1} . Por outro lado, o aumento da %mol de Sb_2O_3 nos vidros pode ser visto pelo aumento da intensidade relativa dos modos vibracionais do óxido de antimônio (III) entre 100 e 800 cm^{-1} (Figura 1). Isto pode indicar que o antimônio pode estar agindo como um modificador da rede vítrea polifosfática.

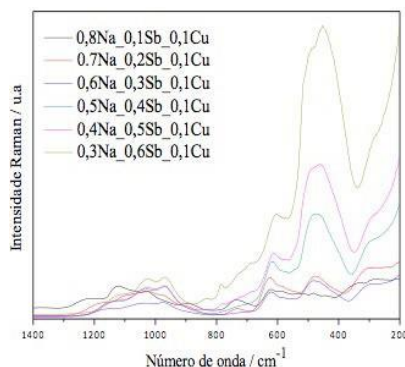


Figura 1: Espectros Raman dos vidros do sistema $(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}$ com radiação excitante em $(\lambda_{\text{exc}} = 1064\text{ nm})$, onde $0,6 < x_{\text{Sb}_2\text{O}_3} > 0,1$.

A presença de partículas de cobre na matriz vítrea foi confirmada pela espectroscopia de absorção de Raios X (XANES) e em escala nanométrica pela absorção do plasmon de superfície do Cu^0 em torno 585 nm . Resultados preliminares de espectroscopia de fluorescência para vidros do sistema $[(0,9 - x)\text{NaPO}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,1\text{CuO}]0,005\text{Er}^{3+}$ em diferentes linhas de excitação: 1064 , 785 e 532 nm , mostram o processo de intensificação da fluorescência do Er^{3+} na presença de nanopartículas metálicas de Cu.

[1] Nalin, M.; Poulain, M.; Poulain, M.; Ribeiro, J.L.R.; Messaddeq, Y.; Non-Crystalline Solids, 284, 110-116, (2001).

[2] Som, T.; Karmakar, B.; Journal of Applied Physics, 105, 013102, (2009).

P20 - Estudo da forma sal de esmeraldina da polianilina como molécula prova para eficiência de substratos SERS de ouro excitados em 1064 nm.

Marcelo M. Nobrega¹, Klester S. Souza¹, Gustavo F. S. Andrade², Pedro H. C. Camargo¹ e Marcia L. A. Temperini^{1*}

¹ Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP – Brasil. ² Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG – Brasil. (mlatempa@iq.usp.br)

Associar polianilina (PANI) com nanopartículas metálicas pode resultar num sinergismo de propriedades. A forma sal de esmeraldina (PANI-ES) possui uma transição eletrônica intensa na região do infravermelho próximo, atribuída aos carregadores de carga ¹, o que resulta em uma intensificação do espectro Raman quando excitado com laser em 1064 nm. Quando em presença de nanopartículas metálicas, o espalhamento Raman pode ser intensificado devido à excitação dos plasmons de ressonância das nanopartículas pelo campo elétrico incidente (SERS). O objetivo deste trabalho foi investigar o uso de PANI-ES como molécula prova para o estudo do desempenho de substratos de Au excitados com laser em 1064 nm. As nanoestruturas apresentaram plasmon ajustável dependendo da morfologia, 525 nm (nanoesferas), 680 nm (nanobastões curtos), 800 nm (nanobastões longos) e 960 nm (nanoplaquetas). Com o uso das nanoestruturas a concentração limite de PANI-ES detectada diminuiu até 1 μ M para as nanoesferas e nanobastões curtos, 100 nM para os nanobastões longos e 10 nM para as nanoplaquetas (Figura 1). Nossos resultados mostram que com a aproximação do plasmon das nanoestruturas com a radiação excitante, é possível detectar concentrações extremamente baixas de PANI-ES. Além disso, a correlação entre a intensificação SERRS, e o máximo de extinção das nanopartículas permitiu mostrar que majoritariamente a intensificação SERS é devido ao mecanismo eletromagnético ^{2,3}.

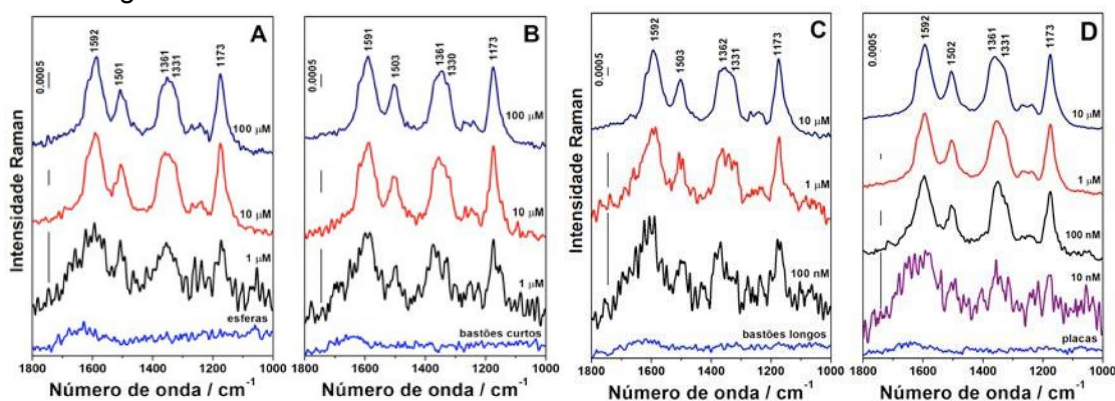


Figura 1. Espectro SERRS para diferentes concentrações de PANI-ES utilizando os seguintes colóides como substratos: (A) nanoesferas, (B) bastões curtos, (C) bastões longos e (D) nanoplaquetas.

Nossos resultados sugerem que a PANI-ES pode ser utilizada como molécula prova para teste de eficiência de substratos SERS excitados em 1064 nm.

¹ MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1994**, 65, 103-116.

² Lee, A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7563-7570.

³ Nobrega, M. M. *et al. J. Phys. Chem. C.* doi:10.1021/jp406352r

P21 - Síntese de nanoestruturas de prata recobertas com álcool polivinílico para uso em espectroscopia Raman intensificada por superfície

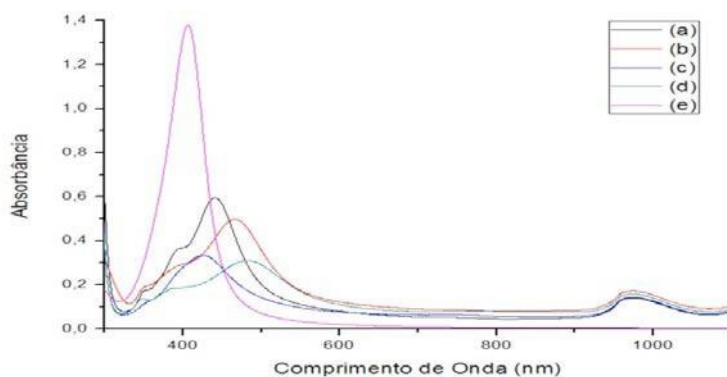
Pedro Victor A. Pessanha^{1*}, Antônio C. Sant'Ana¹

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

*(pvapessanha@ice.ufjf.br)

A espectroscopia de espalhamento Raman Intensificada por superfície (*Surface-Enhanced Raman Scattering* - SERS) vêm sendo amplamente utilizada para a identificação e quantificação de adsorbatos moleculares. O espalhamento Raman possui uma baixa seção de choque, que é contornada pela possibilidade de obter-se campos elétricos localizados nas superfícies nanoestruturadas de metais de cunhagem. A intensificação, entretanto, depende intimamente do tamanho das nanoestruturas e das linhas de excitação utilizadas, podendo obter-se um perfil máximo de excitação. Neste trabalho buscou-se a síntese de nanopartículas de prata estabilizadas por álcool polivinílico (PVA) para posterior uso como substrato SERS-ativo de elevado desempenho no infravermelho próximo.

Na metodologia adaptada da literatura [1, 2], preparou-se uma solução aquosa de partículas nucleadoras, adicionando-se sob agitação 10mL de PVA, 1% (m/v) a 10 mL de AgNO_3 0,001M e ao final 10 mL de NaBH_4 0,001M. Estas nanopartículas foram usadas para síntese de nanoestruturas maiores, reduzidas por ácido ascórbico e estabilizadas por citrato de sódio e PVA. Variando-se as proporções molares de AgNO_3 , PVA e as condições de temperatura, foram obtidas diferentes distribuições de tamanho de nanopartículas, caracterizadas por espectroscopias UV-VIS (Figura 1), SERS e microscopia eletrônica. Coloides com banda do plasmon de superfície estendida além de 600 nm apresentaram bom desempenho SERS com o



adsorbato padrão cristal violeta e linha de excitação em 785 nm.

Figura 1 – Espectros de absorção UV-Vis dos coloides sintetizados com (a) 21mL AgNO_3 0,001M, 35°C, (b) 21mL AgNO_3 0,002M, 35°C, (c) 21mL AgNO_3 0,002M, 0°C, (d) 21mL AgNO_3 0,004M, 25°C, e (e) solução nucleadora.

[1] A. C. Power *et. al*, *Analyst*, 136, 2794, 2011

[2] M. Potara, S. Astilean, J. Mater. Chem., 21, 3625, 2011

P22 - Caracterização da albumina de soro bovino adsorvida sobre filme nanoestruturado de ouro por SERS

Lucas de Oliveira Noman^{1*}; Antônio Carlos Sant'Ana¹

1 – Universidade Federal de Juiz de Fora – Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular. (lucasnoman@gmail.com)

A intensificação do sinal Raman pelo efeito SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) é observada quando uma espécie química está adsorvida sobre uma superfície de ouro, prata ou cobre nanoestruturada. O domínio sobre a distribuição de tamanhos das nanoestruturas é primordial para um bom desempenho do substrato.

Neste trabalho foram realizadas sucessivas deposições de nanopartículas de ouro, sintetizadas pelo método de Frens (FRENS, 1973), sobre lâminas de microscópio modificadas com mercaptopropil trimetóxi silano (MPTMS) para uso como substrato SERS. O número de deposições foi otimizado para ressonância com laser no infravermelho próximo por observação da intensificação do sinal SERS do cristal-violeta. O espectro SERS da albumina de soro bovino (BSA) foi obtido com excitação em 785 nm, quando a superfície de ouro foi modificada com 2-mercaptoetanol (2ME).

A figura 1 mostra o espectro Raman da BSA sólida e o espectro SERS da proteína adsorvida em ouro. As bandas mais intensas, em 1410 e 1240 cm^{-1} são atribuídas a carboxilatos e tirosina, (HAN, 2008) ambos possíveis sítios de interação com o modificador 2ME.

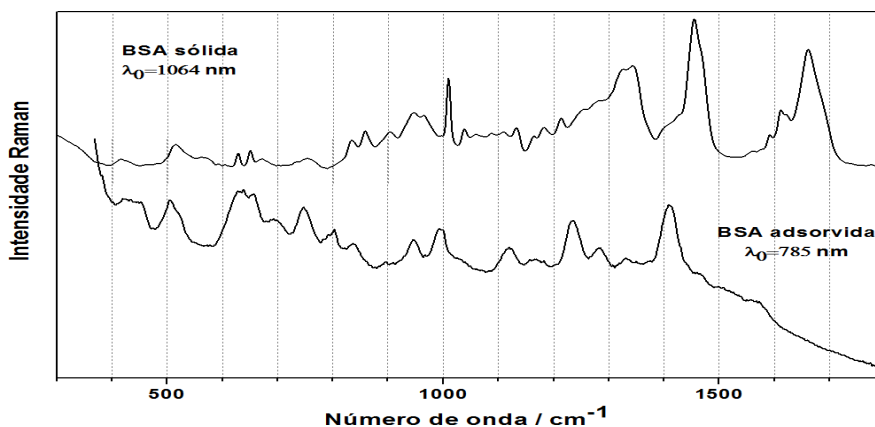


Figura 1: Espectros Raman da BSA sólida e SERS da BSA adsorvida sobre nanoestrutura de prata modificada com 2ME.

O espectro SERS da BSA difere da literatura, possivelmente pelas interações por ligações de hidrogênio com o 2ME. O espectro SERS da BSA será repetido com outros modificadores de superfície como propanoditiol, e ácido mercaptopropanóico.

Referências:

- FRENS, G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. **Nature Phys. Sci.**, v. 241, 1973.
- HAN, X. X.; JIA, H. Y.; WANG, Y. F.; LU, Z. C.; WANG, C. X.; XU, W. Q.; ZHAO, B.; OZAKI, Y. Analytical technique for label-free multi-protein detection base on western blot and surface-enhanced Raman scattering. **Anal. Chem.**, v. 80, p. 2799-2804, 2008.

P23 - Ressonância de plasmon em nanoestruturas de ouro, e sua aplicação para o efeito SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy).

*CAIRES¹. Anderson. J, L. G. Moura², Fantini¹. C, LADEIRA¹. L. O

¹*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG*

²*Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG*

(andersoncaires@outlook.com)

O efeito SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy), é uma técnica que permite a intensificação do sinal Raman, de moléculas adsorvidas ou muito próximas, a um substrato nanoestruturado, geralmente preparado com nanopartículas de ouro ou prata, e se origina na interação eletromagnética da luz com estes metais. Esta interação gera o fenômeno de ressonância de plasmon de superfície localizado, que é uma oscilação coletiva dos elétrons de condução nas suas superfícies, e que causa uma absorção óptica, que se torna ressonante em comprimentos de onda específicos, e varia em função do tamanho e do formato da nanoestrutura. Entretanto, o desenvolvimento de substratos para SERS, com alto fator de amplificação, homogêneos, e reprodutíveis, se mostra muito difícil do ponto de vista experimental, em grande parte pela dificuldade de sintetizar nanoestruturas de ouro ou prata, homodispersas, e com os mais variados formatos, além de imobilizá-las em um substrato de forma homogênea, e com a distância apropriada entre as nanopartículas. A síntese de nanoestruturas metálicas de ouro com formatos variados e com distribuição de tamanhos bem definidos, tem desta forma atraído muito interesse científico devido a suas propriedades ópticas únicas e sua ampla gama de possíveis aplicações, entre elas o efeito SERS. Nanorods de ouro têm despertado um interesse particular, devido a sua característica de ter dois picos de absorção óptica, sendo que o pico mais intenso depende profundamente de sua razão de aspecto (Comprimento/largura), desta forma podemos variar o comprimento de onda da absorção ressonante, numa faixa que vai de 640 nm a mais de 1100 nm. Porém nanoestruturas com outras morfologias tais como, nanoestrelas, nanoprismas, nanopartículas, nanopillows, também se mostram muito promissoras. Neste trabalho apresento a síntese, purificação e caracterização de nanoestruturas de ouro, de diferentes morfologias, e sua aplicação no desenvolvimento de substratos para SERS, com excelentes resultados, além da comparação entre substratos preparados com diferentes nanoestruturas, e com diferentes formas de preparo, a importância deste estudo esta no fato de que efeito SERS tem despertado grande interesse da comunidade científica, já que a grande amplificação do sinal Raman, o torna promissor em vários campos de pesquisa, como por exemplo, biosensoriamento.

[1] T. Makiabadi, A. Bouvrée, V. Le Nader, H. Terrisse, and G. Louarn, "Preparation, optimization, and characterization of SERS sensor substrates based on two-dimensional structures of gold colloid," *Plasmonics*, vol. 5, no. 1, pp. 21–29, 2010.

[2] K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp; *Surface Enhanced Raman Scattering, Physics and Applications*, Topics in Applied Physics, Springer, 2010.

[3] Y. J. Liu, Z. Y. Zhang, R. A. Dluhy, and Y. P. Zhao, *Journal of Raman Spectroscopy* 41 (2010) 1112.

[4] Driskell, J. D.; Zhu, Y.; Kirkwood, C.; Zhao, Y. - P.; Dluhy, R. A.; Tripp, R. A. Rapid and sensitive detection of rotavirus molecular signatures using surface enhanced Raman spectroscopy. *PLoS One* 2010, 5, e10222.

[5] Driskell, J. D.; Abell, J. L.; Dluhy, R. A.; Zhao, Y. - P.; Tripp, R. A. SERS-based viral fingerprinting: current capabilities and challenges. *Proceedings of SPIE* 2010, 7703, 770303.

P24 - Estudo da conformação da rifampicina adsorvida em nanopartículas magnéticas através da técnica SERS

Q. S. Ferreira*, da Silva S. W.¹, Santos C. M. B.¹, P. C. Morais¹, Gabriela C. Ribeiro², L. R. Guilherme²

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

²Universidade Estadual de Goiás, CP 459, Anápolis GO 75132-903, Brasil
(e-mail: queilafis@gmail.com)

Rifampicina é um bactericida, pertencente à família dos antibióticos ansamicinas [1], que inibe a RNA polimerase dependente do DNA das microbactérias através da formação de um complexo fármaco-enzima estável que acarreta na supressão da formação da cadeia de RNA. Ela é um dos agentes antituberculosos ativos mais conhecidos. Porém, para a cura é necessária à ingestão da mesma por muito tempo pelo indivíduo podendo acarretar alguns efeitos adversos, o efeito mais grave relacionado à rifampicina são os danos causados aos fígados. Assim de modo a buscar uma maneira que minimize esses efeitos adversos pesquisas têm sido realizadas com o intuito de desenvolver sistemas de entrega de drogas, com o qual seja possível controlar a concentração de droga no local desejado e melhorar a eficiência do tratamento. Com este objetivo busca-se a produção de um sistema de entrega de drogas baseado na associação da rifampicina com nanopartículas magnéticas. No entanto, é essencial conhecer as propriedades físico-químicas da interface partículas/cobertura desses sistemas de entrega de drogas. Neste contexto a espectroscopia Raman tem se apresentado com uma técnica muito promissora [2] na análise de materiais biológicos, principalmente após o surgimento da técnica SERS (Surface Enhanced Spectroscopy). Neste trabalho foi utilizada a técnica SERS no estudo da possível variação na conformação da rifampicina pura (RIF) e associada com nanopartículas magnéticas (FMRIF) após serem expostas a luz produzida por lâmpada incandescente. Como resultado foi verificado que após as exposições luz foi observado mudanças espectrais as quais sugerem alteração na conformação da molécula rifampicina para a rifaximina ou rifamicina SV.

[1] B. D. Howes, S. Scatragli, M. P. Marzocchi and G. Smulevich, "Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of rifamycins on silver nanoparticles: insight into their adsorption mechanisms," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 37, p. 900-909, 2006.

[2] K. Guze, M. Short, H. Zeng, M. Lerman and S. Sonis, "Comparison of molecular images as defined by Raman spectra between normal mucosa and squamous cell carcinoma in the oral cavity," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 42, p. 1232–1239, 2011.

P25 - Espalhamento Raman intensificado por superfície de 4-aminobenzotiol sobre substrato de nanopartículas de prata

Elias de Barros Santos e Italo Odone Mazali*

Laboratório de Materiais Funcionais, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas / UNICAMP. Contato: mazali@iqm.unicamp.br

A espectroscopia Raman explorando o efeito de intensificação por superfície (SERS) tem sido usada nos últimos anos como técnica analítica em química, biologia, ciência forense e ciência de materiais devido a sua excelente sensibilidade as vibrações moleculares.¹ O efeito de intensificação, devido a interação da radiação incidente com o plasmon de superfície de nanoestruturas metálicas, pode intensificar o sinal Raman de moléculas adsorvidas sobre a superfície do substrato metálico em várias ordens de magnitude. Nanopartículas de prata foram sintetizadas seguindo a metodologia descrita por Lee e Meisel.² Foram preparados substratos a partir da deposição de nanopartículas de prata sobre lâminas de vidro (1,2 cm²) modificadas com 3-aminopropil-trimetoxisilano (APTMS), usando *sol-gel* do APTMS como *link*. Após formação do *sol-gel* as moléculas apresentam dois pontos de ligação contendo grupos -NH₂, permitindo a ligação química com a primeira camada de nanopartículas de Ag e que um segundo grupo fique disponível para a próxima deposição. Este procedimento, total de cinco deposições, levou a formação de agregados de nanopartículas de Ag (microscopia eletrônica de varredura). Estas estruturas são de interesse para as medidas SERS devido a presença de *hot spots*, onde o efeito de intensificação é mais intenso. A performance SERS dos substratos foi investigada usando 4-aminobenzotiol (4-ABT) como molécula sonda. Foi usado laser de He-Ne (633 nm) com potência de 7,2 mW sobre a amostra e lente objetiva de 100x, sendo 10 s de tempo de exposição e sem acumulações. Foi usado 50 µL de cada solução, gotejamento e evaporação do solvente. As análises dos espectros revelam a identificação de bandas características do 4-ABT (com destaque para o modo em 1070 cm⁻¹ do $\nu(\text{C-S})$),³ o que permitiu identificar o composto em diferentes concentrações (10⁻⁴, 10⁻⁵ e 10⁻⁶ mol L⁻¹) com excelente repetibilidade (Figura 1). A intensidade SERS média diminui significativamente em função da diluição do 4-ABT, mas o composto pode ser identificado com alta razão sinal/ruído em todos os espectros. Os resultados obtidos demonstram que os sensores de nanopartículas de Ag preparados no presente trabalho apresentam um grande potencial como substratos SERS, podendo futuramente serem empregados na detecção de outras moléculas.⁴

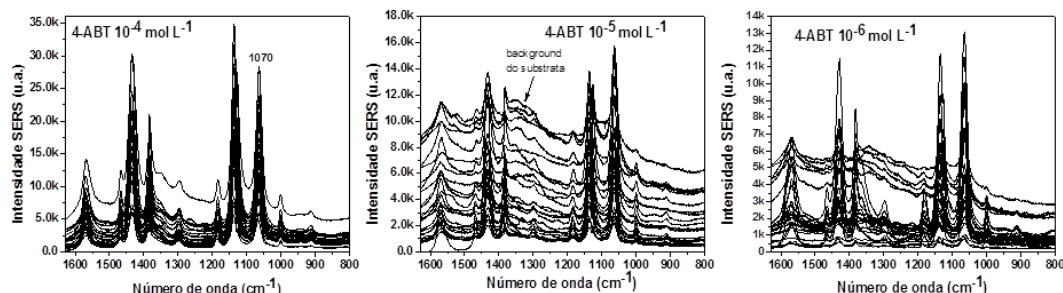


Figura 1. Espectros Raman do 4-ABT em diferentes concentrações sobre substratos de prata.

1. E.C.L. Ru, P.G. Etchegoin, Elsevier, Amsterdam, 2009.
2. P.C. Lee, D.J. Meisel, Phys. Chem. 86 (1982) 3391-3395.
3. M. Osawa, N. Matsuda, K. Yoshii, I. Uchida, J. Phys. Chem. 98 (1994) 12702-12707.
4. E. B. Santos, F.A. Sigoli, I.O. Mazali, Vib. Spectrosc., DOI: 10.1016/j.vibspec.2013.08.003, 2013.

P26 - Substratos de nanopartículas de prata imobilizadas em slides de vidro previamente modificados para obtenção do efeito SERS

Stefany Amorim^{*1}, Gustavo F. S. Andrade¹

¹ Lab. Nanoestruturas Plasmônicas, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora (*stefanyamorim@hotmail.com)

O efeito SERS (*surface-enhanced Raman scattering*) intensifica significativamente o espalhamento Raman de adsorbatos na superfície de nanoestruturas metálicas de Ag, Au ou Cu. A alta sensibilidade leva a fatores de intensificação da ordem de até 10^{10} vezes.¹ A construção de substratos SERS-ativos, com controle adequado sobre dimensões, formas das nanoestruturas metálicas e homogeneidade do sistema permite um melhor controle e desempenho nos experimentos SERS.² Nesse trabalho foi feito um estudo da homogeneidade de um substrato SERS-ativo de vidro modificado com o γ -mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS); o processo de silanização foi também otimizado, com nanopartículas de prata nucleadoras e sucessivas deposições de prata sobre os slides de vidro através de redução de Ag^+ *in-situ*.³ A molécula-prova para determinar o desempenho SERS foi o Cristal Violeta, e o número de deposições foi otimizado a fim de se obter a maior cobertura do slide. Os espectros Raman foram obtidos utilizando o espectrômetro Raman Bruker, modelo Senterra, com radiação excitante em 532nm.

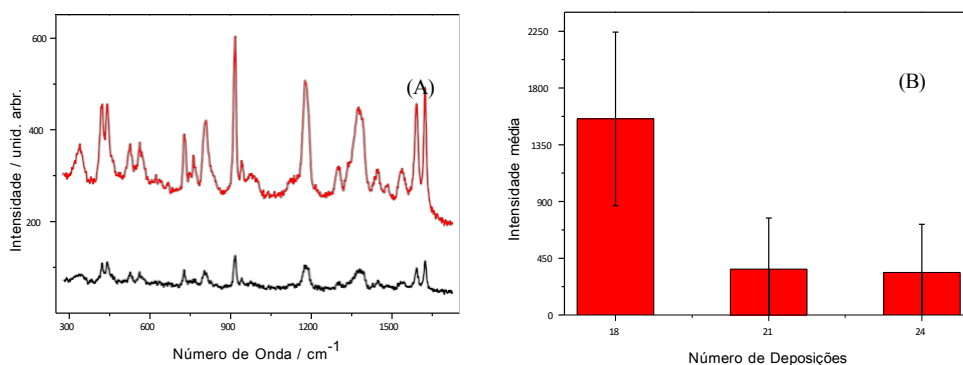


Figura 1- (A) Espectros SERS representativos do Cristal Violeta, $1,0 \times 10^{-5} \text{M}$, adsorvido sobre o substrato de prata com 18 deposições, $\lambda_0 = 532 \text{nm}$. (B) Intensidade SERS média da banda em 915 cm^{-1} para três deposições de prata sobre slides modificados. A escala de erro é dada pelo desvio padrão da média.

Na figura 1A, temos os espectros mais e menos intensos obtidos para o slide com um total de 18 deposições de prata. Foi realizado um mapeamento da região, e a banda em 915 cm^{-1} foi integrada a fim de calcular o desvio padrão da intensidade SERS para 18, 21 e 24 deposições (figura 1B). A melhor homogeneidade, e consequentemente o menor desvio padrão, foi obtida com um total de 18 deposições. Obtendo assim a melhor cobertura do slide e maior intensificação da molécula prova. Quando aumentamos o número de deposições, verificamos uma diminuição da homogeneidade do sistema, devido a possível acumulação do metal apenas em regiões específicas.

¹ Le Ru, E.; Etchegoin, P.G., *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2009, p. 9.

² Costa, J.C.S.; *et al.*; *Vib. Spectrosc.* **2010**54, 136.

³ Mulvaney, S. P.; He, L.; Natan, M. J.; Keating, C. D.; *J. Raman Spectrosc.* **2003**; 34, 163.

Agradecimentos: PROBIC/FAPEMIG, CNPq, FAPEMIG.

P27 - Estudo de cadeias lineares de carbono sob condições extremas de altas pressões através de espectroscopia Raman ressonante

N. F. Andrade¹, A. L. Aguiar¹, Y. A. Kim², M. Endo², P.T. C. Freire¹, A. G. Souza Filho¹

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

²*Faculty of Engineering Shinshu University, Wakasato, Nagano-shi, Japan;*

O estudo de cadeias lineares de carbono está intimamente relacionado aos primórdios da nanociência do carbono, pois foram as investigações destas estruturas lineares provenientes do espaço interestelar que levaram à descoberta dos fulerenos [1]. Estudos revelam que diferentes configurações de cadeias lineares de carbono são instáveis em condições atmosféricas [2], mas quando encapsuladas no núcleo dos nanotubos de carbono tornam-se consideravelmente estáveis, mesmo em altas temperaturas [3] devido ao confinamento em nanoescala [4]. O sistema híbrido constituído por cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono é um sistema bastante atraente no que diz respeito ao estudo de novas propriedades de sistemas 1D e na concepção de potenciais aplicações em diferentes áreas. Espera-se que esta nanoestrutura tenha módulo de Young, resistência e dureza maiores do que fibras de carbono, grafite do tipo “whiskers” [5], o que torna este sistema bastante interessante em termos de propriedades. Neste trabalho, apresentamos um estudo de espectroscopia Raman ressonante de cadeias lineares de carbono encapsuladas no interior de nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWNTs). O perfil da banda observada em 1850 cm⁻¹ depende da energia do laser e os resultados são discutidos em termos do tipo e do tamanho das cadeias. O objetivo central da investigação foi avaliar como estas cadeias se comportam em condições extremas de altas pressões (até 10 GPa). As frequências dos modos tangenciais (banda G) endurecem à medida que a pressão é aumentada enquanto que as frequências dos modos da cadeia (em torno de 1850 cm⁻¹) diminuem à medida que a pressão aumenta, indicando um enfraquecimento das ligações C-C neste sólido unidimensional. Após a descompressão completa, o espectro original não é recuperado, indicando que as cadeias experimentaram transformações irreversíveis durante o ciclo.

[1] H.W. Kroto *et al.*, Nature (London) 318, 162, 1985.

[2] Cataldo Franco, Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, 2006.

[3] M. Jinno, Y. Ando, S. Bandow, J. Fan, M. Yudasaka, and S. Iijima, Chem. Phys. Lett. 418, 109, 2006.

[4] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata, H. Shinohara, Chem. Phys. Lett. 428, 356-360, 2006.

[5] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett. 90, 187401, 2003.

P28 - Caracterização Espectroscópica do Produto de Reação de 2-Aminobenzonitrila em Meio Básico

Julio R. P. Lemes^{*1}, George Sakae², Alcindo A. Dos Santos², Rômulo A. Ando¹

¹ Laboratório de Espectroscopia Molecular – LEM (julio.lemes@usp.br)

² Laboratório de Organocatálise e Síntese Orgânica – LOCSín

^{1,2} Universidade de São Paulo - Instituto de Química – USP – Departamento de Química Fundamental - Av. Prof. Lineu Prestes 748 – CEP 05508000 – São Paulo – SP

Na tentativa de se caracterizar o ânion da 2-aminobenzonitrila (2ABN) pela retirada de um próton do grupo NH_2 em meio básico de dimetilsulfóxido (DMSO), houve a formação de um produto de coloração azul intensa, cujo máximo de absorção apresenta-se em 590 nm (Figura 1a). Geralmente, espécies aniônicas com estruturas *push-pull* similares à 2ABN não possuem bandas com energias tão baixas de transição.^[1] Isso sugere que há a formação de um novo cromóforo, que também possui um equilíbrio ácido-base. De fato, ao se analisar os espectros UV-Vis das espécies 2ABN, $[\text{2ABN}]^-$, e do respectivo produto em meio neutro e básico (Figura 1a) observa-se claramente

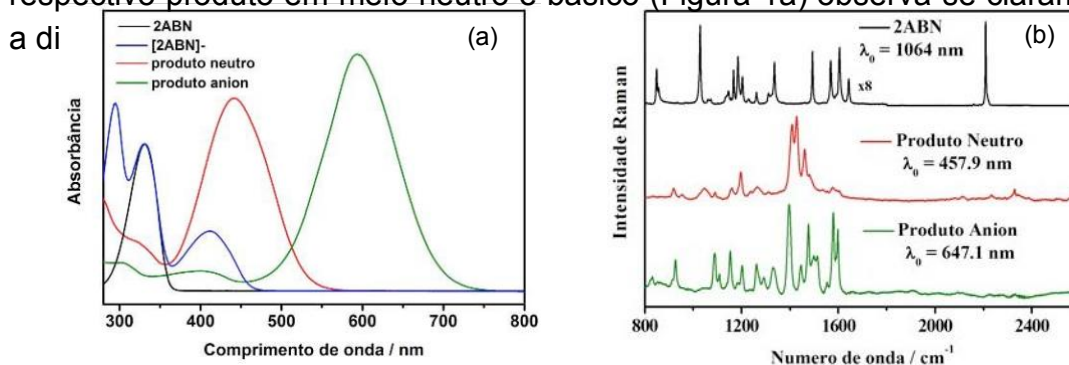


Figura 1. (a) Espectros UV-Vis da 2ABN, $[\text{2ABN}]^-$, e do produto formado em meio neutro e básico; **(b)** Espectro Raman normal da 2ABN sólida, e espectros Raman ressonante do produto em meio neutro e básico.

A Figura 1b mostra o espectro Raman normal da 2ABN sólida, e os espectros Raman ressonante do produto em meio neutro e básico. Nota-se nos espectros Raman ressonante do produto, tanto em meio neutro como em meio básico, que a banda atribuída ao modo $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, na região de 2200 cm^{-1} praticamente não aparece. No caso do espectro do produto em meio neutro, bandas na região de 1450 cm^{-1} são preferencialmente intensificadas, enquanto que no espectro do produto em meio básico, modos característicos do anel são intensificados na região de 1600 cm^{-1} . Com o intuito de caracterizar o produto formado, além da espectroscopia Raman, medidas de IR, RMN, EPR, HPLC, MS, entre outras, devem ser realizadas.

[1] Ando, R. A., Borin, A.C., Santos, P.S. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111 (30), 7194-7199.

P29 - Substratos SERS baseados na imobilização de nanopartículas sobre lâminas de vidro modificadas por APTMS.

Gabriela de Paula Oliveira^{*,1}, Benjamin Fragneaud², Gustavo F. S. Andrade¹

¹ Departamento de Química; ² Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Av. José Lourenço Kelmer, s/n, Bairro Martelos, 36036-900, Juiz de Fora, MG. (gabriela.oliveira@ice.ufjf.br)

O efeito SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) consiste em uma intensificação do espalhamento Raman^[1] da ordem de 10^4 - 10^6 vezes em relação ao espalhamento Raman normal quando uma substância se encontra em contato com uma superfície metálica nanoestruturada de Ag, Au ou Cu. A intensificação SERS é causada, por exemplo, pela presença de uma superfície nanoestruturada, como nanopartículas de Ag (AgNP). Este efeito depende fortemente da natureza do adsorbato; neste trabalho utilizamos como molécula-prova o cristal violeta (CV) em diferentes concentrações. Para se obter um substrato altamente sensível para o efeito SERS, imobilizamos múltiplas camadas de AgNP sobre lâminas de vidro modificadas pelo silano APTMS. O mapa de intensidade Raman (Figura 1A) mostra que há pontos com alta intensidade SERS, apresentando uma variabilidade de 30,7%. A partir da microscopia de força atômica (AFM) (Figura 1B) verifica-se que as lâminas são heterogêneas, com aglomerados de AgNP; com aumento do número de deposições a heterogeneidade na superfície tende a diminuir. A fim de se obter um substrato mais homogêneo morfologicamente, trocou-se o solvente na solução de silano para tolueno, e obteve-se uma menor dispersão na intensidade SERS do CV, apresentando variabilidade de 17,0% (Figura 1C).

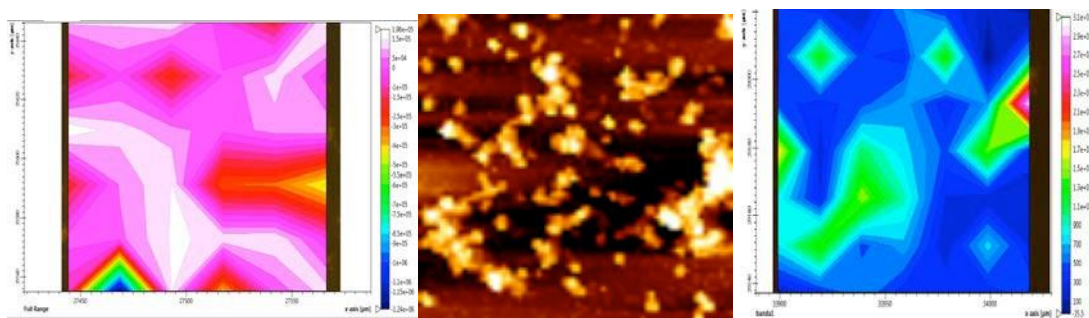


Figura 1- (A) Mapeamento Raman da banda em 1800 cm^{-1} do CV, de uma lâmina com 5 camadas de AgNP. $\lambda_0 = 785\text{nm}$, (B) Micrografia AFM do slide com 7 deposições; (C) Mapeamento Raman da banda em 1200cm^{-1} do CV, de uma lâmina com 5 deposições, com tolueno como solvente para modificação com APTMS

O método adotado para imobilização e deposições de AgNP deu origem a um substrato altamente sensível para a técnica SERS, e que permanece estável por diversos meses. O sinal aumenta continuamente de acordo com o número de deposições, porém o substrato apresenta uma alta heterogeneidade; essa última característica tem sido melhorada pela utilização de solventes apróticos anidros, como tolueno, na deposição do silano.

(1) de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; Sala, O. *Quím. Nova*, 1999, 22, 541.

Agradecimentos: FAPEMIG, CNPq, UFJF.

P30 - Laser annealing for improvement of electrical and thermal contacts between multi-wall carbon nanotubes and metallic electrodes

José Valdenir da Silveira^{1,*}, Raluca Savu², Mara A. Canesqui², Jacobus W. Swart³, Josué Mendes Filho¹, Oswaldo L. Alves⁴, Antônio G. Souza Filho¹, Stanislav A. Moshkalev²

1- Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil. 2- Centro de Componentes Semicondutores-CCS, UNICAMP, Campinas, SP, Brazil. 3- Laboratório de Química do Estado Sólido - IQ, UNICAMP, Campinas, SP, Brazil. 4- Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – UNICAMP, Campinas, SP, Brasil. (jvaldenirs@fisica.ufc.br).

A new approach for improving electrical and thermal contact between multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) and metal electrodes by localized laser heating is presented in this work. The nanotubes were suspended, using the dielectrophoresis technique, over a gap of $1\mu\text{m}$ width and $5\mu\text{m}$ depth connecting the ends of the patterned electrodes. Subsequently, the as deposited nanotubes were directly heated, in ambient atmosphere, by a focused laser beam. The same laser beam was used for exciting the Raman spectra of the nanotubes and the changes in the vibrational frequencies were used to estimate local temperature that was controlled by the incident power density. The changes in the nanotubes due to laser heating were evaluated by using scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and electrical measurements. After calibration, this method was employed for improving the electrical contact between suspended MWCNTs and different electrodes (W, Ti and Au). The reduction in the electrical resistance was up to three orders of magnitude, thus resulting in contact resistivity as low as $\sim 0.1\text{-}1\text{ k}\Omega\cdot\mu\text{m}^2$, with the lowest values being obtained for Au. The main advantage of this method, when compared with traditional and rapid thermal annealing, is that the thermal treatment is localized in a small region, allowing the processing of circuits composed of different materials, whereby each process can be individually controlled.

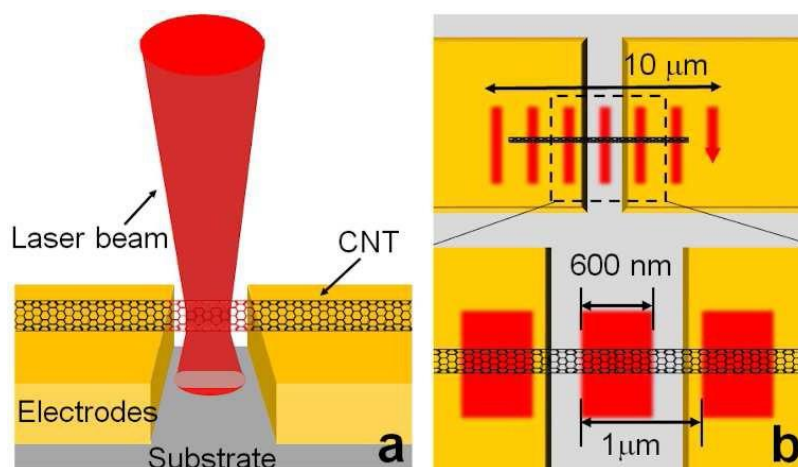


Fig. 1. Schematic drawing of the device and sweep configuration used for Raman measurements.

P31 - Estudo da formação de blendas poliméricas de quitosana acetilada Poli[N, N'-(1,3-fenileno)isofaltamida]

Tamyres F. O. Salles*, Nelson L. G. D. de Souza e Luiz F. C. de Oliveira.

¹Universidade Federal de Juiz de Fora (tamyres.fouraux@ice.ufjf.br)

As blendas poliméricas são formadas a partir da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que ocorram ligações químicas. As suas propriedades são determinadas principalmente pela compatibilidade dos componentes, das estruturas químicas, do processamento e da morfologia apresentada pelas fases; uma blenda compatível é obtida, dentre outros fatores, devido a fortes interações intermoleculares entre os componentes da mistura [1]. O objetivo deste trabalho é investigar a compatibilidade de uma blenda polimérica composta por poli[N, N'-(1,3-fenileno)isofaltamida] (PMIA) e quitosana acetilada (Q-acet) através de estudos espectroscópicos: Raman e infravermelho, além de imagens Raman. As blendas foram preparadas empregando-se a técnica de solubilização seguida de precipitação, utilizando DMF como solvente e sob aquecimento; as proporções utilizadas dos polímeros foram: 25/75, 50/50 e 75/25.

A formação da quitosana acetilada foi confirmada pelas bandas no infravermelho em 1703 cm^{-1} atribuída ao $\nu(\text{C=O})$ e pelas bandas Raman em 1775 , 1715 e 1637 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos modos $\nu(\text{C=O})$ de éster, $\nu(\text{C=O})$ do ácido carboxílico e $\nu(\text{C=O})$ de amida. No espectro infravermelho das blendas poliméricas observam-se mudanças espectrais referentes ao polímero PMIA; o desdobramento da banda em 1644 cm^{-1} , referente ao modo $\nu(\text{C=O})$, gera três outras bandas nas blendas 25/75 e 75/25, e quatro bandas na blenda 50/50. Na banda em 1521 cm^{-1} , referente ao modo $\nu(\text{N-H})$, também se observa desdobramentos com o aparecimento de três ombros na blenda 25/75 e cinco ombros nas blendas 50/50 e 75/25. Outra alteração observada foi o deslocamento para maior número de onda da banda em 1294 cm^{-1} , atribuída ao modo $\delta(\text{CNH})$. Em relação à quitosana modificada, a única alteração espectroscópica observada foi na banda em 1703 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{C=O})$ do ácido carboxílico, deslocada para 1713 cm^{-1} no espectro da blenda 50/50. No espectro Raman das amostras verificou-se algumas alterações importantes; em relação ao polímero PMIA houve deslocamento da banda em 1649 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{C=O})$ para 1660 cm^{-1} na amostra 50/50 e da banda em 1546 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{NH})$, para valor com menor número de onda. Observou-se também o deslocamento da banda em 1338 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu(\text{N-C})$ do anel, também para menor número de onda. Para a blenda 50/50 verifica-se uma mudança nas intensidades relativas das bandas em 1338 e 1250 cm^{-1} . Todas as alterações espectrais observadas, tanto no Raman quanto no infravermelho, indicam a formação de interações intermoleculares, similares a outros sistemas descritos anteriormente [2, 3]. As imagens Raman das blendas foram obtidas a partir da integração da banda em 1338 cm^{-1} ; tais imagens apresentam-se homogêneas, indicando a presença da banda analisada em toda a amostra de modo uniforme, ao menos na ordem de grandeza ótica investigada, em torno de 1 micron. Os resultados obtidos mostram uma compatibilidade entre os dois polímeros através da interação intermolecular entre ambos, através dos grupamentos amida do polímero PMIA e do carboxilato da quitosana modificada.

Referências

- [1] R. L. Oréface. Polímeros, 2004, 14, 129-133.
- [2] W. C. CHEN. J. Polym. Sci. Part B, 2001, 39, 2653–2663.
- [3] L. Penn. Polymer, 1979, 20, 31-36.

FAPEMIG, CNPq

P32 - Estudo por Raman Confocal da estrutura de vidros aluminossilicatos de cálcio dopados com európio com diferentes concentrações de sílica

M. Sandrini*, A. M. Farias, J. R. M. Viana, J. H. Rohling, M. L. Baesso, A. N. Medina

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900, Maringá, PR, Brasil (sandrini_m@hotmail.com)

Neste trabalho investigamos a influência da quantidade de sílica na estrutura e na luminescência de vidros aluminossilicatos de cálcio (CAS) dopados com európio. Foram preparadas amostras com concentração de sílica variando entre 7 e 65% em massa, mantendo 2,5% de Eu_2O_3 . As bandas nos espectros Raman de vidros CAS são associadas ao tipo de ligação e ao número de oxigênios ligados por tetraedro na matriz. Para distinguir as diferentes espécies de tetraedros no material foi utilizada a notação Q^n , na qual n é o número de oxigênios ligados por tetraedro [1-3]. Para a espectroscopia Raman foi utilizado um Micro Raman Confocal (Bruker, mod. Senterra) com o laser de 785nm. Os espectros obtidos apresentaram bandas largas, características de estruturas vítreas. Os picos em torno de 550cm^{-1} foram associados a ligações Al-O-Al [3, 4] e os da região entre 700 e 1100cm^{-1} são característicos de vibrações entre espécies contendo oxigênios não ligados (NBO), mais especificamente o pico em torno de 770cm^{-1} foi associado com vibrações Al-O de tetraedros $[\text{AlO}_4]^-$ de espécies Q^2 e Q^3 [2], sendo mais evidente para amostras com menores concentrações de sílica. Observamos a presença de um pico próximo a 850cm^{-1} para a amostra com 7% de sílica e um deslocamento desse pico para maiores frequências com o aumento da concentração de sílica, assim como o desaparecimento do pico referente à ligação Al-O. Picos em torno de 850, 900, 950, 1100 e 1200cm^{-1} são associados a vibrações das ligações nos tetraedros Si-O das espécies Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 , respectivamente [4]. O deslocamento dos picos referentes a vibrações Si-O foi atribuído ao número de Al vizinhos conectados aos tetraedros de $[\text{SiO}_4]^-$ e a uma superposição de bandas discretas devido às unidades de $\text{Si}[\text{OAl}]_x$, sendo x o número de tetraedros de Al vizinhos aos tetraedros de Si. Isto ocorre devido ao decréscimo do NBO/Tetraedro, resultando em uma rede vítrea mais polimerizada [4]. Nestes vidros, temos os íons Eu^{2+} e Eu^{3+} , assim, uma diminuição do NBO pode acarretar um aumento na razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$. As medidas de luminescência mostraram que, com o aumento da sílica, aumenta a intensidade da luminescência do Eu^{2+} , que foi associado ao aumento na razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, e ocorre um deslocamento da banda de emissão para maiores energias. O orbital d do Eu^{2+} é altamente afetado pelo campo cristalino do vidro, assim a mudança na polimerização do vidro implica em uma aproximação entre os níveis e_g e t_{2g} , gerando emissões mais energéticas.

1. L. Cormier, D. Ghaleb, D. R. Neuville, J. Delaye, G. Calas. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, Vol. 332, pp. 255-270.
2. P. McMillan, P. Piriou. Raman Spectroscopy of Calcium Aluminate Glasses and Crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1983, Vol. 55, pp. 221-242.
3. P. McMillan, P. Piriou, A. Navrotsky. A Raman Spectroscopic Study of Glasses Along the Joins Silica-Calcium Aluminate, Silica-Sodium Aluminate and Silica-Potassium Aluminate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 1982, Vol. 46, pp. 2021-2037.
4. D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical Geology*. 2006, Vol. 229(1-3), pp. 173-185.

P33 - Estudo de nanopartícula de CoFe_2O_4 submetido ao estresse mecânico por meio de espectroscopia Raman à temperatura ambiente.

Euzenil Almeida de Oliveira, Jorge Luiz Brito de Faria, Edson Ferreira Chagas, Rogério Junqueira Prado, Amanda dos Santos Ponce

Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, 78060-900, Cuiabá-MT, Brasil. (Email: euzenil@fisica.ufmt.br)

A ferrita de cobalto é ferrimagnética que possui uma vasta aplicabilidade das propriedades físicas do composto, podendo ser obtido na forma cristalina ou em pó. Atualmente os nanomateriais são aplicados em diversas áreas, como armazenamento de dados em dispositivos magnetos-ópticos. Os óxidos de ferro são amplamente aplicados na síntese de alguns nanomateriais. Nesse trabalho o CoFe_2O_4 foi sintetizado pelo método hidrotérmico, e submetida ao tratamento térmico e mecânico para que haja uma maximização do produto energético $(\text{BH})_{\text{máx}}$, contribuindo assim para as propriedades magnéticas da nanopartícula. O tratamento térmico foi realizado a temperatura de 500 °C no período de 6 h, pois trabalhos anteriores indicam que tratamentos térmicos realizados nessa temperatura produzem aumento tanto da coercividade como da remanência. O tratamento mecânico foi feito em um moinho de bolas Spex 8000 por 1,5 h, com a intenção da criação de um elevado nível de microdeformação residual no interior das partículas para o aumento da coercividade. As nanopartículas obtidas foram caracterizadas por Espectroscopia Raman à temperatura ambiente. Na Figura (1) observa-se os espectros Raman das nanopartículas CoFe_2O_4 obtidos em condições ambiente de temperatura na região espectral entre 100 até 900 cm^{-1} e comparando-se as medidas entre dois conjunto foram submetidas ao processo de moagem (estresse mecânico) sendo que a amostra 0 não foi submetida ao processo. Foi possível observar espectro diferenças claras tanto nos modos internos quanto nos modos externos da rede cristalina [1-2].

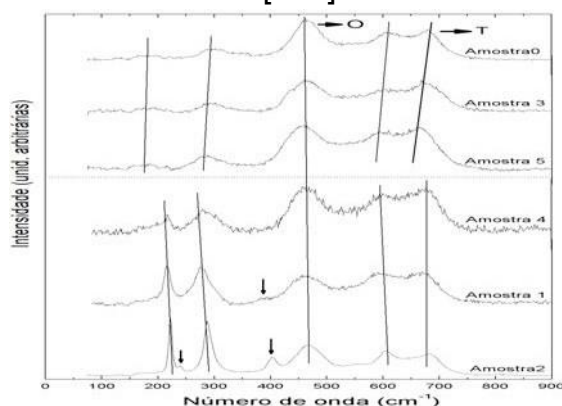


Figura 1 - Espectros Raman à temperatura ambiente do CoFe_2O_4 na região de 100 a 900 cm^{-1} .

[1] A. M. Jubb and H. C. Allen J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 11.

[2] Y. Suzuki, R. B. Van Dover, E. M. Gyorgy, J. M. Phillips, V. Korenivski, D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Jr. Peck and K. B. Do, Appl. Phys. Lett. 1995, 68, 714.

P34 - Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de Transições de Fase em cristais de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$

Araújo, B. S.^{1*}; Paschoal, A. R.¹; Lima Jr. J .A. A.¹; L.¹; Ayala, A. P.¹

¹Universidade Federal do Ceará, Av. Mister Hull, s/n - Campus do Pici - bloco 848 - CEP 60021-970 - Fortaleza/C (s.araujobruno@gmail.com)

A aplicação da espectroscopia Raman sob altas pressões tem nos últimos anos, fornecido novas e diversas informações a variados campos da Ciência. Nesse contexto a espectroscopia Raman foi fundamental para observar as transições de fase no ferroelástico $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ [Baggio, JRS]. Este composto pode ser representado de uma maneira geral como um conjunto de ânions tetraédricos do tipo VO_4^{3-} intercalados com camadas de PbO. Foi verificado que este ferroelástico apresenta duas transições de fase em função da temperatura [JRS]. A 425K o $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ exibe uma transição da fase ferroelástica de temperatura ambiente para uma segunda fase também ferroelástica. Por outro lado, a 525K foi observada uma nova transição para uma fase paraelástica. Estes resultados foram confirmados através de espectroscopia Raman e microscopia óptica polarizada. Neste trabalho, empregamos a espectroscopia Raman sob altas pressões para investigar a estabilidade estrutural do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$. Neste estudo foram realizadas medidas até 10 GPa sendo observadas evidências de transições de fase entre 1,5GPa e 4GPa. O estudo das transições de fase estrutural é um campo muito ativo na física do estado sólido.

Referências:

- [1]R. BAGGIO, M. A. R. de BENYACAR, H. DEDUSSEL, G. POLLÁ, L. SCHMIRGELD, Phase transitions and physical properties of $\text{Pb}_8\text{V}_2\text{O}_{13}$ single crystals, *Ferroelectrics*, v. 55, p.105-108, 1084; R. BAGGIO, L. S. DEWAINER, M. A. R. de BENYACAR, Phase transitions in $8\text{PbO.V}_2\text{O}_5$, *Ferroelectrics*, v.47, p. 9-13, 1983;
- [2]E. A. OLIVEIRA, E. N. SILVA, A. R. PASCHOAL, S. M. DANTAS, I. GUEDES, J. MENDES-FILHO, G. POLLÁ, A. P. AYALA, Phase transitions in $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{XO}_4)_2$ (X = As and V) compounds, *Journal of Raman Spectroscopy*, **V. 42**, p. 1567–1573, 2011;
- [3]E. A. OLIVEIRA, **Estudo das transições de fase nos ferroelásticos $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{XO}_4)_2$ com X = V e As**, 2007. 127f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007;
- [4]H. K. MAO, J. XU, AND P.M. BELL, Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions, *Journal of Geophysical Research*, v. 91, p. 4673-4676, 1986;

P35 - Estudo por espectroscopia Raman de MoS₂ esfoliado através de sonicação em solvente orgânico

R. S. Alencar¹, O. P. Ferreira², A. G. Souza Filho¹

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

²*LAMFA - Laboratório de Materiais Funcionais Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, Brasil;*

Após a obtenção de grafeno pela técnica de esfoliação mecânica, abriu-se uma ampla janela para o estudo de materiais bidimensionais obtidos a partir de um precursor tridimensional [1]. Um material que se enquadra nesse perfil é o dissulfeto de molibdênio (MoS₂), no qual o bulk (molibdenita) é formado pelo empilhamento de camadas via interações de Van der Waals. Cada camada é composta por um plano de átomos de molibdênio (Mo) situado entre dois planos de átomos de enxofre (S). Tais átomos ligam-se covalentemente aos átomos de molibdênio e estão dispostos em um arranjo trigonal prismático [2]. Devido à fraca interação entre as camadas, diferentes técnicas de esfoliação têm sido aplicadas para a obtenção de mono e multicamadas, tais como esfoliação mecânica [3], intercalação iônica [4]. Neste trabalho, utilizamos a técnica de esfoliação em solventes orgânicos para obtenção de poucas camadas de MoS₂. A esfoliação foi feita através de sonicação em banho por diferentes intervalos de tempo, seguido de centrifugação durante 90 min. O solvente usado foi o isopropanol. A dispersão obtida foi caracterizada por espectroscopia de absorção e depositada em substrato de SiO₂ com auxílio de um *spin coating*. Por fim, os *flakes* de MoS₂ foram caracterizados por AFM e espectroscopia Raman. As mudanças no espectro Raman são discutidas em termos do efeito do solvente na esfoliação.

[1] Biswanath Chakraborty, H. S. S. Ramakrishna Matte, A. K. Sooda, and C. N. R. Rao, J. Raman Spectrosc. 2013, 44, 92–96.

[2] Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Phys. Rev. Lett. 105, 136805 2010.

[3] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2005, 102, 10451.

[4] Z. F. Ding, L. Viculis, J. Nakawatase, R. B. Kaner, Adv. Mater. 2001, 13, 797.

P36 - Caracterização de catalisadores à base de hidroxiapatitas contendo cobre por espectroscopia

Ludimila Gomes Pinheiro¹, Larissa B. Sousa¹, Alcineia C. Oliveira^{1*}, Francisco F de Sousa², Josué M. Filho², E. C.da Silva Filho³

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus Pici – 940, Fortaleza-CE. (*Email: alcineia@ufc.br)

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Campus Pici – 922, Fortaleza-CE.

³ Universidade Federal Piauí, Departamento de Química, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella - Bairro Ininga - Teresina - PI.

A espectroscopia Raman tem-se mostrado uma ferramenta eficiente para caracterização de catalisadores heterogêneos, a fim de correlacionar as propriedades vibracionais observadas pela técnica com as propriedades estruturais de catalisadores [1]. Neste trabalho, catalisadores heterogêneos à base de hidroxiapatitas contendo cobre e utilizados para geração de valiosos intermediários químicos foram caracterizados por diversas técnicas fisicoquímicas e suas propriedades estruturais foram investigadas por espectroscopia Raman. Os espectros Raman dos sólidos são mostrados na Figura.

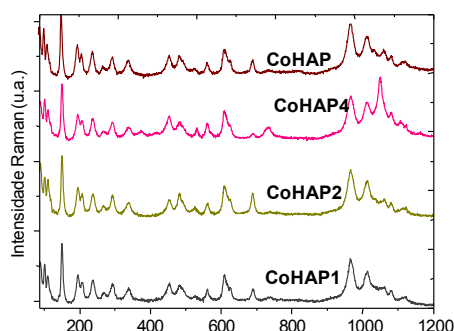


Figura. Espectro Raman das hidroxiapatitas contendo cobre, variando-se o teor deste elemento em 3, 4, 13 e 12, respectivamente para CuHAP, CuHAP4, CuHAP2, CuHAP1.

Os modos Raman internos aparecem em frequências acima de 400 cm^{-1} enquanto os modos externos da rede do sólido estão abaixo da frequência mencionada. Os modos vibracionais de baixa intensidade localizados em 438 , 450 , 589 , 614 e 744 cm^{-1} são atribuídos as deflexões simétrica ν_2 e assimétrica ν_4 , respectivamente $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$, $\nu_2(\text{PO}_4^{3-})$, $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$, $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$, $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$, de acordo com as observações da literatura para CaP (2).

O modo intenso em 961 cm^{-1} é característico dos estiramentos simétricos de tetraédros contendo íons fosfatos, $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$, típicos das hidroxiapatitas (2). Os modos relativos aos fosfatos em torno de 1029 e 1046 cm^{-1} , respectivamente $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ e $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ são os estiramentos simétricos. Os espectros mostram ainda uma banda larga na região de $2800\text{--}3047\text{ cm}^{-1}$, a qual foi associada aos estiramentos simétricos dos íons OH e outra menos intensa em 1646 cm^{-1} , relativas a deflexão dos grupos OH da água adsorvida[2]. À medida que se aumenta o teor de cobre nos catalisadores as características estruturais dos sólidos variam conduzindo a formação de fases adicionais aquela da hidroxiapatita que foram responsáveis pelo melhor desempenho dos sólidos na produção de valiosos intermediários químicos.

[1] S. J. Vasconcelos, J. M. Filho, A. C. Oliveira, A.P. Ayala, E.B. Barros, F. F. de Sousa, C.L. Lima, M.G. C. Rocha, P.Bargiela, A. C. Oliveira, Chem, Eng. J.,168 (2011) 656.

[2] C.C. Silva, A.S.B. Sombra, J. Phys. Chem. Solid. 65 (2004)1031

P37 - Estudos espectroscópicos de complexos obtidos através do ácido aminosalicílico e 1,3-bis(4-piridil)propano com os íons Co^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}

Humberto C. Garcia^{*1}, Renata Diniz¹ e Luiz Fernando Cappa de Oliveira¹

¹ Departamento de Química - ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-330(betimquimica@yahoo.com.br)

Durante a última década, a procura de novos materiais baseados na associação de metais e blocos orgânicos tem se tornado foco de investigação de principal, por parte de muitos grupos de pesquisas [1]. A síntese e principalmente a caracterização rápida desses materiais torna-se imprescindível no processo de elucidação, mas também liberação de processos que envolvam reações subsequentes. Nesse sentido a espectroscopia Raman aparece como uma ferramenta poderosa na caracterização desses novos materiais, dentre as principais qualidades podemos citar: a preservação da matriz analisada, medidas rápidas, resultados confiáveis mesmos em baixos números de onda, e principalmente ter a molécula de água como um péssimo espalhador, o que permite a obtenção de espectros em sistemas aquosos ou até mesmo hidratados. Objetivo: Esse trabalho consistiu na síntese e caracterização espectroscópica de complexos obtidos através da reação do ácido aminosalicílico, o ligante nitrogenado 1,3-bis(4-piridil)propano e os íons metálicos da primeira série de transição Co^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} .

A Figura 1 apresenta os espectros Raman dos complexos obtidos na síntese e como comparação os blocos construtores utilizados como reagentes do processo:

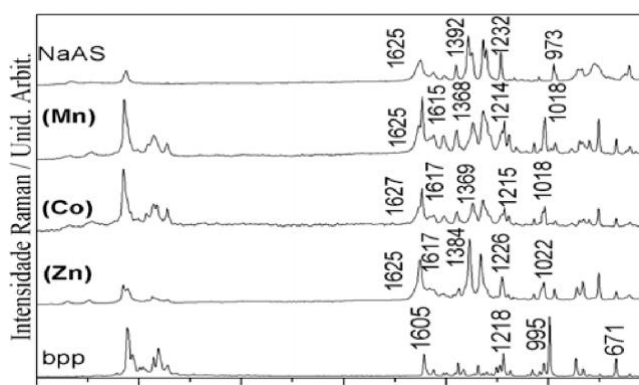


Figura 1. Espectros Raman dos compostos: $[\text{Co}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_2(\text{bpp})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{AS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{bpp})(\text{AS}_2)]$ e dos blocos construtores NaAS e bpp.

De maneira os espectros dos produtos obtidos mostram bandas denominadas marcadoras, em 1617 e 1022 cm^{-1} ($\nu\text{CC/CN}$), 1625 cm^{-1} (νOCO^-), dentre outras. Verifica-se ainda que os espectros referentes aos complexos de Mn e Co apresentam o seu perfil muito similar, sugerindo o mesmo arranjo estrutural desses compostos. Através do espectro Raman para o complexo de Zn podemos observar um conjunto de duas bandas de elevada intensidade localizadas em 1625 e 1384 cm^{-1} e atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo νCOO^- . Segundo a literatura [1] a diferença desses dois modos ($\Delta=241 \text{ cm}^{-1}$) sugere fortemente a coordenação desse grupo ao sítio metálico, o mesmo não acontece para os complexos de Mn e Co que possui um $\Delta = 257 \text{ cm}^{-1}$.

[1] H.C.Garcia, R.Diniz, L.F.C.de Oliveira; CrystEngComm, 14(2012) 1812-1818.[2] G.B.Deacon, R. J. Phillips; Coordination Chemistry Reviews, 33(1980) 227-250.

P38 - Propriedades vibracionais de D-Treonina sob altas pressões.

R. O. Holanda^{1*}, J. A. L. Junior¹, P.T.C. Freire¹, J. A. F. Silva¹, F.E.A. Melo¹, J. Mendes Filho¹.

¹ Universidade Federal do Ceará - Departamento de Física - C. P. 6030, CEP 60455-760 Fortaleza, CE, Brasil. (fisicarocicler@gmail.com)

Os aminoácidos são pequenas moléculas que compõem as proteínas de todos os seres vivos. Além disso, as complexas redes de ligações de hidrogênio que estabilizam sua estrutura cristalina no estado sólido tornam-se um grande sistema físico que têm despertado o interesse dos físicos, pois para cada cristal de aminoácido existe um padrão particular destas ligações de hidrogênio. Uma forma de estudo da funcionalidade destas ligações em aminoácidos é a variação dos parâmetros termodinâmicos de pressão e de temperatura. Nos últimos anos os estudos destes cristais sob condições de altas pressões tem se tornado intenso, pois além de possibilitar a descoberta de novos polimorfos, podem fornecer informações sobre as propriedades estruturais das proteínas. A treonina ($C_4H_9NO_3$) é um dos aminoácidos codificados pelo código genético, classificado como essencial, ou seja, que não é biosintetizado no organismo animal. Encontram-se diversas aplicações do seu uso, que vão desde a área de nutrição clínica até mesmo na indústria de alimentos. É também usada para a síntese de vários produtos farmacêuticos. Neste trabalho, cristais de D-Treonina foram submetidos à análises através da técnica de espectroscopia Raman variando o parâmetro termodinâmico de pressão hidrostática. O estudo foi realizado comprimindo a amostra desde a pressão atmosférica até 8,5 GPa e em seguida, descomprimindo-a até a pressão atmosférica. Os espectros obtidos indicam que o cristal de D-Treonina sofreu duas transições de fase estruturais, primeiro no intervalo de pressão de 1,9-2,4 GPa e a segunda no intervalo de pressão de 5,1-6,0 GPa, caracterizadas por modificações nos modos da rede. O desdobramento de modos e as alterações nas intensidades das bandas de outros modos sugerem uma reorientação conformacional entre 3,5 e 4,3 GPa. A comparação com um trabalho anterior sobre L-confórmero também é fornecida.

Referências:

- [1] Boldyreva, E. V. **High-pressure studies of the hydrogen bond networks in molecular solids**. *J. Mol. Struct.* Vol.700, p.151, 2004.
- [2] FREIRE, P. T. C. **Pressure-induced phase transitions in crystalline amino acids. Raman Spectroscopy and X-Ray diffraction**. In: *Lectures Notes of 41st. Course of High-Pressure Crystallography*. Erice, Itália: [s.n.], p.165, 2009.
- [3] Boldyreva, E. V. **Crystalline amino acids – a link between chemistry, materials science and biology**. In: BOEYENS, J. C. A.; OGILVIE, J. F. (Ed.) *Models, mysteries and magic of molecules*. New York: Springer Verlag. Vol.76, p.169, 2007.
- [4] SILVA, B. L.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; FILHO, J. M.; PIMENTA, M. A.; DANTAS, M. S. S. *J. Raman Spectrosc.* **31**, 519, 2000.

P39 - Síntese, estrutura cristalina e estudos espectroscópicos do [(4-hidrazinocarbonil)piridino]esquarato

Felipe D. Reis^{1*}, Isabela C. Gatti¹, Humberto C. Garcia¹, Vanessa E. de Oliveira², Luiz F. C. de Oliveira¹ (*felipedire@hotmail.com)

¹ NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular – Departamento de Química – ICE – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-900.

² Departamento de Física e Matemática – Universidade Federal Fluminense, Rio das Ostras – RJ, 28890-000.

Oxocarbonos são uma classe de moléculas aniônicas formadas por “n” átomos de carbono e oxigênio com fórmula geral: $(C_nO_n)^{2-}$; para este estudo consideramos especificamente o ácido esquárico (H_2SQ , $n=4$).¹ Tais sistemas possuem características estruturais interessantes, tais como: estruturas cíclicas planas, elevada simetria molecular (D_{nh}) e efetiva deslocalização eletrônica.² A substituição parcial ou total dos átomos de oxigênio por outros grupos gera os chamados pseudo-oxocarbonos; no caso de substituintes nitrogenados obtêm-se as esquaraínas.¹ Tais compostos possuem elevada absorção na região do vermelho do espectro eletromagnético (da ordem de 10^4),¹ apresentam propriedades óticas relevantes para aplicações em células solares e como sensibilizadores xerográficos.³

Neste estudo focamos na síntese e nas caracterizações espectroscópica e cristalográfica da esquaraína [(4-(hidrazinocarbonil)piridino)esquarato] - HCPE, Figura 1. A esquaraína foi obtida através da substituição nucleofílica de um dos átomos de oxigênio do H_2SQ por um átomo de nitrogênio da isoniazida (INZ). A observação das ligações de hidrogênio na estrutura do composto deve-se à presença de moléculas de água de hidratação presente na rede cristalina (uma molécula de água por unidade assimétrica). No espectro Raman, linha de excitação em 532 nm, essas ligações de hidrogênio são responsáveis pelo alargamento de algumas bandas, principalmente àquelas referentes aos modos acoplados do anel $\nu[(CC)+(CCO)]$ e as que envolvem o nitrogênio do anel piridínico do ligante inserido: $\nu(C=N)$ em 1637(s); 1164 (m) $\delta(CCH)$; 992 (m) $\delta(CCN)$; 758/719 (m) $\delta(CCC)$; 633 (m) $\delta(CCC)$ e 511 (l) $\delta(CCC)$. Outra observação relevante é o deslocamento de cerca de 40 cm^{-1} da banda Raman referente ao modo $\nu(CO)$, para o H_2SQ esta banda ocorre em 1823 cm^{-1} ; no espectro da HCPE a banda atribuída ao mesmo modo se desloca para 1782 cm^{-1} . Este fato sugere maior caráter de dupla ligação para a carbonila do anel remanescente do ácido devido à diminuição do grau de conjugação da esquaraína quando comparado ao H_2SQ . Esses dados vibracionais corroboram com a estrutura determinada por difração de raios X. Quando comparamos os espectros Raman do ligante INZ com o da esquaraína em questão, o perfil espectroscópico é bastante diferente. No entanto, os dados cristalográficos indicam que a carbonila da INZ não participa de nenhuma conjugação, já que o comprimento de ligação de $1,225\text{ \AA}$ é típico de uma ligação dupla. Caso o contrário acontecesse, seriam esperados deslocamentos significativos nas bandas vibracionais dos modos envolvidos.

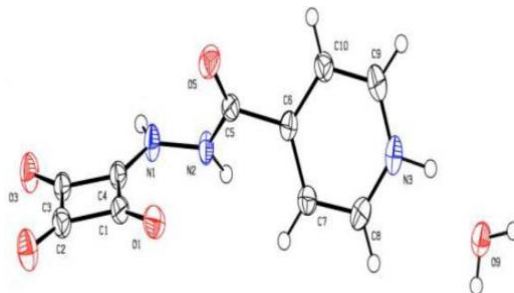


Figura 1. Ilustração da unidade assimétrica da HCPE - [(4-(hidrazinocarbonil)piridino)esquarato].

(1) de Oliveira, V. E.; Diniz, R.; de Oliveira, L. F. C. *Quim. Nova* **2009**, 32, 1917.

(2) Silva, C. E.; Diniz, R.; Rodrigues, B. L.; de Oliveira, L. F. C. *J. Mol. Struct.* **2007**, 831, 187.

(3) Bonnett, R.; Motevalli, M.; Siu, J. *Tetrahedron* **2004**, 60, 8913.

P40 - Transições de fases induzidas por pressão hidrostática no cristal do aminoácido Ácido L-glutâmico forma α .

C. Luz-Lima^{1*}, G.P. De Sousa², J.A. Lima Jr.², F.E.A. Melo², J. Mendes Filho², A. Polian³, P.T.C. Freire²

¹ Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella Bloco 03, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550 Teresina, PI, Brazil
(cleanioluz@gmail.com)

² Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, C.P. 6030, CEP 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil

³ Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 et 7, CNRS UMR 7590, F-75015, Paris, France

Neste trabalho o aminoácido α -L-glutâmico cuja fórmula molecular é $(C_5H_9NO_4)$, foi investigado através de experimentos de espectroscopia Raman em condições extremas de pressão, visando avaliar os efeitos da aplicação da pressão hidrostática em suas propriedades estruturais e vibracionais. A amostra monocristalina foi obtida através do método de evaporação lenta, gerando duas fases. Para a identificação das referidas fases, foram realizados experimentos de difração de raios-X (DRX), análise térmica (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e Raman. Esta última técnica foi decisiva para a distinção das duas fases, de modo a complementar o DRX. Quando o ácido L-glutâmico foi submetido a altas pressões, foram observado modificações em sua estrutura; tais modificações ocorridas foram no número de modos vibracionais e descontinuidade nas curvas número de onda vs pressão; as modificações evidenciaram que o cristal da fase α sofre três transições de fase estruturais, desde a pressão ambiente até 7,5 GPa (Fig. 1). Na descompressão para a pressão ambiente, os espectros originais foram recuperados, indicando que as transições de fase são reversíveis, algo semelhante ao da fase β [1], sendo que a fase β sofre quatro transições de fase, mas no intervalo da pressão ambiente até 21,5 GPa.

[1] C. Luz-Lima, G.P. De Sousa, J.A. Lima Jr., F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, A. Polian, P.T.C. Freire. *Vibrational Spectroscopy*, Volume 58, January 2012, Pages 181–187.

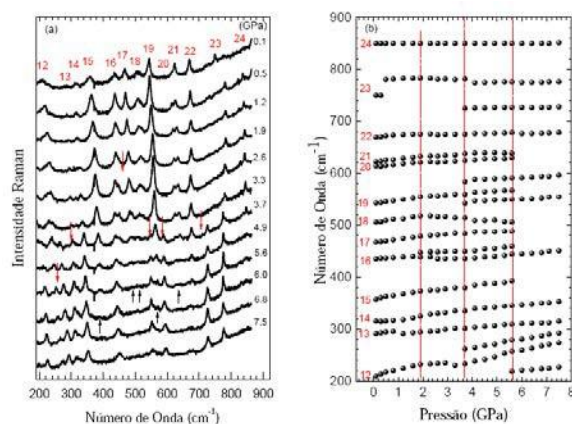


Figura 1 – Espectros Raman entre 0,0 e 7,5 GPa na região espectral de: (a) 200-850 cm^{-1} ; (b) número de onda vs. pressão.

P41 - Upconversion spectroscopy of NaYF₄ nanoparticles doped with rare earths

A. F. García-Flores¹, G. G. Lesseux², W. Iwamoto², R. R. Urbano², C. Rettori^{1,2}

¹Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Santo André-SP, 09210-971, Brazil

²Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas-SP, 13083-859, Brazil

Optical, structural and magnetic characterization of rare-earths co-doped nanoparticles (NPs) of NaY(20%Yb/2%Er)F₄ and NaY(30%Yb/0.5%Tm)F₄ and single doped NaY(20%Yb)F₄ and NaY(2%Er)F₄ were reported. These NPs were synthesized following the chemical method [1,2]. The green and blue up-conversion emissions of the Yb/Er and Yb/Tm co-doped NPs were observed with naked eye and no filters when the as-prepared NPs dispersed in toluene were excited with a laser light of 980 nm. The luminescence emission spectra for both systems along with their visible up-conversion luminescence are shown in Figure 1 and its inset, respectively. The synthesized NPs present a mixture of both α -phase (cubic) and β -phase (hexagonal nanoplates). The size of the NPs varies from 15 to 25 nm for the α -phase and around 230 nm for the β -phase. From Curie-Weiss fits of the temperature dependence of the magnetization data we obtained the oxidation states of Yb³⁺ ($4f^{13}$, $J = 7/2$) and Er³⁺ ($4f^{11}$, $J = 15/2$) also confirmed by the observed electron spin resonance (ESR) signals. As expected for NPs with mixture of α - and β -phases, the ESR spectra are broader toward high magnetic fields due to the anisotropic contribution of the crystal field to the Kramer ground state g -values.

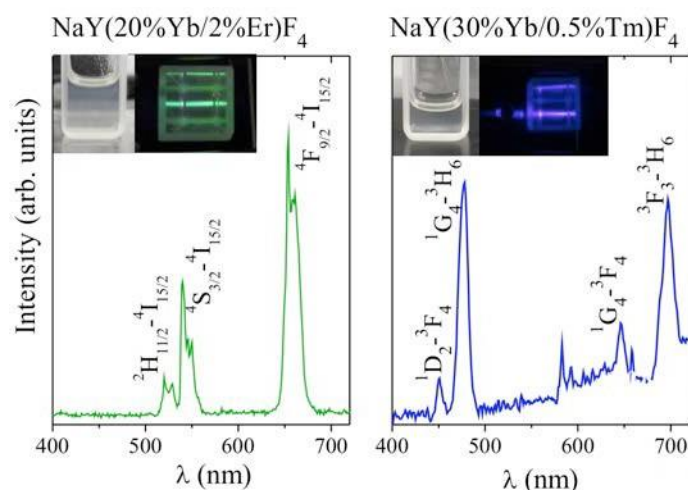


Figure 4: Emission spectra and emitted visible light (inset) of NaY(20%Yb/2%Er)F₄ and NaY(30%Yb/0.5%Er)F₄ nanoparticles.

References

- [1] J.-C. Boyer, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 128, 7444 (2006).
- [2] H.-X. Mai, *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 128, 6426 (2006).

organização



UNIVERSIDADE
FEDERAL DO CEARÁ



apoio



patrocínio

