EnBraER
Livro de resumos do VI EnBraER
01 a 04 de dezembro de 2019. Belém – PA

Comissão Organizadora Local

Waldeci Paraguassu Feio (Presidente) - UFPA

Airton Abrahão Martin - UNIVBRASIL

Alejandro Pedro Ayala - UFC

Bartolomeu Cruz Viana Neto - UFPI

Cristiano Fantini - UFMG

Newton M. Barbosa - UFPA

Paulo de Tarso Cavalcante Freire - UFC

Thiago de Oliveira Mendes - UNIVBRASIL

Comitê Científico

Anderson Dias – UFMG

Antônio Gomes Souza Filho – UFC

Carlos J. L .Constantino – UNESP

Dalva Lúcia Araújo de Faria – USP

Eduardo Granado Monteiro da Silva – UNICAMP

Erlon Henrique Martins Ferreira – INMETRO

Gustavo Fernandes Souza Andrade – UFJF

Herculano da Silva Martinho – UFABC

Ítalo Odone Mazali – UNICAMP

Laurita dos Santos – UNIVBRASIL

Luiz Fernando Cappa de Oliveira – UFJF

Luiz Gustavo Cançado – UFMG

Marcia Laudelina Arruda Temperini – USP

Paulo Sérgio Pizani – UFSCar

Priscila Pereira Fávero – UNIVBRASIL

Sebastião Silva – UnB

Wagner Assis Alves – UFRJ

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Realização:

Apoio:

Patrocinadores:

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

LOCAL

A VI edição do Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman será realizado no Centro de Eventos Benedito Nunes, localizado no Campus principal da Universidade Federal do Pará, na cidade de Belém-PA.

A programação de domingo 01/12, minicursos, cerimônia de abertura e o coquetel de confraternização, serão realizados nas instalações do Hotel Princesa Louçã. Este é o hotel parceiro da organização do VI EnBraER. Todos os dias serão disponibilizados ônibus gratuitos para realizar o translado dos participantes entre hotel-evento (UFPA)-hotel. Os valores de diárias para participantes estão disponibilizados abaixo.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

PROGRAMAÇÃO

01/12 Domingo
Registro dos participantes 12:00-14:00
Minicurso 1 14:00-15:30
Minicurso 2 15:30-17:00
19h Palestra de abertura
Coquetel de confraternização

Horário	02/12 Segunda-feira	03/12 Terça-feira	04/12 Quarta-feira
9:00 – 10:25	Apresentações orais A	Apresentações orais D	Apresentações orais G
10:25 – 10:50	Coffee-break	Coffee-break	Coffee-break
10:50 – 12:35	Apresentações orais B	Apresentações orais E	Apresentações orais H e Encerramento
12:35 – 14:00	Almoço	Almoço	
14:00 – 16:05	Apresentações orais C	Apresentações orais F	
16:05 – 18:00	Sessão de Pôsteres e Coffee-break	Sessão de Pôsteres e Coffee-break	

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Domingo 01/12 - Hotel Princesa Louçã

Minicurso 1: Alexandre Magno Rodrigues Teixeira - URCA - Metodologias de cálculos DFT aplicadas à estudos de espectroscopia vibracional

Minicurso 2: Jérémy Brites - HORIBA - Technology driven Raman spectroscopy market evolution

Sessão de abertura do VI EnBraER: Waldeci Paraguassu Feio

Palestra de abertura: Luiz Fernando Cappa de Oliveira - UFJF

Coquetel de confraternização

PROGRAMAÇÃO

Segunda-feira 02/12 - UFPA - Centro de Eventos Benedito Nunes

APRESENTAÇÕES ORAIS A

Carlos Della Vedova - Univesidad Nacional de La Plata - Estudos espectro-históricos na determinação da cor das primeiras bandeiras argentinas

Daniel Linhares Militão Vasconcelos - UFC - Espectroscopia Raman aplicada ao captopril a altas pressões

Antônio Valdécio Lopes Ferreira - UECE - Temperature-dependent Raman scattering and X ray diffraction studies on K2Mo2O7-H2O potassium molybdenum oxide hydrate

APRESENTAÇÕES ORAIS B

Alfonso San Miguel - Université de Lyon - Dimensional changes in nanomaterials through pressure application and the contribution of Raman spectroscopy

João Victor Barbosa Moura - UFCA - Ag2Mo3O10·1.8H2O Nanowires Under High Pressure: In Situ Raman Spectroscopy

Adrya Jakellyne Paulo Cordeiro - UFPA - Study of the stability of stearic-acid crystal in the Bm form under high pressures via Raman Scattering

Jérémy Brites - HORIBA - Correlated Tip-Enhanced Optical Spectroscopy and SPM on 2D materials

APRESENTAÇÕES ORAIS C

Mariana Ramos de Almeida - UFMG - Espectroscopia Raman para propostas analíticas: análises forenses e de alimentos

Rosana Mariel Romano - CONICET-UNLP - Study on the detection of cocaine in banknotes by SERS

Carlos José Leopoldo Constantino - UNESP - Detecção do fungicida/parasiticida tiabendazol via SERS: análise quantitativa e mecanismo de adsorção

Fernanda Pereira Carli - USP - Detecção SERS do contaminante octocrileno utilizando nanopartículas de Au

Vinícius Cavalcante Almeida - Metrohm - Metrohm e B&W Tek levam a espectroscopia Raman ao próximo nível

SEÇÃO DE PÔSTERES

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

PROGRAMAÇÃO

Terça-feira 03/12 - UFPA - Centro de Eventos Benedito Nunes

APRESENTAÇÕES ORAIS D

Kevin Cecil Hewitt - Dalhousie University - Coherent Raman signal generation for Molecular Holography

Robson Ferrari Muniz - UEM - Análise estrutural do vidro aluminosilicato de cálcio submetido a altas pressões via adaptação da célula DAC acoplada à espectroscopia Raman

Andressa Novatski - UFAL - Caracterização estrutural do sistema vítreo TeO2-Li2O-ZnO-LiF por espectroscopia Raman

APRESENTAÇÕES ORAIS E

Ariete Righi - UFMG - Espalhamento Raman Ressonante de materiais 2D e perovskitas

Alexis Forestier - Univ Lyon - In situ Raman spectroscopy of 12C/13C bilayer graphene at high pressure : mechanical and doping effects

Ícaro Francescato Tavares de Souza - USP - Transições de fase, estrutura e reologia do líquido iônico acetato de colina

Fabio Preto de Godoy - Renishaw - Avanços na Tecnologia de Imageamento Raman

APRESENTAÇÕES ORAIS F

Jorge Luiz Brito de Faria - UFMT - Espectroscopia Raman e os desafios da pesquisa na região da Amazônia Legal

Débora Guimarães de Oliveira - UEMG- Utilização da quitosana para estabilização e controle na formação de hot spot em nanoesferas de Au para o melhor desempenho no sinal SERS

Juliana Mino Nakagawa - USP - Dependência da composição de um substrato bimetálico Au/Ag no efeito SERS para potencial aplicação como sonda de superfícies

Jose Valdenir Silveira - UFC - Raman-scattering studies of MoO3 polymorphs under extreme conditions

Frederik Fleissner - Anton Paar - Monitoring microwave-assistant reactions with Raman spectroscopy

SEÇÃO DE PÔSTERES

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

PROGRAMAÇÃO

Quarta-feira 04/12 - UFPA - Centro de Eventos Benedito Nunes

APRESENTAÇÕES ORAIS G

Thiago de Lourenço e Vasconcelos - INMETRO - Inovação e metrologia em sondas para nano espectroscopia Raman (TERS)

Rafael Silva Alencar - UFPA - Medida do comprimento de correlação espacial de fônons em GaS usando espectroscopia Raman melhorada/aumentada por ponta

Alexandre Magno Rodrigues Teixeira - URCA - A comparative study on the structural and vibrational properties of the synthetic chalcones C15H12NOCl and C15H13NO

APRESENTAÇÕES ORAIS H

Antonio Gomes de Souza Filho - UFC -

Gislayllson Dias dos Santos Souza - UFPA - New phase transition of dodecanoic-acid crystals under low-temperature conditions: a spectroscopic study

Juan Simon Rodriguez Hernandez - UFC - Temperature-induced structural phase transition in DMAPbBr3 metal-halide perovskite

SEÇÃO DE ENCERRAMENTO: Waldeci Paraguassu Feio

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

PALESTRANTES CONVIDADOS

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Dimensional changes in nanomaterials through pressure application and the contribution of Raman spectroscopy

Dr. Alfonso San-Miguel
Institut Lumière Matière - Université de Lyon

Pressure is a three-dimensional concept. When applied to low-dimensional systems there is a general trend towards system dimensionality increase. Such evolution can manifest in very different ways involving either bond reconstruction, nanostructure fragmentation or geometrical changes. The prototypical case of nanoscale high pressure dimensional modification is fullerene polymerization under extreme conditions. Here we will concentrate on less obvious mechanisms leading to dimensionality evolution in nanomaterials. We will for this consider the high pressure behavior of carbon and BN nanotubes (1D) and graphene and atomic-thick MoS_2 (2D) in different environments.

After considering the generalization of the fullerene (0D) polymerization mechanism for dimensionality change in other 1D and 2D systems [1,2], we will review dimensionality modifications in intercalated/filled nanosystems [3-5], 1D to 2D changes due to the geometrical evolution of carbon nanotubes [6-9] and h-BN nanotubes [10] or 2D to 3D changes related to the interaction with the environment of graphene and other 2D-systems [11-13] (Fig 1).

Finally, the opportunities offered by dimensionality tuning for the development of a pressure mediated nano-engineering will be discussed [14] including the case of nanocomposites [15].

The dimensional analysis will be supported by the complementary studies through *in situ* high pressure Raman spectroscopy, *ex situ* HRTEM observations and atomistic modelling of the different systems.

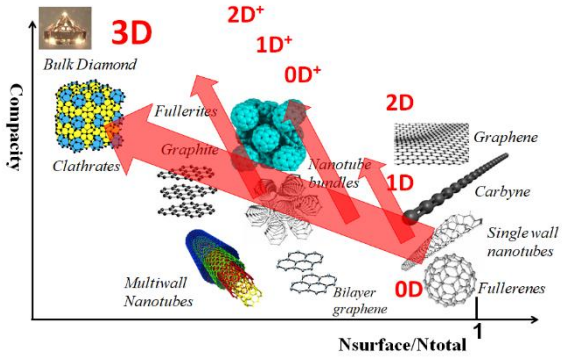
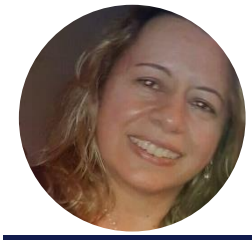


Figure 1. Scheme of high pressure dimensionality evolution in carbon based nanomaterials.

References

[1] L. Chernozatonskii et al, Phys. Rev. B, 65, 241404R (2012)
[2] L.G.P. Martins et al, Nature Communications, 8, 96 (2017)
[3] W. Cui et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 19926 (2016)
[4] W.Q. Neves et al, Carbon 133, 446 (2018)
[5] A.C. Torres-Dias et al., Carbon 95, 442 (2015)
[6] A.C. Torres-Dias et al. Carbon, 123, 145 (2017)
[7] T.F.T. Cerqueira et al., Carbon 69, 355 (2014)
[8] R.S. Alencar et al., Carbon 125, 429 (2017)
[9] S.D. Silva-Santos et al., Carbon 141, 568 (2019)
[10] S.D. Silva-Santos et al. (submitted)
[11] C. Bousige et al., Nano Letters, 17, 21 (2017)
[12] R.S. Alencar et al., Physical Review Materials, 1, 024002 (2017)
[13] D. Machon et al., Journal of Raman Spectroscopy, 49, 121 (2018)
[14] D. Machon et al., J. App. Physics, 124, 160902 (2018)
[15] F. Balima et al., Carbon 106, 64 (2016)

VERSÃO PRELIMINAR



Espalhamento Raman Ressonante de materiais 2D e perovskitas

Dra. Ariete Righi
Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais

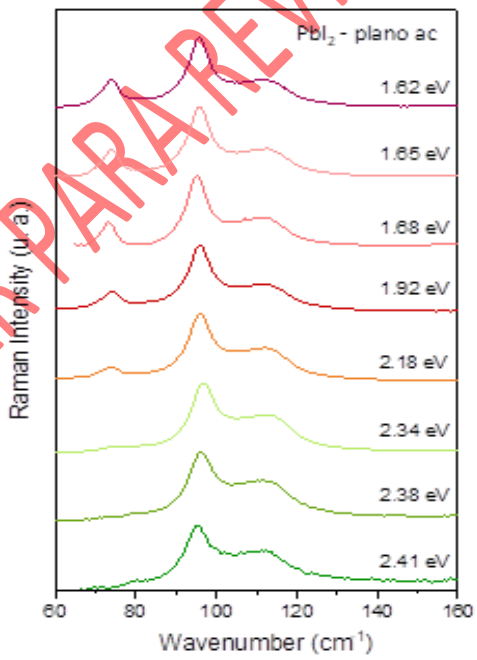
Introdução

A descoberta do grafeno e de suas propriedades únicas inspiraram pesquisadores a tentar sintetizar outros materiais bidimensionais (2D) com atraentes propriedades eletrônicas, ópticas, mecânicas e magnéticas. [1] Esta família de cristais abrange a inclusão de metais (por exemplo $NbSe_2$), semicondutores (por exemplo, MoS_2, WS_2, PbI_2) e isolantes (por exemplo, nitreto de boro hexagonal h-BN). [2] Estes materiais na forma de *bulk* são compostos por planos de átomos com ligações covalentes fortes entre os átomos no plano e ligações fracas de *van der Waals* entre os planos atômicos.

A nova geração de *displays* e fontes de iluminação exigem cada vez mais fontes ópticas eficientes que combinam brilho, estabilidade e flexibilidade do substrato. As perovskitas de haletos metálicos são uma classe emergente de materiais semicondutores que apresentam excelentes propriedade optoeletrônicas. A fórmula química geral para os cristais de perovskita é ABX_3, no qual A e B são cátions e X são ânions que estão octaedricamente rodeados pelos átomos B. O iodeto de chumbo PbI_2 é a base da síntese de perovskitas dos haletos do tipo $CsPbX_3$ (x = Br, Cl, I). Recentes trabalhos mostraram também que o PbI_2 é um material 2D, facilmente esfoliável, com características físicas e químicas interessantes em função do número de camadas. [3]

Resultados e Discussão

O PbI_2 é um cristal de simetria hexagonal com célula unitária formada por 02 átomos de iodo (I) e 01 átomo de chumbo (Pb) que possuem ligação covalente entre si. Neste trabalho investigamos a dependência das propriedades vibracionais de cristais de Iodeto de chumbo (PbI_2) na sua forma de *bulk* e também na forma 2D com poucas camadas, para diferentes comprimentos de onda. Na figura 1 mostramos os espectros Raman para diferentes comprimentos de onda para o cristal *bulk* PbI_2 no plano *ac* a temperatura ambiente. Podemos observar a presença dos dois modos Raman previstos por teoria de grupos localizados em 74 cm^{-1} e 96 cm^{-1}, modos E_g e A_{1g}, respectivamente. Também podemos observar uma forte dependência em energia da razão entre as



intensidades destes dois modos Raman.

Figura 1. *Espectros Raman do cristal bulk PbI_2 no plano ac para diferentes energias de excitação a temperatura ambiente.*

Agradecimentos

Agradecemos as agências CNPq, Capes, Fapemig e Finep pelo financiamento e o projeto INCT de Nanomateriais de Carbono.

[1] *K. S. Novoselov et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science* ***306****, 666 (2004).*

[2] *M. Ye et al., Recent Advancement on the Optical Properties of Two-Dimensional MoS_2 Thin Films, Photonics* ***2****, 288 (****2015).***

[3] *M. Lee et al., Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured, Organometal Halide Perovskites, Science* ***338****, 643 (2012).*

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Estudos espectro-históricos na determinação da cor das primeiras bandeiras argentinas

Dr. Carlos Della Vedova
Departament of Chemistry, Univesidad Nacional de La Plata

O trabalho resolve uma controvérsia histórica de mais de duzentos anos através do estudo de duas das bandeiras argentinas mais antigas conservadas, a bandeira de Tucumán de Bernabé Aráoz de 1814, quem teve um estreito vínculo com Manuel Belgrano com epicentro na Encruzijada de Burruyacú, quando convenceu ao criador da bandeira em enfrentar ao outrora invencível exército de Pio Tristán em Tucumán, que marcou, entre outros acontecimentos libertários, o fechamento da frente norte para os realistas, e a bandeira de Macha, que em virtude dos resultados aqui apresentados poderia também se tratar do primeiro emblema argentino, reforçando a hipótese de vários historiadores, que consideram que se trata da insígnia içada no dia 27 de fevereiro de 1812 nas margens do Rio Paraná em Rosário.

A apresentação consiste numa análise do estudo de pequenas amostras de ambas relíquias. Através das análises químicas e a implementação de diferentes análises de espectroscopias como UV-Vis, UV-Vis DRS, ATR-FTIR, SEM-EDX e, fundamentalmente em aspecto determinativo, espectroscopia Raman ressonante, as características de origem dos dois estandartes serão definidas. As bandeiras de Aráoz e de Macha foram coloridas com lápis-lazúli e índigo (indigotina, originário da Europa), respectivamente, ambas confeccionadas em seda (tafetá) cujos rasgos salientes se apresentam no seguinte esquema. A bandeira de Tucumán foi tratada com estanho e a cor amarelo ouro da inscrição se deve a crocoíta, segundo as determinações por Raman. A cor azul do emblema foi posteriormente adotado pela Confederação Centro-americana e subsequentemente por vários estados de América Central numa homenagem à gesta libertadora liderada por Belgrano e San Martín e materializada pela atitude na América Central da fragata La Argentina, que se encontrava ao mando de Hipólito Bouchard.

Bandeira de Aráoz

Bandeira de Macha

Agradecimentos: Ao guardião da bandeira de Tucumán Padre Marcos José Porta Aguilar e à Lic. Cecilia Barrionuevo, ao Embaixador da República Plurinacional de Bolívia em Argentina Ing. Santos Javier Tito Véliz e Nélida Acuña e ao Diretor da Casa de la Libertad em Sucre, Lic. Mario Linares Urioste e sua gente. Também a nossas instituições, Centros e Institutos: UFJF, FAPEMING, Y-TEC, UMYFOR, INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CONICET y ANPCYT.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Espectroscopia Raman e os desafios da pesquisa na região da Amazônia Legal

Dr. Jorge Luiz Brito de Faria
Departamento de Física da Universidade Federal de Mato Grosso

Uma das aplicações mais marcantes da espectroscopia Raman é a caracterização físico-química de materiais. Embora várias técnicas existam para este propósito, com o Raman pode-se fazer análises rápidas, não-destrutivas, pouco invasivas e bastante conclusivas em comparação com as demais. Nossa região é extremamente diversificada em questão de riquezas mineral e vegetal, porém poucos trabalhos em espectroscopia Raman ganham destaque nessa proporção. Aqui serão discutidos exemplos de trabalhos que expõem essas potencialidades e o que pode ser feito para aumentar a visibilidade da técnica junto a sociedade produtiva e órgãos de fomento, com o intuito de promover o avanço científico dos estados das regiões Norte e Centro-Oeste.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Coherent Raman signal generation for Molecular Holography

Dr. Kevin Cecil Hewitt
Department of Physics & Atmospheric Science - Dalhousie University

In this presentation, we report a successful combination of stimulated Raman spectroscopy (SRS) and surface- enhanced Raman scattering (SERS) using cw laser sources and gold/silica nanoparticles with embedded reporter molecules. We describe the preparation method for our gold/silica nanoparticles as well as the effect of probe wavelength, pump and probe power, polarization and sample concentration on the cwSESRS signal. Altogether, a stable ~12 orders of magnitude enhancement in the stimulated Raman signal is achieved because of the amplification of both pump and probe beams, leading to the detection of pico-molar nanoparticle concentrations, comparable to those of SERS. The coherent Raman spectra matches the incoherent conventional Raman spectra of the reporter molecules. Unlike conventional incoherent SERS this approach generates a coherent stimulated signal of microwatt intensities, opening the field to applications requiring a coherent beam, such as Molecular Holography.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Espectroscopia Raman para propostas analíticas: análises forenses e de alimentos

Dra. Mariana Ramos de Almeida
Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais

O desenvolvimento analítico moderno busca cada vez mais métodos rápidos, simples, não destrutivos, com minimização no preparo da amostra e no gasto de solventes/reagentes, ao mesmo tempo que permitam a obtenção do máximo de informação com a realização de uma única análise. A espectroscopia Raman preenche praticamente todos os requisitos citados acima. Estas características, juntamente com o desenvolvimento da instrumentação e dos efeitos de intensificação do sinal Raman, têm dado à espectroscopia Raman uma posição de destaque entre as principais técnicas analíticas, com aplicações em diferentes áreas científicas. Grande parte do sucesso da técnica é devido ao uso de ferramentas quimiométricas, que permite obter informações qualitativas e quantitativas de sistemas complexos. O grupo de quimiometria em química analítica e técnicas espectroscópicas (GQQATE) da UFMG tem trabalhado com a aplicação da espectroscopia Raman juntamente com métodos quimiométricos para o desenvolvimento analítico na área de química forense e análise de alimentos. Nesta palestra, serão apresentados os trabalhos recentemente desenvolvidos no grupo de pesquisa destacando as vantagens e limitações do emprego da espectroscopia Raman como técnica analítica.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Inovação e metrologia em sondas para nano espectroscopia Raman (TERS).

Dr. Thiago de Lourenço e Vasconcelos
Pesquisador Tecnologista na Divisão de Metrologia de Materiais do INMETRO

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Introdução

A nano espectroscopia Raman (*tip-enhanced Raman spectroscopy* - TERS) é uma técnica capaz de gerar imagens de espalhamento Raman com resolução lateral superior ao limite de difração óptica. Para isso, TERS utiliza uma sonda com funcionalidade de nanoantena óptica para fazer uso da informação do campo próximo (componentes evanescentes) levando ao aumento do sinal Raman coletado[1]. Assim, a resolução lateral da imagem produzida estará, agora, limitada pela dimensão do ápice da sonda (~ 20 nm), e dependerá também do contraste entre a informação coletada de campo próximo e a de campo distante. No caso específico de aplicações de TERS em amostras bidimensionais, onde a contribuição de campo distante é intensa e provem da área da amostra iluminada por toda a extensão do foco do laser, a sonda utilizada deve apresentar alta eficiência óptica. Neste trabalho, apresentamos um novo método de fabricação, reprodutível e compatível com fabricação em larga escala, de sondas piramidais que possibilitam o controle da ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR)[2,3]. Tratam-se das nanoantenas ópticas apelidadas por PTTPs (*plasmon-tunable tip pyramids*). Ao sintonizar o LSPR no comprimento de onda do laser utilizado, é possível gerar fortes aumentos de sinal Raman, suficientes para a aplicação de TERS em todo o grupo de amostras bidimensionais.

Resultados e Discussão

Dezenas de sondas PTTPs foram fabricadas com morfologia adequada para sintonizar LSPR nas faixas de infravermelho próximo e vermelho do espectro eletromagnético. Ao aplica-las em um experimento TERS sobre monocamada de grafeno em um sistema equipado com laser de HeNe, foi possível identificar a dimensão ideal da nanoestrutura que resulta no casamento da LSPR no comprimento de onda do laser. Com as sondas PTTPs sintonizadas, foram gerados recordes em aumentos de sinal Raman em experimento TERS sobre grafeno. Em seu maior valor, observamos um amento de aprox. 72x na intensidade da banda G' (Figura 1a), o que corresponde a uma melhora de ~1800% quando comparado ao gerado por sondas do estado da arte.

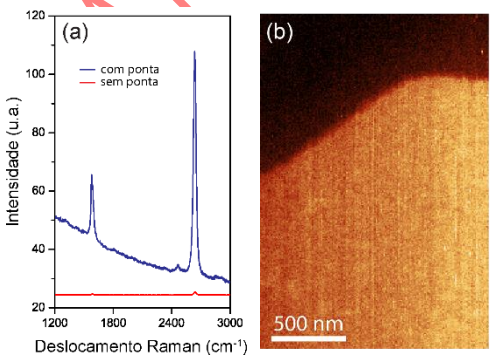


Figura 1. (a) Espectros Raman com (azul) e sem (vermelho) a sonda PTTP em experimento TERS sobre monocamada de grafeno. (b) Imagem TERS da banda G' de monocamada de grafeno.

Conclusões

Este novo método apresenta reprodutibilidade de aprox. 90% na fabricação de sondas que geram imagens TERS com resolução melhor que 30 nm. Esta inovação permite, de forma reprodutível e corriqueira, realizar experimentos TERS com alto contraste mesmo em amostras bidimensionais, como monocamada de grafeno (Figura 1b).

Agradecimentos

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

[1] T. L. Vasconcelos et al., ACS Nano, 9, 2015, pp 6297–6304.
[2] T.L. Vasconcelos et al., Adv. Optical Mater., 6, 2018, pp 1800528.
[3] BR102015010352-2, WO2016/178193, US10274514B2.

TRABALHOS SELECIONADOS PARA APRESENTAÇÃO ORAL

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Study of the stability of stearic-acid crystal in the B_m form under high pressures via Raman Scattering

Adrya Jakellyne Paulo Cordeiro[1*], Waldomiro Gomes Paschoal Junior[2], Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira[2], Waldeci Paraguassu[2], Paulo de Tarso Cavalcante Freire[3], Gilberto Dantas Saraiva[4], Francisco Ferreira Sousa[2].

[1]Universidade Federal do Pará (Programa de Pós Graduação em Física), [2]Universidade Federal do Pará (Instituto de Ciências Exatas e Naturais), [3]Universidade Federal do Ceará, [4]Universidade Estadual do Ceará
**adryachan@gmail.com*
Keyword: *Raman scattering, Stearic-acid crystal, High pressure.*

Introduction

The stearic acid (SA) is a fatty acid saturated with18 carbons in its hydrocarbon chain and has antifungal and antibacterial properties. Also, it has low toxicity and compatibility with human tissue[1,2]. Furthermore as any fatty acid, it has polymorphism which is related to the conformation of the molecular dimer within the crystalline structure. According to the literature[4], there are four species of polymorphs for the SA: A, B, C e E. The B and C forms are more studied. The differences between them are that the B form have a twist on the C_2 and C_3 carbons with a rotation of 68°, which is commonly associated with a *gauche* conformation and the C form has its hydrocarbon chain justly aligned thus the molecules adopt an all-*trans* conformation[3,4].

In the literature, there are three studies[5-7] that report on stability of lauric-, palmitic-, stearic-acid crystals in the C form submitted to high pressures through which were observed several phase transitions for pressures below 10 GPa, being that they were interpreted to be conformational and structural transitions[5-7].

In this investigation, we study the thermodynamic stability of stearic-acid crystal in the B_m form under high pressure via Raman scattering.

Results and Discussion

The high pressure experiments were performed in the range from 0.0 to 10.5 GPa and the Raman spectra were measured in the 30–1800 cm^{-1} and 2700–3100 cm^{-1} regions. In Fig. 1, we can see the spectral evolution of SAin the B_m form for various pressures and the pressure (P) *vs*. wavenumber (ω) plots at three different ranges. In these plots, all the modes were best fitted with polynomials from first and second degree functions. From the mode analysis, we have observed several changes main at about 1.6, 3.5 and 6.8 GPa. Among such changes, there are appearance and disappearance of modes, as well as some splittings. All these changes suggest that the crystal has undergone conformational and structural phase transitions.

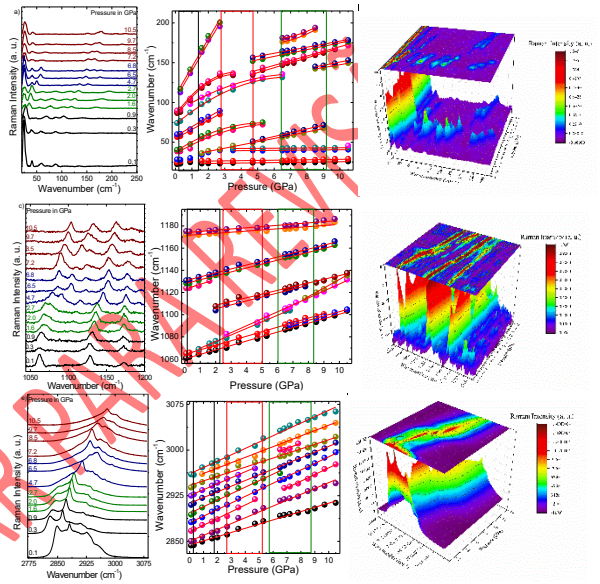


Fig.1: Spectral evolutions, Pxω plots and 3D plots of staric-acid crystal in the B_m form within pressures in the ranges: a) 20-250 cm^{-1}, b)1000-1400 cm^{-1} and c) 2700-3100 cm^{-1}

Conclusions

Based on our investigations were able to observe changes on the behavior of modes, which allowed us to infer that the SA crystal undergoes at least two second-order phase transitions followed by a first-order.

Acknowledgments

The authors acknowledges the Brazilian institutions CNPq, CAPES, and UFPA for financial support.

[1] Dantas, I. et al., J., of Therm. An. and Cal., pp. 2018, 132, 1557-1566.

[2] Kiyotaka, S. et al., J. of Cry. Gro., 1988, 87, pp. 236-242.

[3] Masamichi Kobayashi, J., Chem. Phys., 1984, 80, pp. 2897-2903.

[4] Moreno, E. et al., New J. Chem., 2007, 31, pp. 947-957.

[5] Sousa, F. F. et al., J. Raman Spectrosc., 2012, 43, pp. 146-152.

[6] Sousa, F. F. et al., Vib. Spec., 2010, 54, pp. 118-122.

[7] Baqer Albahrani, S. M., Eur. Phys. J. B, 2019, 92, pp. 35-40

VERSÃO PRELIMINAR/PARCIAL

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

In situ Raman spectroscopy of $^{12}C/^{13}C$ bilayer graphene at high pressure : mechanical and doping effects

Alexis Forestier[1], Félix Balima[1], Gardenia de Sousa Pinheiro[1,2], Colin Bousige[1,3], Rémy Fulcrand[1], Denis Machon[1,4], Martin Kalbac[5] and Alfonso San-Miguel[1,*]

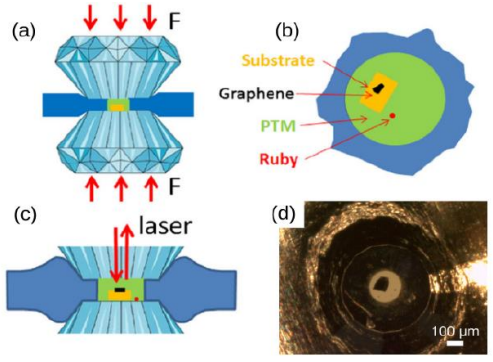
1 Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, F-69622 Villeurbanne, France
2 Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64.049-550 Teresina, PI, Brazil
3 Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS UMR 5615, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, F-69622 Villeurbanne, France
4 Laboratoire Nanotechnologies et Nanosystèmes (LN2), CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Sherbrooke, Québec, Canada
5 Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the Czech Academy of Sciences, v.v.i., Dolejskova 2155/3, Czech Republic

***** *alfonso.san-miguel@univ-lyon1.fr*
Keywords: *Raman, graphene, pressure*

Introduction

Raman spectroscopy is a technique of choice for the study of carbon systems and especially graphene. It allows to measure very precisely the strain in a graphene layer, and even give information on the charge concentration in it. When graphene is submitted to very high pressure (GPa range) in a diamond anvil cell (Fig. 1), its strain is dicted by the substrate volume reduction by adhesion [1,2].

Figure 1. Scheme of high pressure experiments on graphene : (a) diamond anvil cell, (b) and (c) are the top and side view of the compression chamber, (d) photograph of the sample loaded in the cell



In this work we have studied a sample made of two graphene layers on a substrate: the bottom layer is made of ^{12}C, while the top layer is made of ^{13}C. The isotopic labelling allows to follow the Raman bands of each layer independently at high pressure, giving information on the pressure transmitting medium (PTM) related effects.

Results & Discussions

We have used three pressure transmitting media (nitrogen, argon, and a 4:1 methanol-ethanol mixture) in order to better understand the PTM impact. The pressure evolution of the G-bands Raman features are shown for nitrogen PTM on Fig. 2.

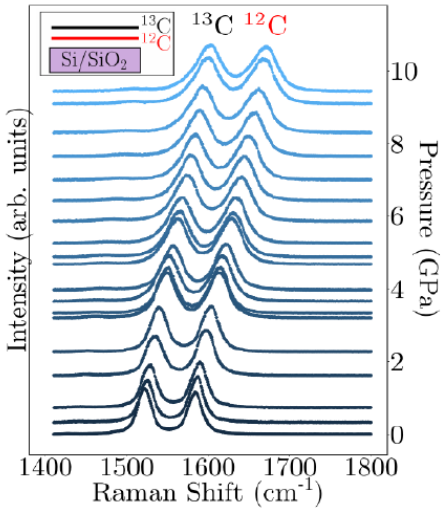


Figure 2. Evolution of the Raman spectrum of the sample at high pressure

For argon and nitrogen PTM, we have observed the mechanical decoupling between the layers, while for alcohol PTM, we suggest a "piezo-doping" effect.

Conclusions

The isotopically labeled bilayer graphene is a very sensitive system to probe and disentangle the different types of interactions between graphene-based ensembles and their environment.

[1] C. Bousige *et al., Nano Lett. 17 (2017) 21*
[2] D. Machon *et al.,* J. Raman Spectrosc. 49 (2018) 121

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Temperature-dependent Raman scattering and X ray diffraction studies on $K_2Mo_2O_7$-H_2O potassium molybdenum oxide hydrate.

Antônio Valdécio Lopes Ferreira[1*], Raí Figueredo Jucá[1], Gilberto Dantas Saraiva[1], Antônio Joel Ramiro de Castro[2], Alexandre Magno R. Teixeira[3], Vicente Oliveira Sousa Neto[1], Paulo Tarso Cavalcante Freire[4], Waldeci Paraguassu Feio[5], Francisco Ferreira de Sousa[5].

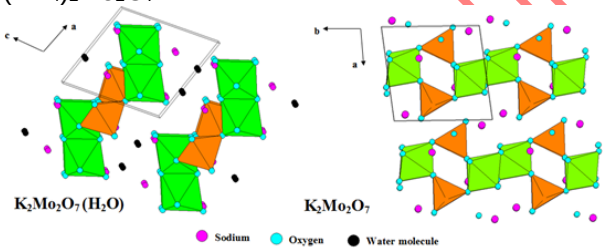
[1]Faculdade de Educação Ciências e Letra do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63.902-098, Quixadá – Ce, Brazil. [2]Universidade Federal do Ceará- Campus Quixadá, Av. José Queiroz de Freitas, 5003, CEP 63902580. [3]Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Juazeiro do Norte,CE,63040-000,Brazil. [4]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O.Box 6030,CEP60.455–970, Fortaleza CE, Brazil. [5]Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará,CEP 66075-110, Belém, PA, Brazil.

***antonio.valdecio@aluno.uece.br.*

Palavras Chave: *Temperature-dependent, Raman scattering, potassium molybdenum.*

Introdução

The compound potassium dimolybdate hydrate, $K_2Mo_2O_7$ - H_2O belonging to the triclinic system, space group (P-1), with two formula per unit cell (z = 2). The chain structure of edge shared octahedral MoO_6, and square pyramidal MoO_5 coordination, approximately parallel to the “a” axis of the crystal. The figure below shows a schematic unit cell of the hydrated potassium dimolybdate view along of the axes “b”. The potassium ions and water molecules are in interchain positions. Dehydration potassiium molybdate, $K_2Mo_2O_7$, belongs to the class of molybdates with general composition $Na_2Mo_nO_{3n+1}$ and is composed of infinite chains of molybdenum-oxygen tetrahedral and octahedral coordination. These infinite units forming a variety of compounds, for instance: $Na_2Mo_2O_7$, $K_2Mo_2O_7$ and $(NH_4)_2Mo_2O_7$.



Resultados e Discussão

The powder sample of disodium molybdate $K_2Mo_2O_7$ - H_2O was obtained from K_2MoO_4 and MoO_3 that were mixed homogeneously in 1:1 molar ratio. The mixture of K_2MoO_4 and MoO_3 was heated in ceramic boats in air up to 800°C for 2 hours. The crystal of the $K_2Mo_2O_7$ was obtained through the heating of the $K_2Mo_2O_7$ - H_2O. Temperature dependent Raman scattering and X ray diffraction on $K_2Mo_2O_7$ (H_2O) potassium molybdenum oxide hydrate crystal were performed. The high temperature Raman scattering study of the stated compound showed that it remains in the triclinic structure in the 300-413K range and undergoes a structural phase transition between 418 and 428K. This phase transition is most likely connected with dehydration of $K_2Mo_2O_7$ (H_2O). The temperature dependent X ray diffraction was measure from 30 to 573 K. A weak tilting and/or rotations of both MoO_4 (tetrahedron) and MoO_6 (octahedron) units that lead to a disorder in the oxygen sublattice was observed.

Conclusões

Temperature-dependent Raman spectroscopy and X-ray diffaction studies provided significant insight into properties of $K_2Mo_2O_7$ (H_2O) and $K_2Mo_2O_7$ potassium molybdate and mechanism of the phase transition were analyzed in this crystal. The temperature-dependent Raman scattering studies revealed that the triclinic framework is stable in the range 300-403 K. The behavior of the Raman modes indicates that a structural phase transition occurs in the material between 413 and 423K and this transition is most likely connected with the dehydraton of the crystal which lead the tilting and/or rotations of both MoO_4 tetrahedron and MoO_6 octahedron. We have also performed temperature dependent X ray experiment in order to confirm the phase transition stated above.

Agradecimentos

G.D. Saraiva, Ph.D, acknowledges the support from the PQ – 2017 (Grants#309510/2017-1). The authors thank FUNCAP and CNPq for Financial support.

[1] T. Mathews, D. Krishnamurthy ,T. Gnanasekaran, Journal of Nuclear Materials 1997, 247, 280.
[2] T. B. Lindemer, T. M. Besmann, C.E. Johnson, Journal of Nuclear Materials 1981, 100, 178.
[3] V.S. Iyer, R. Agarwal, K. N. Roy, S. Venkateswaran, V. Venugopal, D. D. Sood, Journal of Chemical Thermodynamics 1990, 22, 439. [4] B.M. Gatehouse, J. Mol. Catal. 1990, 61, 75. [5] M. Seleborg, Acta Chemica Scandinavica 1967, 21, 499

VERSÃO PRELIMINAR/PARCIAL

Detecção do fungicida/parasiticida tiabendazol via SERS: análise quantitativa e mecanismo de adsorção

Marcelo J.S. Oliveira[1], Rafael J.G. Rubira[1], Leonardo N. Furini[1], Augusto Batagin-Neto[2], Carlos J.L. Constantino[1]*

[1]UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física, Presidente Prudente-SP.
[2]UNESP, campus de Itapeva, Itapeva-SP.

***carlos.constantino@unesp.br**

Palavras Chave: *SERS, pesticida, tiabendazol*

Introdução

O tiabendazol (TBZ) é um fungicida e parasiticida amplamente utilizado em vegetais e frutas para prevenir o crescimento de fungos e outras pragas causadas por longo período de transporte. O TBZ também é usado na indústria farmacêutica como um anti-helmíntico em várias espécies de animais, e também no controle da infecção parasitária em seres humanos. Este trabalho tem por objetivo a detecção de TBZ em solução alcoólica diluída em concentrações distintas em coloide de Ag. A detecção foi realizada via espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS), possibilitando obter uma curva analítica para um intervalo específico de concentração de TBZ. Por fim, o mecanismo de adsorção do TBZ na superfície da Ag foi determinado contando com o auxílio de cálculos teóricos.

Resultados e Discussão

A síntese do coloide de Ag seguiu o procedimento descrito por Leopold e Lendl [1] por meio da redução de nitrato de prata com hidroxilamina hidroclorada. Os espectros SERS de TBZ foram obtidos adicionando uma alíquota de 980 µL de coloide de Ag em uma cubeta seguida pela adição de 20 µL da solução de TBZ em metanol com a concentração desejada. Este procedimento foi repetido, de forma independente, três vezes para cada concentração, utilizando um lote de coloide de Ag.

Os espectros de extinção mostram que o TBZ induz a agregação das nanopartículas de Ag (AgNPs) na suspensão coloidal. Esta agregação é dependente da concentração de TBZ e favorece a amplificação do sinal Raman do TBZ (SERS). Tais espectros são mostrados na Figura 1a para diferentes concentrações, proporcionando a detecção do TBZ em nível de ppb. É importante mencionar que a aplicação de SERS como ferramenta analítica (Figura 1b) ainda apresenta seus desafios, não sendo um procedimento de rotina devido a dependência do fator de amplificação SERS com parâmetros como tamanho, forma e agregação das AgNPs. No detalhe da Figura 1a é ilustrado o mecanismo de adsorção do TBZ por meio de seu átomo de S sobre as AgNPs, o qual foi determinado considerando-se as regras de seleção SERS e cálculos teóricos DFT.

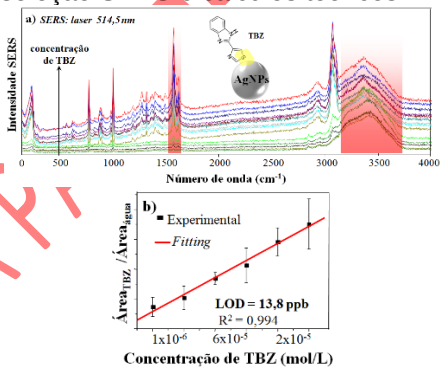


Figura 1. a) Espectros SERS para diferentes concentrações de TBZ em coloide de Ag. Detalhe: mecanismo de adsorção do TBZ sobre as AgNPs por meio de seu átomo de S. b) Curva analítica obtida a partir dos espectros SERS em (a).

Conclusões

A diluição de TBZ em coloide de Ag permitiu a obtenção de espectros SERS para diferentes concentrações, revelando uma relação linear do sinal SERS em função da concentração no intervalo de $1{,}6\times10^{-7}$ a 8.0×10^{-8} mol/L, levando a um limite de detecção (LOD) de 13,8 ppb. Além disso, determinou-se que a adsorção do TBZ nas AgNPs se dá por meio de seu átomo de S. Estes resultados abrem caminho para detectar TBZ diretamente em cascas de frutas e vegetais em baixas concentrações.

Agradecimentos

FAPESP (2013/14262-7, 2016/0634-0, 2019/07179-2), CNPq (304100/2018-8 e 420449/2018-3), CAPES (PNPD) e NCC/GRID-UNESP.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

[1] Nicolae Leopold and Bernhard Lendl, J. Phys. Chem. B, 2003, v. 107, pp. 5723–5727

.Espectroscopia Raman aplicada ao captopril a altas pressões

Daniel L.M. Vasconcelos[1]*, Cristiano B. Silva[1], José G. da Silva Filho[2], Pedro F. Façanha-Filho[2], Alexandre M.R. Teixeira[3], José A. Lima Jr.[1], Paulo R.S. Ribeiro[2], Paulo T.C. Freire[1]

[1] Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, C.P. 6030, Campus do Pici, 60455-760, Fortaleza-CE, Brasil.

[2]Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia (CCSST) Universidade Federal do Maranhão - Campus II, 65900-410, Imperatriz-MA, Brasil.

[3]Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, 63.010-970, Juazeiro do Norte, CE, Brasil.

daniellinhares@fisica.ufc.br

Palavras Chave: *Captopril, Transição de fase, Espectroscopia Raman.*

Introdução

O tratamento para hipertensão requer o uso de medicamentos controlados, evitando acidente vascular cerebral, insuficiência cardíaca, doenças coronária e outras[1]. Dentre os fármacos usados para o tratamento da hipertensão, um muito popular é o captopril ($C_9H_{15}NO_3S$), sendo este o primeiro inibidor ECA a ser sintetizado e comercializado, ainda muito utilizado em vários países ao redor do mundo.O captopril existe em duas conformações que são chamadas de *cis* e *trans* isômeros, na qual a forma *trans* é a forma comercial e mais estável do fármaco[1]. A conformação cis/trans em polipeptídios apresenta grandes aplicações, como reguladores de processos celulares e atuando como inibidor de algumas atividades protéicas[2].Em um estudo recente de FT-IR para temperaturas entre 25 e 200 ºC foi verificado que o captopril sofre uma transição *trans-cis*[1]. No presente trabalho, apresentamos resultados de uma investigação por meio da técnica de espectroscopia Raman, das propriedades vibracionais do captopril quando submetido a pressões de até 6,7 GPa.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra a evolução do espectro Raman do captopril na forma *trans* para região de baixo número de onda entre 30-500 cm^{-1}, tal região permite a observação dos modos de rede do material. No intervalo entre 2 e 3 GPa podemos observar algumas mudanças na região dos modos externos. Além disso, podemos notar que em 2,5 GPa um novo modo surge em 286 cm^{-1}, tal modo foi marcado por um asterisco na figura 1(a). Além do surgimento do novo modo, em 1,7 GPa é possível observar o desaparecimento do modo em 295 cm^{-1}, tal modo estando relacionado a deformações do esqueleto da molécula. Na figura 1(b) é possível notar uma descontinuidade no deslocamento do número de onda dos modos entre 2 e 3 GPa.

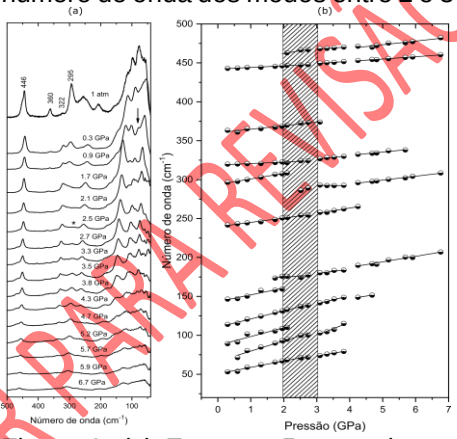


Figura 1: (a) Espectro Raman do captopril entre 50 e 500 cm^{-1} variando a pressão de 1 atm até 6,7 GPa; (b) Plot do compriemnto de onda vs pressão para os modos localizados ente 50 e 500 cm^{-1}.

Conclusões

As mudanças na região dos modos externos acompanhado com a descontinuidade no número de onda dos modos, o surgimento de novos modos e desaparecimento de modos relacionados a deformações do esqueleto molecular sugerem uma transição de fase entre 2 e 3 GPa. Um dado importante da interpretação dos espectros Raman é que a nova fase não pertence à forma *cis*;a transição de fase não é acompanhada pela mudança conformacional *trans– cis.*

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FUNCAP e FAPEMA

[1]Wang, S., Lin, S., Chen, T. & Chuang, C. Solid-State Trans ± Cis Isomerization of Captopril Determined by Thermal Fourier Trans form Infrared (FT-IR) Microspectroscopy. *J. Pharm. Sci.***90**, 1034–1039 (2001).

[2] Lu, K. P., Finn, G., Lee, T. H. & Nicholson, L. K. Prolyl cis-trans isomerization as a molecular timer. *Nat. Chem. Biol.***3**, 619–629 (2007)

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Utilização da quitosana para estabilização e controle na formação de hot spot em nanoesferas de Au para o melhor desempenho no sinal SERS.

Débora G. de Oliveira[1]*, Giovana A. Pimentel[2], Gustavo F. S. Andrade[2].

[1]Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG) - Unidade Ubá, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Avenida Olegário Maciel, n.1427, Ubá/MG, CEP: 36500-000. [2]Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Centro de Estudos de Materiais, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, BR-36036-900, Juiz De Fora, MG, Brasil.
debora.oliveira@uemg.br
Palavras Chave: *Nanoesferas de Ouro, Quitosana, hot spot, SERS.*

Introdução

Nanopartículas metálicas em meio aquoso têm uma tendência à agregação, especialmente quando é adicionado algum analito no sistema coloidal para a obtenção do sinal SERS (surface-enhanced Raman scattering)[1]. As nanoesferas de ouro (AuNEs) podem ser revestidas com moléculas carregadas que atuam como agentes estabilizadores por repulsão eletrostática. A quitosana (Quit) é um biopolímero com carga positiva quando solubilizada em meio levemente ácido, e pode ser utilizada como um agente estabilizante das AuNEs, além de ajudar no controle da formação de *hot spot*[2]. A estabilização e o controle na formação de *hot spot* em AuNEs são importantes para a aplicação deste material em biossensores. Este trabalho teve como proposta, a utilização de AuNEs recobertas por Quit para melhorar a estabilidade destas. O controle na formação de *hot spot* pelo biopolímero Quit foi possível ser observado utilizando como molécula prova o corante Rodamina 6G (R6G) para obtenção de medidas por espectroscopia no UV-VIS, e o estudo do sinal SERS deste corante.

Resultados e Discussão

Pelos estudos de UV-VIS realizados foi possível observar que quando a R6G foi adicionada nas AuNEs ocorreu uma diminuição da intensidade da banda característica do coloide em 527 nm e a emergência de outra banda em 775 nm, Fig. 1(D). Este fato é indicativo de agregação das AuNEs. Entretanto, quando as AuNES estavam recobertas por quitosana, na presença da R6G este resultado experimental não foi observado, com somente um pequeno deslocamento da banda característica do coloide para 527 nm Fig. 1(E). Esses resultados sugerem que a quitosana aumentou a estabilidade das AuNEs, prevenindo a agregação por interação com o corante R6G.

Figura 1. Espectro de absorção R6G (A). Espectros de extinção: AuNEs (B); AuNEs + Quit (C); AuNEs + R6G (D); AuNEs + Quit + R6G (E).

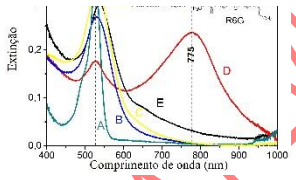
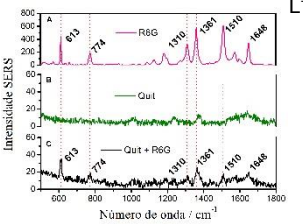


Figura 2. Espectro SERS das AuNEs na presença de: (A) R6G ($1{,}0\times10^{-6}$ mol L^{-1}); (B) Quit L^{-1})



Foram realizados mais experimentos com o intuito de entender melhor a influência da Quit, apresentado na Figura 2. O espectro SERS na Figura 2(C) apresenta uma considerável diminuição da intensidade das bandas características da R6G comparado com as AuNEs não protegidas por Quit, Figura 2(A), em cerca de uma ordem de magnitude. Nenhuma banda intensa é observada no espectro das AuNEs com a presença somente de Quit, Figura 2(B), tendo sido observadas apenas bandas muito fracas em 1020, 1240 e 1370 cm^{-1}.

Conclusões

A estabilização das AuNEs pode ser observada pelo estudo no UV-Vis, quando estas estavam recobertas por quitosana. O aumento na estabilidade significa diminuição da formação de *hot spots*, o que resulta na baixa intensidade do sinal SERS da R6G quando as AuNEs estão protegidas por Quit em relação às não protegidas. Por outro lado, a Quit pode ser utilizada para 'congelar' *hot spots* após agregação com agentes como KCl, permitindo maior desempenho SERS, mas mantendo a estabilidade temporal.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro. DGO agradece à CAPES pela bolsa de doutorado, GOP ao BIC-UFJF.

VERSÃO PRELIMINAR PARA VIS

[1] LE RU, E.C., *et al.*, 2006, in: J. Chem. Phys., p. 125.
[2] Chen, K., *et al.*, 2015, in: Appl. Surf. Sci., 351, p. 466–473

Detecção SERS do contaminante octocrileno utilizando nanopartículas de Au

Fernanda P. Carli [1*], Giordano T. Paganoto[1], Marcia L.A. Temperini[1], Rômulo A. Ando[1]
[1] *Instituto de Química – Universidade de São Paulo - Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Vila Universitária, São Paulo - SP, 05508-000*
*****fpcarli@iq.usp.br*
Palavras Chave: *Octacrileno, SERS, DFT.*

Introdução

O octocrileno, OC, (Figura 1), um dos principais constituintes de protetores solares, foi encontrado em corais, algas, peixes e mamíferos.[1] Um estudo mostra que a principal fonte de contaminação é proveniente de sistemas de tratamento de efluentes domésticos.[2]

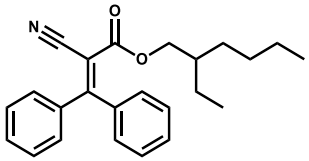


Figura 1. Octocrileno (OC)

A atual demanda comercial do composto associada ao seu risco ambiental implicam na necessidade de técnicas de detecção com alta especificidade, alto limite de detecção e de fácil aplicação. Neste contexto, o efeito Raman intensificado por superfície (SERS) é uma potencial ferramenta analítica.

Este trabalho teve como objetivo a detecção do OC utilizando nanopartículas de Au por meio da técnica SERS. Para auxiliar na interpretação dos dados experimentais foram realizados cálculos DFT.

Resultados e Discussão

Um substrato de ouro em forma de suspensão coloidal, com nanopartículas esféricas de aproximadamente 60 nm, foi utilizado como material plasmônico. A menor concentração obtida de OC na solução coloidal analisada, em linha de excitação de 633 nm, foi de 5,0 μM.

A Figura 2 mostra a comparação do espectro Raman e do espectro SERS, assim como o cálculo DFT considerando a interação do OC com um cluster de 20 átomos de Au. Utilizando como referência a banda em 1000 cm^{-1}, o espectro SERS (Figura 2) mostra a intensificação preferencial das bandas em 1540 e 2220 cm^{-1}, atribuídas aos modos de estiramento ν(C=C) e ν(C≡N), o que sugere a adsorção pelo grupo nitrila. O deslocamento da banda atribuída ao modo ν(C=C) no

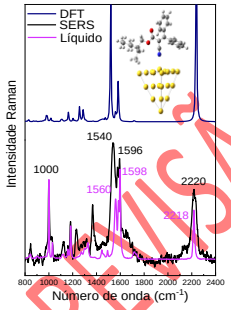


Figura 2. Espectro do líquido, SERS e calculado do octacrileno.

espectro Raman em 1560 cm^{-1} para 1540 cm^{-1} no espectro SERS indica que há um aumento da deslocalização eletrônica com a adsorção, o que está de acordo com os resultados DFT. Já com relação ao modo ν(C≡N), praticamente não foi observado um deslocamento significativo da banda, mas é nítido seu alargamento na comparação entre os espectros Raman e SERS, o que confirma a adsorção pelo grupo nitrila em concordância ao cálculo DFT.

Conclusões

O limite de detecção obtido por espectroscopia SERS foi de 5,0 μM, um valor próximo ao encontrado em águas de sistemas de tratamento, o que demonstra a potencialidade da técnica como ferramenta analítica.[2] Os espectros SERS e os cálculos DFT mostram que a adsorção do OC na superfície do Au ocorre pelo grupo nitrila.

Agradecimentos

Às agências de fomento CNPq e FAPESP.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

[1] N., Blüthgen; Meili et al. Sci. Total Environ. 2014, 476–477, 207–217.
[2] H. R. Buser et al., Environ. Sci. Technol. 2006, 40 (5), 1427–1431.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

A comparative study on the structural and spectroscopic properties of the chalcones (*E*)-1-(4-aminophenyl)-3-(4'-ethoxyphenyl)-prop-2-en-1-one and (*E*)-1-(aminophenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-prop-2-en-1-one

Igor K.C. Lima[1], Filipe D. de Sousa[1*], Ana J.M. Bento[2], Beatriz G. Cruz[1], Priscila T. Silva[1], Paulo N. Bandeira[3], Hélcio S. dos Santos[3], Murilo S.S. Julião[3], Antônio C.H. Barreto[4], Paulo T.C. Freire[4], Alexandre M.R. Teixeira[1]

[1] Departamento de Química Biológica, Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil
[2] Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil
[3] Curso de Química, Universidade Estadual Vale do Acaraú, Sobral, CE, Brazil
[4] Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil
filipe.sousa@urca.br
Palavras Chave: Raman spectroscopy, Infrared spectroscopy, Chalcone.

Introduction

Chalcones form a molecular base of various chemical compounds. We can find them in the nature in plants, vegetables, and fruits or by synthesis. Its basic molecular formula is 1,3-diaryl-2-propan-1-one, found in the *trans* and *cis* forms, being the most thermodynamically stable the *trans* form. The enone system (Cβ=Cα-C-C) presents in the chalcones reacts with nucleophilic groups in the formation of heterocyclic derivatives, such as isoxazolines and pyrazolines. Chalcones and their derivatives have received a great deal of attention due mainly to their relatively simple molecular structures and the diversity of pharmacological activities which they exhibits, among them: anti-inflammatory, antimicrobial, and anti-tumor activity [1]. In this work, we carried out a comparative study of the structural and spectroscopic properties of the chalcones: (*E*)-1-(4-aminophenyl)-3-(4'-ethoxyphenyl)-prop-2-en-1-one (hereinafter referred to as PAAPEB) and (*E*)-1-(aminophenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-prop-2-en-1-one (hereinafter referred to as PAAPFB). The chalcones PAAPEB and PAAPFB were structurally characterized through Fourier transform Raman (FT-Raman) and Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy at room temperature in the regions 130 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} and 40 cm^{-1} to 4000 cm^{-1}, respectively. Vibrational wavenumber and wavevector have been predicted using the Density Functional Theory (DFT) calculations with the hybrid functional B3LYP, and the basis set 6-311 G(d,p).

Results and Discussions

Figure 1 shows the molecular structures of the chalcones PAAPFB and PAAPEB.

PAAPFB **PAAPEB**

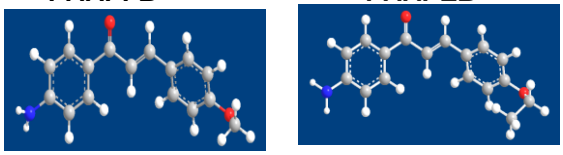


Figure 2 shows the vibrational spectra of the chalcones PAAPFB and PAAPEB.

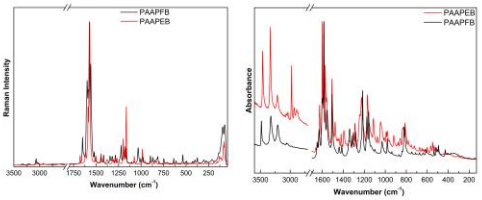


Figure 2. FT-Raman and FT-IR spectra of the chalcones PAAPFB and PAAPEB.

We observed significant differences in the vibrational spectra of the chalcones PAAPFB and PAAPEB. These differences are attributed to changes in the geometric parameters of these molecular structures, especially in torsion angles of the enone chain (Cβ=Cα-C-C), as well as those which are due to the vibrational modes of the characteristic bands associated with each one these chalcones.

Conclusions

We observed Raman and infrared bands identical and other presented difference in the intensities and wavenumbers. Also, we identified the characteristic bands of inherent groups of each of these chalcones. From the structural study, it was possible to observe changes especially in the geometric parameters of them.

Acknowledgments

We thank the CENAPAD-SP and the financial support from the FUNCAP, CAPES and the CNPq.

[1] C. L. ZHUANG; W. ZHANG; C.Q. SHENG; W.N. ZHANG; C.G. XING; Z.Y. MIAO. Chalcone: **A Privileged Structure in Medicinal Chemistry. Chemical Reviews**, v. 117, n. 12, p. 7762-7810, 2017.

VERSÃO PARA IMPRIMIR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

New phase transition of dodecanoic-acid crystals under low-temperature conditions: a spectroscopic study

Gislayllson Dias dos Santos Souza[1]*, Gardênia de Sousa Pinheiro[2], Carlos Emídio Sampaio Nogueira[3], Ana Margarida Amado[4], Alexandre Magno Rodrigues Teixeira[3], Gilberto Dantas Saraiva[5], Paulo de Tarso Cavalcante Freire[6], Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira[1], Francisco Ferreira de Sousa[1].

[1]Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CEP 66075-110, Belém, PA, Brasil.
[2]Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550, Teresina, PI, Brasil.
[3]Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, CEP 63040-000, Juazeiro do Norte, CE, Brasil;
[4]Química-Física Molecular, Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal;
[5]Faculdade Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63900-000, Quixadá, CE, Brasil.
[6]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, CEP 60455-760, Fortaleza, CE, Brasil.
*****gislayllson_dias@hotmail.com.*
Keywords: *Phase transition, Dodecanoic-acid crystals, Raman spectroscopy.*

PRELIMINAR PARA REVISÃO

Introduction

Fatty acids are organic compounds constituted of carbon chains, with each isolated molecule containing a carboxylic group and a methyl group [1]. They can be found in the chemical components from various Amazonian vegetable oils and have received attention in the fields of pharmaceutical, foods, cosmetics, among others[2,3]. Here, we use low-temperature Raman spectroscopy to evaluate the thermodynamic stability of dodecanoic-acid crystals in the C form whose polymorphic phase belongs to the monoclinic symmetry.

Results and Discussion

Fig. 1. In (a) and (b) we have the Raman spectra of dodecanoic-acid crystals from 30 to 270 cm^{-1} at low temperatures; and in (c) and (d) the respective ω*x*T plots.

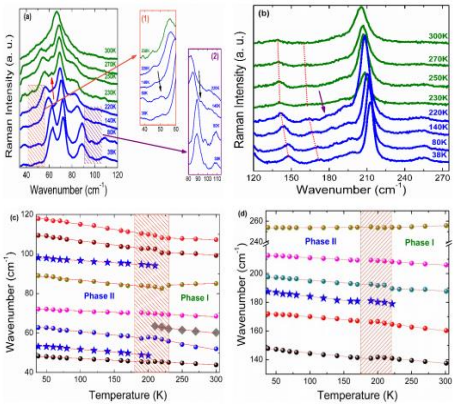


Fig. 1 shows the Raman spectra of dodecanoic-acid crystals in the range from 30–275 cm^{-1} for the 300-38 K temperature interval. This spectral range is corresponding to the lattice modes and it is very useful to evaluate possible phase changes at organic crystals.

Among the main observed changes, we can mention the appearance of three lattice modes at around 49, 94 and 179 cm^{-1} as highlighted by the down arrows in Fig. 1(a)-(b), as well as by the blue stars in Fig. 1 (c)-(d). It is also noted, as pointed by the red arrow (Fig. 1 (a)) and the gray symbols (Fig. 1 (c)), the disappearance of a mode initially located near 60 cm^{-1}. The hatched areas in Fig. 1(c)-(d) indicates that a possible phase transition from phase I to II has occurred in the temperature range between 230 and 180 K.

Conclusion

We observed several changes, especially in the spectral range of lattice modes during the on cooling as it was best evidenced through the ω*x*T plots. Such modifications indicated a possible structural phase transition. According to our hypothesis, this phase transition would be from C form (monoclinic) to A_2 (triclinic). This phase transition is connected with possible modifications in the dimeric conformations through hydrogen-bond changes within the unit cell.

Acknowledgments

CAPES CNPq Finep GERTRAF PPGF/UFPA

[1] A. C. Rustan, C. A. Drevon, **Encycl. Life Sci**. 1–7, 2005.
[2] F. F. de Sousa, *et al.*, **Vib. Spectrosc**. 118–122, 2010.
[3] M. L. S. Albuquerque, *et al.*, **J. Braz. Chem. Soc**. 2005, 16, 1113.

TRANSIÇÕES DE FASE, ESTRUTURA E REOLOGIA DO LÍQUIDO IÔNICO ACETATO DE COLINA.

Ícaro Francescato Tavares de Souza[1]*, Edvaldo Sabadini[2], Mauro Carlos Costa Ribeiro[1]

1. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo 05508-000, Brasil
2. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo 13083-861. Brasil
*icaro.francescato.souza@usp.br
Palavras chave: *Acetato de Colina. Espectroscopia Raman, Reologia*

Introdução

Espectroscopia vibracional, em especial a espectroscopia Raman, oferece informações diretas das conformações da colina a partir das bandas de estiramento C–N. Tais conformações também marcam diferenças no comportamento reológico atribuído à viscoelasticidade do material, ou seja, é possível relacionar mudanças estruturais locais com mudanças estruturais em escala estendida.

Resultados e Discussão

O acetato de colina ([Cho][Ac]) funde em 335 K. Apesar de sua aparência ainda cristalina a 330 K, o espectro Raman em baixas frequências nesta temperatura já mostra uma tendência de mudança na conformação local se comparado com o espectro a 298 K. Quando em fase sólida e em temperatura ambiente, a colina se apresenta na conformação gauche (715 cm-1), ao passo que quando a amostra é aquecida a banda da conformação anti (770 cm-1) se evidencia após a fusão, concomitante a permanência da gauche .

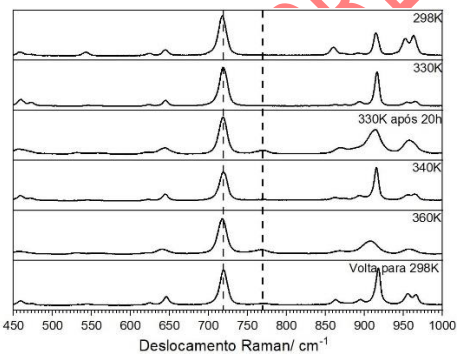


Figura 1. Espectros Raman do [Cho][Ac] em diferentes temperatura

Também se observa o mesmo padrão na variação do módulo elástico em função da frequência de oscilação. Quando em 320K o líquido iônico apresenta o maior valor de G' e de η*, o que concorda com a evidência de uma mudança estrutural que leva a transição de fase.

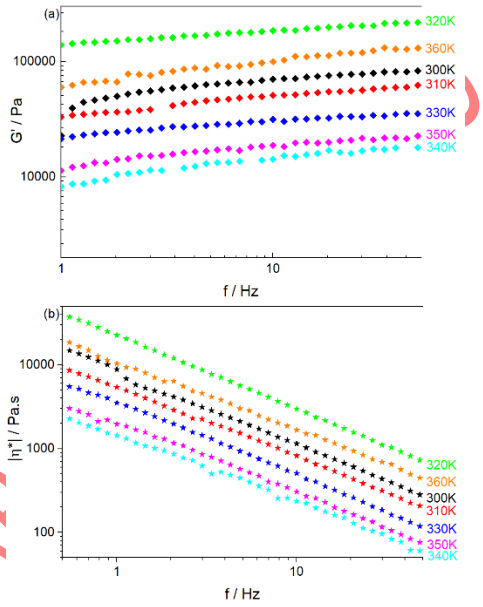


Figura 2. Dependência do módulo elástico, G' (a) e da viscosidade complexa, η* (b) com a frequência de cisalhamento para diferentes temperaturas.

O alto valor de G' a 320K indica que a estrutura do [Cho][Ac] é mais "solid-like" nessa temperatura, com o aquecimento a estrutura do material o torna capaz de dissipar mais energia. A fusão do líquido iônico é lenta e ocorre apenas quando a estrutura das ligações de hidrogênio se estende dado a presença da conformação anti na fase líquida.

Conclusões

Mudanças conformacionais causam mudanças estruturais refletidas no módulo elástico e na viscosidade complexa do líquido iônico, devido a orientação das ligações de hidrogênio cátion-ânion que se tornam mais estendidas.

Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPESP pelas bolsas e financiamento no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP.

PRELIMINAR

$Ag_2Mo_3O_{10}·1.8H_2O$ Nanowires Under High Pressure: In Situ Raman Spectroscopy

João Victor Barbosa Moura[1]*, Ronier Alcantara Oliveira[1], José Gadelha da Silva Filho[2], Paulo de Tarso Cavalcante Freire[3], Cleânio da Luz Lima[4]
*[1]Universidade Federal do Cariri, Juazeiro do Norte, CE, Brazil. [2]Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, MA, Brazil. [3]Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil. [4]Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI, Brazil. (*victor.moura@ufca.edu.br)*
Keywords: *Silver Trimolybdate, High Pressure, Raman Spectroscopy.*

Introduction

Silver molybdates, a group of important inorganic materials, have attracted growing attention in photoluminescence, antibacterial, anode material for batteries and photocatalysis applications. Among the molybdates, the silver trimolybdate - $Ag_2Mo_3O_{10}·1.8H_2O$ - stands out for presenting a band gap of 2.8 eV, turned out to be a material with a great significance due to its visible-light photocatalytic properties [1]. In this work, we present a pressure-dependent behavior of silver trimolybdate nanowires using *in situ* Raman scattering. The $Ag_2Mo_3O_{10}·1.8H_2O$ nanowires was obtained by hydrothermal method at 140 °C for 6 h. The structural and morphological characterization of the sample has been done by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). A membrane diamond-anvil cell (MDAC) was used to investigate the effect of high pressure in $Ag_2Mo_3O_{10}·1.8H_2O$ nanowires.

Results and Discussion

At ambient conditions, the silver trimolybdate crystallizes in orthorhombic structure (*Pnma* space group; Z=4; lattice parameters of a=13.201(2) Å, b=7.593(1) Å, c=9.754(1) Å). The as-prepared material presented straight wire-like structures with high morphology homogeneity, without any impurity particles, amorphous materials or aggregates. Pressure-dependent studies of Raman scattering were performed on $Ag_2Mo_3O_{10}·1.8H_2O$ nanowires up to 5.0 GPa. The vibrational spectra of the $Ag_2Mo_3O_{10}·1.8H_2O$ nanowires under high pressure showed overlaps of some bands and appearance of some peaks above 0.8 GPa and 3.4 GPa, which were attributed to the structural phase transformations associated with deformations of the polyhedral into a unit cell (See Figure 1). Another feature to highlight is that the lowest frequency mode at 56 cm^{-1} (translational mode) is found to soften with pressure between 1 atm and 0.5 GPa (Phase I – Ambient phase). The same happens with the vibrational mode at 67 cm^{-1} between 0.8 GPa and 2.7 GPa (Phase II). The intrinsic dynamic instability of the phases I and II in $Ag_2Mo_3O_{10}·1.8H_2O$ nanowires is supported by the presence of an external soft mode, leading to structural phase transitions. The reversibility of structural transitions was observed during the decompression experiment. It is worth noting that generally the transformations driven by soft modes are expected to be reversible [2].

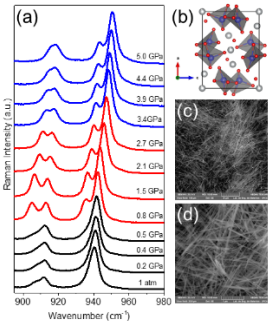


Figure 1. (a) Selection of Raman spectra collected under compression up to 5.0 GPa. (b) Unit cell of $Ag_2Mo_3O_{10}·1.8H_2O$ crystal. (c) SEM images of the as-prepared silver trimolybdate nanowires.

Conclusions

This study described the effects of the pressure-dependent Raman scattering in the vibrational and the structural properties of $Ag_2Mo_3O_{10}·1.8H_2O$ nanowires obtained by a hydrothermal method. The reversible phase transformations under pressure was observed in this material: Phase I - Ambient phase (1 atm - 0.5 GPa) → Phase II (0.8 GPa - 2.7 GPa) → Phase III (3.4 GPa - 5.0 GPa).

Acknowledgements

The authors thank CNPq, CAPES, and FUNCAP.

[1] X. Chen *et al.* $Ag_2Mo_3O_{10}$ Nanorods Decorated with Ag_2S Nanoparticles: Visible Light Photocatalytic Activity, Photostability, and Charge Transfer, Chem. Eur. J., 21, 2015, pp. 18711–18716.
[2] N. Gang *et al.* Phase transitions in $Sc_2(WO_4)_3$ under high pressure Physical Review B, 72, 2005, pp. 064106

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Raman-scattering studies of MoO_3 polymorphs under extreme conditions.

Jose V. Silveira[1,*], Adrya J. P. Cordeiro[2], Francisco F. Ferreira[2], Cleanio L. Lima[3], Paulo T. C. Freire[4], Antonio G. Souza Filho[4].
[1]Laboratório de Síntese e Engenharia de Nanomateriais (LSE Nano), Universidade Federal do Ceará. Sobral, Brazil.
[2]Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará. Belém, Brazil.
[3]Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí. Teresina, Brazil.
[4]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Brazil.
***jvaldenirs@fisica.ufc.br.*
Palavras Chave: *Phase Transition, Amorphization, New MoO_3 Polymorph.*

Introduction

Molybdenum oxide-based materials are an attractive materials class due to their ability to produce multiple valence states and exhibit rich chemistry, such as oxide, suboxides, hydroxides, and crystalline hydrate[1]. Particularly, MoO_3 oxide exhibits a wide variety of crystalline phases and has attracted the interest of many research groups over time. At ambient conditions, MoO_3 present five known polymorphs. Under extreme conditions, the MoO_3 presents structural phase transitions or amorphization. This makes MoO_3 an interesting material from the scientific point of view.

Here, we present high-pressure and high-temperature Raman spectroscopy studies of different MoO_3 polymorphs. In addition, we will also present results related to obtaining a new MoO_3 polymorph, synthesized under high-pressure conditions.

Results and Discussion

Under high-pressure conditions (up to 22 GPa), the Raman spectra of nanoribbons in the orthorhombic phase (α-MoO_3) show slight modifications, indicating the occurrence of a phase transition accompanied by changes in morphology (nanoribbons fracture). On the other hand, under high-temperature conditions (up to 750 ° C) spectral changes have occurred due to the change in nanoribbons morphology (coalescence).

Temperature-dependent Raman spectroscopy in both the monoclinic (β-MoO_3) and hexagonal (h-MoO_3) metastable phases confirms a phase transition in the 400–450 ºC temperature range to orthorhombic phase. Raman data analysis of the hexagonal phase unveiled that the wavenumber difference between two particular lower frequency modes can be used as a temperature gauge for h-MoO_3 nanorods in the 300–690K temperature range.

Under high-pressure conditions, we have observed that h-MoO_3 nanorods present an irreversible pressure-induced amorphization at 16.8 GPa. Monoclinic β-MoO_3 microcrystals investigated by *in situ* Raman scattering up to 10 GPa show a pressure-induced structural phase transition occurred between 1.3 and 3.7 GPa. Moreover, we observed that the new crystalline phase has remained on decompression, and it has never been observed before.

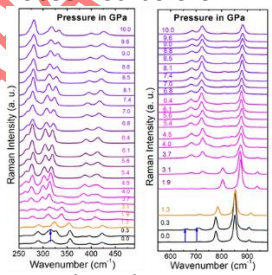


Figure 1. Pressure-dependent Raman spectra of the β-MoO_3 with the spectral range (a) 250-490 cm^{-1} and (b) 550-970 cm^{-1}.

Conclusions

Raman spectra of the MoO_3 polymorphs are dependent on the crystalline phase and very sensitive to structural changes. Raman data, such as wavenumber, relative intensities, and linewidth of the active Raman bands of MoO_3 polymorphs carry detailed information about sizes, shapes and crystalline phases of the material. This technique is a powerful tool to study MoO_3 polymorphs and is of fundamental significance in understanding crystal packing and the origin of lattice instabilities in such structures.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support of FUNCAP (grant no. 03/2018 BPI/Funcap) and of PRONEX FUNCAP/CNPq (grant no. PR2-011-00006.01-00/15), CAPES and CNPq.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

[1] X Yuan, B Yang, X Hu, X Dong, Y Wei, J Zhu, Applied Surface Science, 357, 968-974, 2015.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Temperature-induced structural phase transition in $DMAPbBr_3$ metal-halide perovskite

Juan Simon Rodríguez Hernández *[1], Mayra Alexandra Padrón Gómez[1], Dieric Abreu[1], Ariel Nonato[2], Rosivaldo Silva[2], Manuel Sánchez Andújar[2], Alejandro Pedro Ayala[1] and Carlos William de Araujo Paschoal[1].

[1] *Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brazil.*
[2] *Departament of Chemistry,Faculty of Science and CICA, University of A Caruna, Spain..*
** juan.hernandez@fisica.ufc.br*
Keywords: *Halide perovskite, order-disorder transition, Raman spectroscopy.*

Introduction

High-performance perovskite solar cells are based on hybrid inorganic-organic perovskites, as $MAPbX_3$ and $FAPbX_3$. [1] However, the MA and FA as organic cations, exhibit intrinsic thermal and light instabilities. This problem is usually addressed by increasing the decomposition energy or barrier through composition tuning. [2] However, recently, is reported a solution, this is the partial or complete substitution of the organic part for the dimethylammonium (DMA) molecule. [3] In fact, is affirmed that several all-inorganic perovskites employed in solar cells should be based on DMA cation.[4] This fact highlights the importance to investigate pure DMA-based perovskites to help on the perovskite stability and efficiency issues overcoming.

Results and Discussion

We confirmed the crystal structure with the crystal single X-ray diffraction measurements under temperature, our results at room-temperature described that $DMAPbBr_3$ crystallizes into a hexagonal system with *a*=8.6159(5) Á, *b*=8.6159(5) Á, c=14.6256(12) Á, ($P6_3/mmc$), and for low-temperature into an orthorhombic system with *a*=8.7826(5) Á, *b*=13.9798(9) Á, c=14.7388(8) Á and ($P2_12_12_1$) (**Figure 1**).

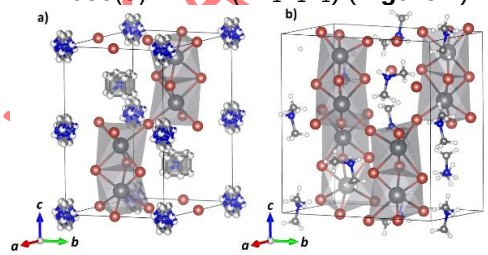


Figure 1: Crystalline structures of $DMAPbBr_3$ at a) room temperature and b) low temperature (100 K).

To investigate the low-temperature stability of $DMAPbBr_3$ we performed DSC (150-300)K and the Raman temperature dependence spectroscopy (10-300) K. We observe a first-order phase transition occurring at 250 K. It suggests by DSC calculations at least 12 different disorder states for DMA organic molecule in the compound, which exhibits an order-disorder structural phase transition (SPT) in the compound over temperature. In the Raman spectroscopy is clearly that the spectra profile is different in both phases (separated by colors) (**Figure 2**).

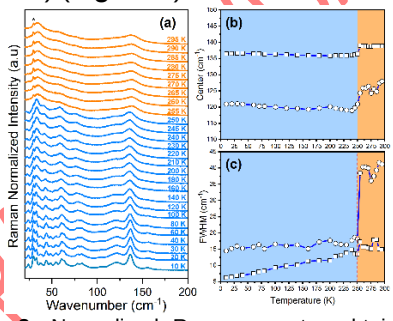


Figure 2: Normalized Raman spectra obtained for $DMAPbBr_3$ crystal in (a) a range between 10-295 K, the temperature dependence of (b) center and(c) FWHM for torsion in octahedra $[PbBr_6]^{4-}$ (126 cm^{-1}) and in the DMA (141 cm^{-1}).

Conclusion

The $DMAPbBr_3$ undergoes an order-disorder first-order structural phase transition at 250 K. That was studied with SCXRD, DSC and Raman spectroscopy, the SPT turns in the ordered orthorhombic phase, we described (**Figure 2**) that octahedral and DMA torsion modes suffer changes in Center and FWHM parameter, the abrupt decreasing in FWHM at the phase transition, which confirms the order-disorder nature of the phase transition. These results have some impact on the description of the properties and mechanism of the phase order-disorder phase transition.

Acknowledgements

The authors like to thanks CNPq, CAPES, and FUNCAP for financial support.

[1] Wang, M. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 2989–2996 (**2019**).
[2] Neha Arora, M. Ibrahim Dar, Alexander Hinderhofer, Norman Pellet, Pankaj Yadav, Frank Schreiber, Shaik Mohammed Zakeeruddin, M. G. *Science (80).* **771** (**2017**).
[3] Ke, W., Spanopoulos, I., Stoumpos, C. C. & Kanatzidis, M. G. *Nat. Commun.* **9**, 4785 (**2018**).
[4] García-Fernández, A. *et al. J. Mater. Chem.* 1–11 (**2019**).

NÃO PRELIMINAR PUBLICAÇÃO

Dependência da compsição de um substrato bimetálico Au/Ag no efeito SERS para potencial aplicação como sonda de superfícies

Juliana M. Nakagawa*[1], Daniel Y. R. Palma [1], Jonnatan J. Santos [1], Paola Corio[1]
[1] *Instituto de Química- USP*
**jmino@iq.usp.br*
Palavras Chave: *SERS, PATP, Nanopartículas bimetálicas*

Introdução

O espalhamento Raman intensificado pela superfície, ou SERS, é um fenômeno de mesma natureza do espalhamento Raman, porém com sinais são muito mais intensos em magnitudes, por volta de 10^6 vezes. Essa intensificação é associada, principalmente, ao aumento do campo eletromagnético local (efeito eletromagnético) em nanopartículas (NP) metálicas plasmônicas e também gerado pela interação de uma molécula (responsável pelo perfil espectral) com a superfície metálica (efeito químico). A utilização do SERS apresenta grande vantagem no que se refere a especificidade química, alta sensibilidade e seletividade sendo assim um grande potencial como técnica analítica para a detecção rápida e sensível de espécies químicas e biológicas[1].

A utilização de NP's bimetálicas apresentam vantagens em relação às monometálicas devido a sinergia existente, obtendo as propriedades mais interessantes de cada metal[2]. Nesse trabalho é estudado o comportamento SERS mediante substratos plasmônicos bimetálicos de diferentes composições de Au e Ag utilizando como molécula sonda o *p*-aminotiofenol, ou PATP (Figura 1).

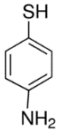


Figura 1. PATP

Resultados e Discussão

Neste estudo, foram preparadas três nanopartículas variando a proporção Au/Ag, sendo medidos os espectros da PATP em diferentes concentrações (Figura 2). As proporções de Au foram 25%, 50% e 75%, cujos tamanhos foram estimados em torno de 45 nm. Ao comparar o perfil do espectro Raman do PATP com os

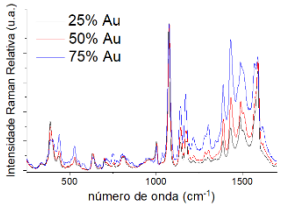


Figura 2. Espectro Raman do PATP 5.1 x 10^{-7} molL^{-1} em NP's com diferentes proporções Au/Ag. diferentes substratos é possível observar diferentes intensidades relativas principalmente aqueles correspondentes à formação do DMAB (dimercaptoazobenzeno)[3] o que reflete a uma tendência de diferentes direcionamentos de adsorção da molécula (Figura 3). Dessa forma, pode-se assumir que o espectro SERS do PATP sobre os diferentes substratos pode servir como uma sonda para a composição química superficial da NP plasmônica

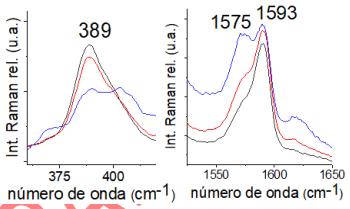


Figura 3. Espectro Raman da Figura 2 ampliado nas regiões de νCS+πNH e νCC.

O padrão e intensidades relativas dos espectros Raman obtidos foram diretamente proporcionais à concentração de PATP utilizada (Figura 4) sendo que o limite de detecção se mostrou semelhante entre os substratos.

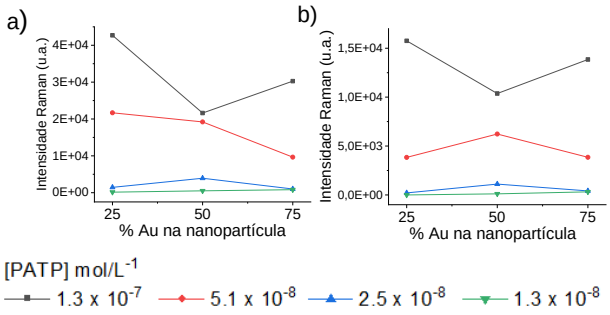


Figura 4. Variação da intensidade Raman com a composição da NP nos sinais: **a)**1076cm^{-1} e **b)**1387 cm^{-1}; utilizando PATP 5.1 x 10^{-7}mol/L^{-1}.

Conclusões

Foi possível verificar diferentes padrões no perfil do espectro Raman com a mudança da composição Au/Ag no substrato SERS o que permite utilizar NP's bimetálicas Au/Ag no monitoramento de composição de meios.

Agradecimentos

As agências de fomento, CAPES, CNPq e FAPESP.

[1] E. C. Le Ru, J. Phys. Chem. C, 2007, pp. 13794–13803.
[2] Y. Sun and Y. Xia, Analyst, 2003, pp. 686–691,
[3] Y. Huang, H. J. Am. Chem. Soc., 2010, pp. 9244–9246

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Medida do comprimento de correlação espacial de fônons em GaS usando espectroscopia Raman melhorada/aumentada por ponta

Rafael S. Alencar[1,2,3]*, Cassiano Rabelo[4], Hudson L. S. Miranda[4], Thiago L. Vasconcelos[5], Bruno S. Oliveira[5], Aroldo Ribeiro[2], Bruno C. Públio[2], Jenaina R. Soares[6], A. G. Souza Filho[3], Luiz G. Cancado[2] e Ado Jorio[2]

[1]Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém - PA, Brasil;
[2]Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30270-901, Brasil;
[3]Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, P. O. Box 6030, Fortaleza, Ceará 60455-900, Brasil;
[4]Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil
[5]Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Duque de Caxias, Rio de Janeiro 25250-020, Brasil
[6]Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais 37200-000, Brasil
**rsalencar@ufpa.br.*
Palavras Chave: sulfeto de gálio, TERS, comprimento de correlação espacial de fônons.

VERSÃO PRELIMINAR - REVISÃO

Introdução

O sulfeto de gálio (GaS) tem atraído atenção da comunidade científica por ser promissor em diferentes aplicações, como em dispositivos fotovoltaicos, óptico-eletrônicos e óptica não linear[1]. A espectroscopia Raman tem sido uma ferramenta essencial no estudo dos sistemas 2D, sendo amplamente utilizada na caracterização do número de camadas, densidade de defeitos, níveis de dopagem e propriedades ópticas e mecânicas, embora, limitados a escala microscópica imposta pelo limite de difração da luz[2]. Apresentamos aqui um estudo de Tip-enhanced Raman Spectroscopy (TERS) das propriedades ópticas de GaS com diferentes números de camadas (uma, três e cinco camadas). Os diferentes aumentos dos modos A_{1g} são atribuídos a diferentes comprimentos de correlação espacial (L_c) de fônons, que por sua vez, foram estimados para GaS de cinco camadas.

Resultados e Discussão

Nossos resultados mostram que as diferenças nos valores de L_c são responsáveis por diferentes aumentos nas intensidades do sinal TERS dos modos Raman A_{1g}, com A^1_{1g} sempre intensificando mais que A^2_{1g}, independentemente do número de camadas de GaS. Para cinco camadas, os resultados mostram valores de L_c iguais a 64 e 47 nm para A^1_{1g} e A^2_{1g} (Figura 1), respectivamente, e os comprimentos de coerência se tornam mais curtos conforme o número de camadas é reduzido, indicando que o espalhamento dos fônons pela rugosidade da superfície desempenha um papel importante.

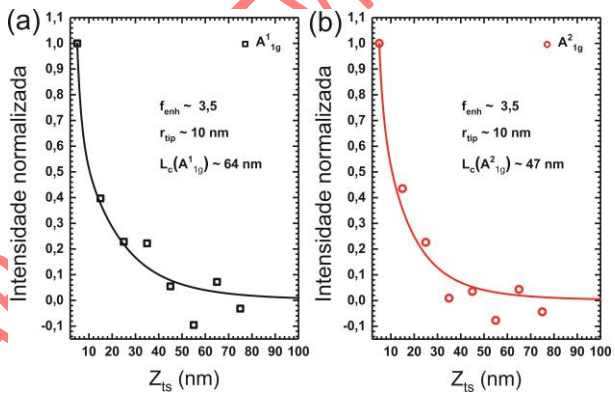


Figura 1. Dependência da intensidade dos modos (a) A^1_{1g} e (b) A^2_{1g} com a distância ponta-amostra, normalizada pela intensidade de campo distante.[3]

Conclusões

Em resumo, realizamos um estudo TERS para medir o comprimento da correlação espacial de fônons em GaS. Valores distintos de L_c foram encontrados para os modos A^1_{1g} (62 ± 2 nm) e A^2_{1g} (50 ± 3 nm) e a diferença foi atribuída às diferenças na anarmonicidade dos fônons desses modos. Nossos resultados para o GaS de três e uma camada indicam que o L_c diminui com o a redução do número de camadas devido ao espalhamento dos fônons com a rugosidade da superfície.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FUNCAP e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

[1] M. Xu et al., Chem. Rev., 113, 2013, 3766−3798.
[2] Hu P et al. Nano Lett. 2013, 13, 1649−1654.
[3] R. S. Alencar et al. NanoLetters XXXX (2019) .

Análise estrutural do vidro aluminosilicato de cálcio submetido a altas pressões via adaptação da célula DAC acoplada à espectroscopia Raman

Robson Ferrari Muniz[1]*, Francielle Sato[1], Jairo Fonseca[2], Ulisses Ferreira Kaneko[2], Ricardo D. dos Reis[2], Narcizo M. Souza-Neto[2], Antonio Medina Neto[1]

1- Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020900, Maringá, PR, Brasil

2- Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, 13083-970, Campinas, SP, Brasil

rferrarimuniz@gmail.com.

Palavras Chave: *Estrutura vítrea, condições extremas de pressão, densificação permanente.*

Introdução

A gama de materiais analisadas em câmaras de bigornas de diamante (DAC - *Diamond Anvil Cell*) tem progredido continuamente, de forma que atualmente as mais diversas técnicas de investigação experimental podem ser acopladas para estudos *in-situ* de materiais em condições extremas. O uso da célula de pressão para estudos de materiais em condições extremas versa sobre as mais diversas áreas; materiais geológicos, farmacêuticos, químicos, etc. No entanto, o uso dessa ferramenta para estudo de vidros não é amplamente praticado. O entendimento absoluto das modificações estruturais de curto alcance em vidros é um desafio, mas tem se tornado interesse eminente. Nosso último artigo sobre o assunto aborda vidros aluminosilicatos de cálcio com diferentes composições de sílica. A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a estrutura dos vidros em condições normais e de altas pressões. Utilizamos uma célula DAC, tipo membrana, e argônio como meio hidrostático de pressão. A pressão máxima na qual os vidros foram submetidos foi, até o então, 19 GPa. Neste trabalho, selecionamos a matriz com menor quantidade de sílica, ou seja, o com maior número de oxigênios ligados (NBOs) em T-O-T (T = Si ou Al) e, portanto, mais depolimerizado. Usamos uma célula DAC (de manuseio mecânico usinada no LNLS), na qual submetemos o vidro a uma pressão máxima de aproximadamente 33 GPa. Uma adaptação foi efetivada na célula de pressão, permitindo as medidas de espectroscopia micro-Raman.

Resultados e Discussão

Figura 1.a) apresenta os espectros Raman da amostra LSCAS, *in situ* em DAC, em diferentes pressões, 1.b) a evolução da banda principal (BP) e 1.c) a região de alta frequência do espectro, após subtração de linha de base e normalização. A posição da BP apresentou um *redshift*, concomitante com uma redução substancial na intensidade. Isso corresponde a uma mudança na simetria local dos átomos de oxigênio, e pode ser indicativo do aumento da coordenação de Al ou destruição parcial da rede.

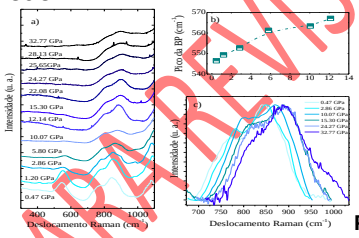


Figura 1. Espectros Raman da amostra LSCAS.

Uma vez que a BP desaparece completamente para pressões superiores à 15 GPa, aumentar a pressão não nos traria informações adicionas sobre a estrutura do vidro. No entanto, como podemos observar na Figura 1.c) importantes modificações podem ser destacadas na banda de alta frequência, ligada as espécies Q^ns do vidro e, portanto, a depolimerização do mesmo. No trabalho precedente, a discussão dessa banda precisou ser negligenciada devido a sobreposições no espectro Raman devido ao aparato experimental utilizado. Agora, com a nova célula e condições diferenciadas de medidas, fomos capazes de investigar meticulosamente essa banda.

Conclusões

Informações adicionais referentes ao efeito da pressão na estrutura do vidro LSCAS foram efetivadas. Em especial, a variação de NBOs, a densificação e a depolimerização da rede foram discutidos. A banda relacionada às ligações Al-O-Al evolui progressivamente com a pressão sugerindo que tais ligações foram modificadas.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, LNLS e FINEP.

[1]R. F. Muniz, D. de Ligny, C. Martinet, M. Sandrini, A. N. Medina, J. H. Rohling, M. L. Baesso, S. M. Lima, L. H. C. Andrade, and Y. Guyot, *J. Phys. Condens. Matter*, 2016, p. 315402

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Study on the detection of cocaine in banknotes by SERS

Rosana M. Romano,* A. Lorena Picone, Carlos O Della Védova

CEQUINOR (CONICET-UNLP, asociado a CIC), Blvd. 120 Nº 1465, La Plata, (1900), Argentina.
**romano@quimica.unlp.edu.ar*
Palavras Chave: *SERS, banknotes, cocaine.*

Introdução

In recent years, Raman spectroscopy intensified by surface phenomena (SERS) has emerged as a very promising methodology for the qualitative and quantitative determination of different substances, reaching low detection limits and simplifying sample pre-treatments. In this context, our group has developed flexible SERS platforms, based on silver nanoparticles immobilized in an agar gel, to be used in the *in-situ* determination of different molecules (for example pesticides and drugs).
In this study we explore the possibility to detect cocaine in banknotes using the agar developed platforms and SERS spectroscopy.

Resultados e Discussão

First, the SERS substrates were prepared and their efficiency to act as SERS platforms for the detection of cocaine was compared with the use of commercial ones. Two different silver nanoparticles (NPs) were obtained in this work, following the preparation of Lee-Meisel[1] and Zamborini,[2] respectively. The average size of the nanoparticles was 25 (Lee-Meisel NPs) and 50 nm (Zamborini NPs) as determined by UV-visible spectroscopy and STEM. Each type of Ag NPs was subsequently immobilized in agar, which were characterized by Diffuse Reflectance UV-visible spectroscopy.
10, 20 or 30 μL of solutions prepared from pure cocaine samples either in ethanol or methanol of different concentration were sow over 1 cm^2 of the SERS platforms. The substrates were allowed to dry for 24 hours before carrying out the measurements. The Raman spectra were taken with a Horiba Jobin Yvon T64000 spectrometer with confocal microscopy and a cryogenic CCD detector. Lines of 514.5 or 647.1 nm from Ar^+ and Kr^+ lasers, respectively, were employed for the excitation. In most of the measurements a 50x objective was used, and the power on the sample was ~1.5 mW. The band around 1003 cm^{-1}, characteristic for the SERS spectrum of cocaine, was employed to align the sample and maximize each spectrum.
The minimum quantities detected, expressed as $\mu g/cm^2$, were: 3.4 (commercial Ocean Optics RAM-SERS- SP (Au y Ag) platform), 0.1 (Lee-Meisel NPs in agar) and 0.3 (Zamborini NPs in agar). Mappings over each surface were also performed.

Figura 1. Extraction process: a gel with the silver nanoparticles is rubbed on the banknote surface.

Argentinean banknotes of $ 100 were contaminated with 20 μL of the cocaine solutions in a 1 cm^2 region. After the solvent was completely dry, the residue over the banknote surface was extracted with another 20 μL of ethanol by rubbed on the banknote surface with the agar gel for approximately 15 s, as depicted in Figure 1.
The SERS spectra of cocaine were detected, although, depending on the region of the banknote contaminated, the Raman spectrum presents fluorescence, thus decreasing the detection limits. The extraction process was repeated until no signals of the analyte were detected in the SERS spectra.

Conclusões

The designed SERS platforms showed a very good SERS capacity for the cocaine analyte, better than the performance of the commercial substrate used for its evaluation. The potentiality of this methodology to perform *in-situ* determinations on banknotes was also demonstrated.

Agradecimentos

The authors thank Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP X/822), CONICET (PIO19CO CONICET-SEDRONAR), and ANPCyT (PICT 2017-2034), for financial support.

VERSÃO PRELIMINAR PARA AVALIAÇÃO

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

[2] O. Isanova, F. Zamborini, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 70-72.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Caracterização estrutural do sistema vítreo TeO_2-Li_2O-ZnO-LiF por espectroscopia Raman.

Tasso O. Sales, Jaqueline V. Gunha, Aloisi Somer, Eduardo F. S. Carvalho, Rafael Denkiewicz, Giulia S. Antero, R. El-Mallawany, Carlos Jacinto, Andressa Novatski

[1]Group of Nano-Photonics and Imaging, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas Maceió, AL, Brazil
2Departamento de Física - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, Brasil
*3 Physics Dept., Faculty of Science, Menoufia University, Shibin Al Kawm, Egypt**anovatski2@gmail.com
Palavras Chave: *vidros teluretos, oxigênios não ligados, espectroscopia Raman*

Introdução

Vidros teluretos apresentam características peculiares quando comparados com silicatos e germanatos tais como: ampla janela de transmissão óptica (~350nm – 5μm)[1], alto índice de refração linear (> 2)[2], boa estabilidade vítrea (ΔT> 100 °C)[3] e baixa temperatura de fusão (733 °C para TeO_2 vítreo)[4].

Recentemente nosso grupo estudou as propriedades térmicas, estruturais e espectroscópicas do sistema TeO_2-Li_2O-ZnO. Observamos que o ZnO inibe os efeitos do Li_2O na rearranjando oxigênios não ligados na rede vítrea, aumentando a estabilidade vítrea e *band gap*, esse sistema se mostrou promissor para aplicações em fotônica[5]. Neste trabalho, investigamos a modificação na rede vítrea induzida pela troca de Li_2O por LiF no sistema TLZ via espectroscopia Raman.

Resultados e Discussão

Amostras nas composições: $65TeO_2$-(15-x)Li_2O-20ZnO (651520), $65TeO_2$-(20-x)Li_2O-15ZnO (652015) e 60TeO2(15-x)Li_2O-25ZnO(601525), com x = 0, 5, 10, 15 e 20% mol de LiF foram preparadas pela técnica de *melting quenching*. As medidas foram realizadas em um espectrômetro LabRAM HR Evolution da Horiba com excitação em 785nm.

Na Figura 1a são apresentados os espectros na região de 300 a 900 cm^{-1} para as amostras 65TeO2-(20-x)Li2O-15ZnO. De acordo com a literatura, vidros teluretos apresentam modos vibracionais nas regiões de 450, 611, 660, 730 e 780 cm^{-1} [5]. Essas regiões são relativas as diferentes unidades de TeO_4, TeO_3 e TeO_{3+1}, sendo que as bandas em 730 e 780 são atribuídas a estiramentos das ligações Te-O^- (sendo O^- oxigênios não ligados – NBO). A partir desses resultados, efetuamos deconvoluções gaussianas mantendo o centro e a largura fixos nessas regiões. Um exemplo dessa deconvolução é apresentado na Figura 1b para a amostra 650020-15LiF.

Pela Figura 1a é possível observar que com a adição de LiF, ocorre um aumento na banda em 450 cm^{-1} e uma diminuição na banda em 780 cm^{-1}. Neste caso observamos que ocorre um reforço da rede vítrea (com o aumento de ligações Te-O-Te) e a diminuição de unidades com oxigênios não ligados (NBO) devido ao decréscimo nas intensidades das bandas em 730 e 780 cm^{-1}).

Segundo a literatura, quando íons F^- são adicionados em vidros teluretos, a tendência é a quebra na rede e a formação de mais NBO[6]. Entretanto, não verificamos esse comportamento para as composições 652015 e 651520. Já para as amostras na composição 601525 a adição de LiF não diminui drasticamente a quantidade de NBO.

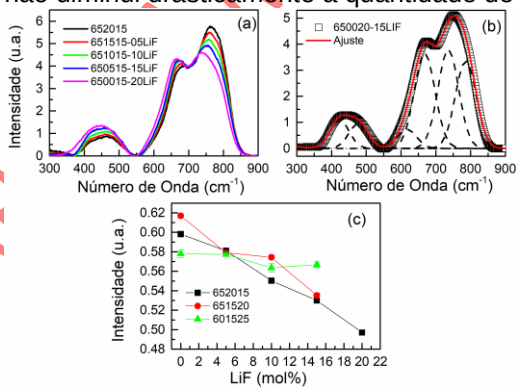


Figura 1. (a) Espectros Raman para as amostras 65TeO2-(15-x)Li2O-20ZnO. (b) Deconvolução gaussiana para os modos vibracionais centrados em 420, 470, 611, 660, 739 e 780 cm^{-1}, (c) comportamento da soma das áreas das bandas em 730 e 780 cm^{+1}.

Conclusões

Neste trabalho, estudamos a influencia da adição de LiF no sistema vítreo TeO2-Li2O-ZnO e constatamos que o ao contrario do Li2O, o qual quebra a conectividade da vítrea, o LiF reforça a mesma, diminuindo o numero de oxigênios não ligados. Esses resultados indicam que o material é promissor na área de Fotônica.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, Fundação Araucária e FAPEAL.

[1] H.A.A. Sidek et al, Adv. Condens. Matter Phys. **2013**, (2013).
[2] J.S. Wang et al., Opt. Mater. (Amst). **3**, 187 (1994).
[3] S. Manning et al., Opt. Mater. Express **2**, 140 (2012).
[4] R. El-Mallawany,Handbook of Tellurite glasses (2002).
[5] A. Novatski et al., Mater. Chem. Phys. **231**, 150 (2019).
[6] P. Vani et al., J. Non. Cryst. Solids **511**, 194 (2011)

VERSÃO PRELIMINAR

TRABALHOS SELECIONADOS PARA SEÇÃO DE PÔSTERES

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Espectroscopia Vibracional no estudo da interação entre ZIF-8 e líquidos iônicos para a captura de CO_2.

Pôster 001

Ahmed Díaz Páez*, Rômulo Augusto Ando.

*1*ahmedlem44@usp.br*
Palavras Chave: *ZIF-8, líquido iônico (IL), espectroscopia vibracional.*

Introdução

Uma das principais estratégias para o desenvolvimento de processos mais eficientes de separação de gases consiste em aumentar a seletividade de materiais pela combinação de diferentes propriedades. Recentemente, uma abordagem promissora reportada na literatura é a incorporação de líquidos iônicos (ILs) na superfície de sólidos porosos. No caso do ZIF-8 (*zeolitic imidazolate framework*), isso permite duplicar a seletividade na adsorção de CO_2 sob CH_4[1]. Esse aumento pode ser atribuído a um aumento entre as interações específicas ZIF-8/IL. Entender essas interações pode contribuir à implementação de processos mais eficientes de captura de gases. Com o intuito de caracterizar essas interações e fazer uma atribuição detalhada nos espectros, foi realizado um estudo espectroscópico sistemático entre ZIF-8 e vários ILs.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros IR do [bmim][PF_6], do ZIF-8 e do [bmim][PF_6] impregnado no ZIF-8, na região de 1200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e também na região de baixa frequência, de 400 cm^{-1} a 100 cm^{-1}.

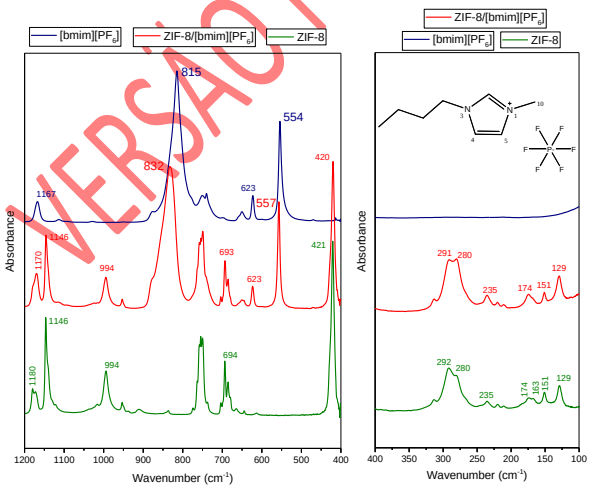


Figura 1. Espectros Infravermelho do líquido iônico [bmim][PF_6], da mistura ZIF-8/[bmim][PF_6] e do ZIF-8.

A principal diferença observada foi o deslocamento das bandas em 554 e 815 cm^{-1}, para 557 e 832 cm^{-1}, respectivamente. Tais bandas podem ser atribuídas aos modos de deformação angular $\delta(PF_6)$, e estiramento assimétrico $\nu_{as}(PF_6)$ do ânion PF_6, respectivamente. Cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) indicam que quando a interação do PF_6 com o cátion aumenta, há um aumento na frequência do modo $\nu_{as}(PF_6)$. Portanto, o deslocamento observado quando o [bmim][PF_6] interage com o ZIF-8 sugere que na mistura o ânion PF_6 deve estar provavelmente interagindo com os centros metálicos de Zn do ZIF-8, o que explicaria o aumento de frequência. Na região de baixa frequência as alterações espectrais são bastante sutis e ainda necessitam ser melhor analisadas para se obter informações, principalmente dos modos que envolvem a vibração Zn-N na região de 290 cm^{-1}.

Conclusões

Foi possível observar que na impregnação do ZIF-8 com ILs há diferenças consideráveis nos espectros, especialmente nas bandas referentes aos ânions, como é o caso do PF_6. Isto indica que deve haver uma interação eletrostática do ânion com os átomos de Zn. Neste trabalho uma série de ILs foi investigada para uma melhor compreensão das interações entre o ZIF-8 e os diferentes íons formadores de ILs. Considerando que tais interações devam ser responsáveis pelo aumento da seletividade na adsorção de CO_2, o presente trabalho pretende contribuir para o desenvolvimento de metodologias mais eficientes de captura de gases.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da FAPESP e da CNPq.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

1. Kinik, F.P., et al., *BMIM PF6 Incorporation Doubles CO2 Selectivity of ZIF-8: Elucidation of Interactions and Their Consequences on Performance.* Acs Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(45): p. 30992-31005

Pôster 002

Pressure dependence Raman spectroscopy and lattice dynamic calculations of $Bi_2(MoO_4)_3$

Alessandra Alexandrino Aquino[1*], Gilberto Dantas Saraiva[1], Antônio Joel Ramiro de Castro[2], Alexandre Magno R. Teixeira[3], Vicente Oliveira Sousa Neto[1], Paulo Tarso Cavalcante Freire[4], José Alves de Lima Júnior[4], Waldeci Paraguassu Feio[5], Francisco Ferreira de Sousa[5]

[1]Faculdade de Educação Ciências e Letra do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63.902-098, Quixadá – Ce, Brazil. [2]Universidade Federal do Ceará- Campus Quixadá, Av. José Queiroz de Freitas, 5003, CEP 63902580. [3]Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Juazeiro do Norte,CE,63040-000,Brazil. [4]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O.Box 6030,CEP60.455–970, Fortaleza CE, Brazil. [5]Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará,CEP 66075-110, Belém, PA, Brazil.

***** *alessandra2a@hotmail.com*
Key words: *pressure-dependent, Raman scattering, bismuth molybdate.*

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Introdução

Bismuth molybdate exhibit interesting optical properties, which make them attractive for a variety of technological applications, including photoconductors, acoustic-optical devices gas sensors, applied as catalysts for several reactions like oxidation of olefins to unsaturated aldehydes, the oxidation of propene and butene and the ammoxidation of propene. The *α*- and *β*- crystal phases of bismuth molybdates can be grown by the molten salt solution and the Czochralski methods. From the point of view of the structural properties, the γ- phase consists of layers of MoO_6 octahedron, while the β-phase is built by MoO_4 tetrahedron linked to layers of MoO_6 octahedron and the α- phase has a scheelite structure built of MoO_4 tetrahedron. The present study discusses about the monoclinic phase of $Bi_2(MoO4)_3$ crystal at room temperature and the unknown high-pressure phase discovered by Raman spectroscopy.

Resultados e Discussão

The room temperature structure of the $Bi_2(MoO_4)_3$ is monoclinic belonging to the $P2_1/c$ (C_{2h}^5) space group, with four formula per unit cell ($Z = 4$). Distorted tetrahedron of the oxygen ions surround the molybdenum ions, occurring in pairs. The bismuth ions have eight oxygen neighbors and the Bi-O distances can be divided into two distinct groups. The distribution of the optical modes according to the irreducible representations in the factor group C_{2h} is $51A_g + 50A_u + 51B_g + 49\ B_u$, where $A_u + 2B_u$ are acoustic modes. The translations of the Bi and Mo atoms contributed to $6A_g + 6A_u + 6B_g + 6B_u$ and $9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u$ modes, respectively. The remaining $36A_g + 36A_u + 36B_g + 36B_u$ modes correspond to contributions of vibrations that involve the oxygen atoms, i.e., stretching and bending motions of the MoO_4 unit. The nature of the observed modes is studied, using the same level of theory, to predict the wavenumbers, the atomic displacements and the symmetry for each Raman active mode. The high-pressure Raman spectra of this stated compound up to 6.0 GPa are studied, revealing drastic changes in their profile bands. At high pressures, the Raman spectra exhibit larger broad bands, discontinuities and the disappearance of modes. Therefore, the aforementioned results indicated that the crystal goes to a new crystalline phase with a space group of higher symmetry.

Conclusões

In this research, we have reported the vibrational properties of the $Bi_2(MoO_4)_3$ by pressure-dependent Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations based in an ion rigid model were used to assign the Raman modes, showing a good agreement between the calculated and the experimental results. The pressure-dependent study was performed in order to obtain information regarding the eventual structural changes induced by pressure evolution. Some changes were observed at high pressure spectra and they were associated with phase transitions undergone by $Bi_2(MoO_4)_3$ at about 2.0 GPa.

Agradecimentos

G.D. Saraiva, Ph.D, acknowledges the support from the PQ – 2017 (Grants#309510/2017-1). The authors thank FUNCAP and CNPq for Financial support.

[1]Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 17790-17797.
[2]V. Marinova, M. Veleva, Opt. Mater., 19 (2002) 329-333.
[3] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, J. Phys. Chem., 95 (1991) 10763-10772.
[4]M. Maczka, A.G. Souza Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, J. Hanuza, Prog. Mater. Sci, 57 (2012) 1335-1381.
[5]L.-W. Zhang, Y.-J. Wang, H.-Y. Cheng, W.-Q. Yao, Y.-F. Zhu, Adv. Mater., 21 (2009) 1286-1290.
[6]D.K. Biegelsen, T. Chen, J.C. Zesch, J. Appl. Phys, 46 (1975) 941-942

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

Pôster 003

A comparative study on the structural and vibrational properties of the synthetic chalcones $C_{15}H_{12}NOCl$ and $C_{15}H_{13}NO$

Marina M.R. Siqueira[a], Paulo de Tarso C. Freire[b], Paulo N. Bandeira[c], Hélcio S. dos Santos[c], Murilo S.S. Julião[c], Gilberto D. Saraiva[d], Roberto N.S. Santiago[e], Beatriz G. Cruz[a], Igor K.C. Lima[a], Priscila T. Teixeira[a], Carlos E.S. Nogueira[a], Diniz M. Sena Jr. [a], Alexandre M.R. Teixeira[a]*

[a]Regional University of Cariri, Crato-CE, Brazil; [b]Federal University of Ceará, Fortaleza- CE, Brazil; [c]State University Vale do Acaraú, Sobral-CE, Brazil; [d]State University of Ceará, Quixadá-CE, Brazil; [e]Federal University of Semi-Árido, Angicos-RN, Brazil

* alexandre.teixeira@urca.br

Keywords:: Raman spectroscopy, Infrared spectroscopy, Chalcone

Introduction

Chalcones are open chain precursors for the synthesis of flavonoids and isoflavonoids and occur mainly as polyphenolic compounds whose color changes from yellow to orange. The vibrational spectroscopy study in chalcones has been essential to provide detailed information about their structural and vibrational properties [1,2]. In this work, we apply the Fourier transform Raman (FT-Raman) and Fourier transform infrared (FT-IR) techniques as well as density functional theory (DFT) calculations to realize a vibrational spectroscopy study in the chalcone (2*E*)-1-(4′-aminophenyl)-3-(4-clorophenyl)-prop-2-en-1-one ($C_{15}H_{12}NOCl$, hereafter named ACLOPHENYL). The description of the normal modes was done considering the potential energy distribution (PED). Our results were also analyzed on the basis of previous studies of vibrational spectroscopy of the chalcone (2*E*)-1-(4′-aminophenyl)-3-(phenyl)-prop-2-en-1-one ($C_{15}H_{13}NO$, hereafter named APCHAL) [1]. Although the literature reports a large number of studies about chalcones, to the best of our knowledge the study on the structural and vibrational properties of these chalcones have not been reported so far..

Results and Discussions

Figure 1 shows the molecular structures of the chalcones ACLOPHENYL and APCHAL.

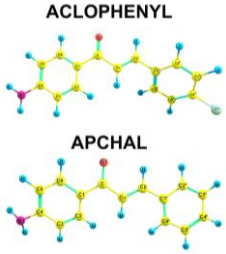
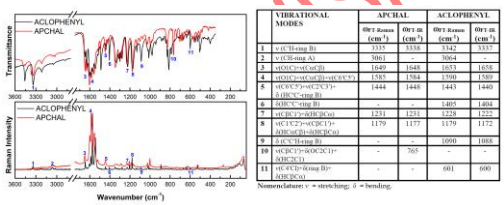


Figure 1. Molecular structures of the chalcones ACLOPHENY and APCHAL.

Figure 2 shows the vibrational spectra and the assignment of some vibrational modes of the chalcones ACLOPHENYL and APCHAL.



	VIBRATIONAL MODES	APCHAL		ACLOPHENYL	
		ωFT-Raman (cm⁻¹)	ωFT-IR (cm⁻¹)	ωFT-Raman (cm⁻¹)	ωFT-IR (cm⁻¹)
1	ν (CH-ring B)	3337	3338	3342	3337
2	ν (CH-ring A)	3061	-	3064	-
3	νO(C)=νC(sC)β	1649	1648	1653	1658
4	νO(C)=νC(sC)β)+νC(CC)	1585	1584	1590	1589
5	νC(CC)+νC(CC)+δ (HCC-ring B)	1444	1448	1443	1440
6	δ(HCC-ring B)			1405	1404
7	νC(CC)+δ(HCCα)	1231	1231	1228	1222
8	νC(CC)+νC(CC)+δ(HCCα)+δ(HCCβ)	1179	1177	1179	1172
9	δ (CH-ring B)	-	-	1090	1088
10	νC(CC)+δOC2C1)+δ(HC2C)	-	765	-	-
11	νC-C(2)-ring B)+δ(HCβ)	-	-	601	600

Nomenclature: ν = stretching; δ = bending.

Figure 2. FT-Raman and FT-IR spectra of the chalcones ACLOPHENY and APCHAL and the assignment of some vibrational modes.

We observed significant differences in the structural and vibrational properties of the chalcones ACLOPHENYL and APCHAL, especially in the torsion angles and FT-IR bands. The differences observed in the vibrational spectra of these chalcones can also be attributed to occurrence of torsion in the enone chain (Cβ=Cα-C1′-C6′) which forms an angle between the plane that contains the B-ring and the double bond Cα = Cβ and the plane that includes the rest of the ACLOPHENYL molecule.

Conclusions

The analysis of the FT-Raman and FT-IR spectra was done on the basis of previous studies of vibrational spectroscopy carried out in the chalcone APCHAL which presents structural similarity with the chalcone ACLOPHENY, however they present significant differences in their structural and vibrational properties.

Acknowledgments

We thank the CENAPAD-SP and the financial support from the FUNCAP, CAPES and the CNPq.

[1] R.N.S. Santiago et al. , Vibrational Spectroscopy, 2018, pp 1-7.

[2] P.N. Bandeira et al., Medicinal Chemistry Research, 2019, DOI 10.1007/s00044-019-02434-1

VERSÃO PRELIMINAR PARA DISCUSSÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Pôster 004

Crescimento, caracterização térmica e vibracional do cristal malonato de L-fenilalanina

Alexandre Saraiva Costa[1*], Jorge Danilo Rodrigues Moreira[1], Ronaldo Silva[1], José Gadelha da Silva Filho [1], Pedro de Freitas Façanha Filho[1]

[1] Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, MA 65900-410, Brazil

** email: alexandresaraivac@gmail.com*

Palavras Chave: *Espectroscopia, cristais, aminoácidos.*

Introdução

O estudo de materiais com propriedades ópticas não-lineares (NLO) tem atraido muita atenção nas ultimas décadas devido às suas potenciais aplica-ções na área de telecomunicações, armaze-namento óptico de dados e processamento óptico de informações. Em particular, cristais de sais de aminoácidos tem apresentado resultados promis-sores como eficientes geradores de segundo harmônico e estão sendo aplicados em disposi-tivos como amplificadores ópticos [1]. Este trabalho tem como objetivo apresentar o crescimento, caracterização térmica e vibracional do cristal malonato de L-fenilalanina (MAF).

Resultados e Discussão

O monocristal foi obtido a partir do método de evaporação lenta utilizando a L-fenilalanina e o ácido malônico em uma proporção 2:1 M e dissolvidos em água deionizada. Com base no refinamento Rietveld dos dados de difração de raios-X apresentado na Figura 1, a amostra se cristalizou em um sistema monoclínico com grupo espacial P21 contendo duas unidades assimetricas (cada unidade corresponde a duas moléculas de fenilalnina e uma de ácido malônico) por célula unitária, obtendo os seguintes parâmetros de rede, *a*= 14.081 Å, *b*= 5.534 Å, *c*= 14.651 Å e ângulo β= 107.39 º.

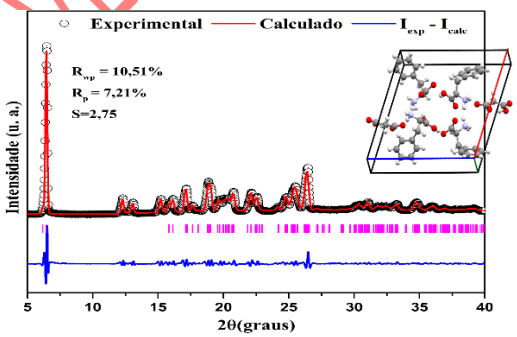


Figura 1. Padrão de difração de raios-X do cristal MAF refinado pelo método Rietveld.

Em seguida, utilizamos técnicas de espectroscopia Raman e infravermelho para o estudo dos modos vibracionais. Além disso, as bandas vibracionais foram atribuídas por meio de cálculos ab initio utilizando o programa ORCA. As figuras 2(a), 2(b) e 2(c) apresentam os espectros Raman e infravermelho.

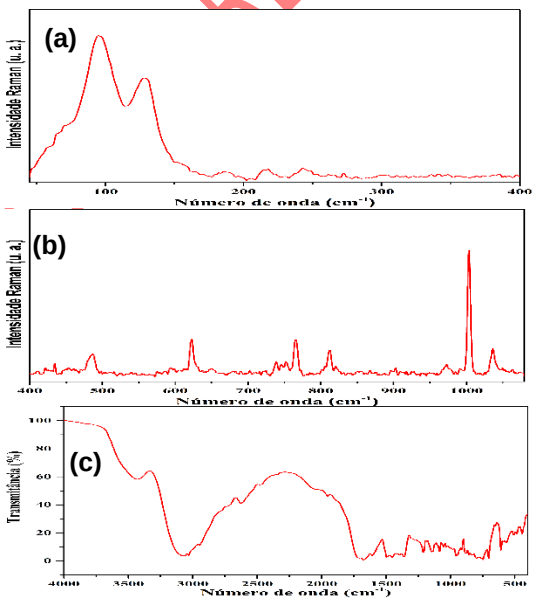


Figura 2. (a) Região espectral de 45 a 400 cm^{-1} **(b)** Região espectral de 400 a 1100 cm^{-1} **(c)** Espectro FTIR.

Conclusões

- As analises térmicas demonstram que o material apresenta três estágios de decomposição;
- As caracterizações vibracionais constataram uma boa concordância com o estudo teórico realizado.

Agradecimentos

Nós agradecemos a CAPES, CNPQ, PPGCM-UFMA, LER e colaboradores

[1].B.Monaco,L.E.Davis,S.P.Velsko,F.T.Wang,D.Eimerl,A.J.Zalkin, Synthesis and characaterization of chemical analogs of l-arginine phosphate, J.Cryst.Growth85(1987)252–255

VERSÃO PRELIMINAR REVISADO

Pôster 005

MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO DE GRAFENO EM DISPERSÃO COLOIDAL ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

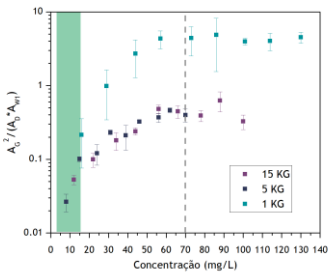
VIEIRA, Amanda L. B.[1*], SILVA, Diego E. L.[1], CAMPOS, João Luiz[1], CANÇADO, Luiz Gustavo[1]
***** amandabarrosv@hotmail.com
Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, Grafeno, Dispersão.*

Introdução

O grafeno tem sido alvo de intensa pesquisa ao longo dos últimos anos dadas as suas propriedades superiores comparadas a materiais comumente utilizados em diversas aplicações [1]. Muitas destas propriedades dependem diretamente de sua estrutura eletrônica e cristalina, e dessa forma a caraterização destas estruturas tornou-se uma necessidade para a pesquisa básica envolvendo as mesmas [2]. Técnicas como as microscopias eletrônicas e de força atômica, as espectroscopias no infravermelho e Raman e a difração de raios X foram essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa. No entanto, a espectroscopia Raman tem se mostrado como uma ferramenta indispensável na caracterização de nanomateriais de carbono, devido à sua sensibilidade a mudanças neste tipo de materiais [3]. Atualmente a produção de grafeno encontra-se em progressão a níveis industriais e, dessa forma, a caracterização relacionada a estes estágios de desenvolvimento se situa em processo de aperfeiçoamento. Em se tratando de grafeno esfoliado em fase líquida, medidas de concentração tornam-se essenciais para as demandas em nível de produção industrial.

Resultados e Discussão

O espectro destas dispersões é caracterizado principalmente por dois sinais que descrevem o produto: as bandas características do grafeno (D, G, 2D) e o sinal referente à água (W1 e W2).
É importante ressaltar que o material que possui a maior força de centrifugação (15KG), apresentou uma maior intensidade da banda D, tal fato implica na densidade de defeitos do material, já que quanto menor for o tamanho lateral do material, maior a influência das bordas no sinal medido.
Embora as três centrifugações possuam uma mesma área de incidência de laser, a densidade de defeitos de linha desta área se altera, visto que no processo de centrifugação separa-se partículas menores das maiores progressivamente.



Uma relação foi construída utilizando a concentração por gravimetria e as áreas integradas das bandas D, G e W1. Esta foi obtida a partir de defeitos próprios do material e a concentração deste diluído em água, onde se é possível descrever uma razão única e dependente do tipo de material e os defeitos calculados.

Conclusões

A relação entre as bandas de grafeno com a banda da água proporciona uma resposta direta com a concentração do material na dispersão, apresentando uma faixa de sensibilidade complementar à espectroscopia de absorção no visível (UV-Vis). É possível evidenciar a sensibilidade do método com o tipo de material disperso, isto permite não só calcular a concentração, como também identificar o tipo de material que compõe a dispersão.

Agradecimentos

Agradeço a meu orientador professor Luiz Gustavo Cançado e ao pós-doutor Diego Lopez.

[1] A.C. FERRARI et al. “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems”. Nanoscale 7, 4598–4810 (2015).
[2] P. BOGGILD, “The war on fake graphene," (2018).
[3] A. JORIO AND L. G. CANCADO, “Perspectives on raman spectroscopy of graphene-based systems: from the perfect two-dimensional surface to charcoal," Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 14, no. 44, pp. 15246-15256, (2012)

VERSÃO PRELIMINAR PARA

VIEnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Pôster 006

Analysis of crystallinity of nanohydroxyapatite/graphene nanoribbons composites using Raman spectroscopy

Francilio Carvalho Oliveira[1], Jancineide Oliveira Carvalho[1], Suziete Batista Soares Gusmão[2], Gustavo Oliveira de Meira Gusmão[3], Bartolomeu Cruz Viana[2,4], Fernanda Roberta Marciano[2,4] and Anderson Oliveira Lobo[2*]

[1]University Center for Health, Humanities and Technology of Piauí (UNINOVAFAPI), Teresina, Piauí, Brazil.
[2]Interdisciplinary Laboratory for Advanced Materials, Federal University of Piauí, 64049-550, Teresina, Piaui, Brazil.
[3]Departmentof Physics, State University of Piaui, 64002-150, Teresina, Piaui, Brazil.
[4]Department of Physics, Federal University of Piauí 64049-550, Teresina, Brazil.
* lobo@ufpi.edu.br
Keywords: *nano-hydroxyapatite, graphene nanoribbons and Raman spectroscopy*

Introduction

It has been difficult to find bioactive compounds to optimize bone repair therapy and ensure adequate osseointegration for people with osteoporosis. Nano-hydroxyapatite (nHAp)/carbon nanotubes with graphene oxide nanoribbon (GNR) composites have emerged as promising scaffold materials for bone regeneration owing to their bioactivity and osseointegration properties. Raman spectroscopy is essential to identify carbonate and phosphate groups and to calculate the crystallinity. The crystallinity of nHAp could be identify the bioactivity and to guide the bone regeneration [1-3]. Here we investigated the crystallinity of nHAp/GNR composites using Raman spectroscopy [4] and compared with X-Ray diffractometry.

Results and discussions

Fig. 1 shows typical Raman spectra of nHAp and carbon nanotubes. The D (1346 cm -1) and G (1580 cm -1) [2], characteristic bands of amorphous carbon were observed owing to the disorder and imperfections of carbon bonds promoted by the exfoliation of MWCNTs. The D and G bands were also observed in the spectra of Fig. 1 (c), (d), and (e) owing to the different concentrations of GNR present in the samples. All nHAp and nHAp/GNR composite spectra at different concentrations of GNR showed a stretching mode of phosphate at 961 cm^{-1}, which was attributed to Hap [3]. This peak is typically attributed to thermally treated HAp. However, this peak was also observed when ultrasonic and microwave irradiation were used to synthesize Hap. Three bands with lower intensities were also observed at 431 cm-1, 587 cm-1, and 1051 cm-1, as reported previously [3]. A decrease in the crystallinity of the HAp was observed when the concentration of GNR in the composites increased, as indicated by a decrease in the calculated crystallinity.

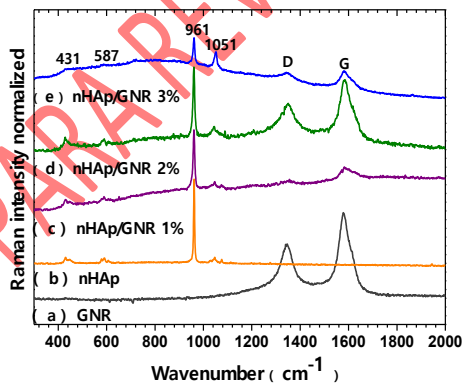


Figure 1. Raman spectra of nHAp and nHAp/GNR composites.

Conclusion

A decrease in the crystallinity of the nHAp was observed when the concentration of GNR in the composites increased. Raman spectroscopy was useful to calculate the crystallinity of produced nHAp/GNR composites

Acknowledgements

The authors are grateful to CNPq, CAPES and FAPEPI.

[1] M. Rajkumar, N.M. Sundaram, V. Rajendran, Dig J Nanomater Biostructures. 2011;6(1):169–79.
[2] M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, R.Saito, A.Jorio, lPhysics Reports. 2005; 409 (2):47-99.
[3] B.V.M. Rodrigues, N.C.S. Leite, B.N. Cavalcanti, N.S. da Silva, F.R. Marciano, E.J. Corat, et al. Int J Nanomedicine. 2016;11:2569–85.
[4] E. Pucéat, B. Reynard, C. Lécuyer, Chem Geol. 2004;205(1–2):83–97

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

.Diversidade de cristais de oxalato de cálcio em *Baccharis* spp.

Pôster 007

Paola Aparecida Raeski[1], Gustavo Heiden[2], Vijayasankar Raman[3], Ikhlas A. Khan[3], Jane Manfron Budel[1], Carlos Jacinto[4], Andressa Novatski[1,4*]
[1]*Programa de Pós-graduação de Ciências da Saúde, Universidade Estadual de Ponta Grossa, PR, Brasil.*
[2]*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), RS, Brasil.*
[3]*National Center for Natural Products Research, University of Mississipi, Oxford, USA.*
[4]*Group of Nano-Photonics and Imaging, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas Maceió, AL, Brasil*
Palavras Chave: *Cristais de Oxalato de Cálcio, Caracterização, Espectroscopia Raman.*

Introdução

A identificação morfológica de drogas vegetais é de grande importância no que diz respeito ao controle de qualidade, visto que envolve todas as etapas de produção de drogas vegetais[1]. Novas tecnologias têm sido agregadas para auxiliar na identificação e diferenciação de espécies, como é o caso do estudo da presença, tipologia e composição química de cristais presentes em algumas plantas. Através da absorção de íons do solo ocorre a formação dos cristais, os quais serão acumulados dentro da planta. A morfologia que o cristal apresenta, sofre influência de caráter genético, tornando fatores como o morfotipo e até mesmo a ausência, características auxiliares na diferenciação e identificação de espécies [2].

Tendo em vista que algumas espécies do gênero *Baccharis* apresentam morfologia similar, o presente trabalho tem como objetivo auxiliar na diferenciação das espécies através da determinação do morfotipo cristalino encontrado nas espécies estudadas.

Resultados e Discussão

Por espectroscopia Raman, foi possível identificar diferentes cristais de oxalato de cálcio nas espécies: *Baccharis platypoda* DC, *Baccharis dracunculifolia* DC, *Baccharis macrophylla* Dúsen, *Baccharis illinita* DC., Baccharis aliena (Spreng.) Joch.Müll., *Baccharis helicrysoides* DC e *Baccharis nítida* (Ruiz & Pav.). Os resultados foram obtidos por um espectrômetro LabRAM HR Evolution da Horiba com excitação em 785nm. A Figura 1 apresenta os espectros da espécie *Baccharis helicrysoides* DC, nesta observamos a presença de dois tipos de cristais: (a) Cristais estiloides com ponta truncada e (b) Cristais bipiramidais simples sendo estes identificados como wewelita (CaC2O4.H2O) e wedelita (CaC2O4.2H2O). Para cada cristal a figura apresenta tambem a foto tirada desses cristais pelo microscopio acoplado ao espectrometro. A presença destes cristais foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (insert da Figura 1). Nas outras espécies foram identificados cristais do tipo bipiramidal alongado, bipiramidal quadrado, bipiramidal simples, aglomerado de estiloides, estiloide com ponta aguda, estiloide com ponta truncada e rostea cristalina de esiloide, os quais são diferentes estados de hidratação do oxalato de cálcio e, portanto, identificáveis por espectroscopia Raman.

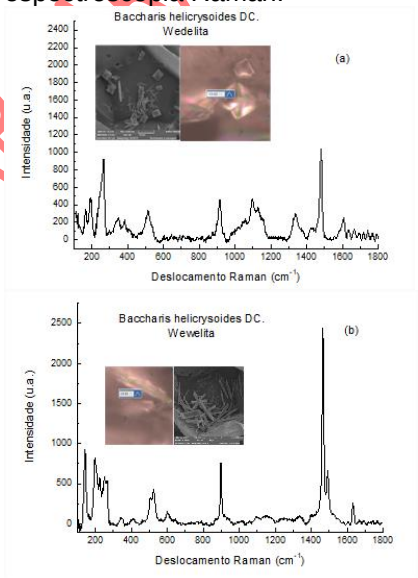


Figura 1. Espectro Raman da espécie *Baccharis helicrysoides* DC juntamente com as fotos obtidas por (MEV) e pelo microscópio do espectrômetro.

Conclusões

Neste trabalho demonstramos a ocorrência e identificação de vários tipos de cristais em espécies do gênero *Baccharis* por espectroscopia Raman.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, Fundação Araucária e FAPEAL

[1]A. C. Bezerra Carvalho, Brasília Médica, 2010, pp. 219-237.
[2]H. Ilarslan; et al, Annals of Botany, 2001, pp. 243-257

VERSÃO PRELIMINAR - EM REVISÃO

Pôster 008

Efeitos da radiação solar no envelhecimento da pele humana analisados pela espectroscopia Raman

Antonio F. M. Pereira[1,*], Bruno V. Manzolli Rodrigues[1], Lázaro P. Medeiros Neto[1], Gustavo C. Silva[1], Alexandre S. Santos[2], Gustavo O. M. Gusmão[3], Bartolomeu C. Viana[2], Priscila P. Favero[1], Airton A. Martin[1, 2, 4]

[1]Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, Instituto Científico e Tecnológico, Universidade Brasil, Rua Carolina Fonseca 235, 08230-030, São Paulo, Brazil
[2]Departamento de Física, Universidade Federal do Piaui, 64049-550, Teresina - PI, Brazil
[3]Departamento de Física, Universidade Estadual do Piaui, 64002-150, Teresina - PI, Brazil
[4]Probes: Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico Ltda; DermoProbes, Av. Cassiano Ricardo 601,São José dos Campos, SP, Brazil
** machado@ufpi.edu.br*

Palavras Chave: *Envelhecimento cutâneo, glicação avançada, espectroscopia Raman.*

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Introdução

O envelhecimento é um processo biológico contínuo, complexo e multifatorial, relacionado ao acúmulo progressivo de danos corporais ao longo do tempo, que leva a alterações nos níveis celular e molecular [1]. Como resultado, observa-se uma diminuição gradual da homeostase do organismo e consequentemente a morte celular. Embora as razões dessas mudanças sejam inúmeras, muita atenção foi dada ao acúmulo de reticulações não enzimáticas na família de produtos finais de glicação avançada (AGEs) como uma das principais causas [2, 3]. A espectroscopia Raman tem sido frequentemente empregada para análise da pele, usando abordagens in vivo e ex vivo [4]. Para esse fim, a espectroscopia Raman foi utilizada para identificar a presença e as diferenças no conteúdo de AGEs, usando espectros de referência dos principais AGEs presentes na pele humana.

Resultados e Discussão

Foram considerados dois grupos diferentes de voluntários com histórico diário de alta exposição solar: amostras coletadas na face interna do braço (proteção solar ou baixa exposição solar direta ao sol, SP) e amostras do dorso do antebraço (exposição solar ou alta exposição direta ao sol, SE). Neste estudo, os principais produtos de AGEs foram carboximetil-lisina (CML), glicose (GLU) e pentosidina (PEN) para ambos os grupos; enquanto a LMC predominou no estrato córneo e na epiderme, a GLU e a PEN foram as principais idades na derme.

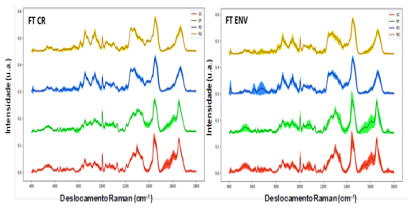


Figura 1 - Espectro Raman médio e desvio padrão em diferentes camadas da pele. SC: Estrato Córneo; EP: Epiderme; PD: Derme papilar; RD: Derme Reticular; FTCR: Fotoexposto cronológico; FTENV: fotoenvelhecido.

A análise estatística multivariada revelou uma alta taxa de discriminação na região do estrato córneo em torno de 93,8%, enquanto nas camadas da epiderme e derme esse valor foi de 68,8%, de acordo com o grau de discriminação dos grupos SP e SE. Vários picos de Raman no grupo SE apresentaram intensidades aumentadas em comparação com os mesmos no grupo SP: 24,4% para LMC, 20,0% para GLU e 26,3% para PEN.

Figura 2- Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre 40 cm^{-1} e 600 cm^{-1}.

Conclusões

Este resultado foi uma indicação clara de que a exposição solar a longo prazo pode promover um aumento na concentração de AGEs na pele. Em suma, esta investigação mostrou que a SRC é capaz de avaliar AGEs in vivo e não invasivamente na pele humana, além de proporcionar uma melhor compreensão dos efeitos e alterações resultantes do envelhecimento cronológico da pele causado pela glicação em condições de alta exposição aos raios UV. irradiação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPESP e FAPEPI.

[1] V.T. Sgarbieri, M.T.B. Pacheco, Brazilian Journal of Food Technology 20 (2017) e2017007.
[2] C. Prasad, V. Imrhan, F. Marotta, S. Juma, P. Vijayagopal, Aging and disease 5(3) (2014) 212-217.
[3] K. Van Puyvelde, T. Mets, R. Njemini, I. Beyer, I. Bautmans, Nutrition Reviews 72(10) (2014) 638-650.
[4] P.E.J. van Erp, M. Peppelman, D. Falcone, Experimental Dermatology 27(8) (2018) 867-875

Pôster 009

Chemical analysis in the essential oil obtained from the *Lippia sidoides*, vibrational spectroscopy study and DFT calculations of its majority component thymol.

ANTONIO. G. Q. SARAIVA[a], GILBERTO. D. SARAIVA[b*], ROBERTO. L. ALBUQUERQUE[a], CARLOS.E.S. NOGUEIRA[C], ALEXANDRE.M.R. TEIXEIRA[C,D], LEANDRO. B. LIMA[A], B.G. Cruz[d] , ALCINEIA.C. OLIVEIRA[e]

[a] *Centro Universitário Católica de Quixadá; Quixadá, CE, 63.900-000, Brazil*
[b] *Faculdade de Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, Quixadá, CE, 63.900-000, Brazil*
[c] *Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Juazeiro do Norte, CE, 63040-000, Brazil*
[d] *Departamento de Química Biológica, Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, 63010-000, Brazil*
[e] *Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 60455-760, Brazil.*
***** *gilberto.saraiva@uece.br.*

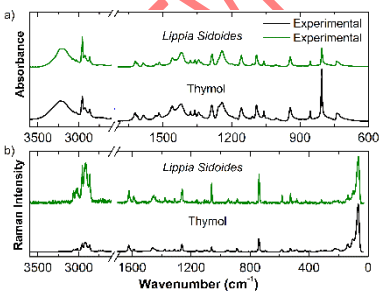
Palavras Chave: *Essential oil; Gas Chromatography, Vibrational spectroscopy*

Introdução

The essential oils of some plant's species are essential in the process of applications of industrial interests, such as the production of medical drugs and food preservatives. In this research, we have studied the effect of the cutting time on the yield of the Lippia sidoides essential oil and the variation of its main constituents. A simple distillation aimed to the determination of the best harvest time (from 08:00 am till 2:00 pm within a 4-month period) of the Lippia sidoides, in order to obtain as much essential oil as possible through isolation. The analysis of the yield from the essential oil was using the gas chromatography coupled to the mass spectrometry with the purpose to verify if there is any relationship between timing and the time of harvest for the Lippia sidoides with its rate of production, in line with the main components of the essential oil. Additionally, we apply the techniques Fourier transform Raman (FT-Raman) and Attenuated Total Reflection Infrared (ATR-IR) to realize a vibrational spectroscopy study of the essential oil from leaves of the Lippia sidoides as well as of its majority component thymol

Resultados e Discussão

We presented a characterization study of the thymol, whereby this majority component duly obtained from the Rosemary Pepper by the Raman Fourier transform (FT- Raman) and the Infrared (FT-IR). The FT-IR and the FT-Raman spectra from the thymol samples were recorded at ambient temperature in the regions from 400 to 4000 cm-1 and from 50 to 4000 cm-1, respectively. Furthermore, the Density Functional Theory (DFT) calculations were performed in the molecular structure of the thymol and predicted its Raman and infrared spectra, in order to gain a better knowledge concerning its vibrational properties,. The experimental



spectra of the essential oil from leaves of the Lippia sidoides and the thymol were properly compared and showed a good correspondence, see figure-1.

Figura-1.(a) Absorbance and b) Raman Experimental spectra of the Lippia sidoides and thymol.

Conclusões

Complete assignments of the normal modes were presented to both spectra Raman and infrared of the thymol. Therefore, this study furnished a detail description of the vibrational properties of this organic compound which is present in many essential oils.

Agradecimentos

We thank FUNCAP and CNPq for Financial support.

[1] Y.S. Kim, J.-W. Hwang, S.H. Kang, E.-H. Kim, Y.-J. Jeon, J.H. Jeong, H.-R. Kim, S.H. Moon, B.T. Jeon, P.-J. Park, J. Nat. Med. 68 (2014) 154-162.
[2] H.N. Veras, M.K. Araruna, J.G. Costa, H.D. Coutinho, M.R. Kerntopf, M.A. Botelho, I.R. Menezes, Phytother. Res, 27 (2013) 179-185.
[3] A.C.A. J. Tang, Raman Spectroscopy, Plenum Press, , New York, 1970.
[4] J. Tang, A.C. Albrecht, Developments in the Theories of Vibrational Raman Intensities, in: H.A. Szymanski (Ed.) Raman Spectroscopy: Theory and Practice, Springer US, Boston, MA, 1970, pp. 33-68

VERSÃO PRELIMINAR P/ REVISÃO

Pôster 010

.Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de materiais nanoestruturados à base carbono dopados com nitrogênio obtidos a partir de Biomassa.

Antônio J.R. Castro[1,5]*, Gilberto D. Saraiva[2], Josué M. Filho[3], Alcineia C. Oliveira[4], Odair P. Ferreira[5]

[1]Universidade Federal do Ceará- Campus Quixadá, Av. José Queiroz de Freitas, 5003, CEP 63902580, [2]Faculdade de Ciências e Letras do Sertão Central, R. José de Queiroz Pessoa - Planalto Universitário, Quixadá - CE, 63900-000, [3]Laboratório de Espectroscopia Raman, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 3151, CEP 60440-554. Fortaleza-Ceará. [4]Lagmuir: Laboratório de Adsorção e Catálise, Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, bloco 940, Fortaleza-Ceará, [5]Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA), Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 3151, CEP 60440-554. Fortaleza-Ceará.

E-mail: joelcastro@fisica.ufc.br*. **Palavras Chave: Espectroscopia Raman, Carvão hidrotérmico, sintese.

Introdução

As propriedades dos materiais à base de carbono dependem da matéria-prima utilizada, ou seja, estrutura, área superficial, porosidade e constituição química. Atualmente, os materiais carbonáceos dopados com nitrogênio (CNs) têm atraído particular interesse devido ao seu melhor desempenho em aplicações tecnológicas [1-4]. Os métodos utilizados na preparação de tais materiais dependem normalmente de processos complexos que contém várias etapascomo, por exemplo, uso de elevadas temperaturas para a introdução de nitrogênio na estrutura [4-6]. A metodologia de carbonização hidrotérmica da biomassa (quitosana) foi aplicada nesse Trabalho para a produção de materiais carbonáceos contendo nitrogênio. Além disso, foi avaliado a influência dos parâmetros tempo (6-120 horas) e temperatura (160/180 ^{o}C) nas características físico-químicas do carvão hidrotérmico. As análises estruturais, texturais, composicionais e morfológicas foram realizadas pelas técnicas de caracterização: XRD, FTIR, Raman, CHN, TGA, SEM e BET.

Resultados e Discussão

Na figura 1a são apresentados os espectros Raman dos carvões hidrotérmicos obtidos com os parâmetros reacionais de 120 h à 160/180 ^{o}C. A banda Raman D do espectro Raman encontram-se localizadas entre 1382 e 1385 cm^{-1}, enquanto a banda G é centrada em 1582 cm^{-1}. Os espectros de FTIR dos carvões hidrotérmicos obtidos a 160 e 180 ^{o}C com diferentes tempos de carbonização são apresentados nas figuras 2b e 2c, respectivamente. Estes espectros foram usados para identificar os grupos funcionais presentes e para verificar as alterações que ocorrem em função do tempo e da temperatura de reação. As bandas referentes às vibrações (estiramentos e deformações) de C-H, O-H e C-OH diminuem com a elevação do tempo ou da temperatura de reação, indicando que o processo de carbonização hidrotérmica é dominado pelo mecanismo de desidratação, como mostrado no diagrama de Van Krevelen (figura 1d). Os difratogramas da figura 1e sugerem um material carbonáceo de baixa cristalinidade corroborando com os resultados de espectroscopia Raman para diferentes tempos de reação.

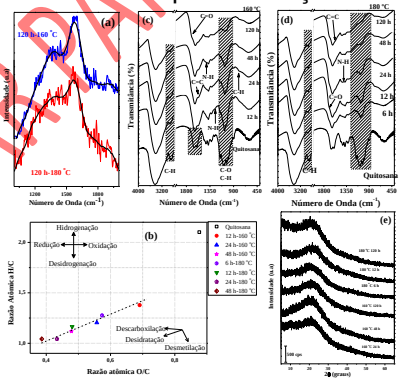


Figura 1. Caracterizações dos carvões hidrotérmicos: (a) Espectros Raman; (b)-(c) Espectros FTIR; (d) Diagrama de Van Krevelen; (e) DRX.

Conclusões

Esse trabalho mostrou a possibilidade do uso da quitosana como precursor de materiais carbonáceos dopados com nitrogênio. O material apresentou vários grupos funcionais: aminas, amidas, ácidas carboxílicas e hidroxilas. O carvão hidrotérmico mostrou um carácter mesoporoso. A natureza Físico-Química do carvão hidrotérmico possibilitará uma variedade de aplicações.

[1]M. Sevilla, A.B. Fuertes, Energy Environ. Sci. 4 (**2011**) 1765.
[2]M.G. Plaza, et al., Fuel. 86 (2007) 2204.
[3]S.-A.A. Wohlgemuth, et al., Green Chem. 14 (**2012**) 1515.
[4]Zhang, W., et al., Angew.Chem.**2018**,130,9912.
[5]Q.Wang, et al., J. Mater. Chem. A, **2018**, 6, 19653.
[6]M. Inagaki, et al., Carbon 132 (**2018**) 104

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Caracterização e estudo de quinonas por espectroscopia Raman

Pôster 011

Arthur P. Pena[1*], Renata Gomes de Almeida[2], Eufrânio N. da Silva Junior[2], Hélio F. dos Santos[3], Ado Jorio[1]

[1] *Departamento de Fìsica – Universidade Federal de Minas Gerais*
[2] *Departamento de Química – Universidade Federal de Minas Gerais*
[3] *Departamento de Química – Universidade Federal de Juíz de Fora*

apphys1@gmail.com
Palavras Chave: *Quinonas, Raman.*

Introdução

As quinonas são compostos orgânicos aromáticos de grande interesse tóxico e farmacológico[1,2] devido a sua importância em processos bioquímicos vitais[3,4], e cuja estrutura apresenta dois agrupamentos do tipo carbonila em um anel aromático.

Os estudos destes compostos utilizando-se de Espalhamento Raman[11,12,15] indica que estes compostos possuem propriedades ópticas, vibracionais e estruturais bastante característicos, indicando novos campos de estudo no tocante à formação, interação e consequências da presença destes em reações químicas e sistemas moleculares[16] e biológicos.

Resultados e Discussão

Foram medidas cerca de 100 amostras de quinonas, das quais aproximadamente 40 apresentaram um espectro Raman bem definido, uma vez que, devido à presença de anéis aromáticos na estrutura das amostras, a ocorrência de luminescência no espalhamento Raman seria alta. A estrutura química destas amostras foi estudada através de análise DFT (*Density Functional Theory*), de onde se obteve a simulação dos modos vibracionais das mesmas, bem como de seus espectros Raman teóricos. Estes foram comparados com os resultados experimentais como indicado na Figura 1.

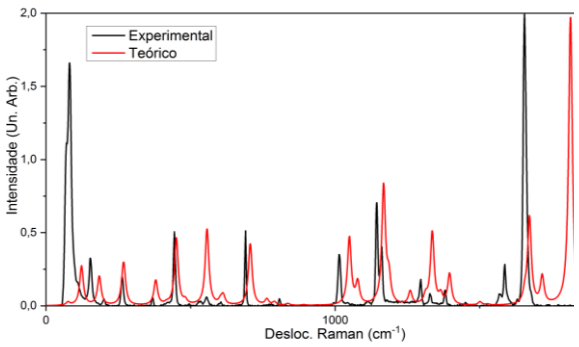


Figura 1. Comparação entre os espectros Raman experimental (em preto) e teórico (em vermelho) da molécula Naftoquinona.

Conclusões

Até o presente momento, buscou-se analisar os modos vibracionais simulados das amostras, relacionando-os com as respectivas regiões dos espectros relativos a estes, de forma a se estudar padrões entre os espectros Raman das amostras com estruturas semelhantes buscando uma correlação entre a estrutura e o espectro calculado/medido.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG

[1] Bolton, Judy L., et al. "Role of quinones in toxicology."Chemical research in toxicology 13.3 (2000): 135-160.

[2] da Silva, Milton N., Vítor F. Ferreira, and M. C. B. V. De Souza.Química Nova 26.3 (2003): 407-416.

[3] Ghosheh, Omar A., Abdulghani A. Houdi, and Peter A. Crooks. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis 19.5 (1999): 757-762.

[4] Castro, Frederico Augusto Vieira, et al. PloS one 3.12 (2008): e3999

[6] Sahoo, Sangram Keshari, Siva Umapathy, and Anthony W. Parker. Applied spectroscopy 65.10 (2011): 1087-1115.

[7] Wang, Sophie X., et al. Journal of Biological Chemistry 272.46 (1997): 28841-28844.

[8] Umadevi, M., et al. Journal of Raman Spectroscopy 34.2 (2003): 112-120.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Analysis of the Temperature Variation in Photoluminescence and Raman in Chitosan Carbon Dots After Synthesis.

Pôster 012

Artur Falqueto Sonsin[1]*, Itiara Mayra Barbosa de Albuquerque[1], Sendy Melissa Santos do Nascimento[1], Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa[2], Eduardo Jorge da Silva Fonseca[2].

[1]*Grupo de Optica e Nanoscopia, Instituto de Física, UFAL*
[2]*Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas.*
*arturfalqueto_sonsin@hotmail.com

Keywords: *Carbon Dots, Temperature, Red Shift.*

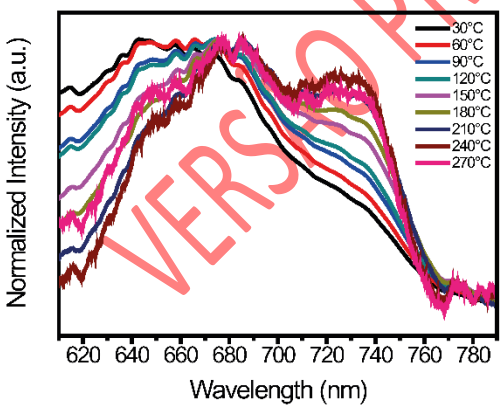
Introduction

Carbon Dots (CDs) consist of a carbon class that has biocompatibility, low cytotoxicity, tunable excitation and emission wavelength. Its main advantage is its simple and low cost synthesis. The core and surface structure affects the fluorescence of the CDs and may make them wavelength dependent[1]. Some works also shows the influence of temperature on photoluminescence (PL); with temperature increase, there is a decrease in the intensity and a red shift. PL and correlation with temperature are still obscure and further research is needed. The present work investigates the PL and raman spectrum in the temperature variation.

Results and Discussion

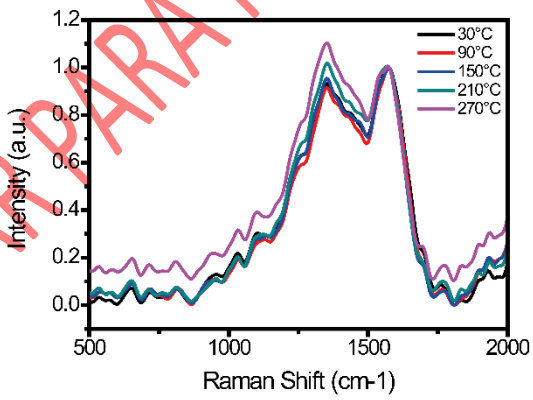
Figure 1 shows a PL varying the temperature. The PL has a red shift with temperature increase. However, after temperature of 180 ° C, its PL no varies. This fact confirms the main role of graphitic nitrogen as an "intrinsic parameter", allowing the redshift in the CDs developed in this study[2]. When the material is reheated, only its intensity varies.

Figure 1: PL varying the temperature.



In figure 2, the G band remains unchanged, and the peak around 1576 cm^{-1} is attributed to well-graphed carbon, associated with vibration in the plane of sp2 carbon atoms in the 2D hexagonal structure. While the D band (1360 cm^{-1}) has disorder characteristics related to the presence of sp^3 defects gradually increasing with the temperature. The relative intensity ratio of D band and G band (I_D / I_G) varied from 0.9 to 1.2 providing the degree of disorder, which makes it possible to compare the structural order between crystalline and amorphous graphite systems. Thus, the decrease intensity of PL its related with increase of Band D[3,4, 5].

Figure 2: Spectrum Raman varying the temperature.



Conclusions

In summary, CDs show a varying PL with the temperature. The red shift happens only in first heating. After reheating, the only variation is in the intensity, associated with an increased ratio between D and G bands.

Acknowledgements

This work was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL).

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

[1] XU, Xiaoyou et al. Journal of the American Chemical Society, v. 126, n. 40, p. 12736-12737, 2004.
[2] HOLA, Katerina et al. ACS nano, v. 11, n. 12, p. 12402-12410, 2017.
[3] RODRIGUES, Carime V. et al. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 26, n. 12, p. 2623-2628, 2015.
[4] FERRARI, Andrea C. et al. Physical review letters, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.
[5] PUKHA, V. E. et al. Materials Research Express, v. 1, n. 3, p. 035049, 2014

Estudo físico-químico de alcamidas oriundas da *Aniba riparia* (NEES) MEZ (LAURACEAE)

Pôster 013

Laura Maria Teodorio Vidal[1,*], Beatriz Pinheiro Bezerra[1], Alejandro Pedro Ayala[2].
[1]Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. [2]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
laura.vidal@fisica.ufc.br.
Palavras Chave: *Rirparinas. Espectroscopia vibracional.*

Introdução

As riparinas são alcamidas naturais isoladas a partir da *Aniba riparia*, as quais foram posteriormente sintetizadas e avaliadas em estudos pré-clínicos de modelos comportamentais animais, onde apresentaram potenciais efeitos terapêuticos como efeitos antidepressivos, ansiolíticos e anti-inflamatórios[1,2,3,4]. A substituição dos hidrogênios por grupos hidroxila no primeiro anel aromático é utilizada como ferramenta para distinção das riparinas II e III. Dada a escassez de publicações sobre as propriedades físico-químicas destas moléculas, torna-se evidente a relevância de estudos mais detalhados sobre estas propriedades. Portanto, dentre outras técnicas, este trabalho empregou a espectroscopia Raman para a caracterização físico-química das riparinas I, II e III.

Resultados e Discussão

Uma vez que as riparinas I e III possuem seus espectros Raman e no infravermelho reportados na literatura, a técnica Raman foi utilizada exclusivamente para avaliar as diferenças polimórficas destas substâncias[5].

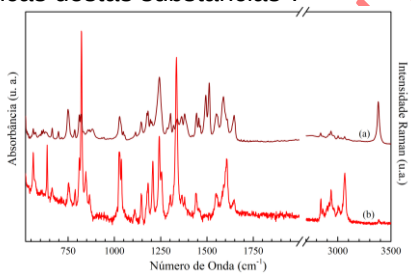


Figura 1 - Espectros no infravermelho (a) e Raman (b) da riparina II.

Os espectros no infravermelho e Raman da riparina II forneceram informações sobre banda de vibração do grupo C=O em amidas secundárias em ~1644 cm^{-1} (Figura 2). Além de ter sido possível visualizar a banda de vibração para o grupo NH em amidas secundárias em ~1511 cm^{-1}. A riparina II, assim como a III, apresentou uma frequência em ~3379 cm^{-1} referente à região OH devido à ligação de hidrogênio com o grupo C=O. Para o polimorfo Iα, reportado na literatura, polimorfo Iβ, obtido a partir do aquecimento do polimorfo Iα, e para o polimorfo Iδ, as análises espectroscópicas revelaram sutis diferenças, onde as principais se encontram nas bandas de vibração referentes as cadeias alifáticas (~293 e ~1025 cm^{-1}) e aos modos de vibração CH (~2932 cm^{-1}).

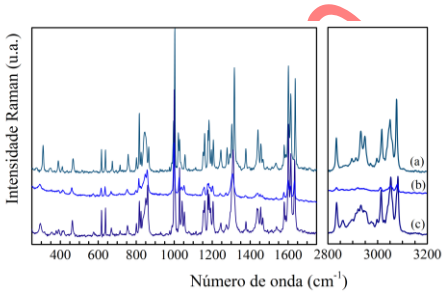


Figura 3 - Espectros Raman da riparina Iα (a), Iβ (b) e Iδ (c).

Os espectros Raman da riparina IIIα e IIIγ apresentam diferenças que, apesar de mínimas, acontecem principalmente nas bandas de vibração ~619 e ~815 cm^{-1}, referente as cadeias alifáticas (**Figura 4**).

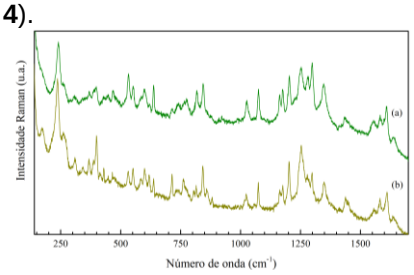


Figura 4 - Espectros Raman da riparina IIIα (a) e IIIγ (b).

Conclusões

Os polimorfos Iα, Iβ e Iδ submetidos a análise por espectroscopia vibracional Raman apresentaram diferenças sutis, principalmente referentes às cadeias alifáticas e aos grupos de estiramento CH. Enquanto que para os polimorfos IIIα e IIIγ as diferenças foram observadas somente nas cadeias alifáticas. Isto pode ocorrer devido às semelhanças estruturais entre os polimorfos estudados.

Agradecimentos

À CAPES, FUNCAP e CNPq.

[1]Barbosa-Filho, M.Y. et al,. Phytochemistry, 1997. 26: p. 2615-2617.
[2]de Sousa, F.C., et al., Phytother Res, 2005. 19(12): p. 1005-8.
[3]Teixeira, C.P., et al., Antidepressant-like effect of riparin II from Fundam Clin Pharmacol, 2013. 27(2): p. 129-37.
[4]Melo, C.T., et al., Fundam Clin Pharmacol, 2013. 27(1): p. 104-12.
[5]Marques, A.D.S., et al., Journal of Molecular Structure, 2005. 753(1-3): p. 13-21

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Extração de Pectina a partir da casca de Passiflora Edulis F. Flavicarpa e caracterização por espectroscopia Raman

Pôster 014

Bianca Oliveira da Silva[*1], Laís Sardinha Costa[2,4], Lorena Nascimento[2,4], Andrea das Graças Ferreira Frazão[1], Francisco de Souza[4], Kleber Silva[5], Joyce Kelly Rosário da Silva[6], Waldomiro Paschoal Jr.[*2,3]

*biancasilvaolivei@gmail.com, wpaschoaljr@ufpa.br

Faculdade de Nutrição – Universidade Federal do Pará[1]
Faculdade de Física – Universidade Federal do Pará[2]
Programa de Pós-Graduação de Física – Universidade Federal do Pará[4]
Universidade do Estado do Pará[5]
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia e Química medicinal – Universidade Federal do Pará[6]

Palavras Chave: *Pectina, Espectroscopia Raman, Casca do maracujá.*

Introdução

A Pectina trata-se de uma família de oligo e polissacarídeos encontrada na parede celular de vegetais sendo rotineiramente utilizada como agente gelatinizante e espessante na indústria alimentícia além de possuir ação hipoglicemiante. As moléculas são fundamentalmente constituídas por monômeros de ácido galacturônico unidos por ligações α (1→4) com conteúdo variável de grupos carboxila metil esterificados. Este trabalho apresenta um método de extração químico[1] para a obtenção de pectina a partir da casca do maracujá amarelo (passiflora edulis f. flavicarpa). As amostras sob condições distintas de pH foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia Raman em temperatura ambiente.

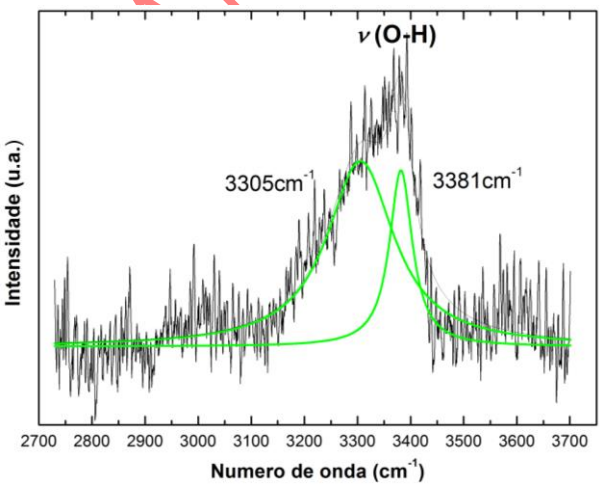
Resultados preliminares

A Figura 1 mostra o espectro Raman da Pectina (pH = 8) extraída da casca de Passiflora Edulis F. Flavicarpa em temperatura ambiente com a linha de laser de 633nm e 3mW. Na região espectral entre 2700 e 3700 cm^{-1}, mostra os modos de vibração mais intensos, 3305cm^{-1} e 3381cm^{-1}, que são identificados como modos de alongamento das ligações da hidroxila (O–H)[2].

Perspectivas

A partir do resultado preliminar, pretende-se analisar detalhadamente os espectros Raman de diferentes amostras de pectinas sob condições distintas de pH em extração química do composto a partir da casca de Passiflora Edulis F. Flavicarpa.

Figura 1. Espectro Raman da Pectina extraída da casca de Passiflora Edulis F. Flavicarpa em temperatura ambiente.



VERSÃO PRELIMINAR / REVISÃO

Agradecimentos

- Dra. Graziela Teles (PPGF/UFPA)
- Prof. Dr. Sanclayton Moreira (PPGF/UFPA)

[1] LIMA I, MOREIRA A, SOUZA G. Extração de pectina dos resíduos da casca de maracujá amarelo e laranja. Congresso Nacional de Meio Ambiente, 2015.

[2] BICHARA L, ALVAREZ P, BIMBI M, *et al.* Structural and spectroscopic study of a pectin isolated from citrus peel by using FTIR and FT-Raman spectra and DFT calculations. Infrared Physics & Technology 76 (2016) 315–32

VIEnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espectroscopia Raman aplicada a análises ex-situ de baterias Li-O_2

Pôster 015

Bianca Paula de Sousa[1]*, Lorrane C. C. B. Oliveira[1], Júlia P. Oliveira[1], Bruno A. B. Francisco[1], William Nunes[1], Gustavo Doubek[1], Rubens M. Filho[1].

Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas-SP
**biancapsousa25@gmail.com Inserir aqui o endereço eletrônico do autor correspondente.*
Palavras Chave: *Baterias, Li-O2, Raman.*

Introdução

O sistema de queima de combustíveis fósseis por veículos automotores tem provocado a emissão de gases poluentes causadores do efeito estufa. Considerando a necessidade de diminuição dessas emissões, muito se tem investido em sistemas elétricos ou híbridos para geração de energia. Nesse sentido, as baterias Li-ar, ou Li-O_2, são tidas como promissoras para desenvolvimento de veículos elétricos, pois apresentam densidade energética comparável à da gasolina.

Durante a descarga das baterias Li-O_2, o lítio metálico (ânodo) é oxidado, liberando íons Li^+ que são conduzidos por um eletrólito até o eletrodo (cátodo), onde ocorre a reação com o oxigênio. Na carga o processo é revertido[1].

As reações químicas têm relação direta com a capacidade, ciclabilidade e eficiência das baterias. Por isso, é de grande importância o entendimento dos produtos de reação presentes nas células.

Algumas técnicas de caracterização, como DRX, FTIR e espectroscopia Raman, são utilizadas para identificar produtos de reação de sistemas eletroquímicos. No entanto, dentre essas, apenas a espectroscopia Raman é capaz de identificar a formação de superóxidos intermediários[1].

Dessa forma, este trabalho utiliza espectroscopia Raman para identificar os produtos de Li formados e inferir sobre o mecanismo de reação de baterias Li-O_2.

Resultados e Discussão

Os eletrodos foram analisados ex-situ, após processo de descarga por espectroscopia Raman. Na Fig. 1 é apresentado o espectro Raman - a) espectro completo; b) região de interesse ampliada - de um eletrodo de CNT com perovskita $LaMn_2O_3$, de uma célula submetida a 50 µA, em intervalo de potencial de [2,2 a 4,5] V, com fluxo de O_2 de 1,5 mL/min e 3 bar.

A Fig. 2 contém o espectro Raman - a) espectro completo; b) região de interesse ampliada - de um eletrodo de CNT tratado com plasma de uma célula submetida a 50µA, com intervalo de potencial de [2,2 a 4,5]V, com O_2 a 2 bar.

Fig.1. Espectro Raman eletrodo CNT e perovskita.

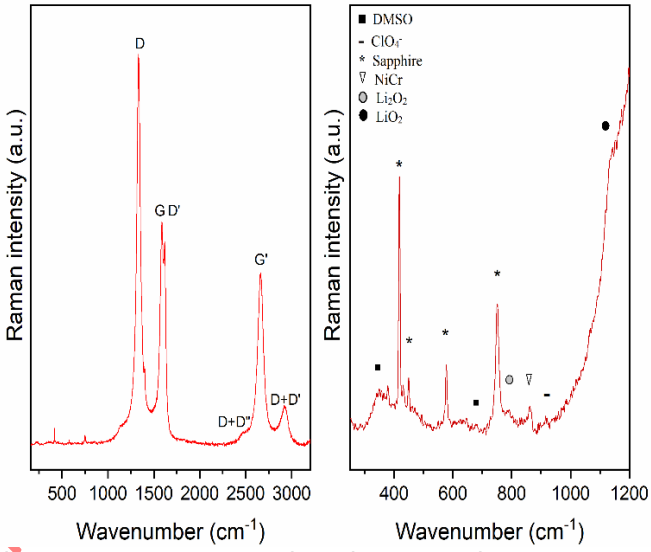
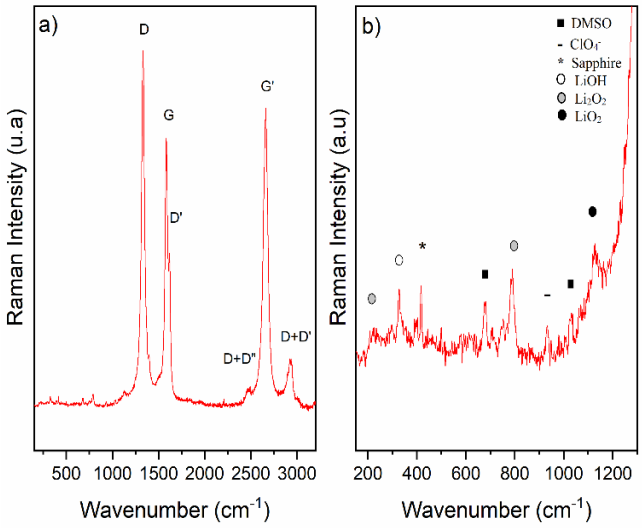


Fig. 2. Espectro Raman eletrodo CNT e plasma.



Conclusões

Considerando o potencial de aplicação de baterias Li-O_2 e a necessidade de estudar o mecanismo de reação, a espectroscopia Raman é de grande importância para esse sistema, pois permitiu observar as espécies de óxidos de Li formadas.

Agradecimentos

Ao LAB, CINE, Shell, CAPES, FAPESP.

[1] F. Gittleson, et al., Raman Spectroscopy in Lithium–Oxygen Battery Systems, in: Chem Electro Chem 2015, pp. 1446 – 1457

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Preparação de nanopartículas metálicas e bimetálicas utilizando polianilina como agente redutor.

Pôster 016

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

Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora.
bismarknogueirasilva@gmail.com
Palavras Chave: *Polianilina, nanofibras, nanopartículas.*

Introdução

Nanofibras PANI são de grande interesse por combinarem as propriedades dos condutores orgânicos nanoestruturados com materiais de grande área superficial[1]. A PANI possui um menor potencial de redução que íons metálicos como Ag^{+} e Au^{3+}. Dessa forma, essas nanofibras têm sido utilizadas como agente redutor de nanopartículas metálicas e bimetálicas formando os chamados nanocompósitos[2]. A morfologia e o tamanho das nanoestuturas metálicas variam de acordo com o dopante utilizado.

Resultados e Discussão

Um filme de nanofibras PANI dopado com HCl foi preparado e posteriormente imerso nas soluções de $AgNO_3$ e $AgNO_3$ / $HAuCl_4$ para a formação das nanopartículas metálicas e bimetálicas, respectivamente. Observa-se pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 1a) a formação de microestruturas (1 µm) e nanoestruturas (76 nm) sobre o filme polimérico. Após a imersão desse filme com Ag depositada na solução de Au, observa-se (Figura 1b) microestruturas (700 nm) e nanopartículas aglomeradas (85 nm). O espectro Raman (Figura 1c) do filme dopado com HCl apresentou as bandas característica da forma condutora da PANI em 1335 e 1257 cm^{-1}, atribuídas respectivamente à νC-N$^{\cdot+}$ e νC-N (anel benzênico). Quando imersos na solução de Ag observa-se (Figura 1d) a oxidação dos filmes, caracterizado pelos deslocamentos da banda 1496 para 1470 cm^{-1} (νC=N), 1257 para 1221 cm^{-1} e pelo desaparecimento da banda 1335 cm^{-1}. O espectro do filme bimetálico (Figura 1e) apresentou novas bandas em 1649, 1410 e 572 cm^{-1} que demonstram a formação de grupos cíclicos como fenazina, fenoxazina e safranina. Os picos característicos da Difração de Raios-X (DRX) em 38,1 °, 44,3 °, 64,5° e 77,2 ° (Figura 2a) foram atribuídos aos planos de reflexão (111), (200), (220) e (311) para Ag cúbica. Já os picos em 27,8°, 32,2° e 46,2° foram atribuídos aos planos (111), (200) e (220) da fase cúbica do AgCl. Os picos de difração da Ag e Au se sobrepõe (Figura 2b), pois esses metais têm constate de rede similares.

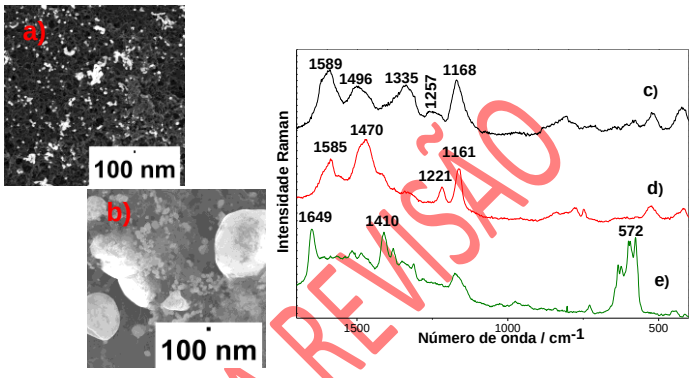


Figura 1. Imagens MEV do filme imerso em (a) $AgNO_3$ e (b) $AgNO_3$ e $HAuCl_4$. Espectro Raman do (c) filme dopado com HCl, (d) imerso em solução de $AgNO_3$ e (e) imerso, posteriormente, em $HAuCl_4$.

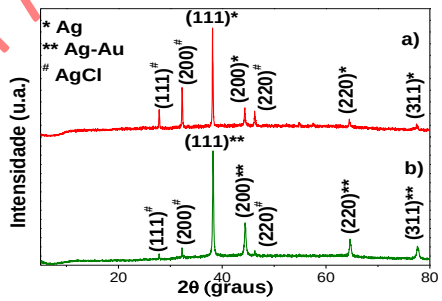


Figura 2. DRX do (a) filme imerso na solução de $AgNO_3$ e (b) posteriormente imerso em $HAuCl_4$.

Conclusões

Micro e nanoestruturas de Ag e Au são formadas na superfície dos filmes de nanofibras PANI quando imersos em sais metálicos. Essa reação, também, modifica a estrutura polimérica. Além de prata metálica, observa-se também a formação de cristais de AgCl, os quais permanecem quando o filme com Ag é imerso em sal de Au.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, CNPq, FAPEMIG, LEM-IQUSP, INMETRO.

1. J. Huang; R. B. Kaner, Angewandte Chemie - International Edition, 2004, v. 43, n. 43, pp. 5817–5821.
2. P. Xu; X. Han; B. Zhang; Y. Du; H. Lin Wang, **Chem. Soc. Rev.**, 2014, v.**43, n.5**, pp. 1349-1360

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Avaliação da autenticidade de tequila por espectroscopia Raman: um estudo piloto

Pôster 017

Henrique M Nogueira[a], Cristiano Fantini[b], Thiago de O Mendes[c], Brenda L S Porto*[a]

Universidade Federal de Minas Gerais, [a]Departamento de Química e [b]Departamento de Física, Belo Horizonte, MG, Brasil, CEP 31270-901.
[c]Instituto Científico e Tecnológico da Universidade Brasil - PPGEB, São Paulo, SP, Brasil, CEP 08230-030
**e-mail: blsporto@ufmg.br*
Palavras Chave: *Adulteração de bebidas, perfil de voláteis, calibração multivariada.*

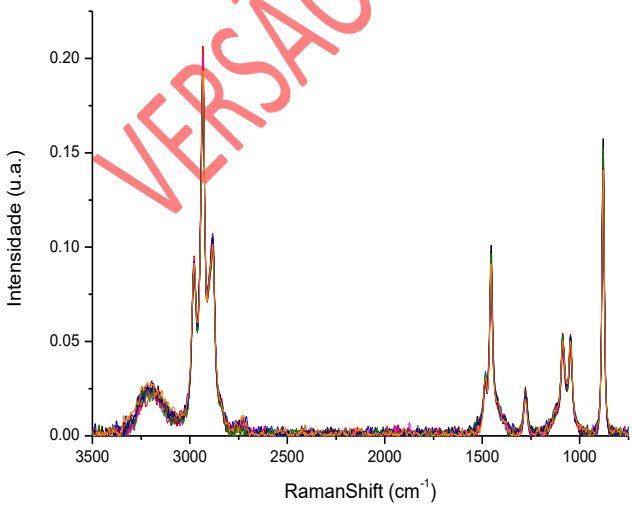
Introdução

Bebidas alcoólicas falsificadas, geralmente são preparadas através da adição de água, álcool para fins alimentícios ou não, aromas e corantes. A adulteração de bebidas destiladas, seja com água, ou em casos mais extremos, com etanol ou metanol, se torna um problema relevante, vez que não só compromete a qualidade do produto, mas podem constituir um problema de saúde pública.[1]O presente trabalho teve por objetivo realizar um estudo piloto sobre a aplicação de espectroscopia Raman, juntamente com técnicas quimiométricas de análise de dados, visando identificar e quantificar a fraude por adição de cachaça (CC) em amostra de tequila (TQ).

Resultados e Discussão

As amostras de tequila e cachaça foram compradas no mercado local. Para simular a fraude de TQ com CC foram preparadas 12 misturas para o conjunto de calibração com adições de CC variando de 0 a 50 %. Como este foi um estudo exploratório, não foi preparado um conjunto de validação. Os espectros Raman foram obtidos por um espectrômetro com transformada de Fourier e radiação de excitação no comprimento de onda de 1064 nm (figura 1).

Fig.1: Espectros Raman das amostras analisadas.



Para as análises de dados utilizou-se o *software* R; através da análise de componentes principais (PCA) não foi possível observar um padrão capaz de agrupar as amostras adulteradas e não adulteradas. Um modelo de previsão do teor de cachaça adicionado em amostras de tequila foi ajustado por regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais (PLS) com duas variáveis latentes (LV) e coeficiente de correlação $R^2 = 0,942$, o que indica boa correlação dos dados.[2] Foi estimada a figura de mérito de erro global RMSEcv de 15,64%, que é um valor considerado alto e indica que o ajuste dos dados pode não ter ocorrido de forma satisfatória. O gráfico das variáveis importantes na projeção (VIP scores) apontou como VIP a região do espectro correspondente à molécula de etanol.

Realizou-se uma análise semi quantitativa do perfil dos compostos voláteis presentes nas amostras de TQ e CC por cromatografia a gás com detecção por ionização em chama e foram encontrados acetaldeído, acetato de etila etanol, propanol e alguns outros picos não identificados em ambas as amostras, e ainda, metanol na mostra de TQ. Embora tenham sido encontrados, como esperado, outros constituintes resultantes da fermentação da matéria prima para as amostras analisadas, ambas as bebidas apresentam-se majoritariamente como uma solução de 30 à 45% de etanol em água, estando os demais constituintes em baixa concentração.

Conclusões

Novos testes que incluem a pré concentração da amostra, com eliminação da fase aquosa, estão em fase de execução, a fim de obter-se um extrato que gere um espectro Raman que melhor reflita a constituição da amostra.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG, FAPESP, CNPq, CAPES e PRPq-UFMG.

1Badolato ESG, Aued-Pimentel S, Duran MC, Nagato LAF, Boletim do Instituto Adolfo Lutz, 1, 1993, 2.
2Hinkle DE, Wiersman W, Jurrs SG, Applied Statistics for the Behavioral Sciences. 5 ed. Boston: Houghton Mifflin, 2003

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Cálculo da interação TS na teoria de coerência espacial em espalhamento Raman de campo-próximo.

Pôster 018

Bruno C. Públio[1], Rafael S. Alencar[2], Cassiano Rabelo[3], Ado Jorio[1], Luiz G. Cançado[1].

[1]Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais 30270-901, Brasil;
[2]Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém-PA,Brasil;
[3]Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brasil.
brunopublio.ufv@gmail.com
Palavras Chave:*Espalhamento Raman,campo-próximo,TERS.*

Introdução

O estudo da teoria de coerência espacial em espalhamento Raman de campo-próximo mostrou a existência de três tipos de interação entre a luz, a amostra e a ponta metálica (antena), necessárias para a realização e entendimento da técnica experimental[1]. A diferença entre as interações se dá pelas possíveis trajetórias em que a luz realiza até chegar ao detector.

As interações TST e ST possuem seus respectivos sinais luminosos analiticamente conhecidos para as dimensionalidades 1D e 2D [1].. Porém, o sinal luminoso da interação TS não era analiticamente conhecido, e neste trabalho nos propomos a calculá-lo para as dimensões 1D e 2D.

A teoria nos oferece uma expressão matemática que relaciona a intensidade do sinal luminoso com o comprimento de correlação, Lc, na rede cristalina do material estudado. Como a coerência apresenta propriedade de interferência, a teoria propõe uma abordagem em que a expressão matemática proposta obedeça a condição em que quanto maior o Lc, maior será o fenômeno de interferência. Assim, utilizando a teoria proposta podemos estimar a dimensão média do comprimento de correlação do material.

O conhecimento dessa grandeza física, em dispositivos eletrônicos a base de grafeno, possibilita melhor entendimento na dinâmica de vibração da rede cristalina, e por sua vez a dissipação de calor[2,3].

Resultados e Discussão

Nossos resultados são as expressões finais (1D e 2D) para o sinais luminosos de acordo com a teoria de coerência espacial de espalhamento Raman de campo-próximo. Nossos resultados foram aplicados na determinação do comprimento de coerência para GaS em análise 2D[4], e para nanotubos de carbono 1D.

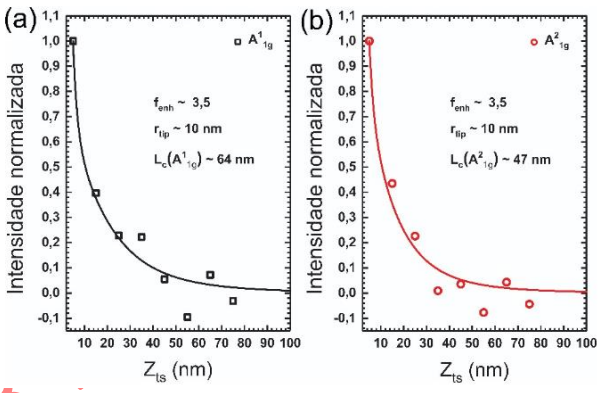


Figura 1. Utilização da teoria para ajustar os dados experimentais do GaS em TERS, retornando valores para o comprimento de coerência, fator de "mehoramento" e raio da ponta.

Conclusões

Com a conclusão do trabalho nós podemos, com maior rigor, estimar grandezas físicas de materiais que são sujeitos a análise por experimentos TERS.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

VERSÃO PRELIMINAR

[1] L.G.Cançado at al., Physical Review X, 2014,4,031054.
[2] K. Kang, D. Abdula, D.G. Cahill, and M. Shim, Phys. Rev.,2010, B 81, 165405..
[3] S. Berciaud, M.Y. Han, K.F. Mak, L.E. Brus, P. Kim, and T.F. Heinz, Phys. Rev. Lett.,2010, 104, 227401.
[4] R. S. Alencar at al. NanoLetters XXXX (2019).

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Pressure-dependent Behavior of Luminescent Cs_4PbBr_6 Single Crystals

Pôster 019

Wellington C. Ferreira[1], Bruno S. Araújo[1]*, Mayra A. P. Gomez[1], Fabio M. Medeiros[1], Cristiano B. Silva[1], Paulo T. C. Freire[1], Carlos W. A. Pachoal[1], Alejandro P. Ayala[1]

[1]Physics Deparment, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, PO Box 6030, 65455-900, Fortaleza – CE, Brazil

Keywords: *Photovoltaic Compounds, Halide Perovskites, High-Pressure.*

Introduction

The study of perovskites in the last few years has grown exponentially and made then one of the trending topics in materials science. The lead-based family of perovskites is important for their multiple applications as strong photoluminescence (PL), narrow emission line width, and high excitation binding energy. The extraordinary optoelectrical properties, low cost, and simple solution-based fabrication procedures led these materials to state-of-art photovoltaic materials. In particular, the Cs_4PbBr_6 presents controversial photoluminescent properties where many groups synthesized luminescent and non-luminescent powder, crystals and monocrystalline samples[1,2]. Thus, the principles of optoelectronic properties in this compound are still unclear.

In our study, we present pressure-dependent studies of the Raman spectrum and PL emission of luminescent Cs_4PbBr_6 single crystals (SCs) carried out in Raman spectrometers.

Results and Discussion

The PL emission of Cs_4PbBr_6 SCs were investigated through mapping analyses. These results revealed that different crystals present small shifts in PL positions (figure 1).

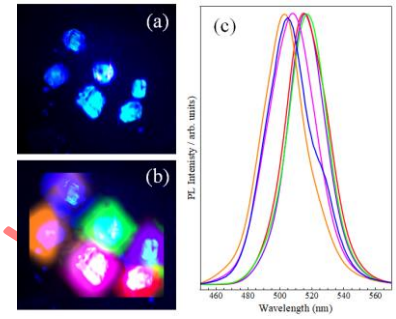


Figure 1. PL emission of different Cs_4PbBr_6 SCs.

Pressure dependent analyses were carried out in order to investigate the structural and optical photovoltaic behavior of synthesized Cs4PbBr6 SCs. The Raman spectra revealed gradual changes in position and number of vibrational modes indicating the presence of a structural phase transition.

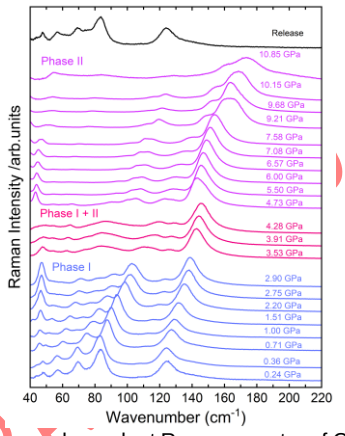


Figure 2. Pressure-dependent Raman spectra of Cs_4PbBr_6 SCs.

The PL emission revealed a redshift and increase of intensity until 1 Gpa where, from that pressure, was observed a blueshift and loss of intensity until 3 Gpa. Beyond this point the PL emission vanishes.

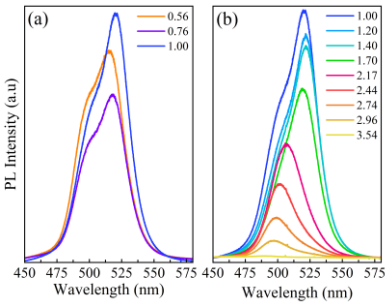


Figure 3. Pressure-dependent PL emission of Cs_4PbBr_6 SCs.

Conclusions

The Raman Mapping analysis revealed subtle shifts in the PL position for different single crystals of Cs_4PbBr_6. The pressure-dependent Raman analyzes revealed a gradual structural phase transition occurring between 3 and 4.5 GPa, while the pressure-dependent PL analyzes revealed an anomalous behavior around 1 GPa.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from CNPq, CAPES, and FUNCAP.

PRELIMINAR PA

[1] Akkerman, Q. A., *et al.* J. of Phys. Chem. Letters **9**, 2326 (2018)

[2] Thumu, U., et al. *J. Solid State Chem.* **271,** 361–377 (2019).

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espalhamento Raman em cristais de α-MoO_3:xCo^{2+} sob altas temperaturas

Pôster 020

Caíque D. A. Lima[1,*], João V. B. Moura[2], Gardênia S. Pinheiro[1], Jefferson F. D. F. Araujo[3] ,Paulo T. C. Freire[4], Cleânio Luz-Lima[2]

[1] *Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550, Teresina, PI, Brasil.*
[2] *Laboratório de Caracterização de Materiais, Universidade Federal do Cariri, CEP 63048-080, Juazeiro do Norte, CE, Brasil.*
[3]*Department of Physics, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 22451–900, Brazil.*
[4] *Departamento de Física, Campus do Pici, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.*
caiquediego19@gmail.com

Palavras Chave: *Trióxido de molibdênio. Espectroscopia Raman, transição de fase.*

Introdução

O óxido de metal de transição, trióxido de molibdênio (MoO_3), em diferentes morfologias e fases tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa devido às suas propriedades físicas e químicas, com aplicações práticas em sensores de gás, fotocatalisadores, fotocromáticos e guias de onda.O trióxido de molibdênio é obtido por diferentes rotas de síntese com várias estruturas cristalinas, sendo a fase ortorrômbica o polimorfo termodinamicamente estável (α-MoO3) [1-4].

Neste trabalho cristais de α-MoO_3 puros e dopados com diferentes percentagens de cobalto foram obtidos afim de estudar a estabilidade estrutural desses cristais sob altas temperaturas e analisar suas propriedades físico-químicas. As amostras de α-MoO_3:xCo^{2+} (x= 0, 1, 3, 5 e 7%) foram preparados por reação de estado sólido e caracterizadas por espectroscopia Raman, difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho. Além disso, foi realizado estudo da estabilidade térmica destes materiais quando submetidos a altas temperaturas por espalhamento Raman *in situ*.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros Raman do α-MoO_3:xCo^{2+} (x= 0 e 7%), para o intervalo de temperatura de 298 a 813 K.

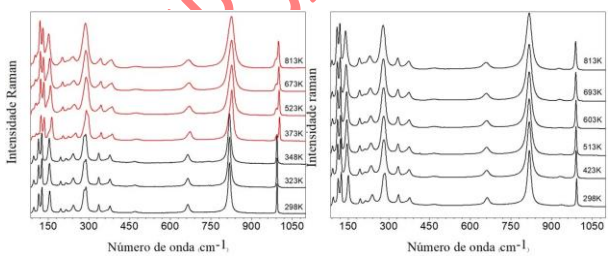


Figura 5: em a) espectros Raman do α-MoO_3 e Espectros Raman do α-MoO_3:$7Co^{2+}$ em b) para valores de temperaturas entre 298 a 813 k.

Na Figura 1 a) (amostra pura), no espectro coletado na temperatura de 373 K observa-se um deslocamento dos picos para a direita e o aparecimento de um ombro no pico localizado em 995 cm^{-1}, o que não acontece com a amostra dopada com Co^{2+} (Fig. 2 b)), onde as modificações observadas com o aumento da temperatura nos espectros é um alargamento dos picos e um pequeno deslocamento para a direita. A transição de fase do α-MoO_3 puro está relacionada com a saída de água estrutural do material.

Conclusões

Quando submetidos a variações de temperatura, no intervalo de 298 a 813 K, observou-se uma transição de fase nos cristais de α-MoO_3 puros e dopados com 1%, enquanto as amostras dopadas com 3, 5 e 7% não apresentam transição de fase, mostrando assim, um aumento da estabilidade térmica destes materiais para estas concentrações. Uma possível justificativa para o aumento da estabilidade é que as vacâncias das estruturas cristalinas foram preenchidas por completo nas amostras com dopagens acima de 3%.

Agradecimentos

FisMat-UFPI, CAPES E CNPQ.

PSC PRELIMINAR PARA REVISÃO

[1] A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, S. Velmathi, A. Chandra Bose, Preparation of h-MoO_3 and α-MoO_3 nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 14761. doi:10.1039/c3cp51796a.

[2] P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, Effects of precipitation temperature on the photochromic properties of h-MoO_3, Ceram. Int. 40 (2014) 13487–13495. doi:10.1016/j.ceramint.2014.05.076.

[3] Y. Liu, S. Yang, Y. Lu, V. Podval, W. Chen, G.S. Zakharova, Hydrothermal synthesis of h-MoO_3 microrods and their gas sensing properties to ethanol, Appl. Surf. Sci. 359 (2015) 114–119.

[4] L. Zhang, G. Wu, F. Gu, H. Zeng, Single MoO_3 nanoribbon waveguides : Good building blocks as elements and interconnects for nanophotonic applications, Sci. Rep. 5 (2015) 1–9. doi:10.1038/srep17388.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Análise da influência dos solventes orgânicos na formação de micro/nanoestruturas do dipeptídeo L,L- Difenilalanina.

Pôster 021

Carla Carolina Silva Bandeira[1] *, Herculano da Silva Martinho[2]
*carla.bandeira@ufabc.edu.br , herculano.martinho@ufabc.edu.br

Palavras Chave: *L, L – Difenilalanina, Micro/nanoestruturas, Solvente.*

Introdução

Os peptídeos L, L-difenilalanina (FF) têm sido utilizados para a produção de nanoestruturas, pois possuem características favoráveis para uma ampla aplicação em diversas áreas [1]. Para a produção dessas nanoestruturas, a água é utilizada como solvente e as estruturas e propriedades já conhecidas são obtidas [2]. No entanto, analisando o método de preparação do peptídeo difenilalanina, observou-se que, com a troca de solventes, o mesmo bloco de construção pode se automontar em diferentes estruturas, [3] possibilitando a obtenção de um controle estrutural e morfológico do mesmo, representando uma alternativa simples e eficiente para a modificação química desses materiais formados. [4] Com isso, neste trabalho, propomos a preparação de FF com troca de solventes para conhecer a morfologia e as propriedades dos materiais obtidos.

Resultados e Discussão

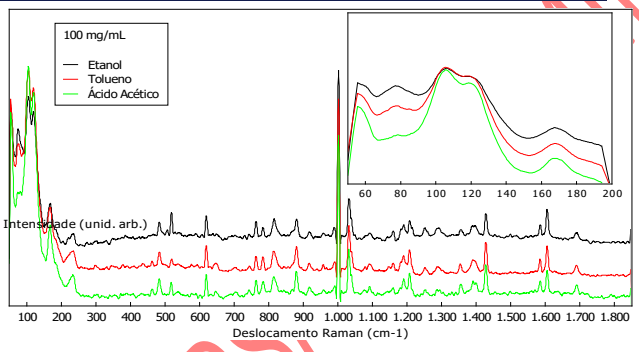


Figura 1. Espectros Raman dos solventes utilizados para o preparo da solução com concentração de 100 mg/mL.

observado nenhuma banda referente aos solventes utilizados. Ao contrário do que acontece com o solvente HIFP, bastante utilizado na preparação de MNT de L, L – Difenilalanina, que tem bandas características do solvente presente no espectro. Outro fato é que as diferenças entre os espectros ocorrem em sua grande maioria na região de Terahertz (baixa frequência), ou seja, na região que apresenta os modos vibracionais provenientes das interações que ocorrem com as moléculas de H_2O e FF. Além disso, em alguns espectros observou-se um deslocamento da banda ~ 3057 cm^{-1} referente a também interação de molécula da H_2O com FF, para região de alta frequência[5]. realizou um estudo com interesse em verificar as alterações que podem ocorrer na região de baixa- frequência. O mesmo afirma que ao variar as concentrações é possível observar uma redução e até mesmo a separação do dupleto presente na região de interesse com número de onda: ~105 cm^{-1} e ~120 cm^{-1}. Os autores atribuem este fato a redução das moléculas de água no sistema, e afirmaram ainda que essa perda enfraquece o acoplamento de vibrações entre as moléculas da FF com a H_2O.

Conclusões

Mediante as diferenças observadas nos espectros e nas imagens obtidas de uma mesma amostra, porém em regiões diferentes. É possível afirmar que ao analisar apenas um ponto contendo micro/nanoestruturas formadas em um filme fino, os resultados serão referentes apenas uma parte do pode estar na amostra analisada, pois o que foi visto é que em uma mesma condição experimental a formação de um material pode ser completamente variada. Além disso, os solventes presentes nas soluções possivelmente tenham se retirado juntamente com as moléculas de água durante o processo de evaporação, porém eles são importantes no preparo da solução tornando-se responsáveis por influenciar as interações que ocorrem no processo de automontagem. Mesmo com a variação de solvente e concentração houve somente a formação de estruturas tubulares.

Agradecimentos

Universidade Federal do ABC.

[1]Wu, X., Xiong, S., Wang, M., Shen, J., & Chu, P. K. *The Journal of Physical Chemistry C*, *116*(17), 9793-9799 (2012).
[2]Görbitz, C. H. *Chemistry-a European Journal*, *7*(23), 5153-5159 (2001)
[3]RISSANOU, Anastassia N. et al. Effect of solvent on the self-assembly of dialanine and diphenylalanine peptides. *The Journal of Physical Chemistry B,* v. 117, n. 15, p. 3962-3975 (2013).
[4]MASON, Thomas O. et al. Expanding the solvent chemical space for self-assembly of dipeptide nanostructures. *ACS nano*, v. 8, n. 2, p. 1243.
[5]WU, X. et al. Low-frequency Raman scattering of bioinspired self-assembled diphenylalanine nanotubes/microtubes. **Optics Express**, v. 20, n. 5, p. 5119, 2012.

VERSÃO PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Síntese e Caracterização Polimórfica de Cristais de Azitromicina por DRX e Espectrocopia Raman.

Pôster 022

Carliana Rodrigues da Silva[1]*, Adrya Jakellyne Paulo Cordeiro[2], Naiane da Silva Santana[2], João Gomes de Oliveira Neto[1], Raychimam Douglas Santana Bezerra[1], Luis Henrique Silva Queiroz[1], Jhonatam Oliveira Carvalho[1], Francisco Ferreira de Sousa[2], Adenilson Oliveira dos Santos[1].

1-Universidade Federal do Maranhão – UFMA, Imperatriz – MA, Brasil.
2 - Universidade Federal do Pará – UFPA, Belém – PA, Brasil.
Carllyneves@gmail.com
Palavras Chave: *Cristal, Azitromicina, Polimorfismo.*

Introdução

O fármaco objeto de estudo deste trabalho, neste caso a azitromicina (AZM), apresenta polimorfismo, que é a capacidade de uma substância cristalizar-se em duas ou mais fases estruturais. O polimorfismo em cristais promove propriedades físico-químicas distintas, tais como ponto de fusão, estabilidade, transições eletrônicas, entre outras. Além disso, as diferentes possibilidades de empacotamento deste fármaco lhes conferem diferentes características estruturais e, por consequência, suas propriedades microbiológicas podem ser distintas.

A AZM pode ser encontrada nas fases dihidratada, monohidratada, anidra, solvatos e amorfo.Neste trabaho, nós obtemos a fase monoclínica da AZM dihidratada (DH) e a estudamos sob condições ambiente e baixas temperaturas usando difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman, respectivamente.

Resultados e Discussão

O DRX experimental do cristal AZM-DH ($EtOH+H_2O$), confirmou a fase estrutural do material em estudo, classificando como um sistema monoclínico ($P2_1$), com 4 moléculas por célula unitária (Z=4).

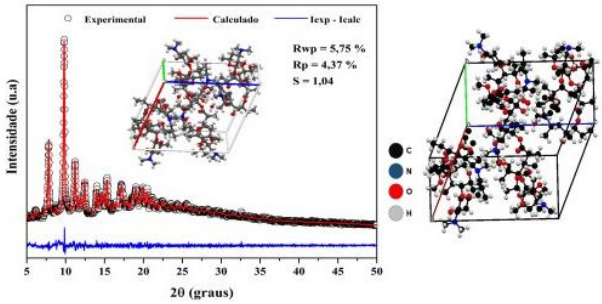


Fig. 1. Padrão de difração do cristal de AZM-DH ($EtOH+H_2O$) refinado usando método Riteved e a célula unitária na fase monoclínica.

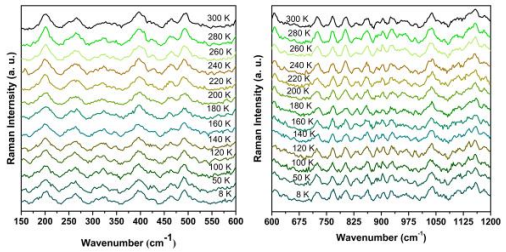


Fig. 2. Espectros Raman em função da temperatura na região espectral entre 150 e 1200 cm^{-1}.

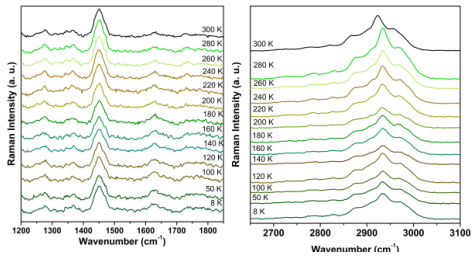


Fig. 3. Espectros Raman em função da temperatura na região espectral entre 1200 e 3100 cm^{-1}.

Os modos internos de 150 e 3100 cm^{-1} não apresentou alterações indicando a estabilidade do fármaco em baixas temperaturas.

Conclusões

Os cristais foram obtidos com sucesso pelo método de evaporação lenta do solvente, os resultados de DRX mostrou que a fase estrutural é monoclínica ($P2_1$). Espectros Raman em baixas temperaturas mostrou que os modos internos de 150 a 3100 cm^{-1} não apresentam mudanças, indicando que a fase monoclínica dihidratada é estável de 300 a 8 K.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos financiadores CAPES, CNPq e Fapema pelo financiamento desta pesquisa. E a UFMA e a UFPA pela infraestrutura.

[1] MONTEJO-BERNARDO, J. M. et al. X-ray study of the pseudopolymorphism of the azithromycin monohydrate. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 218, n. 10, p. 703-707, 2003.

PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Estudo por Espectroscopia Raman em baixo número de onda de cristais de L-tirosina hibrobromídrica submetidos a pressões extremas

Pôster 023

Carlos Alberto Andrade Serra dos Santos [1*], Alexandre Saraiva Costa [1], José Gadelha da Silva Filho[1], Adenilson Oliveira dos Santos[1],Ricardo Jorge Cruz Lima, Paulo de Tarso Cavalcante Freire[2], Pedro de Freitas Façanha Filho[1].

[1]Universidade Federal do Maranhão - campus Bom Jesus - Imperatriz - MA.
[2] Universidade Federal do Ceará -Fortaleza - CE.

* e-mail:alberto.quimico@yahoo.com.br

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, altas pressões, L- tirosina.

Introdução

O cristal de L-tirosina hidrobromídrica (LTHBr) possui sistema monoclinico (P21) e parâmetros de rede a = 11,256Å, b = 9,024Å e c = 5,216Å. O objetivo deste trabalho é verificar a estabilidade de LTHBr sob altas pressões usando a espectroscopia Raman em baixo número de onda.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros Raman da LTHB a altas pressões (0 a 8,1 GPa) , difratograma e gráfico nuemro de onda versus pressão na região dos modos externos.

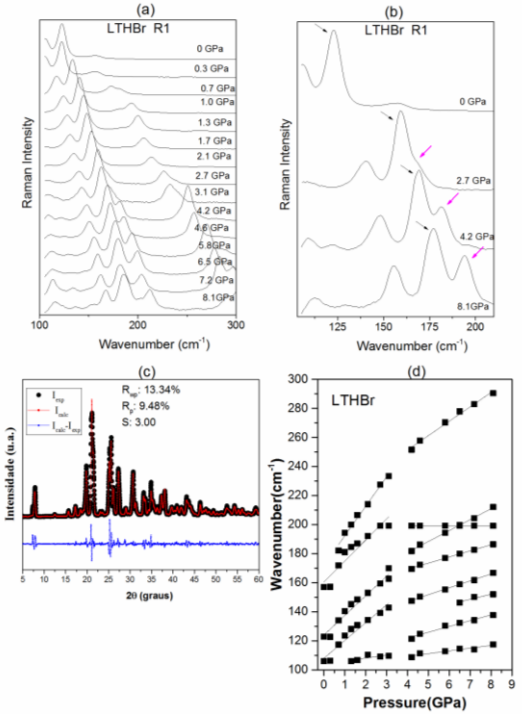


Figura 1. a, b) Espectros Raman em altas pressões na região dos modos externos; c) Difratograma com refinamento pelo Metodo Ritveld da LTHBr d) Gráfico numero de onda versus pressão da LTHBr na região dos modos externos

Algumas modificações espectrais merecem destaque:

1. O modo em 125 cm^{-1} (indicado pela seta preta) se mantém presente até a pressão final de 8.2 GPa , diferente do modo correspondente na LTHCl quem vai diminuindo bastante a intensidade com o incremento da pressão.
2. Em 2.7 GPa , surge um modo em aproximadamente 168 cm^{-1} em torna-se bastante intenso até a pressão final.
3. O modo em 156 cm-1 (indicado pelas setas vermelhas) sofre splitting surgindo outro modo em 181 cm^{-1} em 0.7 GPa , e já em 1GPa esse modo que inicialmente estava em 156 cm^{-1} sofre uma inversão intensidade com o outro modo que vai se tornando cada vez mais intenso e desaparece em 2.7 GPa.
4. Em 5.8 GPa surge outro modo em 286 cm^{-1} como ombro no que apareceu inicialmente em 181 cm^{-1} e os dois tem uma inversão de intensidade na pressão final.

Conclusões

As mudanças estruturais observadas indicam que o monocristal de LTHBr pode ter sofrido uma possível transição de fase conformacional uma possível transição de fase na faixa entre 2,7 e 8,1 GPa.

Agradecimentos

Nossos agradecimentos à FAPEMA, PPGCM-UFMA, UFC-PPGF e LER e colaboradores

[1]Anandan, P., et al. "Crystal growth, structural and photoluminescence studies of L-tyrosine hydrobromide semi organic single crystal." **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 73.11 (2012): 1296-1301.
[2]Santos, C. A. A. S., et al. "Low-wavenumber Raman spectra of l-tyrosine, l-tyrosine hydrochloride, and l-tyrosine hydrobromide crystals at high temperatures." **Journal of Physics and Chemistry of Solids 136 (2020): 109129**..
[3]dos Santos, C. A. A. S. S., et al. "High-pressure Raman spectra and DFT calculations of L-tyrosine hydrochloride crystal**." Physica B: Condensed Matter** 531 (2018): 35-44.

EM PARECER

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

MICROSCOPIA DE CONTRASTE ÓPTICO DE GRAFENO POR FLUORESCÊNCIA FRUSTRADA

Pôster 024

Haase, Catarina C.[1], **PACHECO, Flávia**[2], **FURTADO, Clascídia A.**[2], **CANÇADO, Luiz Gustavo**[1]

[1] *Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil*
[2] *Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN, Belo Horizonte, MG, Brasil*
Email: catachaase@gmail.com
***Palavras Chave**: grafeno, fluorescência.*

Introdução

A observação direta de grafenos de poucas camadas sobre substratos transparentes é bastante limitada devido ao baixo nível de contraste óptico obtido entre o grafeno e o substrato. O aumento deste nível de contraste pode ser obtido através da aplicação da técnica de Miscroscopia por Fluorescência Frustrada, que permite uma fácil visualização de grafenos sobre substratos transparentes, aumentando assim as possibilidades de aplicação e estudo deste material. Um trabalho recente demosntrou que certas moléculas corantes apresentam luminescência frustrada quando postas em contato com folhas de grafite ou grafeno de uma ou poucas camadas. A partir desse fenômeno, um trabalho recente [1] reportou a criação de uma técnica denominada por microscopia por fluorescência frustrada, ou FQM, do inglês *Fluorescence Quenching Microscopy*, através da qual se obtém imagens ópticas de grafenos de poucas camadas nas quais o contraste é definido pela frustração do sinal de fluorescência de moléculas de corantes depositadas sobre o material. Esse Sistema proporciona um método óptico mais rápido e versásitil que a microscopia de força atômica (AFM, do ingles *atomic force microscopy*) para a visualização de grafenos de poucas camadas. O presente trabalho tem como objetivo aplicar e melhorar a técnica FQM, de maneira a se obter uma relação entre o sinal obtido e o número de camadas de grafeno depositadas sobre substratos transparentes.

Resultados e Discussão

O imageamento por mapas espectrais do sinal de luminescência das amostras modificadas foi realizado, de maneira a se obter imagens negativas do grafeno, que induz a frustração do sinal de luminescência das moléculas. Ao comparar os diferentes graus de frustração ocorrido no sinal proviniente de moléculas depositadas sobre grafenos de diferentes espessuras, realizamos um estudo sistemático do nível de contraste em função do número de camadas do grafeno. Observamos que o sinal da fluorescência não é normalizado pelo sinal da fluorescência do substrato, o que pode indicar que a interação entre substrato e molécula possa sofrer variações com causa ainda desconhecida. A frustração da luminescência em função do número de camadas de grafeno, quando normalizado em função da intensidade da luminescência sobre o *monolayer* (Figura 2b), obedece à uma relação de decaimento exponencial.

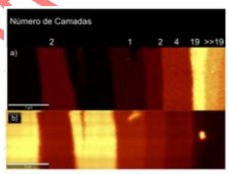


Figura 1: a) Imagem Raman de banda G de grafeno. b) Imagem de Microscopia por Fluorescência Frustrada (FQM).

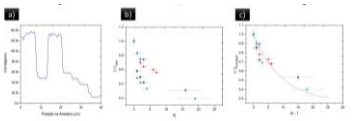


Figura 2: a) Perfil de intensidade do sinal de fluorescência. b) Sinal da fluorescência sobre os grafenos de diferentes números de camada normalizado pela intensidade da fluorescência no substrato (vidro) em função do número de camadas *N*. c) Sinal da fluorescência sobre os grafenos de diferentes números de camada normalizado N pela intensidade da fluorescência medida no *monolayer* em função do número de camadas.

Conclusões

Observamos experimentalmente que a frustração do sinal da fluorescência aumenta exponencialmente com o número de camadas.

Agradecimentos

Agradeço ao ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

[1] KIM, J.; COTE, L. J.; KIM, F.; HUANG, J.. Visualizing Graphene based sheets by fluorescence quenching microscopy, JACS **132**, 260 (2010).

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

In vivo determination of dermal water content in chronological skin aging by confocal Raman spectroscopy

Pôster 025

Claudio A. Téllez Soto[1*], Michely G. Pereira Silva[2], Laurita dos Santos[1], Thiago de O. Mendes[1], Priyanka Singh[1], Sabrina A. Fortes[1], and Airton A. Martin[1].

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

*cayotellez@gmail.com]

Palavras Chave: Skin water content, Confocal Raman spectroscopy

I

Introdução

The main purpose of the present work is to evaluate the water content of human dermis in two groups, healthy young and healthy elderly women, by *in vivo* confocal Raman spectra considering the high wavenumber region. Respectively, correlate the water content with interaction of the water molecules within collagen structure.

Resultados e Discussão

The experimental results showed a difference of around 3-4 % in water content between elderly and young volunteers. These experimental results along with the theoretical model indicated the formation of hydrogen bonds linking the water molecules to collagen fibrils in both young and healthy elderly. The theoretical model and experimental results were correlated.

In case of low frequency Raman spectra of the skin, the hydrogen bonding by water between the carbonyl group (-C = O) and the amino groups of the collagen fibers, induce changes and decrease intensity in the Raman peaks pertaining to Amide I [1]. Multiple proteins may bind with the water molecules, constituting the bound water. This bound water is most commonly found in the skin of young people.

In our experiment, we observe the band area of water content for the elderly women in units [R_{int}(a.u.) × cm^{-1}] was 12.99 and for the young women as 13.13 [R_{int}(a.u.)×cm^{-1}]. The band area for the stretching (C-H) band was 2.48 [R_{int}(a.u.)×cm^{-1}] and for the elderly was of 2.26 [Rint(a.u.)×cm^{-1}]. The ratios of these values were calculated to be 0.17 and 0.19 for the young and the elderly women respectively. The meaning of such results can be understood as water was bounded with protein by hydrogen bond which reflects the bounded water in the skin.

It has been shown that the average difference presented by both groups can be modeled in terms of water molecules interacting with the basic structure of collagen. Figura 1

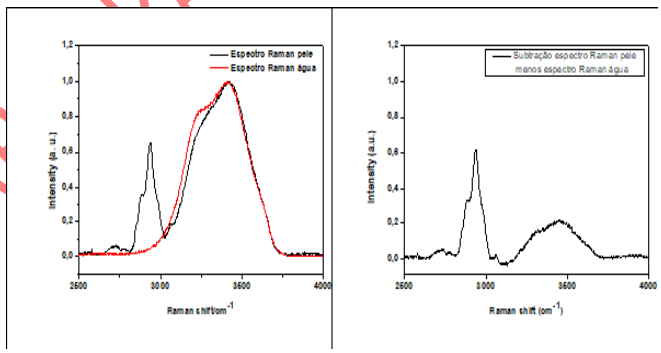


Fig-1- Raman spectra of Hight Frequency – Elderly and young volunteers.

The results showed that the average water content of healthy elderly differs by 3% to 4% as compared to the average water content in healthy young adults.

Agradecimentos

We thank CNPq (AAM 307809/2013-7) and CAPES/Brazil (L. dos Santos 88887.068264/2014-00. T. O. Mendes 88881.062547/2014-01). Claudio Tellez to FAPESP Proc. 2019;00558-8 for their financial support.

References.

[1] S.C. Tellez, L. Pereira, L. dos Santos, P. Favero, A.A. Martin, RM1 semi empirical and DFT: B3LYP/3-21G theoretical insights on the confocal Raman experimental observations in qualitative water content of the skin dermis of healthy young, healthy elderly and diabetic elderly women's, Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, 149 (2015) 1009-1019.

EM REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Synthesis and Spectroscopic characterization of isomers 3-(n-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-1H-naphtho [2,1]-pyran-1-one, $C_{20}H_{16}O_3$ (with n=2, 3 and 4).

Pôster 026

Heriberto R. Bitencourt[1*], José Ciriaco Pinheiro[1], Antonio Pedro da Silva Souza Filho[2], Sanclayton Geraldo Moreira[1] and Claudio Marcio Rocha Remédios[1]

[1]*Instituto de Ciências Exatas e Naturais, UFPA, Belém-PA, Brazil.*
[2]*Embrapa Amazônia Oriental, Belém-PA, Brazil.*
***remedios@ufpa.br*
Keywords: *Raman, nonlinear optics, antimitotic*

Introduction

Among the many organic compounds with very important applications recently reported we can find the flavone derivatives compounds. Flavones and flavonols constitute natural or synthetic compounds involving chemical diversity. Natural Flavones are found in variety of trees and pants[1]. In this work, we report the preparation and structural elucidation of three isomers of flavanones of chemical formula $C_{16}H_{16}O_3$, 3-(n-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-1H-naphtho [2,1]-pyran-1-one, with n=2, 3 and 4. The title compound was obtained in our laboratory and then its crystalline structure was identified by X-ray diffraction. The spectroscopy investigation has been carried out by Raman technique. The assignments of vibrational modes and detailed synthesis information also are presented.

Results and Discussion

The isomers were obtained in a round-bottomed flask (125 mL), placed in an ice bath, was added 15 mL of methanol, 2-hydroxy acetonaphthone (7.26 mmol; 1.38 g), 10 mL of 10% sodium hydroxide solution, and *ortho*, *meta* or *para*-anisaldehyde (7.93 mmol, 1.08 g) resulting in three isomers of flavanones of chemical formula $C_{20}H_{16}O_3$. The reaction mixture was kept under magnetic stirring at 80°C for 4h. After this period, acidification with acetic acid (5%) and extraction with chloroform were done. The solvent was then dried and evaporated. Subsequently Single crystals were grown from methanol solution by the slow evaporation method, providing light yellow Crystals.

The Fig 1. Show experimental Raman spectra of three isomers of flavanones in the range 970-1800 cm^{-1}. We assigned the peaks in the Raman spectra by comparison with references for the spectra of other molecules. Three carbonyl stretching vibration of isomers molecules are observed between 1568 and 1673 cm^{-1}. In our spectral analyses stretching vibrations C-C in the phenyl rings were observed between 995 and 1426.

All isomers spectra show very intense peak around 1395 cm^{-1} associated with stretching vibrations C-C in the phenyl rings.

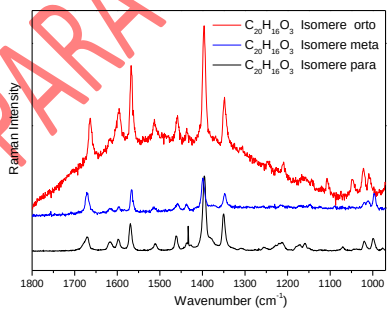


Figure 1. Experimental Raman Spectro in the spectral range from 970-1800 cm^{-1} of three isomers of flavanones of chemical formula $C_{16}H_{16}O_3$.

Conclusions

Synthesis information of three isomers of flavanones of chemical formula $C_{16}H_{16}O_3$ was presented here. The spectroscopy investigation has been carried out by Raman spectroscopy. The assignment of each normal modes was done based on basis of literature survey. This study furnishes description of vibrational properties of this material.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian agencies CNPq and CAPES

[1]R. Vasanthi, D. Reuben Jonatha, K. S. Elizhlarasi, B. K. Revathi and G. Usha. Acta Cryst., 2015, E71, pp. o332.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Propriedades estruturais e vibracionais do dipeptídeo L,L-dileucina submetido a variação de temperatura.

Pôster 027

Cristiano Balbino da Silva*, José Gadelha da Silva Filho, Daniel Linhares Militão Vasconcelos, Gardênia de Sousa Pinheiro, Francisco Ferreira de Sousa, Alexandre Magno Rodrigues Teixeira, Paulo de Tarso Cavalcante Freire.

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

Palavras Chave: Espectroscopia Raman, raios-X, dipeptídeo.

Introdução

Apesar de apresentarem estruturas menos complexas que as proteínas, os peptídeos apresentam atividades biológicas importantes e têm despertado o interesse da comunidade científica em diversas áreas. Além disso, os dipeptídeos apresentaram diferentes propriedades bioativas, dentre elas anti-inflamatória[1], agente antitumoral, inibidor da entrada do HIV, antifungi e antioxidante[2,3]. O uso de dipeptídeos está sendo estudado no combate a doenças como zica vírus, câncer, osteoporose, malária e diabetes tipo 2. Hidrogéis formados pela automontagem de peptídeos têm sido usados em culturas de células 3D, além de apresentarem propriedades regenerativas atuando no reparo de tecidos ósseo, dentário, isquêmico e cartilagem, dentre outros.

Resultados e Discussão

Foram realizados experimentos de análise térmica DSC da temperatura ambiente até 473 K (~ 200 °C), experimentos de difração de raios-X e Espectroscopia Raman em baixas temperaturas até 103 K (~ −170 °C) e em altas temperaturas até 473 K (~ 200 °C. Esses estudos foram realizados na perspectiva de entender o comportamento do dipeptídeo L,L-dileucina hidratado sob a variação desse parâmetro termodinâmico.

Conclusões

Os experimentos sob altas temperaturas, tanto de espectroscopia Raman como difração de raios-X, mostraram mudanças significativas, sugerindo uma transição de fase entre 100 e 130 °C. Os resultados de difração de raios-X e espectroscopia Raman a baixas temperaturas apresentam sutis alterações indicando uma possível mudança conformacional no intervalo de 223 a 233 K (~ -50 a -40 °C), o que vem sendo investigado. Possíveis explicações para essas modificações estruturais são também fornecidas.

Figura 1. Estrutura molecular do dipeptídeo L,L-dileucina.

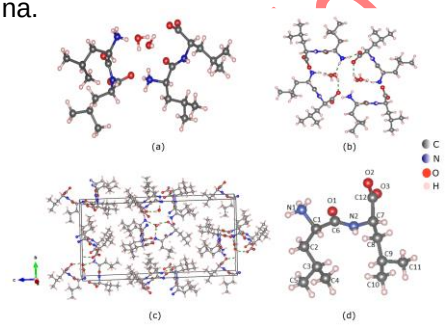
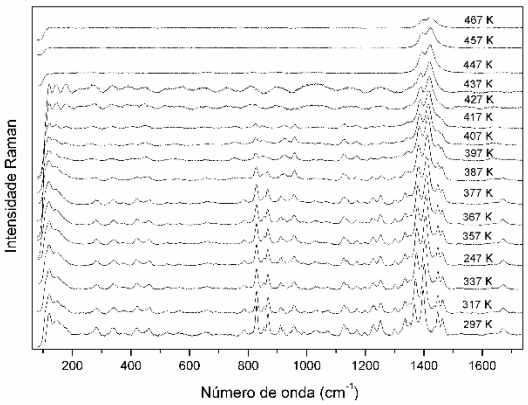


Figura 2. L,L-dileucina sob variação de temperatura 297 a 467 K.



VERSÃO PRELIMINAR

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro das agências brasileiras CAPES, FUNCAP e CNPq.

[1] X. Wang, Y. Zhao, Y. Yao, M. Xu, H. Du, M. Zhang, and Y. Tu, "Anti-inflammatory activity of di-peptides derived from ovotransferrin by simulated peptide-cut in TNF--induced Caco-2 cells," *Journal of Functional Foods*, vol. 37, pp. 424–432.

[2] M. K. Kwak, R. Liu, and S. O. Kang, "Antimicrobial activity of cyclic dipeptides produced by Lactobacillus plantarum LBP-K10 against multidrug-resistant bacteria, pathogenic fungi, and influenza A virus," *Food Control*, vol. 85, pp. 223–234, 2018.

[3] A. A. S. Saleh, "Anti-neuroinflammatory and antioxidant effects of N-acetyl cysteine in long-term consumption of artificial sweetener aspartame in the rat cerebral cortex," *The Journal of Basic & Applied Zoology*, vol. 72, pp. 73–80, 2015.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Temperature dependence of the double-resonance Raman bands in MoS_2

Pôster 028

Rafael N. Gontijo[a], Andreij Gadelha[a], Orlando J. Silveira[a], Bruno R. Carvalho[b], Ricardo W. Nunes[a], Leonardo C. Campos[a], Marcos A. Pimenta[a], Ariete Righi[a], Cristiano Fantini[a,*]

[a]*Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil*
[c]*Departamento de Física Teórica e Experimental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil*
**e-mail: fantini@fisica.ufmg.br*
Palavras Chave: *Double-resonance, Transition metals dichalcogenides,*

Introduction

This work reports a detailed study of the double-resonance (DR) Raman bands of single-layer, few-layers and bulk MoS_2 as a function of temperature, using many different laser energies in the region of the excitonic transitions and at different temperatures between 80 and 300 K. Our measurements show that the DR bands are strongly affected by temperature and the results are explained in terms of the temperature dependence of both the phonon wavenumber and the excitonic energy. In order to distinguish these two effects, the excitonic transitions were directly measured by photoluminescence as a function of temperature. It was observed from the multiple-excitation results that the dispersion of the DR bands measured with different laser lines depends on temperature. The resonance condition was evidenced by considering the difference between energies of the laser excitation and the excitonic transition, at a given temperature. Our findings for the temperature dependence of the DR process in single-layer MoS_2 can be extended to few layers and bulk MoS_2 and to other classes of transition metal dichalcogenides.

Results and Discussion

Figure 1a shows the Raman spectra of monolayer MoS_2 at different temperatures and excited by a laser energy of 2.03 eV, in the spectral range between 350 and 485 cm^{-1}. The first-order modes A_1' and E′ are indicated by arrows in the figure. The other bands observed in the range of 420–480 cm^{-1} are originated from combinations of the longitudinal and transversal acoustic (LA and TA) phonons near the zone edges, as explained below. Figure 1b shows the Raman spectra of monolayer MoS_2 at T = 80 K, but now using different laser excitation energies. The wavenumbers of the first-order E′ and A1′ modes for monolayer samples around 388 and 408 cm^{-1}, respectively, do not depend on the laser energy. On the other hand, the position and shape of the other features in the range of 420–480 cm^{-1} shown in Figure 1b depend on the laser excitation energy. The dependence of band wavenumbers on the laser excitation energy is a signature of a DR Raman process, due to the selectivity of phonon wavevectors that satisfy the DR condition. Besides, there are also second order peaks in Figure 1b whose wavenumbers do not depend on the laser excitation energy. These peaks come from overtones of maxima in the pDOS and overlap with the DR bands, preventing a clear distinction when we use just one laser line. The analysis of the Raman features recorded with different laser excitation lines allows the distinction of the normal second-order and the DR bands.

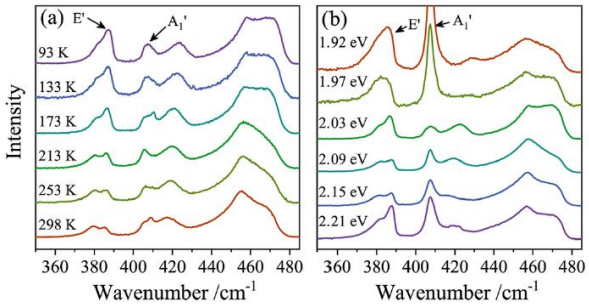


Fig.1: (a) Raman spectra of MoS2 at a laser energy of 2.03 eV for various temperatures. (b) Raman spectra of MoS2 at a temperature of 80 K for various laser energies.

Conclusions

The dependence of the wavenumber of first-order bands on temperature is explained by anharmonic effects related to phonon–phonon interactions, whereas the wavenumber and the shape of the DR bands depend not only on the temperature dependence of the phonon wavenumber but also on the excitonic transition energy[1].

Acknowledgements

The autthors thank finantial support from FAPEMIG, CNPq and CAPES.

[1]Gontijo RN et al., J. Raman Spec. 2019 DOI: 10.1002/jrs.5736

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Watercolors under a spectroscopic perspective

Pôster 029

Dalva L. A. de Faria, Helen R. Ikeda, Laura M. Barros, Rodrigo V. Moreira

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química da USP, Av. Prof. Lineu Prestes 748, Butantã, SP
***** *dlafaria@iq.usp.br*
Palavras Chave: *watercolor, painting, spectroscopy*

Introduction

Spectroscopic techniques currently play a major role in cultural heritage investigation and, among them, Raman microscopy is in a leading position.
The areas which are the most benefited from the use of these materials characterization techniques are conservation, restoration, archaeometry and art history, and their relevance in authentication procedures can easily anticipated.
In this work, a watercolor supposedly painted by Paul Klee was investigated. It is not signed and was bought in a flea market in São Paulo several years ago, when Paul Klee's name firstly appeared. Later on, the *Zentrum Paul Klee* (Bern, Switzerland) was contacted but did not confirm the authorship. Raman microscopy (Renishaw inVia), SEM-EDS (FEI Quanta 650 FEG), XRF (Bruker Tracer IV) and FTIR (Bruker Alpha and Lumos) were used, aiming at the identification of chemical evidences to help in the author identification.

Results and Discussion

The figure below shows the watercolor and the Raman spectra from different colored spots on its surface.

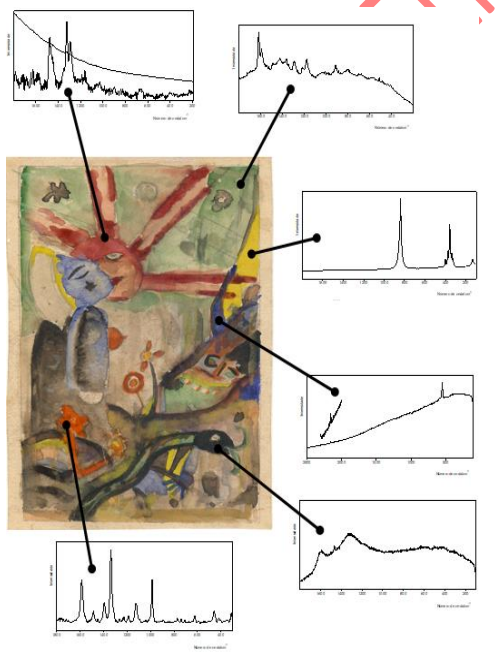


Figura X. Watercolor and the Raman spectra from its colorants.

The Raman spectra are characteristic of pigments (black carbon, chromium yellow, Prussian blue and ultramarine blue) and dyes (red dyes and malachite green) were obtained. Due to fluorescence, a portable Raman equipment (785/852 nm, Bruker Bravo) was also used. The pigments identification was corroborated by elemental analysis (SEM-EDS and XRF, Table 1), which found no traces of Ti, present as oxide in modern pigments and used as filler (for paint and paper). The other colorants are compatible with the materials used in the 1920's when supposedly the watercolor was painted.

Table 1. Elemental analysis results from selected pigmented areas on the watercolor.

Color	SEM-EDS	XRF
Azul escuro	Na, K, Ca, Si, Al, O, S, Fe	K, Ca, Si, Al, Ba, S, Fe, Cr, Pb
Verde	Mg, Ca, Ba, Si, Al, O, S, Fe	-
Amarelo	Ca, Al, Si, Pb, Cr	Al, Si, K, S, Pb, Cr
Branco	O, Si, Al, Ba, K, S	Si, Al, Ba, K, S, Ca

The identification of Al, Si and K is related to the use of clay mineral (typically kaolin, bentonite or talc) as paper filler (the same elements were also observed in the bare paper).

Conclusions

Pigments and dyes detected in the watercolor using several spectroscopic techniques are compatible with the materials used in the first decades of the 20th century. Furthermore, there are several matching technical elements when the watercolor is compared with the artist notebook, made available by the *Zentrum Paul Klee*[1]. Therefore, although it cannot be concluded that the watercolor was painted by Paul Klee, so far there is not technical evidence that it was not.

Acknowledgements

To Fapesp (16/21070-5) for financial support and Bruker do Brasil for making possible the measurements with the Raman portable equipment.

[1] http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/BG/2012/01/01/001/ accessed on October 8, 2019.

ELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

SERS aplicado na análise dos herbicidas Picloram e Glifosato

Pôster 030

Dhieniffer L. S. Santos[1]; Isis O. Szlachetka [2]; Sebastião W. da Silva [2] Camila M. Barbosa Santos[1];

[1]*Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), Itapetinga, Bahia.*
[2]*Universidade de Brasília (UnB), Brasília, Distrito Federal.*
***e-mail: luhbis96@gmail.com.**

Palavras Chave: *herbicidas, picloram, glifosato*

Introdução

Os herbicidas são agrotóxicos comumente utilizados pelo agronegócio no combate a pragas e ervas daninhas em pastagens. Independente da sua aplicação eles podem acarretar vários impactos ambientais, pois afetam a fertilidade do solo e tornam a água ácida, também podem se ligar a materiais em suspensão na água e serem absorvidos pelos organismos vivos[1]. Para a avaliação da presença desses herbicidas no meio ambiente faz-se necessário conhecer as características físicas e químicas destes e, para isso é importante técnicas precisas para obter tais informações. Nesse sentido a técnica de Espectroscopia Raman Intensificado por Superfície se apresenta como uma ferramenta poderosa para a análise desses agrotóxicos em solução aquosa.

Para realização das medidas SERS utilizamos como substrato coloide de prata como superfície de intensificação. Este foi preparado pela redução do nitrato de prata A_3NO_3 com citrato de sódio $Na_3C_6H_5O_7$, como descrito no trabalho de Lee-Meisel2. As medidas para obtenção do espectro SERS, utilizando coloide de prata como substrato, foram realizadas na configuração micro Raman, laser no comprimento de onda de 532nm, usando como suporte porta amostra de aço de volume total de 50μL.

Resultados e Discussão

Para a devida análise do Picloram e do Glifosato através da técnica SERS, primeiramente analisamos o espectro Raman convencional desses herbicidas em solução aquosa. O espectro Raman convencional do Picloram em diferentes concentrações pode ser observado na Figura 1-A. Acima de 100ppm é observada uma forte fluorescência e para os espectros apresentados pode-se observar algumas bandas pouco definidas, além dos modos associados a stretch simétrico e assimétrico da água. Diferentemente, o glifosato apresentou vários picos bem definidos, conforma a Figura 1-B, e que estão de acordo com o observado na literatura.

Quanto aos espectros SERS ainda estamos na tentativa de encontrar a melhor configuração, relação entre concentração da amostra e coloide de prata. Entretanto dados preliminares para o Picloram mostram que o herbicida na concentração de 100ppm começa a apresentar picos bem definidos na região entre 800 à 2000 cm^{-1}. Para o Glifosato ainda não realizamos medidas SERS, entretando como facilmente foi observado o espectro Raman convencional avaliaremos até que concentração podemos observar tal herbicida por meio do SERS.

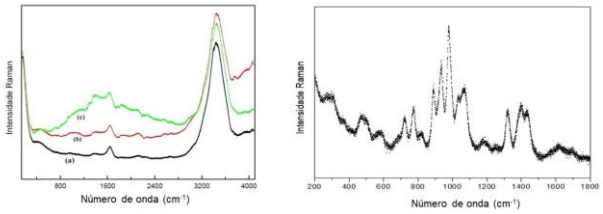


Figura 1:A Espectro Raman convencional para Picloram nas concentrações (a) 1ppm, (b) 10ppm, e (c) 100ppm. B Espectro Raman convencional do Glifosato.

Conclusões

O Picloram diferentemente do Glifosato apresenta forte fluorescência quando analisado utilizando a técnica Raman normal, o que impossibilita a sua caracterização por meio desta técnica. Entretanto a análise por SERS se mostrou eficiente, uma vez que é possível observar a presença de picos na região entre 800 à 2000 cm^{-1}.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Espectroscopia Ótica da Unb pela disponibilidade para realização das medidas e colaboração.

[1] FIRMINO, F. G.; FONSECA, M. B. Uma Discussão Sobre Os Impactos Ambientais Causados Pela Expansão da Agricultura: A Produção de Biocombustíveis no Brasil. 2010.

[2]LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. The Journal of Physical Chemistry, v. 86, n. 17, p. 3391-3395, 1982.

VERSÃO PRELIMINAR SEM REVISÃO

Estudo computacional e síntese da interação molecular do glifosato para obtenção de polímeros molecularmente impressos.

Pôster 031

Douglas Gonçalves de Lima[1](*), Deiver Alessandro Teixeira[2], Sabir Khan[3] Maria del Pilar Sotomayor[3], Jorge Luiz Brito de Faria[1]

[1]Universidade Federal de Mato Grosso-Cuiabá/MT-Brasil. [2]Instituto Federal de Mato Grosso-Cuiabá/MT-Brasil. [3]Universidade Estadual Paulista-Instituto de Química-Araraquara/SP-Brasil..
**douglas@fisica.ufmt.br.*

Palavras Chave: *Biosensor; DFT; Glifosato*

Introdução

A síntese do Polímero Molecular Imprinted (MIP) é caracterizada por um processo que envolve a estrutura química do Monômero Funcional (MF) do analito ou Molécula Modelo e do meio no qual a reação e/ou interação se desenvolve. A espectroscopia Raman vem colaborar com a caracterização dos materiais utilizados na reação e a identificação dos modos vibracionais e rotacional (Sala, 1996). Desta forma, a obtenção de um material seletivo para uso na extração/pré-concentração como etapa prévia à detecção do glifosato (Figura 1) usando um método de análise convencional como a cromatografia, pode ser viabilizada por meio das técnicas da espectroscopia de espalhamento Raman, permitindo o reconhecimento eficaz deste poluente ambiental. (Sassolas, et al., 2012).

Resultados e Discussão

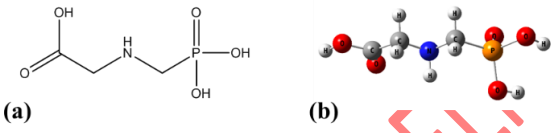


Figura 1. Estrutura química do glifosato. a) forma estrutural bidimensional; b) forma estrutural tridimensional.

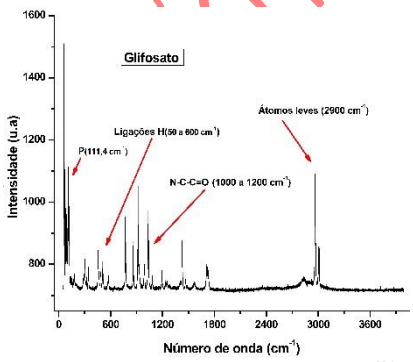


Figura 2. Espectro Raman para o Glifosato.

Foram analisados os espectros do Glifosato (Figura 2) e da acrilamida (Figura 3). O polímero MIP apresenta similaridade das bandas (Figura 4), bem como do polímero não impresso (NIP).

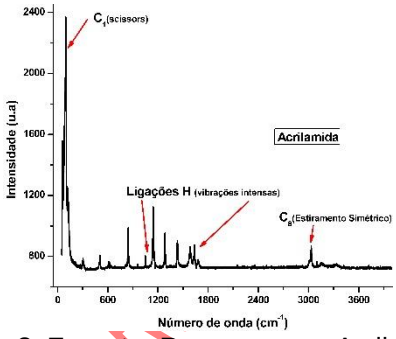


Figura 3. Espectro Raman para a Acrilamida.

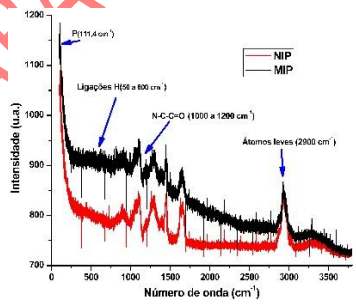


Figura 4. Espectro Raman dos polímeros.

Conclusões

O uso da espectroscopia Raman para estudar a formação de polímeros molecularmente impressos lança luz a importantes identificações de grupos funcionais na formação de cavidades seletivas para detecção de substâncias muitas vezes nocivas a saúde como o glifosato. Desta forma, neste trabalho foram identificados os principais grupos funcionais do glifosato que pertence à classe de herbicidas mais utilizada em lavouras no mundo. Resultados estes que vêm de encontro com cálculos da Teoria do Funcional de Densidade. (DFT).

Agradecimentos

Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT); Universidade Estadual Paulista (UNESP).

PRELIMINAR PARA

[1] Sassolas, Audrey and Blum, Immobilization strategies to develop enzymatic biosensor. In: Biotechnology advances, 2012, pp. 489-511. Sala, O, Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho. In: Universidade Estadual Paulista, 1996.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Using Raman spectroscopy and exponential equation to detect adulteration of Olive oil with Rapeseed and Corn oil.

Pôster 032

Thaís Karine de Lima[1], Maurizio. Musso[2], *Durval Bertoldo Menezes[1,2]

[1]*Federal Institute of Triângulo Mineiro,*
ZIP Code: 38400-970, mailbox: 1020, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil
[2]*Department of Chemistry and Physics of Materials, University of Salzburg,*
Jakob-Haringer-Strasse 2a, ZIP Code: 5020, Salzburg, Austria

Palavras Chave: *Olive Oil adulterated, Raman Spectroscopy, exponential equation.*

Introdução

This study presents a method to determine adulteration of Olive oil with Rapeseed or Corn oil by using Raman spectroscopy and a mathematical treatment based on simple exponential equation. The samples were prepared by mixing pure olive oil with volume fractions from 0% to 100% of Rapeseed or Corn oil added. Moreover, as spectroscopic coefficients, the intensity ratio of the specifics Raman peaks have been used for identifying these oils, permitting a spectroscopic differentiation between them. The perfect fit of the exponential equation, for this purpose, allowed to use it to calculate the Rapeseed or Corn oil volume fraction added into the Olive oil. The results show the clear potential of Raman spectroscopy as a technique for determining adulteration of Olive oil and also for future application to investigate the adulteration of other foods.

Resultados e Discussão

When the common oil (Rapeseed or Corn oil) is added into Olive oil, the Raman signal comes from two source, one being the Olive oil molecules and the other one being the common oils molecules. Initially, there are many Olive oil molecule, and few common oils molecules at around the Olive oil molecules, and accordingly, the Raman signal is completely ruled by Olive oil molecules. But, when the volume fraction of the common oils increases, the Raman signal becomes more strongly ruled by common oils molecules. However, for larger volume fraction of common oils, a signal coming from the Olive oil molecules will still be present in the Raman spectrum, i.e. independently of the volume fraction of common oils into Olive oil, the Raman signal never will be purely from common oils. For example, in the case of the Rapeseed oil mixed with Olive oil, the ratio. $\Upsilon_{pOo} = I^{pOo}_{\nu(C=C)}/I^{pOo}_{\nu(C=O)} = 2.67$, tends to $\Upsilon_{\mathrm{pRo}} = I^{pRo}_{\nu(C=C)}/I^{pRo}_{\nu(C=O)} = 3.55$, but theoretically, it never will be equal 3.55, i.e. the plateau never will be reached. Therefore, the exponential equation (**equation 1**) is completely suitable for this purpose.

$$\Upsilon = \Upsilon_{\mathrm{pR0}} + (\Upsilon_{\mathrm{pO0}} - \Upsilon_{\mathrm{pR0}})e^{-\mu} \qquad (1)$$

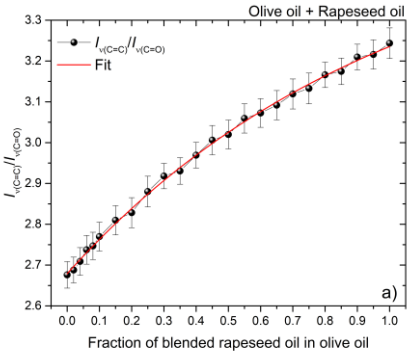


Figura 1. ratio $\Upsilon = I_{\nu(C=C)}/I_{\nu(C=O)}$ as a function of the volume fraction μ_R for Olive oil mixed with rapeseed oil, and the respective fit curves obtained by a fitting procedure using **equation 1.**

Conclusões

From fitting procedure and calculations, the application of the exponential equation proposed in this work was successful for describing the Raman spectroscopic behavior of a mixture of Rapeseed oil and Corn oil with Olive oil as a function of the volume fraction, enabling from this application the calculation of the volume fraction of these common oils added into Olive oil. The excellent recovery of the experimental parameters by a fitting procedure with the exponential equation is a prove that applicated here is completely suitable for this propose. Moreover, this same exponential equation can be applied for analysing other foods with the objective of verifying some possible adulterated food.

Agradecimentos

The authors thank the University of Salzburg for all the support given and the Federal Institute of the Triângulo Mineiro.

[1]Allam, M. A., & Hamed, S. F. 2007. In: Application of FTIR spectroscopy in the assessment of olive oil adulteration. Journal of Applied Sciences Research, 18, pp. 102–108.
[2]Baeten, V., Meurens, M., Morales, M. T., & Aparicio, R. 1996. In: Detection of Virgin Olive Oil Adulteration by Fourier Transform Raman Spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44(8), pp. 2225–2230

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Pôster 033

Crystal Growth, x-ray diffraction and Raman Spectroscopy of Crystals $(NH_4)_2Co\,(Cr_xS_{1-x}O_4)_2.6H_2O$ Tutton salts

Edinei C. Paiva [1, *], Fernanda de P. Oliveira[1],Tiago S. Pacheco [2], Ramon R. Leite[1], Rafael L. de Souza[4], , Santunu Ghosh[3], Zélia M. C. Ludwig[2] Maximiliano D. Martins[1].

[1] Nuclear Technology Development Center- CDTN, Belo Horizonte, 31270-901, MG, Brazil
[2] Department of Physics, Federal University of Juiz de Fora - UFJF, Juiz de Fora, 36036-330, MG, Brazil
[3] Department of Physics, Federal University of Minas Gerais - UFMG, 31270-901, MG, Brazil
[4] Universidade federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Janaúba - UFVJM, 39440-000, MG, Brazil

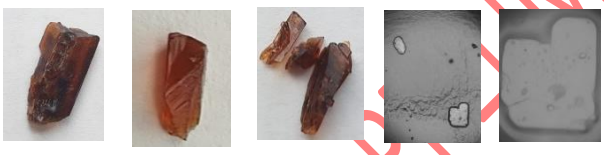
edinei.paiva@cdtn.br
Palavras Chave: *Tutton's salt, Raman Spectroscopy, X-ray diffraction.*

Introduction

In recent years, several works have been reporting that Tutton salts have potential for technologic applications[1]. These crystals are formed by a group of isomorphic compounds, having the chemical formula $A_2B(XO_4)_2.6H_2O$, wherein (A = K, NH_4, Rb, Cs); (B = bivalent Metal ion); (X = S, Se, Cr, Br, P). The crystalline structure of these crystals belongs to the monoclinic system space group P21/c (Z=2)[1-4]. In this work, we discuss the Raman Spectroscopy results of pure crystals and mixed crystals Tutton salts. Additionally, X-ray diffraction (XRD) and Infrared spectroscopy (FTIR) characterization results are presented.

Results and Discussion

In this work, pure crystals $(NH_4)_2\,Co(SO_4)_2\,6H_2O$ and $(NH_4)_2\,Cr(SO_4)_2\,6H_2O$ and mixed crystals $(NH_4)_2\,Co(Cr_{1-x}\,S_x\,O_4)_2\,6H_2O$ of the Tutton salts family, were synthesized by the solution method[1] with slow evaporation of the solvent at temperature of 45 °C.



(a) (b) (c) (d) (e)

Figure 6 – (a), (b) and (c) obtained crystals; (d) and (e) Optical microscopic image detail of two distinct crystalline forms.

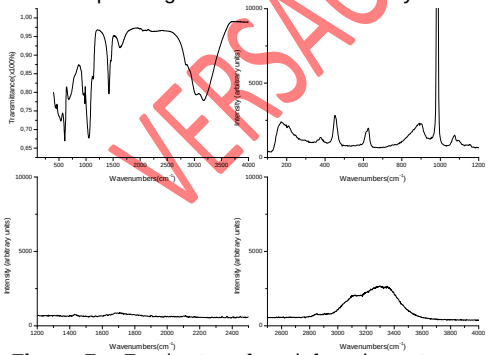


Figure 7 – Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman Spectra.

Table 1 – Peak list x-ray diffraction

2θ	Crystal
12,18	$(NH_4)_2Co(SO_4)_26H_2O$-$(NH_4)_2Cr(SO_4)_26H_2O$
14,73	$NH_4)_2Co(SO_4)_26H_2O$-$(NH_4)_2Cr(SO_4)_26H_2O$
16,35	$NH_4)_2Co(SO_4)_26H_2O$-$(NH_4)_2Cr(SO_4)_26H_2O$
17,19	$NH_4)_2Co(SO_4)_26H_2O$-$(NH_4)_2Cr(SO_4)_26H_2O$
20,73	$NH_4)_2Co(SO_4)_26H_2O$-$(NH_4)_2Cr(SO_4)_26H_2O$
23,40	$NH_4)_2Co(SO_4)_26H_2O$-$(NH_4)_2Cr(SO_4)_26H_2O$
31,89	$NH_4)_2Co(SO_4)_26H_2O$-$(NH_4)_2Cr(SO_4)_26H_2O$
36,60	$NH_4)_2Co(SO_4)_26H_2O$-$(NH_4)_2Cr(SO_4)_26H_2O$

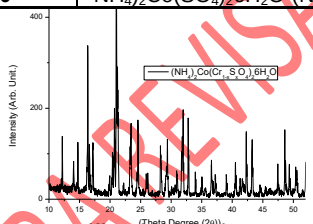


Figure 8 – X-ray Diffraction powder

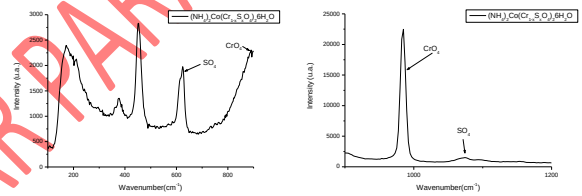


Figure 9 – Non-polarized Raman spectroscopy, highlighting the vibrational mode regions of the molecules SO_4 and CrO_4.

Conclusions

By Raman spectroscopy analysis, normal vibration modes of SO_4 and CrO_4 tetrahedral have been identified. In figure 1 the bands of octahedral complexes formed by metal ions and water are shown. However, the identification of vibrational modes is not easy, mainly due to the large bandwidth. X-ray diffraction shows the existence of mixed salt and could not confirm the existence of $(NH_4)_2\,Co(Cr_{1-x}\,S_x\,O_4)_2\,6H_2O$.

Acknowledgments

The authors thank CNEN/CDTN for the financial support and infrastructure supported in the work developed.

[1]Wildner, Manfred & Manasieva, Delyana & Stoilova, Donka. (2016). International Research Journal of Pure and Applied Chemistry. 13. 1-23. 10.9734/IRJPAC/2016/29171.
[2]T.S. Pacheco et. al. Journal of Science: Advanced Materials and Devices,2(2017) 354-359.
[3] Georgiev, Mitko & Manasieva, Delyana & Stoilova, Donka. (2009). Matrix-infrared spectroscopy of SO42- ions included in some synthetic selenate and chromate minerals. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 44. 71-78..
[4] Bosi, Ferdinando; Belardi, Girolamo; Ballirano, Paolo (2009). "Structural features in Tutton's salts K2[M2+(H2O)6](SO4)2, with M2+ = Mg, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn". American Mineralogist. 94 (1): 74–82

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Caracterização, por espectroscopia Raman a altas pressões, de Tungstato de alumínio dopado com íons Gálio

Pôster 034

Edinilson Tavares Ferreira[1, *], Victor Viana Oliveira[1], Isabela Loureiro Muller [2], Bojan A. Marinkovic[2], Waldeci Paraguassu Feio[1]

[1] Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA 66075-110, Brasil, [2] Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica, 22451-900 Rio de Janeiro, RJ, Brasil
***** *edinilsonfisica42@gmail.com*
Palavras Chave: Espectroscopia Raman, Altas pressões, Transformação estrutural.

Introdução

O sistema $Al_{2-x}Ga_x(WO_4)_3$ pertence a família de materiais $A_2(MO_4)_3$, onde (A = um metal de transição trivalente ou lantanídeo de Ho ao Lu, M = W^{6+} ou Mo^{6+}). Esta é uma estrutura aberta, consistindo de octaedros AO6 e tetraedros MO4, em que cada octaedro compartilha todos os seus vértices com tetraedros e assim sucessivamente. Esta família de materiais apresenta várias propriedades de interesse incluindo expansão térmica negativa, condução iônica, e resistência ao choque térmico[1].

Resultados e Discussão

Neste trabalho estudamos a substituição parcial de Al por Ga, nas quantidades de x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, e 0.6, na estrutura do sistema $Al_{2-x}Ga_x(WO_4)_3$. Também realizamos medidas de microscopia eletrônica de varredura para estudar a morfologia das diferentes amostras, assim como experimentos de altas pressões (P<12GPa) para x=0.2. Observamos várias alterações nos espectros de fônons atribuídas a transições de fase. Na Figura 1 mostramos os espectros Raman para diferentes pontos da amostra, referentes à concentração x=0.2, em condições ambiente. Tais espectros são característicos da fase monoclínica deste sistema. Além disso, observa-se bandas referentes aos contaminantes WO_3 e Al_2O_3.

Conclusões

Sendo a fase monoclínica observada, uma fase de alta pressão no diagrama de fases, acreditamos que a presença de dopante introduz na estrutura um efeito semelhante ao efeito do aumento de pressão, criando condições para a formação de uma fase monoclínica metaestável, diferente da fase monoclínica reportada na literatura. Estudos de altas pressões revelam que esta fase monoclínica se transforma, em 0.3 GPa, em uma outra fase monoclínica que desta vez apresenta a mesma assinatura espectral da fase reportada na literatura. Outras transformações estruturais foram observadas para maiores valores de pressão.

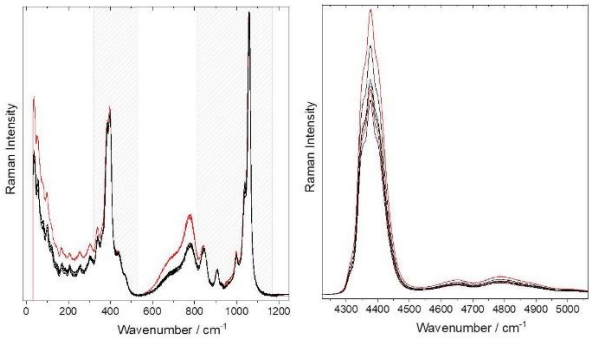


Figura 1: Espectros da amostra x=0.2 normalizados pela banda localizada em 1060 cm-1.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro.

[1] Costa, I. M., Blair, V. L., Paraguassu, W., & Marinkovic, B. A. (2019). Evaluating Al2-xGaxW3O12 system for thermal shock resistance. Journal of Solid State Chemistry France, 277, 149-158.

VERSÃO PRELIMINAR EM REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Uso da Espectroscopia Raman no Controle On-line de Processos Industriais: Uma Revisão

Pôster 035

Eduardo Barbosa[1]*

1 Pensalab Equipamentos Industriais S.A. – Rua Minerva, 156 – São Paulo-SP.
** ebarbosa.parceiro@pensalab.com.br*
Palavras Chave: *espectroscopia Raman, analisador on-line, PAT, biotecnologia, pré-formulação, polímeros*

Introdução

Apesar do uso bastante difundido na pesquisa, a espectroscopia Raman atual está longe de ser uma técnica restrita à academia. Espectrofotômetros modernos apresentam a capacidade de desempenhar papéis no controle on-line de processos industriais antes dominados pela espectroscopia NIR.

O objetivo deste trabalho é fazer uma breve revisão das aplicações atuais da espectroscopia Raman na indústria, mais especificamente no controle on-line de processos químicos e biotecnológicos.

Resultados e Discussão

Técnicas de calibração multivariada, aliadas a sondas com foco otimizado, acopladas a fibras-óticas de longa extensão, permitiram o salto da espectroscopia Raman dos laboratórios de pesquisa para o ambiente industrial. Atualmente, sondas com capacidade para suportar temperaturas até 400°C e pressões de 200 bar permitem rastrear não só processos químicos e de produção de polímeros, mas também inferir propriedades físicas, químicas e físico-químicas importantes como a taticidade, densidade, viscosidade, concentrações analíticas, etc.

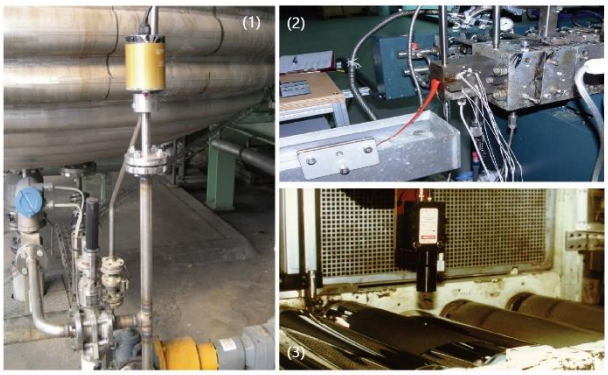


Figura 1. Exemplos de sondas para monitoramento de produção de produção de polímeros. (1) Monitoramento in-situ em reator de polietileno; (2) monitoramento de filme de polímero em extrusora; (3) monitoramento de cristalinidade em rolo modelador após extrusão.

O segmento farmacêutico também utiliza a espectroscopia Raman fora do ambiente de laboratório há vários anos. A aplicação de sondas Raman no monitoramento on-line pode ser vista ao longo de todo o processo produtivo, desde o monitoramento de processos *upstream* (síntese orgânica), *downstream* (troca de solvente, cristalização, etc.) até a formulação e controle da qualidade de comprimidos e suspensões.

Finalmente, um campo que tem crescido significativamente é o da biotecnologia. Devido à baixa sensibilidade à água, maior especificidade em relação à espectroscopia NIR e à possibilidade de esterilização in-situ, a espectroscopia Raman tem se tornado a técnica analítica mais importante para o monitoramento de processos de cultura celular e fermentação nos últimos anos.

Dificuldades com a fluorescência e baixo sinal em meios escuros e turvos têm sido contornados com o uso de laser de comprimentos de onda maiores que 785 nm, aumento nos tempos de exposição ao laser e números de *scan*, e detectores com maior eficiência na contagem de fótons. Isso abre um campo bastante promissor para esta técnica analítica na produção de biofármacos, suplementos alimentares e até mesmo biocombustíveis.

Conclusões

A revisão bibliográfica apresentada no presente trabalho confirma que a espectroscopia Raman é uma técnica moderna e extremamente versátil, que pode ser aplicada diretamente no controle de processos industriais, trazendo inúmeras vantagens no seu controle e otimização.

Agradecimentos

O autor agradece ao Eng. MSc Igor Nazarov da Kaiser Optical Systems pelas informações relativas ao hardware, e ao Eng. Michael Downey da Pensalab pelo suporte.

PRELIMINAR PARA REVISÃO

1. Lewis, I.R., Edwards, H.G.M. Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line. 2001. CRC Press.
2. Brun, N. et al in: J. Raman Spectrosc. 2013, 44 (6), 909–915.
3. Meyer-Kirschner, J. et al in: Applied Spectroscopy 2016, 70 (3), 416–426.
4. Allan, P. et al in: J Pharm Biomed Anal 2013, 76, 28-35
5. De Beer, T. et al in: Int. J. Pharm 2011. 417, 32– 47
6. Wikström H. et al in: Appl. Spectrosc. 2005. 59:934–941
7. Esmonde-White, K.A., et al. in: Anal. Bioanal. Chem 2017. 409:637–649.
8. Berry, B.N.et al in: Biotechnol. Prog 2016. 32, 224–234.
10. Gray, S. et al. in: Biotechnol. Bioeng 2013. ,110 (6), 1654-1662.

VIEnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Effect of Fe (III) on L-asparagine monohydrate investigated under low- and high-temperature conditions

Pôster 036

Eduardo J. L. Gomes[1], Josué A. Lima Jr.[2], Paulo T.C. Freire[2], Gardênia S. Pinheiro[3], Francisco F. de Sousa[1], Claúdio M.R. Remédios[1,*]

[1]*Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CEP 66075-110, Belém, PA, Brazil*
[2]*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O. Box 6030, Fortaleza-CE, 60455-900, Brazil*
[3]*Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Bloco 03, Universidade Federal do Piauí, CEP 64049-550, Teresina-PI, Brazil.*
** e-mail address: remedios@ufpa.br*

L-asparagine, low- temperature, high-temperature

Introdução

Single crystals of L-asparagine monohydrate (LAM), whose molecular formula is $C_4H_8N_2O_3.H_2O$, are particularly important due to physical properties, such as piezoelectricity and nonlinear optical (NLO) properties[1]. LAM crystals have several possibilities for applications in fields of the pharmaceutical and electronic industry, including electro-optical devices.

Single crystals of Fe-doped L-asparagine (LAM:Fe) monohydrate were grown by slow evaporation of a supersaturated aqueous solution. The Raman spectroscopy was performed by using a Jobin Yvon T64000 micro-Raman system equipped with a nitrogen-cooled charge-coupled device (CCD).

Resultados e Discussão

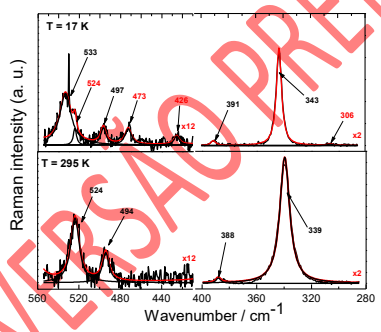


Figure 1. Raman spectra for both the 17 and 295 K temperatures showing the main changes occurred in the vibrational modes in lower temperature

As temperature increases a band width increase in all bands and the disappearance/appearance were observed. This leads us to believe they are bands which arise at low temperatures due to conformational changes occurred in the molecules into the LAM crystal

At Hight temperature a complete structural phase transition has occurred with the annealed sample at 353 K for 5 h.

Conclusões

The emergence of some modes at low temperatures indicates that the molecules presented another configuration at low temperatures. In addition, the LAM:Fe crystal undergo a structural phase transition during annealed at 353 K for 5 h which was interpreted as change from orthorhombic to monoclinic symmetry.

Agradecimentos

I thank all who collaborated in this work.

[1] D.S. Chemla & J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Orlando: Academic Press, Vol. 1, 1987.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Stability of [bis (L-alaninato) diaqua] nickel III dehydrate crystal under pressures up to ~ 25G

Pôster 037

Elaine Cristina Gama Palheta[1], Adenilson Oliveira dos Santos[2], Carlos Emídio Sampaio Nogueira[3], Paulo de Tarso Cavalcante Freire[4], Fábio Machado Ardito[5], Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira[1], Waldomiro Gomes Paschoal Junior[1], Francisco Ferreira de Sousa[1,6].

[1]Universidade Federal do Pará, [2]Universidade Federal do Maranhão, [3]Universidade Regional do Cariri, [4]Universidade Federal do Ceará, [5]Brazilian Synchrotron Light Laboratory, [6]Universidade Federal do Pará (Instituto de Ciências Exatas e Naturais)

**elaine.palheta@icen.ufpa.br*

Keyword: *Raman scattering, L-alaninato crystal, High pressure.*

Introduction

Amino acids have attracted considerable attention from the scientific community because of their tendency to form complexes with transition ions such as nickel (II) as well as their importance in biological systems[1]. The structural behavior of these systems under different thermodynamic conditions is important and should serve as a model to demonstrate Ni (II)–protein interactions[2]. For these reasons, many investigations have sought to understand the interaction mechanisms between the transition metals and proteins.

In our work, we report a study on the thermodynamic stability of [bis (L-alaninato) diaqua] nickel(II) dihydrate crystal using Raman scattering at several pressure values from 0.0 up to ~25 GPa.

Results and Discussion

The Raman spectra measurements were obtained in the 70–1200 cm^{-1} range. In addition, we have determined the fitting of all vibrational bands for measured spectral region and the evolution of spectra (Fig. 1 and Fig. 2) and we able to identify vary anomalies in the wavenumber (ω) versus pressure (P) curves. In fact, the high-pressure Raman spectra and ωxP plots were obtained and Finally, the assignments of calculated vibrational modes of [bis (L-alaninato) diaqua] nickel(II) dehydrate associated with Raman and infrared bands under ambient conditions through density functional theory are also furnished.

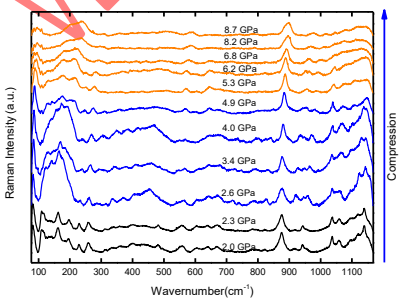


Fig.1: Spectral evolutions, of [bis (L-alaninato) diaqua] nickel(II) dihydrate crystal within pressures from 2.0 to 8.7GPa in the range 77-1150 cm^{-1}

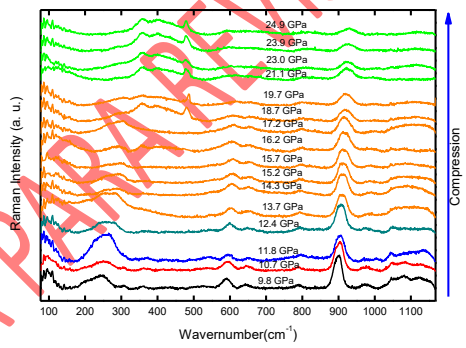


Fig.2: Spectral evolutions, of [bis (L-alaninato) diaqua] nickel(II) dihydrate crystal within pressures from 9.8 to 24.9 GPa in the range 77-1150 cm^{-1}.

Conclusions

We observed several abrupt changes in the intensity of low- wavenumber bands, discontinuities, and the appearance or disappearance of some vibrational modes belonging to the hydrogen bonds that have indicated that crystal under pressure variation must undergoes a set of transitions which are connected with structural and conformational changes.

Acknowledgments

All authors thank the MCT/CNPq, CAPES, and LNLS Public Notices.

[1] A. Khatib, F. Aqra, *Bull. Korean Chem. Soc*. 2009, *30*, 2017.

[2] J. R. Maia, J. A. Lima Jr., P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, C. E. S. Nogueira, A. M. R. Teixeira, A. S. de Menezes, C. M. R. Remédios, L. P. Cardoso, *J. Mol. Struct*. 2013, *1054*, 143.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Epithelial and immune cells discrimination using Raman spectroscopy and Principal Component Analysis

Pôster 038

Elaine C. O. Silva[1], Samuel T. Souza[1], Magna S. Alexandre-Moreira[2], Alexandre U. Borbely[2], Eduardo J. S. Fonseca[1]*

[1]Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Brasil
[2]Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Brasil
eduardo@fis.ufal.br
Keywords: *Raman spectroscopy, Cell discrimination, Principal Component Analysis*

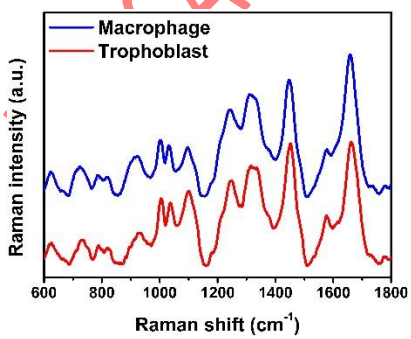
Introduction

Discrimination of different cell types is very important in many medical and biological applications [1,2]. Existing methodologies are based on cost inefficient technologies and in general requires labels or contrast enhancing chemicals. In this context, Raman spectroscopy has been employed for cell discrimination due to their sensitivity and ability to identify and characterise individual cells under label-free conditions. In this study we report the potential application of Raman spectroscopy in conjunction with the Principal Component Analysis (PCA) to identify and discriminate between immune (macrophages) and epithelial (trophoblasts) cells. PCA is a multivariate statistical method that extracts the important information from the data and identifies the patterns that reveal the main characteristics of the analyzed set [3].

Results and Discussion

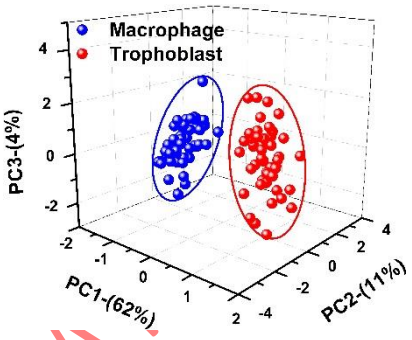
The two cell types presented spectra quite similar, with small differences just in the intensity of the some peaks (figure 1). This shows that cells from different origins can display similar spectra.

Figura 1. Average Raman spectra of macrophages and trophoblasts (50 cells for each group) in the fingerprint region (600–1800 cm^{-1}).



PCA was used to discriminate between such cells based on their biochemical components (figure 2).

Figura 2. Three-dimensional PCA plot for macrophages and trophoblasts.



The macrophages could be easily distinguished from the trophoblasts by the first three PCs, accounting for 77% of the variance, indicating significant spectral differences between the groups ($p < 0.05$). Our results show that PCA is a suitable statistical method for biological samples discrimination due to its successful applications in cell sorting [4].

Conclusions

In conclusion, the study demonstrates the sensitivity of Raman spectroscopy and PCA to provide a suitable tool for single cell discrimination based on their biomolecular signatures. Through this approach, it was possible to interpret and classify the cells accurately, which could be quite useful in diagnostic applications.

Acknowledgements

The authors are thankful to CAPES, CNPq, and FAPEAL (through PRONEX projects) for their financial support.

[1] A. J. Hobro, *et al.*, Raman spectroscopy as a tool for label-free lymphocyte cell line discrimination, Analyst, 2016, 141, pp. 3756-3764.

[2] N. McReynolds, *et al.*, Multimodal discrimination of immune cells using a combination of Raman spectroscopy and digital holographic microscopy, Scientific Reports, 2017, 7:43631.

[3] H. Abdi and L. J. Williams, Principal component analysis, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat., 2010, 2(4), pp. 433-459.

[4] E. C. O. da Silva, *et al.*, Drug-induced anti-inflammatory response in A549 cells, as detected by Raman spectroscopy: a comparative analysis of the actions of dexamethasone and *p*-coumaric acid, Analyst, 2019, 144(5), pp. 1622-1631.

CÓPIA PRELIMINAR PARA

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Dependência da banda Raman de dupla ressonância com a temperatura em heteroestrutura de WSe_2

Pôster 039

Elinei Pinto dos Santos[1,2]*, Rafael Gontijo[1], Cristiano Fantini[1]

1. Universidade Federal de Minas Gerais – Av. Pres. Antonio Carlos, 6627, Belo Horizonte, MG.
**elineips@gmail.com*
2. UFPA – Universidade Federal do Pará – Campus do Guamá, Av. B-1ernardo Sayão S/N, Belém, PA.
Palavras Chave: *Dupla ressonância Raman, heteroestrutura WSe_2, interação multi phonon.*

Introdução

Sistemas bidimensionais planares: os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), são semicondutores caracterizados por propriedades anisotropicas relacionadas a caracteristica quase bidimensional da estrutura cristalina. Cada camada tem uma forma básica XMX (ou MX_2), onde M é um átomo metálico pertecente às colunas das famílias IVB, VB e VIB da tabela periódica e X são elementos da família dos calcogênio. Essas estruturas incluem, por exemplo o WSe_2.

Neste trabalho apresentaremos um estudo e caracterização da monocamada de WSe_2 utilizando espectroscopia Raman visando principalmente caracterizar o processo de dupla ressonância como função da temperatura entre 296K e 593K e da intensidade da energia da energia da fonte excitadora.

Resultados e Discussão

Foram realizadas medidas do WSe_2 para o intervalo de temperatura de 296K a 593K, conforme mostrado na Figura 1 a) para o comprimento de onda de 633nm e 514nm. A temperatura ambiente o espectro para o comprimento de onda de 633nm é mostrado na Figura 1 b). A partir de análises dos modos presentes para diferentes temperaturas foi possível constatar que a temperatura muda drasticamente as propriedades eletrônicas e vibracionais do WSe_2 (2D). A energia de transição excitônica e número de onda do fônon decrescem com o aumento da temperatura. Quando a temperatura aumenta a interação fônon-fônon ocorre com muito mais frequência levando ao decrescimento na energia do fônon. Este comportamento é mostrado na Figura 2 para os modos E e A(M) na zona de Brillouin.

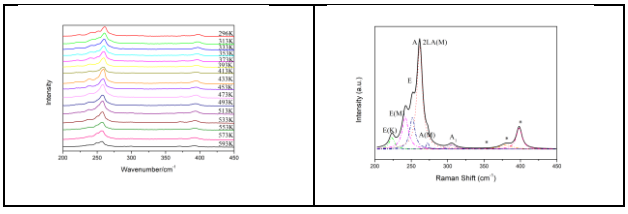


Figura 1. Espectroscopia Raman da monocamada de WSe_2 com variação da temperatura. b) Espectro Raman do WSe_2 com a excitação de 633 nm no intervalo espectral de 220 a 450 cm^{-1}. São mostrados as funções que fitaram a curva (Lorenzianas) e os modos caracterizados no trabalho.

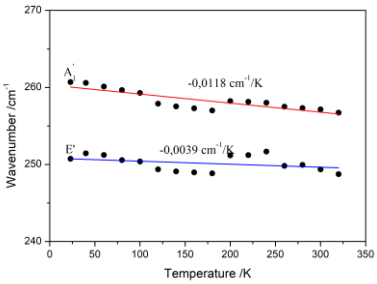


Figura 2. Número de onda de cada banda com função da temperatura para 633nm. Os valores representam a declividade da linha usada para linearização do número de onda com a temperatura.

Conclusões

Estudamos monocamada de WSe_2 para diferentes linhas de laser e diferentes temperaturas. Verificamos e caracterizamos como o processo de dupla ressonância ocorre com estas variações. Medidas de PL também serão mostradas na apresentação do trabalho. A forma de dispersão mostrado para os modos E e A(M) serão mostrados para outros modos e com a variação da energia da fonte excitadora. Este trabalho mostra que para excitações com energias próximas às das transições excitônicas, processos de espalhamento envolvendo dois fônons fora do centro da zona de Brillouin podem ser observados via Raman ressonante.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPQ, CAPES, UFMG, UFPA-PPGF

VERSÃO PRELIMINAR

[1] Elena del Corro et al., AcsNano 2014, in: AcsNano pp.9629–9635.
[2] Rafael N. Gontijo et al., Journal of Raman Spectroscopy 2019, in: JRS-19-0168.R2

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Avaliação dos efeitos de clareamento em consultório e profilaxia em dentes expostos a fumaça de cigarro.

Pôster 040

Elizangela A. do Nascimento[1], Flavio L. Beltrame[2], Juliana L. de Geus[2], Alessandra Reis[2], Daniele T. Dias[3], Aloisi Somer[4], Paulo V. Farago[2], Ueslen R. Silva[1], Carlos Jacinto[1], Andressa Novatski[1,4]

[1]Group of Nano-Photonics and Imaging, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas Maceió, AL, Brasil
[2]Departamento de Ciências Farmaceuticas- Universidade Estadual de Ponta Grossa.
[3]Departamento Acadêmico de Física, Universidade Federal Tecnológica do Paraná, Ponta Grossa, PR Brazil
[4]Departamento de Física - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, Brasil

Palavras Chave: *espectroscopia Raman, PCA, nicotina*

Introdução

O número de fumantes aumentou significativamente devido ao crescimento populacional[1]. Os componentes do cigarro durante a queima, como alcatrão, açúcar, nicotina e cacau, são transferidos para o fumante devido ao aquecimento[2]. Esses componentes provavelmente são responsáveis pela coloração dos dentes devido à sua tonalidade escura e capacidade de aderir à superfície[3]. Para se minimizar estes efeitos, somente métodos oxidativos, como o clareamento com peroxido de hidrogênio podem mudar essa coloração por meio de variações estruturais nos dentes. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos de dois tratamentos utilizados para clareamento de dentes expostos à fumaça de cigarro, utilizando espectroscopia Raman.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta alguns espectros Raman para as amostras controle (ctrl), submetida à fumaça de cigarro (cigarro) e aos tratamentos: clareamento em consultório (clar) e profilaxia (profl).
Os resultados Raman foram submetidos a análise por componentes principais (PCA).

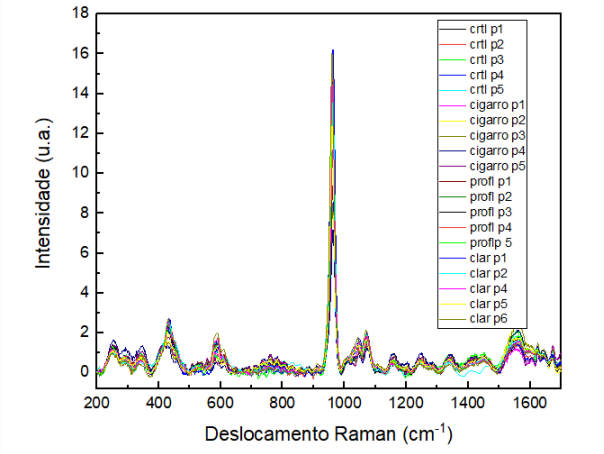


Figura 1. Espectros Raman das amostras expostas à fumaça de cigarro e submetidas a diferentes tratamentos.

A análise por PCA mostrou que com 4 componentes principais é possível descrever 92,28% dos dados, sendo 63,33% da variância total descrita pela primeira componente principal (PC1).

A figura 2 apresenta o gráfico de PC1 x PC2. Quando analisamos o comportamento dos escores em função do número de onda, observamos que as amostras submetidas à fumaça de cigarro tiveram diferença significativa com relação ao controle e tratamento na componente PC1, a qual ficou negativa nas regiões de 1550 cm-1, 1416, 1348, 1246, 774, 346 e 250 cm-1. Essas podem estar associadas com a quantidade de nicotina impregnada nas amostras[4]. Com relação aos tratamentos observamos uma separação em PC1 com relação as com fumaça de cigarro, sendo que o tratamento que mais se aproxima do controle é a profilaxia.

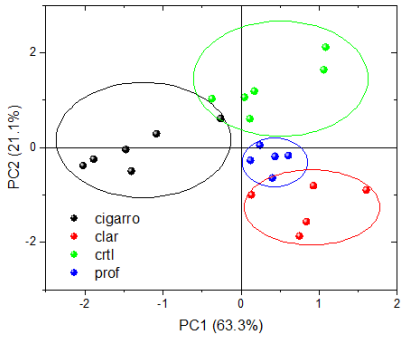


Figura 2. Gráfico PC1xPC2 dos escores para os espectros das amostras.

Conclusões

Por meio de análise de componentes principais nos resultados de espectroscopia Raman foi possível identificar as variações estruturais de dentes expostos a fumaça de cigarro e submetidos posteriormente a dois diferentes tratamentos para clareamento.

Agradecimentos

CAPES FINEP CNPQ FUNDAÇAO ARAUCARIA, FAPEAL C-LABMU LAPTO-UTFPR

ELIMINAR PARA REVISÃO

[1] M. Ng, M.K. Freeman, T.D. Fleming, M. Robinson, L. Dwyer-Lindgren, B. Thomson, A. Wollum, E. Sanman, S. Wulf, and A.D. Lopez, Jama **311**, 183 (2014).
[2] S.W. Purkis, C. Mueller, and M. Intorp, Food Chem. Toxicol. **49**, 3238 (2011).
[3] M. de S. Wasilewski, M.K. Takahashi, G.A. Kirsten, and E.M. De Souza, Am J Dent **23**, 4 (2010).
[4] M. Baranska, J.C. Dobrowolski, A. Kaczor, K. Chruszcz-Lipska, K. Gorz, and A. Rygula, J. Raman Spectrosc. **43**, 1065 (2012).

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Raman study of Ag nanoparticles synthesized by fungi using Tip-Enhanced Raman Spectroscopy

Pôster 041

Enzo V. H. Agressott[1], Thiago Alves Moura[1,2], Nathália Leal Marinho[1], Francisco Afrânio Cunha[3, 4], P. B. Fechine[3], Alexandre R. Paschoal[1] and Antônio Gomes de Souza Filho[1].

[1]*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brazil.*
[2]*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - Campus Acopiara.*
[3]Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMAT)-Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE,Brazil.
[4]Laboratório de Microbiologia de Leveduras da Faculdade de Farmácia da UFC, Fortaleza, Brazil.

Key word: *Nanoparticles, Biogenic, TERS.*

Introduction

Raman Spectroscopy is an scattering process with low efficiency. If such a technique is performed at the nanometric level, the low volume of the samples increase the experimental challenges involved: (i) only 1 in 10^7 of the incident photons are inelastically dispersed within a picosecond or less [1], (ii) most molecules have very low scattering cross sections [2]. One possible approach to overcome these challenges is by employing Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS), which offers the advantage of acquiring topographical and optical information beyond the diffraction limit.

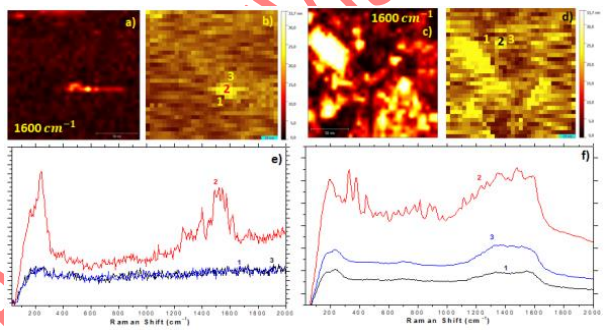
The synthesis of metallic nanoparticles (NPs) commonly employs toxic solvents that might be harmful to human health of to the environment. In this work, we study silver nanoparticles (AgNPs) synthesized by the fungi *Rhodotorula Glutinis* (Rg-AgNPs) and *Rhodotorula Mucilaginosa* (Rm-AgNPs). These NPs have a protein layer involving the silver core. In this work, the authors employ TERS technique to obtain chemical and optical information about the core and the protein layer with subdiffraction resolution [3, 4, 5].

Results and Discussion

Typical Raman spectra of Rm- and Rg-AgNPs are shown in Fig. 1e and 1f. Spectroscopic Raman images and topography images are shown in Fig. 1a, 1c and 1b, 1d respectively. The measurements were made in synchrony with the AFM in an area of 160x160nm with 32x32pixels. The spectroscopic image has a good match with the AFM image, see Fig 1. In the enhanced Raman measurements spectra were identified clearly the peaks well defined at about 1187 cm^{-1} (C-S Stretching), 1255 cm^{-1} (C-H flexion), 1346 cm^{-1} (C-H flexion+C-C stretch), 1505 cm^{-1} (C-H flexion+C-C stretching) and 1618 cm^{-1} (C-C stretching) for each sample.

.

Figures 1. Raman spectra of (e) Rm- and (f) Rg-AgNPs. Spectroscopic image a) Rm, c) Rg and AFM image b) Rm, d) Rg.



Conclusions

The authors successfully employed TERS to study isolated and small bundles of AgNPs synthesized by fungi. The enhanced Raman spectra obtained are very stable, indicating that the structural conformations of the protein involving the silver core just is affected by plasmons on the Au tip and not by the Ag nucleus. The results presented here allowed the identification of alpha-helix, beta-sheet and protein mixed structures. The protein Au-Tip interaction seems to happen through the amine group.

Acknowledgments

CAPES
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

[1]Smith E, Dent G. Modern Raman spectroscopy.
[2]Kneipp K, et al, Chem Rev.1999;99(10):2957–76.
[3]Fahmy T, et al., Inter. Jour. Bio. Macro. 2011; 48 (1): 134-6.
[4] J. Phys. Chem. C, vol. 121, no. 21, pp. 11300–11311, 2017.
[5]F. A. Cunha et al., vol. 34, no. 9, pp. 1–15, 2018

VERSÃO PRELIMINAR

Transição de fase estrutural da perovskita dupla $Cs_2AgBiBr_6$ investigado através de espectroscopia Raman.

Pôster 042

Fabio E O Medeiros[1], Laura M T Vidal[2], Alejandro P Ayala[1]*

Departamento de física da Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici 60.455-900 Fortaleza/CE.
Departamento de farmácia da Universidade Federal do Ceará, Campus do Porangabuçu 60.430-370 Fortaleza/CE.
ayala@fisica.ufc.br.
Palavras Chave: Espectroscopia Raman, Perovskita livre de chumbo, $Cs_2AgBiBr_6$, Transição de fase estrutural

Introdução

A perovskita dupla $Cs_2AgBiBr_6$ tem chamado atenção de pesquisadores nos últimos anos devido a sua aplicação na fabricação de células solares baseadas em perovskitas livres de chumbo. Entretanto, suas propriedades optoeletrônicas sofrem mudanças devido a ocorrência de sua transição de fase estrutural em baixas temperatura (122K), cujo qual, migra de uma estrutura tretagonal (I4/m) para uma estrutura cúbica (Fm3m) conforme a temperatura se eleva. No presente trabalho, investigaremos a transição de fase desse composto em função da temperatura através da espectroscopia de espalhamento Raman.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros Raman do $Cs_2AgBiBr_6$ na sua fase cúbica (295K) e tetragonal (20K). Embora o desvio no centro dos modos não seja perceptível dessa maneira, com ajuste de funções obtivemos valores mais precisos para todos os espectros nas diferentes temperaturas medidas ilustrados na Figura 2.

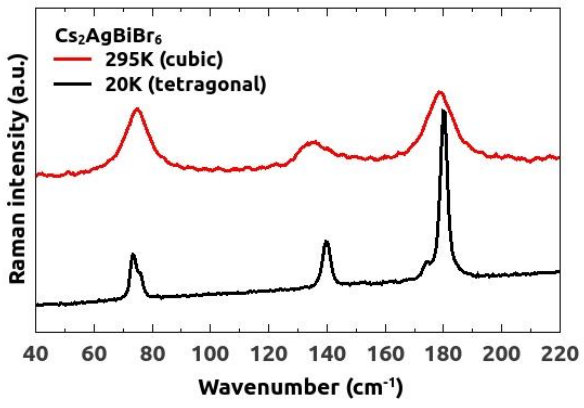


Figura 1. Espectros Raman para o $Cs_2AgBiBr_6$ nas fases cúbica (295K) e tetragonal (20K).

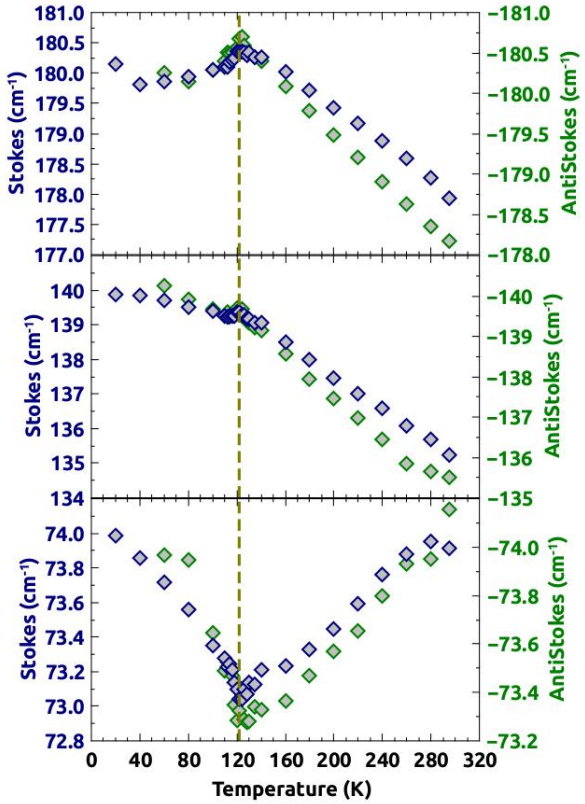


Figura 2. Posição dos centros dos modos Raman Stokes e Antistokes em função da temperatura.

Onde se observa claramente um desvio de comportamento em torno de 122K.

Conclusões

Dessa forma é possivel afirmar que existe uma transição de fase em torno de 122K préviamente confirmada por difração de raios-X em outros trabalhos.

Agradecimentos

CAPES e ao Programa de pós-graduação da Universidade Federal do Ceará.

L Schade,. ASC Energy Lett. 2019, 4, 299-305
S J Zelewski,. J Mat Chem C 2017 56 8158-8162

J A Steele,. ACS Nano 2018, 12, 8081−8090
F Igbari,. Nano Lett. 2019, 19, 2066−2073
S Khalfin Nanoscale,. 2019, 11, 8665

PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Vibrational Properties of Methyl-Hydrazine Lead Bromide Metal-organic Perovskite, studied by Raman spectroscopy under high pressure.

Pôster 043

Fábio F. Leite[1]*, Mirosław Mączka[2], Waldeci Paraguassu[1]
[1] *Departamento de Física, Universidade - Federal do Pará, Belém, Pará 66075 110, Brazil*
[2]*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, Wroclaw 50 - 950, Poland*
***** *fabioleite@icen.ufpa.br; paraguassu@ufpa.br*
Palavras Chave: *Metal-Organic Perovskite, high pressure, Raman scattering.*

Introduction

Dye-sensitized solar cells adopting organometal halide perovskites as light absorbers have recently emerged as a promising photovoltaic technology. The hybrid organometal halide compounds adopt perovskite-type (OMHP) crystal structure with a general formula of AMX_3, in which A is an organic cation, M is Pb^{2+} or Sn^{2+} and X is typically Cl^-, Br^-, I^-. The structure consists of a framework of corner-sharing MX_6 octahedra and organic ammonium cations in the dodecahedral A sites[1]. In this work we report a study of vibrational behavior of (OMHP) MHy_2PbBr_4 (MHy = $CH_3(NH)NH_2$) under high pressure, using Raman spectroscopy, and results of DFT calculations, in order to do the assignment of vibrational modes of free organic part.

Results

In the Figures 1 and 2, we shows the main features of the Raman spectra of MHy_2PbBr_4 in the pressure range of 0-7.6 GPa.

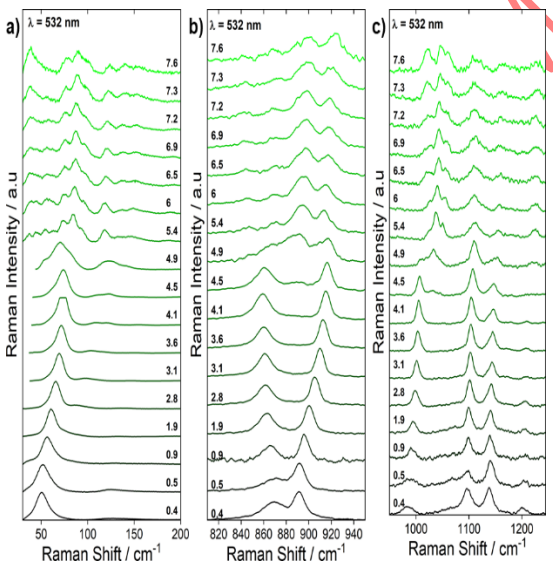


Figure 1: Raman spectrum of MHy_2PbBr_4 in range between 30 cm^{-1} – 1300 cm^{-1}.

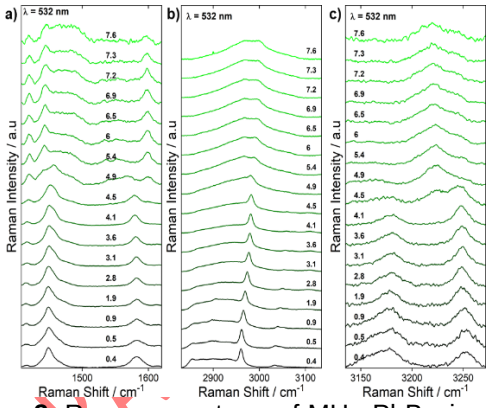


Figure 2: Raman spectrum of MHy_2PbBr_4 in range between 1200 cm^{-1} – 3300 cm^{-1}.

From these Raman spectra we see that the system exhibit two different types of crystal organization. The first one close to 4.9 GPa and second above this pressure value. The structural changes at 4.9 GPa present a strong character and can be seen in all regions of Raman spectra showed in both Figures. Additionally, using Gaussian 09 program, we discuss the vibrational properties of free organic part of the system and identify the vibrational modes with %PED calculation.

Conclusions

The MHy_2PbBr_4 system experiment a first order phase transition at 4.9 GPa associated with octahedron distortion caused by increase of pressure, where it is possible to observe changes in all regions in the Raman spectrum. These changes can be associated with distortions in octahedra connections of $PbBr_6$ caused by increase of pressure and possible charge transfer between organic part and octahedron $PbBr_6$. More studies are in progress in order to better understand these changes and how the substitution of organic part can modify the properties of organometalic halide compound. The assignment of modes are proposed based on DFT calculations, using Gaussian 09 and Veda software.

Acknowledgment

The authors acknowledge the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FINEP for financial supporting.

[1] Wang, Yonggang, Pressure-Induced Phase Transformation, Reversible Amorphization, and Anomalous Visible Light Response in Organolead Bromide Perovskite. JACS, 137, 2015.

SEMINAR PAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espectroscopia vibracional e análise da capacidade de retenção de galvanoplastia em matrizes cerâmicas

Pôster 044

Fernanda A. Damasceno[1]*, Rebecca Veldhuis[1], Maria de Fátima S. Rodrigues[2], Raimundo N. P. Teixeira[3], Larissa K. M. Gomes[4], Jorge M. C. Menezes[5], João H. da Silva[6].

[1]Engenharia Civil – Universidade Federal do Cariri – UFCA, Juazeiro do Norte-CE.
[2]Engenharia de Materiais – Universidade Federal do cariri – UFCA, Juazeiro do Norte-CE.
[3]Química Biológica – Universidade Regional do Cariri – URCA, Crato-CE.
[4]Laboratório de Cerâmica – Universidade Federal do Cariri – UFCA, Juazeiro do Norte-CE.
[5]Central Analítica – Universidade Federal do Cariri – UFCA, Juazeiro do Norte-CE.
[6]Centro de Ciências e Tecnologia – CCT – Universidade Federal do Cariri – UFCA, Juazeiro do Norte-CE.

fernandamasc.f@gmail.com*

Palavras Chave: *Lodo galvanico, Cerâmica, Espectroscopia.*

VERSÃO PRELIMINAR REVISÃO

Introdução

O uso de argilas na remoção de metais tóxicos dos corpos hídricos vem sendo testados por inúmeros pesquisadores (KURNIAWAN, T.A et al.). A incorporação de íons metálicos a matrizes cerâmicas pode ser uma alternativa na destinação de resíduos de indústrias de galvanoplastia. O presente trabalho teve como objetivo verificar a capacidade de remoção de íons metálicos, cobre Cu(II) e níquel Ni(II) às matrizes cerâmicas utilizadas nas fábricas de tijolos e telhas situadas na região do Cariri-Cearense, pois estes íons são nocivos para o ser humano e para o meio ambiente. Verificou-se o efeito provocado por diferentes incrementos de íons metálicos às argilas usadas na fabricação dos tijolos, além das propriedades vibracionais das peças cerâmicas formadas com e sem a incorporação dos íons às matrizes de argila.
.

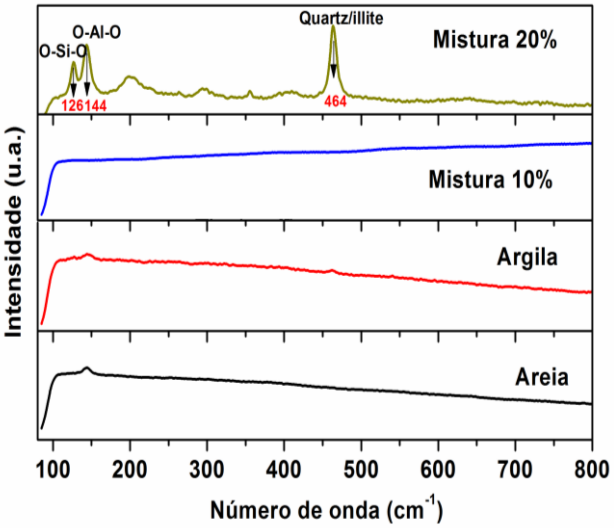
Resultados e Discussão

A Figura 1, mostra os espectros das argilas analisadas por espectroscopia Raman. Podemos observar bandas em torno de 464, 144 e 126 cm^{-1} que representam modos associados à flexão da ligação Si-O-Si em quartzo/illita, O-Al-O e Si-O-Si, associados a dobramento simétrico, respectivamente.

Os resultados de caracterização utilizando as técnicas de espectroscopia vibracional, indicam que a natureza do produto formado depende fortemente dos metais contidos na argila.

Com os dados obtidos por espectroscopia vibracional, foi possível realizar as seguintes correlações: O quartzo é o mineral mais abundante nas amostras estudadas, sendo evidenciado pela presença de Si. Porém nas misturas 10% e 20% analisadas apresentaram características de materiais amorfos, demonstrando desta forma um alto grau de impurezas presentes nas amostras.

Figura 1. Espectros Raman das argilas.



Conclusões

Com os estudos realizados conclui-se que a reciclagem do lodo galvânico é viável na produção das cerâmicas. É um processo simples que inertiza os metais pesados, não havendo custos a mais no processo. Além de ser benéfico ao meio ambiente, pois se dá um destino correto ao lodo, reciclando-o, e não se corre o risco de contaminação, como ficou claro nos experimentos realizados.

Agradecimentos

UFCA, UFC e CNPq.

[1] KURNIAWAN, T.A et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering Journal, v. 118, p. 83-98, 2006.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Pôster 045

Crystal Growth, x-ray diffraction and Raman Spectroscopy of Lithium sulfate monohydrate and Mg-doped Lithium's salt

Fernanda de P. Oliveira[1], Edinei C. Paiva [1]*, Rafael L. de Souza[2], Ramon R. Leite[1], Tiago S. Pacheco [3], Bruno da C. Veloso[1], Maximiliano D. Martins[1].

[1] Nuclear Technology Development Center- CDTN, Belo Horizonte, 31270-901, MG, Brazil
[2] Universidade Federal dos Vales do Jequtinhonha e Mucuri, Janaúba, 39440-000, MG, Brazil
[3] Department of Physics, Federal University of Juiz de Fora - UFJF, Juiz de Fora, 36036-330, MG, Brazil
[4] Department of Physics, Federal University of Minas Gerais - UFMG, 31270-901, MG, Brazil

fernandadepaulaoliveira46@gmail.com
Palavras Chave: *Lithium's salt, Raman Spectroscopy, X-ray diffraction.*

Introduction

Mg-doped Lithium Sulphate monohydrate single crystals grown by slow evaporation technique[1]. The crystals were subjected to X-ray diffraction (XRD) study that confirms quality of the crystal, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman Spectroscopy, ensures the functional groups.

Results and Discussion

In this work, pure crystals $LiSO_4H_2O$ and - $LiMgSO_4Cl\ 3H_2O$ were synthesized by the solution method with slow evaporation of the solvent at temperature of 45°C.

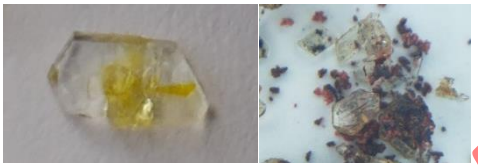


Figure 10 – Photograph of LSMH crystal

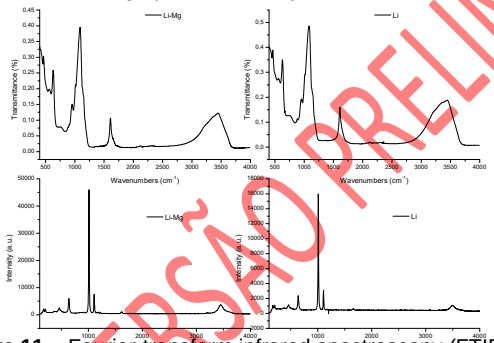


Figure 11 – Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman Spectra of pure LSMH and Mg doped LSMH crystal.

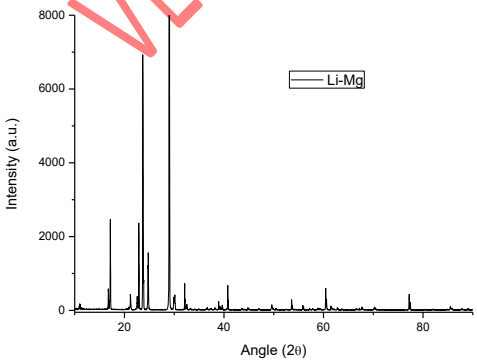


Figure 12 – X-ray Diffraction powder

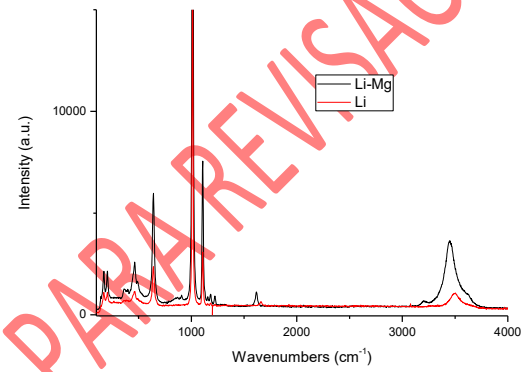


Figure 13 – Non-polarized Raman spectroscopy of pure LSMH and Mg- Lithium's salt.

Conclusions

With Raman spectroscopy we can identify the normal vibration modes of Mg-Cl, indicating LiMg(SO4)Cl·3H2O crystal. Subjected of powder X-ray diffraction shows the existence of pure LSMH.

Acknowledgments

The authors thank CNEN/CDTN for the financial support and infrastructure supported in the work developed.

[1]Wang, A., B. L. Jolliff, Y. Liu, and K. Connor (2016), Setting constraints on the nature and origin of the two major hydrous sulfates on Mars: Monohydrated and polyhydrated sulfates, J. Geophys. Res. Planets, 121, 678–694,
[2]Sumangali E Glitta, Girish M Joshi. Investigation on Zn (II) Doped Lithium Sulphate Monohydrate Single Crystals. Mechanics, Materials Science & Engineering MMSE Journal. Open Access, 2017, 9, ff10.2412/mmse.80.57.55ff. ffhal-01504658
[3]A. Jungermann Spectrochim. Acta, 33A (1977), p. 725
[4]Wesolowski, M., Leyk, E. & Szynkaruk, P. J Therm Anal Calorim (2014) 116: 671. https://doi.org/10.1007/s10973-014-3762-y.
[5]Boopathi K., Ramasamy P., Bhagavannarayana G.,Growth and characterization of Cu (II) doped negatively soluble lithium sulfate monohydrate crystals, J. Cryst. Growth.386(2014)32–37

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Identificação de minerais em rochas sedimentares por Espectroscopia Raman.

Pôster 046

Francisco Carlos C. S. Salomão[1]*, Paulo de Tarso Cavalcante Freire[2], Francisco Nepomuceno Filho[2].

[1] Universidade Estadual do Ceará - FAFIDAM, [2] Universidade Federal do Ceará
** carlos.salomao@uece.br*
Palavras Chave: *Rochas, Calcita, Quartzo.*

Introdução

As técnicas de espectroscopia fornecem informações fundamentais na análise de minerais em rochas e solos. Através destas técnicas, podemos identificar os diferentes minerais que constituem a matriz rochosa, bem como a composição química e estrutural desses minerais. Todos esses resultados podem ser obtidos por meio da espectroscopia Raman, que fornece uma descrição detalhada e apresenta a vantagem adicional de examinar essas amostras de maneira não destrutiva, preservando sua estrutura e morfologia[1]. Neste trabalho, apresentamos os resultados da investigação por espectroscopia Raman, onde identificação dos minerais presentes em rochas sedimentares do Pré-sal brasileiro, caracterizadas pela presença de calcita e quartzo.

Resultados e Discussão

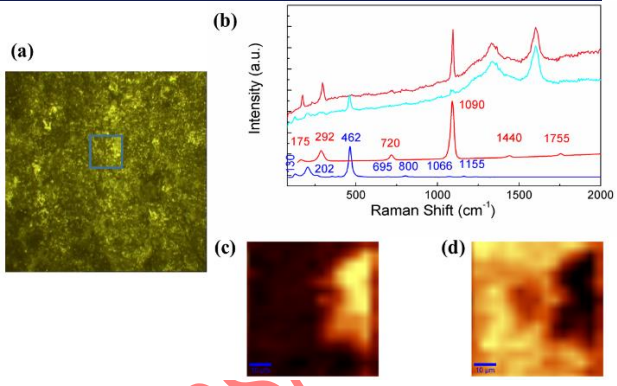


Figura 1. *(a) Imagem no microscópio óptico da lâmina V017529H, (b) Espectro Raman médio do mapeamento na amostra com presença de Calcita (pink), com presença do Quartzo (azul claro), do Quartzo (azul) e da Calcita (vermelho), onde os dois últimos foram obtidos em http://rruff.info (c) modo 461 cm^{-1} relativo à Quartzo e (d) 1090 cm^{-1} relativo à Calcita.*

A figura 1 (a) mostra a imagem óptica da amostra, destacando a região aonde foi feito o mapeamento Raman. Na figura 1 (b) temos Espectro Raman médio do mapeamento na região da amostra com domínio da presença de Calcita (pink) e na região da amostra com domínio da presença do Quartzo (azul claro). A identificação da presença destes minerais foi feita mediante a comparação com os espectros Raman do Quartzo (azul) e da Calcita (vermelho), sendo que os espectros Raman destes minerais isolados foram obtidos em http://rruff.info. A figura 1 (c) mostra o mapa Raman do modo 462 cm^{-1}, este modo é associado ao quartzo e figura 1 (d) mostra o mapa Raman do modo 1090 cm^{-1}, este modo é associado à calcita. Nestes mapas Raman, os pontos claros da imagem são os pontos aonde o modo vibracional é mais intenso no espectro Raman. Podemos ver que a região aonde o modo associado ao quartzo é mais intenso na figura 1 (c) é a mesma região aonde o modo associado à calcita é menos intenso na figura 1 (d) e a região aonde o modo associado à calcita é mais intenso na figura 1 (d) é a região aonde o modo associado ao quartzo é menos intenso na figura 1 (c). Isto nos mostra a presença de regiões de domínios para cada mineral. Percebemos ainda a presença de material carbonáceo associados aos modos 1355 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}.

Conclusões

Identificamos os minerais presentes nas rochas (Calcita e Quartzo), bem como conseguimos fazer um mapeamento das regiões de domínio destes minerais na amostra. Ainda identificamos também a presença de material carbonáceo nas rochas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Central Analítica do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará aonde as medidas foram realizadas.

[1] Maurizio Muniz-Miranda, Surface-enhanced Raman spectroscopy for identifying rock composition, in: Spectrochimica Acta Part A 73, Elsevier, 2009, pp. 456–459.

VERSÃO PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Aplicação da Espectroscopia Raman em fóssil do período quaternário

Pôster 047

Marleane M.F. Azevedo[1], Juliani P. Caland[1], Juan Carlos C. Martinez[2], Francisco E.P. Santos [*1] .

[1] *Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Piauí, (UFPI)*

[2] *Departamento de Arqueologia, Universidade Federal do Piauí, (UFPI)*

franciscoeroni @gmail.com

Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, fossilização, preguiça gigante.*

Introdução

A espectroscopia Raman tem sido muito empregada no estudo de fósseis. As análises são feitas a fim de identificar sua composição, compreender o processo de fossilização, estudar a diagênese e seus efeitos na preservação e formação dos fósseis e verificar as características biológicas que mudaram ao longo do tempo.
Neste trabalho foi feita a análise do fóssil da Preguiça Gigante encontrada na cidade de corrente no extremo sul do Piauí, fósseis de mamíferos são bem representados no Brasil principalmente em algumas épocas do Paleógeno, Neogeno e Quaternário.

Resultados e Discussão

Os espectros foram obtidos no espectrômetro Raman Bruker modelo Senterra da Universidade Federal do Piauí, onde foram utilizados os seguintes parâmetros: laser de 785nm, tempo de aquisição de 10s e 10 acumulações.
É possível observar a uniformidade dos espectros possibilitando destacar a presença de picos em 283 cm^{-1} associados a presença de CO^{2-}_3. Bandas em torno de 960 a 965 cm^{-1} são atribuídas ao fosfato que pode nos dar informações sobre o teor de carbonato na amostra. A presença desse fosfato é comum em material ósseo na sua fração mineral.

As bandas em 1200 a 1500 cm^{-1} segundo a literatura indica que a presença dessas bandas em fósseis está relacionada à presença de materiais carbonáceos sugerindo a presença de resíduos de colágeno. A partir do EDS confirmamos as medidas realizadas por espectroscopia Raman

Figura 1. Fóssil da preguiça gigante.

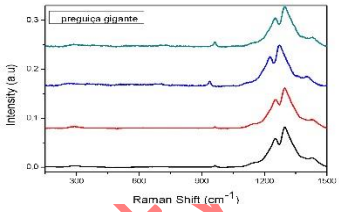


Figura 2: Espectro Raman da preguiça gigante.

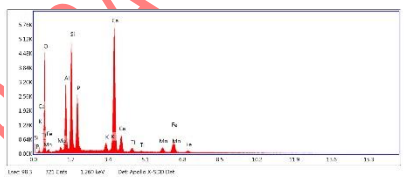


Figura 3. Espectro EDS da amostra de uma preguiça gigante.

Conclusões

A utilização das técnicas de Espectroscopia Raman e EDS se mostraram uma ferramenta importante para a determinação dos compostos presentes no fóssil e assim podemos ter um melhor entendimento do seu processo de fossilização. Pela presença do carbonato de cálcio na amostra indicando a matéria organiza residual após o processo de diagênese podemos concluir que o processo de fossilização ocorrido foi a mineralização onde a forma original da preguiça gigante foi preservada.

Agradecimentos

Ao laboratório FISMAT da Universidade Federal do Piauí, CAPES, e CNPQ

[1] Walker, J.D. & Geissman, J.W. (compilers). 2009. Geologic Time Scale. Geological Society of America, doi: 10.1130/2009.

[2] ZHANG, L.; TANG, P.; XU, M.; ZHANG, W.; CHAI, W.; WANG, Y. Effects of crystalline phase on the biological properties of collagen

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Propriedades Vibracionais do Ácido Oxálico Dihidratado sob Altas Pressões

Pôster 048

Francisco Marciano Rufino[1*], José Alves de Lima Júnior[1], Fellipe dos S. Campêlo Rêgo[2]
[1]*Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, Brasil.*
[2]*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Acaraú, Acaraú-Ce, Brasil.*
rufino@fisica.ufc.br.
Palavras Chave: ***Espectroscopia Raman, Altas Pressões, Transições de fase.***

Introdução

O ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), o ácido mais simples da família de ácidos dicarboxílicos, pode ser encontrado em quatro formas, duas anidras e duas dihidratadas. O α-ácido oxálico dihidratado (AODα), cuja fórmula química é $C_2H_2O_4.2H_2O$, objeto de estudo deste trabalho, é estudado há, aproximadamente, um século e tem motivado discussões no âmbito do comportamento da ligação de hidrogênio entre a molécula de ácido oxálico e a de água e está relacionada às alterações da estrutura cristalina sob pressão[1].

O principal objetivo deste trabalho é estudar a estabilidade do cristal AODα sob condições extremas de pressão através de dois experimentos e comparar com os resultados de trabalhos que exploraram os papel das ligações de hidrogênio, pois estas influenciam diretamente na estabilidade de estruturas em que estão presentes.

Resultados e Discussão

Foram realizados experimentos de espectroscopia Raman na pressão ambiente que forneceram resultados para a identificação dos modos de acordo com a literatura e experimentos sob variação de pressão hidrostática (até 24 GPa) utilizando dois fluidos transmissores de pressão diferentes: óleo mineral (nujol) e gás neônio. De acordo com os experimentos realizados sob altas pressões foi possível observar, através das modificações do perfil dos espectros, que o cristal AODα, possivelmente, sofre transições de fase. Essas mudanças foram observadas tanto nos modos internos quanto externos com o surgimento, desaparecimento, deslocamento da posição em relação ao número de onda e alterações na largura e intensidade.

Duas transições de fase observadas com o aumento da pressão estão de acordo com as modificações relatadas no trabalho de Bhatt[1] que explora o comportamento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e ácido oxálico com o aumento da pressão com base em resultados de espectroscopia vibracional e cálculos teóricos.

Conclusões

O cristal foi submetido à altas pressões e sofreu transições que foram reversíveis de acordo com o perfil dos espectros obtidos na descompressão e comparados com os obtidos na compressão. Além disso, as linhas de luminescência do rubi indicaram que o meio era hidrostático até o fim dos experimentos. Algumas mudanças observadas no perfil dos espectros do cristal AODα com o aumento da pressão estão de acordo com modificações observadas em espectros de cristais de aminoácidos, como por exemplo, alterações nos modos de rede relatados como mudanças conformacionais[2-3]. As moléculas de água desempenham um importante papel na estabilização da estrutura cristalina e participa decisivamente na transições de fase do material e a ligação curta entre as moléculas de água e ácido oxálico sofre mudanças que interferem diretamente na estrutura do material[1].

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, à Universidade Pierre e Marie Curie e ao apoio financeiro do CNPq, Capes e Funcap.

BHATT, H. et al. Proton transfer aiding phase transitions in oxalic acid dihydrate under pressure. Physical Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 11, p.8065–8074, 2016.
REGO, F. d. S. C. et al. Raman spectroscopic study of dl valine under pressure up to 20 gpa. Journal of Molecular Structure, Elsevier, v. 1109, p. 220–225, 2016.
CHATZIGEORGIOU, P. et al. Solid-solid phase transitions in dl-norvaline studied by differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry B, ACS Publications, v. 114, n. 3, p. 1294–1300, 2009.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Raman Spectroscopy Investigations on $Cs_2FeCl_5.H_20$ Single Crystals

Pôster 049

Francisco Nailson Farias de Vasconcelos[1*], Juan Símon Rodríguez Hernández[1], Dieric dos Santos de Abreu[1], Mayra Alexandra Padron Gomez[1], Alejandro Pedro Ayala[1], Carlos William de Araújo Paschoal[1]

[1]*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil*
*****nailson@fisica.ufc.br.*
Keywords: *Raman Spectroscopy, $Cs_2FeCl_5.H_2O$, Antiferromagnetism*.

Introduction

Antiferromagnets of the family $A_2FeCl_5{\cdot}H_2O$ (A=K, Rb, Cs) has been investigated mainly because they have a very low anisotropy and Néel temperatures ranging from 6.6 K to 15 K (K) [1]. Particularly, $Cs_2FeCl_5.H_2O$ undergoes a crystallographic phase transition at Tc=151.5+or-0.5 K in which the electric field gradient tensor becomes symmetric in the high-temperature phase. Although all magnetic and electric phase diagram of $Cs_2FeCl_5{\cdot}H_2O$ is well established, its vibrational properties were few investigated. Thus, in this work, we discuss the Raman-active phonons in $Cs_2FeCl_5{\cdot}H_2O$ crystals.

Results and Discussion

Single crystals of $Cs_2FeCl_5.H_2O$ were grown from aqueous solution of CsCl and $FeCl_{3\cdot6}H_2O$ in the stoichiometric amounts. At room temperature it crystallizes in an orthorhombic unit cell belonging to the *Cmcm* space group, as determined by single-crystal X-ray diffraction. This structure shows isolated Cs cations surrounded by $[FeCl_5.H_20]^{2-}$ octahedra, as can be seen in Figure 1.

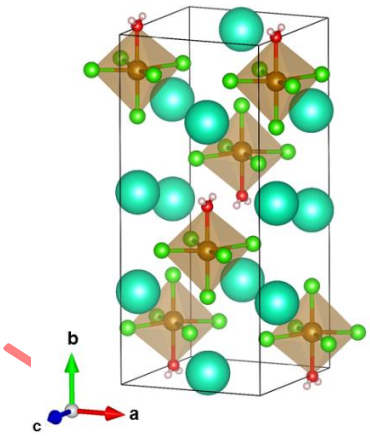


Figure 1. Crystalline structure of $Cs_2FeCl_5.H_2O$ at room temperature.

The Raman-active spectrum of $Cs_2FeCl_5.H_2O$ is shown in Figure 2. The Raman spectrum was analyzed in the range of 50-600 cm^{-1} at room temperature. The modes found in range up to 400 cm^{-1} were attributed to the metal-ligand vibrations of the $[FeCl_5.H_2O]^{2-}$ complexes, while the Cs-O and Fe-O stretching modes are in the range of 280-400 cm^{-1}. Finally, the bands related to the hydrogen bond of the water molecule at Cl-Fe-O bonds occur in the 150-250 cm^{-1} range. These results confirm previous features observed in infrared and Raman studies of the water molecule in crystalline hydrates which form the chain structures, as $Cs_2FeCl_5.H_2O$ [2].

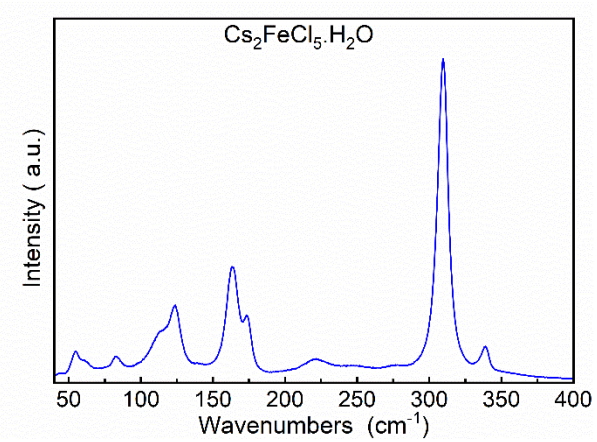


Figure 2. Raman-active phonon spectrum of $Cs_2FeCl_5.H_2O$ at room temperature.

Conclusions

The $Cs_2FeCl_5.H_2O$ Chain Structure Study and its relationship to the frequencies of vibrations normal H_2O molecules were initially addressed in this paper. We observed a strong influence of Fe and Cs cations on stretching modes related to hydrogen bonds in the molecule of H_2O. Raman spectroscopy at room temperature was applied as the initial compound characterization for future low-temperature experiments, useful in investigations of magnetic transitions, which are expected for this compound.

Acknowledgments

FUNCAP, CNPq e CAPES, e ao PPG UFC.

[1] Freitas, Rafael Sá de, Armando Paduan-Filho, and Carlos Castilla Becerra. "Magnetic phase diagram of the low-anisotropy antiferromagnet Cs2FeCl5· H2O." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 374 (2015): 307-310.

[2] R.L. Carlin, F. Palacio, Coord. Chem. Rev., 65 (1985), p. 141.

[3] P. Piszczek, A. Grodzicki, and B. Engelen, Journal of Molecular Structure 646(2003) p. 45.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Amorfização Estrutural da Atorvastatina em Solventes Orgânicos Polares: Uma Análise Vibracional.

Pôster 050

Gabriel Carvalho de Lima[1]*, Marcelo Monteiro Marques[2], Gláucio Braga Ferreira[1].
[1]*Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, CEP: 24020-141 Niterói, RJ, Brasil.*
[2]*Colegio Universitário Geraldo Reis, Universidade Federal Fluminense, CEP: 24210-200, Niterói, RJ Brasil*
**gabriel_carvalho@id.uff.br*.
Palavras Chave: *Atorvastatina, Amorfização, Vibracional.*

Introdução

O Fármaco Atorvastatina (ATV) é um sintético que pertence ao grupo das estatinas. Trata-se de um insumo desenvolvido para auxiliar nos tratamentos de pacientes que sofrem de doenças cardiovasculares. Suas moléculas atuam inibindo a biossíntese de colesterol, a partir de interações com a enzima *HMG-CoA Redutase,* para que assim reduza-se o nível de lipoproteínas de baixa densidade (LDL).[1] Comercialmente, a substância pode ser encontrada na forma de sal cálcico, a qual admite a manifestação de sólidos amorfos, distintos polimorfos e de solvatomorfos.[2] Neste trabalho. Testou-se uma metodologia de dissolução de ATV em três solventes: metanol; etanol e propanona. Os sólidos obtidos após evaporação foram analisados de acordo com suas propriedades macroscópicas, seus perfis DRX e seus espectros Vibracionais de FT-IR e de FT-RAMAN.

Resultados e Discussão

Preparou-se alíquotas contendo cerca de 0,1 g do fármaco ATV, transferidos para tubos de ensaio de capacidade igual a 30 mL. Em cada tubo foi adicionado 15 mL dos respectivos solventes: metanol, etanol e propanona. Percebeu-se lenta dissolução total do fármaco em cada sistema (Figura 1). Os sólidos formados foram submetidos a análises DRX de pó (BRUKER D8 Advance), a espectroscopia na região do Infravermelho, utilizando um FT-IR iS50 em ATR de 4000 até 100 cm^{-1}, a espectroscopia Raman com laser de 1064 nm, de 3600 até 70 cm^{-1}. Cálculos computacionais foram utilizados na atribuição espectroscópica utilizando o método DFT/CAM-B3LYP com funções de base 6-31G* (Figura 2), análise PED com programa VEDA4. Os resultados encontrados pela análise de difração indicaram a formação de sólidos amorfos com difratogramas semelhantes. Também foram observadas semelhanças nos espectros Raman (Figura 3), bem como nos espectros de FT-IR.

Figura 1. Hábitos dos Produtos de Precipitação.

Figura 2. Estrutura otimizada do ATV na forma aniônica.

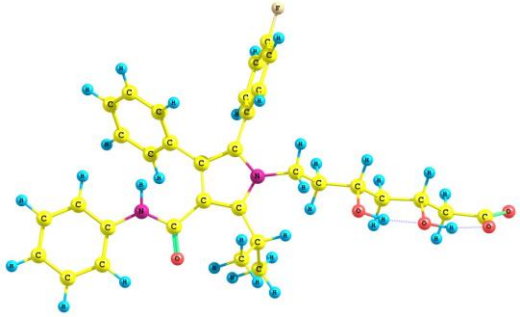
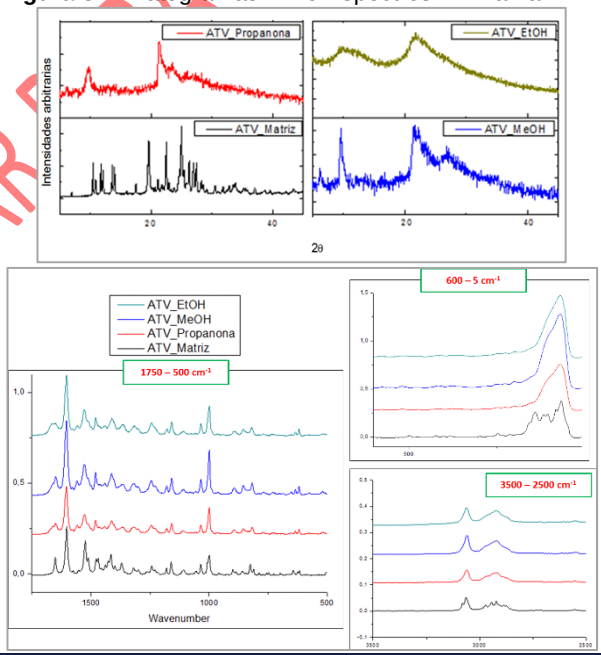


Figura 3. Difratogramas RX e Espectros FT-Raman.



Conclusões

A ação dos solventes polares próticos e aprótico testados sobre a ATV foi capaz de converter um sólido cristalino em amorfos. O hábito aparente no crescimento dos pseudocristais supramoleculares não indica necessariamente padrão de organização reticular dos sólidos.

Agradecimentos

CAPES, FAPERJ, FIOCRUZ, LDRX-UFF, LAME-UFF.

[1] B. D. Roth, The Discovery and Development of Atorvastatin, a Potent Novel Hypolipidemic Agent, in: Progress in Medicinal Chemistry Vol. 40, Elsevier, 2002.
[2] G. Shete *et al;* Solid State Characterization of Commercial Crystalline and Amorphous Atorvastatin Calcium Samples, in: AAPS PharmSciTech, Vol. 11, No. 2, jun 2010.

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Hipertrofia cardíaca induzida por reperfusão por isquemia renal: um estudo de biópsia óptica baseado em espectroscopia Raman

Pôster 051

Gabrielle Luana Jimenez T. Nepomuceno [1*], Marcela Sorelli Ramos [2*], Herculano Martinho [3*]

**Universidade Federal do ABC , Avenida dos Estados 5001, Santo André- São Paulo*

g.luana@ufabc.edu.br [1] msorelli@gmail.com [2] hsmartinho@gmail.com

Palavras Chave: *Hipertrofia cardíaca, Isquemia Renal, Biopsia óptica.*

Introdução

A matriz extracelular (MEC) é uma rede de proteínas interconectadas, incluindo componentes fibrilares e não fibrilares que exercem funções estruturais e moleculares. A inflamação tem um papel fundamental na resposta cardíaca da MEC, ativando as vias intracelulares, a produção de citocinas e a remodelação cardíaca.[1] A insuficiência renal é caracterizada por uma inflamação sistêmica que afeta diretamente alguns órgãos como fígado, pulmão e coração. Considerando que a inflamação sistêmica é capaz de induzir alterações da MEC, o foco deste estudo foi investigar a modulação da matriz extracelular durante a hipertrofia cardíaca induzida por reperfusão isquêmica renal.[2] As variações espectrais induzidas pela reperfusão foram investigadas e suas correlações bioquímicas apresentadas e discutidas.

Resultados e Discussão

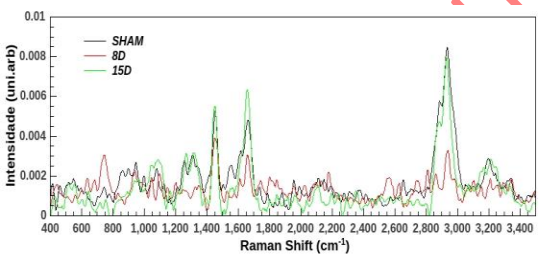


Figura 1. Espectros Raman da biopsia do coração de camundongos

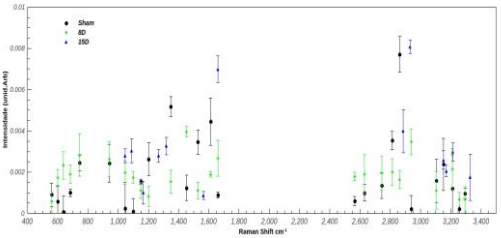


Figura 2 Gráfico de dispersão dos espectros Raman

Durante a análise de todos os espectros(Figura 1) , foi observado alterações em alguns picos das amostras 8D (8 dias após indução de isquemia renal) e 15D (dias após a indução de isquemia renal) em comparação com o grupo controle (Sham). Ao picos com alterações foram 1170, 1215, 1280, 1340, 1560, 1580, 2590, 2730 cm^{-1}, que são atribuídos aos modos de flexão da tirosina, alongamento C-H, Amida III, Iodos, Triptofano, Alongamento fenilalanina, aminoácidos de metionina e alongamento das vibrações dos grupos CH, NH e OH, respectivamente.

Conclusões

Mediante as diferenças observadas nos espectros e no gráfico de dispersão (Figura 2)das amostras de Sham, 8D e 15D, pode-se observar alterações nas amostras 8D e 15D em relação as amostras do grupo controle (Sham), e foi observado que as amostras de 8D tiveram alterações significativas, principalmente em Triptofano, Alongamentos de fenilalanina, aminoácidos de metionina e alongamento das vibrações dos grupos CH, NH e OH, já 15D modos de flexão da tirosina, alongamento C-H, Amida III, dessa forma nota-se que a isquemia renal induzida, traz alterações significativas ao coração dos camundongos estudados, concluindo que inflamação sistêmica é capaz de induzir alterações da MEC.

Agradecimentos

Universidade Federal do ABC, CAPES, FAPESP E CNPq.

[1]*National Kidney and Urologic Diseases Information Clearinghouse (NKUDIC), Kidney Disease Statistics for the United States 2012*

[2]*CIRINO-SILVA et.al. Renal ischemia/reperfusion-induced cardiac hypertrophy in mice: Cardiac morphological and morphometric characterization. JRSM Cardiovascular Disease.v. 6, p. 204800401668944, 2017.*

[2]*CIRINO-SILVA et.al. Renal ischemia/reperfusion-induced cardiac hypertrophy in mice: Cardiac morphological and morphometric characterization. JRSM Cardiovascular Disease.v. 6, p. 204800401668944, 2017*

PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Temperature-induced phase transitions in metastable β-Ag_2WO_4

Pôster 052

João Victor Barbosa Moura[1], Gilberto Dantas Saraiva[2*], Caíque Diego de Abreu Lima[1], Cleânio da Luz Lima[1], Paulo Tarso Cavalcante Freire[3].

[1]Departamento de Física, Campus Ministro Petrônio Portella, Universidade Federal do Piauí, CEP 64.049-550, Teresina - PI, Brazil. [2]Faculdade de Educação Ciências e Letra do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63.902-098, Quixadá – Ce, Brazil. [3]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O.Box 6030,CEP60.455–970, Fortaleza CE, Brazil.

***** *gilberto.saraiva@uece.br*
Key words: *Temperature-induced, phase transitions, β-Ag_2WO_4*

Introdução

Silver tungstate (Ag_2WO_4) compounds have attracted widespread scientific and technological interest, especially regarding the multifunctional applications in photocatalysis, photoluminescence, antibacterial agent and gas sensor. The silver molybdate exhibits polymorphism can be obtained in three phases: Alpha phase (α- Ag_2WO_4) with orthorhombic structure (*Pn2n*); beta phase (β-Ag_2WO_4) with hexagonal structure ($P6_3/m$) and gamma phase (γ-Ag_2WO_4) with cubic structure ($Fd\text{-}3m$). It has been well established that α-phase is a thermodynamically stable and the β- and γ-phases are metastable phases. In particular, the metastable β-Ag_2WO_4 system at room temperature structure is hexagonal belonging to the $P6_3/m$ space group, with eight formulas per unit cell (Z=8) and lattice parameters a = 11.08904 Å, b = 11.08904 Å, c = 7.54062 Å, α = 90°, β = 90°, γ =120° [7].

Resultados e Discussão

Temperature-dependent Raman study was performed in order to obtain information on structural changes induced by the temperature in crystal β-Ag_2WO_4. The stability of the hexagonal structure ($P6_{3/m}$) phase of Ag_2WO_4 crystal was accessed, and our results indicate that this material undergoes a sequence of three phase transformation, which were observed at 413-423, 483–493 and 713–733 K temperature range. In all phase transformations, changes occur in the Raman modes, for example: the new Raman bands appear and disappear. These changes lead us to assume the following transition Beta to alpha, from alpha to hexagonal and the hexagonal to alpha again occurred. Such transitions are irreversible and are connected with tilting and/or rotations of the WO_4 tetrahedron, which leads to a disorder at the WO_4.

Conclusões

This study reports the effects of the temperature-dependent Raman scattering in the vibrational and the structural properties of the β-Ag_2WO_4 crystals, which indicate that this material undergoes a sequence of three phase transformations, been related with strong changes in the Raman spectrum: appearance a disappearance of the Raman bands, discontinuties of the wavernunber, increse and decreases of the intensities of the Raman modes and the braodging band process for the all Raman modes. Herein, were assuming the following phase transitions: Beta to alpha, alpha to hexagonal and the hexagonal to alpha again. Such transitions are irreversible.

Agradecimentos

G.D. Saraiva, Ph.D, acknowledges the support from the PQ – 2017 (Grants#309510/2017-1). C. LUZ-LIMA, Ph.D, acknowledges the MCTI/CNPQ/Universal (Grants#) and the PQ – (Grants#426995/2018-0). The authors thank FUNCAP and CNPq for Financial support.

[1] R.A. Roca, J.C. Sczancoski, I.C. Nogueira, M.T. Fabbro, H.C. Alves, L. Gracia, L.P.S. Santos, C.P. de Sousa, J. Andrés, G.E. Luz, E. Longo, L.S. Cavalcante, Catalysis Science & Technology 5(8) (2015) 4091-4107.

[2] Z. Lin, J. Li, Z. Zheng, J. Yan, P. Liu, C. Wang, G. Yang, ACS Nano 9(7) (2015) 7256-7265.

[3] L.S. Cavalcante, M.A.P. Almeida, W. Avansi, R.L. Tranquilin, E. Longo, N.C. Batista, V.R. Mastelaro, M.S. Li, Inorganic Chemistry 51(20) (2012) 10675-10687.

[4] V.M. Longo, C.C. De Foggi, M.M. Ferrer, A.F. Gouveia, R.S. André, W. Avansi, C.E. Vergani, A.L. Machado, J. Andrés, L.S. Cavalcante, A.C. Hernandes, E. Longo, The Journal of Physical Chemistry A 118(31) (2014) 5769-5778.

[5] L.F. Silva, A.C. Catto, W. Avansi Jr, L.S. Cavalcante, V.R. Mastelaro, J. Andrés, K. Aguir, E. Longo, Journal of Alloys and Compounds 683 (2016) 186-190.

[6] A.J. Van Den Berg, C.A.H. Juffermans, Journal of Applied Crystallography 15(1) (1982) 114-116.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Influência da transferência de carga na intensificação SERS de junções moleculares em nanosanduíches AuNE |Junção Molecular| Au (liso)

Pôster 053

Giordano T. Paganoto[1], Diego Pereira dos Santos[2], Marcia L.A. Temperini[1*]
[1]*Departamento de Química Fundamental – Instituto de Química, Universidade de São Paulo – Avenida Lineu Prestes, 748*
[2]*Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Josué de Castro, 126*
*****mlatempe@iq.usp.br
Palavras Chave: *SERS, transferência de carga, eletrônica molecular, nano junção molecular*

Introdução

Os recentes avanços da plasmônica e nanofotônica permitiram melhor entendimento do comportamento óptico de diversas nanoestruturas metálicas.[1] Paralelamente, o estudo das propriedades eletrônicas de moléculas orgânicas e junções moleculares têm se tornado relevante para o desenvolvimento de diversos dispositivos como OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*) e células solares.[2]

O objetivo deste trabalho é correlacionar as propriedades de transferência de carga e a intensidade SERS de junções moleculares como 1,4 benzenoditiol (BDT) e ácido p- mercaptobenzóico (pMBA) em nanosanduíches (nanopartícula de Au | Junção molecular| Au (liso). Outras junções serão discutidas na apresentação do trabalho.

Resultados e Discussão

Na Figura1A é mostrado o deslocamento de frequência Raman do modo de $\nu_{C=C}$ do anel aromático para o BDT e pMBA em diferentes condições: *Bulk*; suspensão coloidal (Col, dados não mostrados) e nanosanduíches (NPoM, *nanoparticle on mirror*). Observa-se que o BDT apresenta maior deslocamento de frequência em relação ao Raman normal. Além disso, a variação observada é para menores frequências em relação ao Raman normal seguindo a tendência *Bulk* < Col < NPoM. Esta evidência experimental sugere o enfraquecimento das ligações do anel aromático, característico de processos de transferência de carga. A intensidade do modo 16b correspondente à deformação angular ν_{CCC} de simetria b_2 do BDT é mostrado na Figura 1B, o BDT já foi amplamente estudando na literatura e existem evidências experimentais de que os modos de simetria b_2 são intensificados por meio de transferência de carga. Observa-se na Figura 1B a mesma tendência *Bulk* < Col < NPoM para o aumento da intensidade do modo 16b.

Os espectros SERS dos nanosanduíches com pMBA e BDT são mostrados na Figura 2A, nota-se o surgimento do modo 16b para o BDT próximo a 490 cm^{-1}, no entanto, este modo é inativo para o pMBA. A Figura 2B mostra a intensidade SERS normalizada pela intensidade do Raman normal do modo de $\nu_{C=C}$ próximo à 1600 cm^{-1}, observa-se que a intensidade SERS para o pMBA é maior se comparada ao BDT. Como o BDT possui o grupo -SH nas posições 1,4 do anel aromático é possível que a molécula tenha a ação de um contato elétrico entre a superfície e a nanopartícula de Au permitindo o transporte de carga e diminuindo o campo na região entre a superfície e a nanopartícula. No caso do pMBA, que possui o grupo -COOH, o contato elétrico entre a superfície a nanopartícula é bem menos eficiente, de modo que a molécula se comporta como um meio dielétrico mais eficiente e o campo elétrico se concentre no *gap* entre a superfície e a nanopartícula.

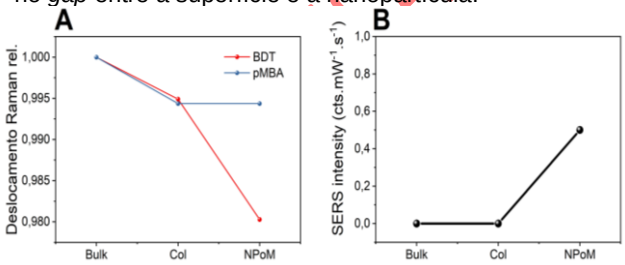


Figura 1. (A) Espectros SERS do pMBA (azul) e BDT (vermelho). (B) Área da linha Raman do modo de $\nu_{C=C}$ para o BDT e pMBA.

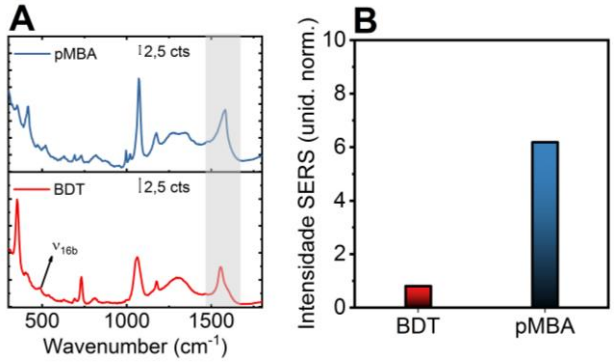


Figura 2. (A) Espectros SERS do pMBA (azul) e BDT (vermelho). (B) Área da linha Raman do modo de $\nu_{C=C}$ para o BDT e pMBA.

Conclusões

Mostramos por meio de um sistema simples a influência do processo de transferência de carga na intensidade SERS. De modo que a técnica SERS permite indicar a capacidade condutora dessas junções moleculares.

Agradecimentos

Capes, CNPq e FAPESP (2016/21070-5)

[1]Pérez-González, O. *et. al* ; *New J. Phys.* **2011**, *13*.
[2]Benz, F. *et. al*.; *Nano Lett.* **2015**, *15*, 669.

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espectroscopia Raman em nanofios íon-implantados de $Ga_{0.96}Mn_{0.04}As$:Zn.

Pôster 054

Gregório B. Corrêa Jr.[1,2*], Sandeep Kumar[3], Chandni Devi[3], Daniel Jacobsson[4], Andreas Johannes[5], Carsten Ronning[5], Håkan Pettersson[6,7], Waldeci Paraguassu[2] e Waldomiro Paschoal Jr.[2*]

1 *Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, 68440-000 Abaetetuba, PA, Brazil*
2 *Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, PA, Brazil*
3 *Department of Physics, Central University of Rajasthan, Ajmer 305817, India*
4 *Department of Chemistry, Lund University, Box 118, SE-221 00 Lund, Sweden*
5 *Institut für Festkörperphysik, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, Germany*
6 *Solid State Physics and NanoLund, Lund University, Box 118, SE-221 00 Lund, Sweden*
7 *School of Information Technology, Halmstad University, Box 823, SE-301 18, Halmstad, Sweden.*
*gregfisjunior@gmail.com, wpaschoaljr@ufpa.br

Palavras Chave: *nanofios, fônon óptico de superfície, spintrônica.*

Introdução

A possibilidade em realizar a fabricação de nanofios de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ferromagnéticos operando em temperatura ambiente, abriu novas perspectivas, como na área de spintrônica. Neste sentido, nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma rota, pós-crescimento, para obter nanofios de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ através da implantação de íons Mn sob condições de recozimento dinâmico[1]. E, apesar do fato dos nanofios de GaAs terem sido investigados intensivamente por espectroscopia Raman[2], quase não existem relatos de medições detalhadas de espalhamento Raman em nanofios de GaAs dopados com Mn. Desta forma, realizamos neste trabalho um estudo detalhado da influência da implantação de íons Mn nos nanofios de GaAs:Zn à temperaturas elevadas. Acreditamos que os resultados são de fundamental importância para o desenvolvimento de spintrônicos à base de nanofios, compatíveis com a tecnologia convencional de silício.

Resultados e Discussão

Dois picos adicionais de fônons em 191 cm^{-1} e 252 cm^{-1}, foram observados. Propomos que esses novos modos de fônons possam ser atribuídos à presença de arsênico cristalino (c-As) na superfície dos nanofios implantados. O As cristalino pertence ao grupo espacial D_{3d} com os modos Raman A_{1g} (LO) e E_g (TO) ativos e previstos pela teoria de grupos em 257 cm^{-1} e 198 cm^{-1}, respectivamente. Observamos ainda que a razão I_{LO} / I_{CPPM} aumenta em um fator de ~2 após a implantação dos íons Mn, indicando que a concentração de buracos livres diminui fortemente nos nanofios de $Ga_{0.96}Mn_{0.04}As$.

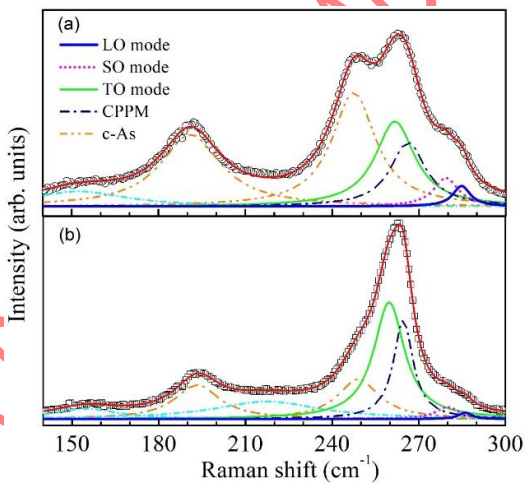


Figura 1. Espectros Raman de (a) nanofios de GaAs:Zn implantados com íons Mn e (b) nanofios de GaAs:Zn não implantados, mas recozidos.

Conclusões

Observamos um significativo alargamento e desvio para o vermelho dos modos TO e LO, para os nanofios de GaAs:Zn e $Ga_{0.96}Mn_{0.04}As$, que são atribuídos à tensão e desordem induzida por dopagem de Zn e Mn e à presença de defeitos relacionados à implantação. Além disso, o modo LO é fortemente amortecido, o que é atribuído a um forte acoplamento plasmon-fônon, induzido pela concentração de buracos livres.

Observamos dois novos modos Raman localizados em 191 cm^{-1} e 252 cm^{-1}, atribuídos aos modos de vibração E_g e A_{1g}, respectivamente, da fina camada de c-As presente na superfície dos nanofios implantados. Esta camada de c-As/óxido é resultante da alta temperatura de implantação/recozimento.

Agradecimentos

Os autores brasileiros agradecem às agências nacionais CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

[1] Paschoal W., *et. al.* 2014 Magnetoresistance in Mn ion-implanted GaAs:Zn nanowires Appl. Phys. Lett. 104 153112.

[2] Corrêa Jr. G. B., *et. al.* 2019 Raman characterization of single-crystalline $Ga_{0.96}Mn_{0.04}As$:Zn nanowires realized by ion-implantation. Nanotechnology 121185.R1.

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Avaliação da estabilidade físico-química de nanocápsulas poliméricas contendo Tacrolimus por Espectroscopia Raman

Pôster 055

Guilherme dos Anjos Camargo[1]*, Amanda Roderjan Cray da Costa Filha[1], Andressa Novatski[2,3], Jéssica Mendes Nadal[1], Elizangela A. do Nascimento[3], Ueslen R. Silva[3], Carlos Jacinto[3], Paulo Vitor Farago[1]

[1]Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, UEPG, Ponta Grossa-PR.
[2]Departamento de Física, UEPG, Ponta Grossa-PR.
[3]Group of Nano-Photonics and Imaging, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas Maceió, AL, Brasil
guuicamargo.gc@gmail.com
Palavras Chave: *Tacrolimus, Nanocápsulas Poliméricas, Espectroscopia Raman*

Introdução

Tacrolimus (TAC) é uma lactona macrolídea que pertence ao grupo dos inibidores de calcineurina, cujo mecanismo de ação é atuar no sistema imunológico e nas células da pele[1,2]. A aplicação tópica do TAC não produz efeitos adversos significativos, porém a sensação de queimação transitória, ondas de calor no local da aplicação e o prurido acarretam em baixa adesão ao tratamento[1,2,3]. Portanto, têm-se formulado sistemas de liberação capazes de intensificar a permeação cutânea e reduzir a dose aplicada topicamente para minimizar os efeitos adversos e manter a eficácia terapêutica[1,2].

Assim sendo, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a estabilidade físico-química das nanocápsulas poliméricas (NC-N, NC-1, NC-2 e NC-3) contendo TAC por meio da Espectroscopia Raman e análise de pH nos tempos 0, 60 e 120 dias após o preparo.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 demostra os resultados do pH das formulações logo após o preparo.

Tabela 1. Valores de pH das formulações no dia do preparo.

	Média	DP*
NC-N	5,77	± 0,447
NC-1	5,86	± 0,280
NC-2	6,25	± 0,180
NC-3	5,98	± 0,106

*DP = desvio padrão (n = 3)

Foi possível verificar com esses valores que a adição do fármaco nas formulações NC-1, NC-2 e NC-3 exerceu pouca influência, pois elevou levemente o pH das mesmas, porém mantendo o caráter ácido esperado por conta da estrutura química do polímero utilizado[4]. Em relação ao pH ao longo do tempo foi observado uma diferença significativa ($p<0,05$) apenas acima de 120 dias, onde o pH das mesmas variou quando comparadas ao dia de preparo. Isso deve-se provavelmente a hidrólise do material do núcleo que são desprendidos da fase oleosa quando ocorre agregação do polímero ou até mesmo a degradação do polímero e exposição do fármaco[5]. Na figura 1 apresentamos os espectros Raman para as amostras NC-N nos tempos 0, 60 e 180 dias. Observamos várias modificações com o tempo. Por exemplo a região de 1730 cm-1 (atribuída ao estiramento C=O se desloca para 1746 cm-1. Os picos na região de 1470-1415 (δCH2), 1303-1281 (wCH2), 1107-1033 (estiramento do do esqueleto da estrutura) e 912 (νC-COO) cm^{-1}. Essas regiões refletem o caráter cristalino da PCL. Uma vez que este polímero tem a característica amorfa quando preparado, a medida que perde a estabilidade, ocorre uma recristalização. Este fenômeno detectado por espectroscopia Raman pode estar influenciando também alteração do pH.

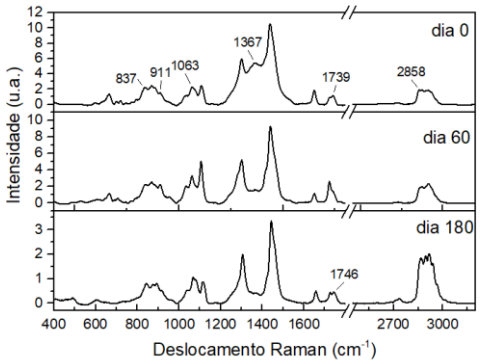


Figura 1. Espectros Raman da amostra NC-N obtidos após 0, 60 e 180 dias de preparo.

Conclusões

Por meio da análise de pH, foi possível verificar a estabilidade físico-química das nanocápsulas poliméricas, afirmando o seu uso por até 90 dias após o preparo. Pela espectroscopia Raman, foi observado um aumento no caracter cristalino do material, sendo este um fator que pode influenciar na variação do pH.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, Fundação Araucária e FAPEAL

[1]YU, K.; et al., Int. J. of Nanomed., 2018, pp. 129-142.
[2]DHEER, D.; et al., Eur. J. of Pharm. Science, 2018, pp. 217-227.
[3]SHI, C.; et al., J. bioact. Comp. Pol., 2017, pp. 445-455.
[4]GOMES, G. S.; et al., Amer.Assoc. Pharm. Scie. 2018, pp. 551-564.
[5] ZANETTI, M.; et al., Mat. Scie. & Eng. C., 2019, pp. 198-207.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espectroscopia Raman na investigação de molibdatos de metais de transição do tipo *natrocalcita* sintetizados por irradiação micro-ondas

Pôster 056

Guilherme M. Martins[1], Roberto L. Moreira[2], Anderson Dias[1]

[1]*Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais.*
[2]*Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais*

***andersondias@ufmg.br*
Palavras Chave: *molibdatos, natrocalcita, micro-ondas*

Introdução

Natrocalcitas são materiais de fórmula química geral $AM_2(XO_4)_2(OH)(H_2O)$, onde o sítio *A* = Na, K ou NH_4, *M* = cátion bivalente de metal de transição e *X* = S ou Mo. Esses compostos vêm sendo estudados como anodos em baterias de Li e Na.[1] Existem, ainda, investigações que apontam promissoras propriedades magnéticas para os molibdatos do tipo *natrocalcita*.[2] Em paralelo, estudos buscam alternativas de síntese mais simples e eficazes para esses compostos. Dessa forma, a síntese hidrotérmica se torna interessante por empregar condições brandas de temperatura e pressão, além de menores tempos quando usada em conjunto com a energia micro-ondas.[2] Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos na síntese de molibdatos de metais de transição do tipo *natrocalcita* $NaM_2(MoO_4)_2(OH)(H_2O)$, onde *M* = Co, Ni e Zn. Em particular, são discutidas suas propriedades estruturais e vibracionais, com o propósito de incrementar o entendimento desses compostos e da influência do método de processamento na morfologia e estrutura cristalina.

Resultados e Discussão

Os molibdatos de metais de transição foram investigados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, e por espectroscopia Raman. Os três compostos obtidos através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas (150ºC/10 min) são isoestruturais, monoclínicos *C2/m* (#12). Essa estrutura foi previamente denominada como fase Φ_x..[4] Foram feitas medidas de espectroscopia Raman dos molibdatos do tipo *natrocalcita* cujos espectros são apresentados na Figura 1. Foram realizados ajustes matemáticos dos espectros Raman obtidos e, com o auxílio da análise por teoria de grupos, foi possível determinar as frequências e larguras de grande parte dos 24 modos previstos ($15A_g$ e $9B_g$)[5] para os três compostos produzidos.

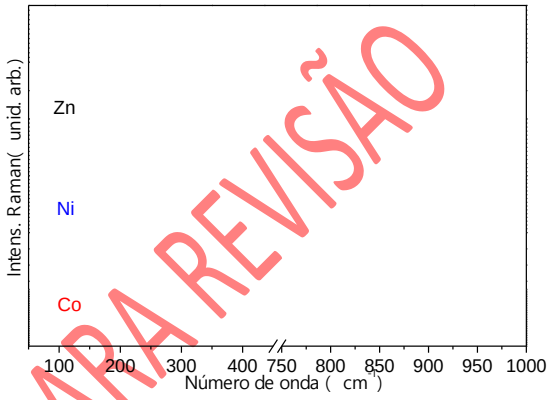


Figura 1. Espectros Raman para os molibdatos de cobalto (vermelho), níquel (azul) e zinco (preto).

Conclusões

As três estruturas de molibdatos do tipo *natrocalcita* foram obtidas por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em tempos menores em relação ao já publicado na literatura. Os materiais foram investigados por espectroscopia Raman e os resultados mostraram que foi possível observar os modos característicos para cada um dos compostos de estrutura monoclínica. Foram estabelecidas correlações entre os espectros obtidos e as diferentes morfologias dos materiais observadas por microscopia eletrônica. O conhecimento estrutural/vibracional desses molibdatos pode auxiliar em estudos visando novas aplicações futuras.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

[1] Liu, Z.; Zhou, H.; Ang, S. S.; Zhang, J. J. *Electrochim. Acta*, 2016, *211*, 619-626.
[2]. Palacio, L. A.; Echavarría, A.; Hoyos, D. A.; Saldarriada, C.. *Solid State Sciences*.2005, 7, 1043-1048.
[3]J. Zhu; F. Chen *Chem. Rev*. 2014, 114, 6462−6555.
[4] Pezerat, H. *C.R. Acad. Sci. Paris*. 1965, 261, 5490- 5493.
[5] Chevrier, G.; Giester, G.; Jarosch, D.; Zemann, J. *Acta. Cryst.* 1990, *C*46, 175-177,

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Algoritmo para remoção de *spikes* em sinais Raman de amostras biológicas.

Pôster 057

Gustavo Carlos da Silva[1,2] *, Priscila P. Fávero[1,2], Airton A. Martin[1,2]

[1] *Instituto Científico e Tecnológico - Universidade Brasil - Rua Carolina Fonseca, 235 - Itaquera, São Paulo–SP*
[2] *DermoProbes: Skin and hair efficacy study – Av. Cassiano Ricardo, 601 - Jd. Aquarius, São José dos Campos – SP*
*****gustavo_carlos@ymail.com*
Palavras Chave: *spikes, pré-processamento, algoritmo*

Introdução

São chamados de *spikes*, picos de alta intensidade e banda estreita que aparecem em um espectro, em sua maioria são de intensidade muito maior do que os picos característicos da amostra.
Os *spikes* são originários dos efeitos dos raios cósmicos de alta energia e que se deslocam no espaço sideral a uma velocidade próxima a velocidade da luz. Quando esses raios interagem com a sílica do detector CCD, originam picos muito intensos e muito estreitos que são adicionados ao espectro Raman.
Quando um espectro Raman é obtido, principalmente a biológicas, podem apresentar elevados índices de fluorescência, que dificultam a análise de picos contidos em um espectro; para que esse espectro possa ser corretamente analisado e para que as informações contidas nas diferentes bandas representem de maneira correta as moléculas da amostra, faz necessária a realização da correção da linha de base, que consiste basicamente na remoção dos efeitos da fluorescência na amostra em estudo.

Resultados e Discussão

Como os *spikes* possuem uma característica de serem picos com largura de banda muito fina, na aplicação de estudo de espectros de tecidos biológicos, nota-se que na totalidade dos espectros processados, o pico que possui a menor largura de banda é o pico centrado no número de onda 1004 cm^{-1} correspondente a fenilalanina. Tendo isso em vista, o algoritmo realiza a remoção de *spikes* baseando-se no pico da fenilalanina utilizando-se da segunda derivada, quanto mais negativa o valor na segunda derivada, significa que o grau de inclinação de determinado pico é maior. Com isso, quando existe um *spike*, sua intensidade na segunda derivada também é visível conforme Figura 1. Então é verificado os picos mais negativos que a segunda derivada da fenilalanina e considerados spikes.

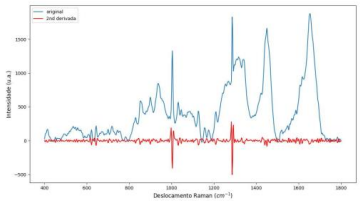


Figura 1. Espectro com *spike* e segunda derivada, dois pontos mais negativos, fenilalanina e *spike*.

O algoritmo de correção de linha de base é baseado no trabalho de ajuste de curva com mínimos quadrados penalizados (PLS), porém com um passo adicional. Baseando-se no método SERDS, Shifted Excitation Raman Difference Spsctroscopy, que consiste na aquisição de dois espectros Raman excitados com duas linhas de laser com comprimentos de ondas ligeiramente deslocados entre si. O algoritmo consiste na aplicação de uma subtração no espectro original de seu próprio valor deslocado de uma casa vetorial, o que representa basicamente a aplicação de uma função derivativa, a partir desse resultado, é aplicada uma função integral que faz com que o espectro seja novamente gerado. A esse espectro é então aplicado o algoritmo PLS.

Conclusões

A simplicidade do algoritmo permite sua implementação em diferentes tipos de linguagem de programação, permitindo ser adicionado em etapas de pré-processamento, melhorando a qualidade do sinal a ser analisado.

Agradecimentos

O autor agradece a CAPES

F. Ehrentreich and L. Sümmchen; Spike Removal and Denoising of Raman Spectra by Wavelet Transform Methods; Analytical Chemistry 2001 73 (17), 4364-4373.
Savitzky, A.; Golay, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Analytical Chemistry, v. 36, n. 8, p. 1627– 1639, 1964.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Analisys by Raman espectroscopy of the bone regenerationin in a rat modelby implantation of a norbixin membrane scaffold.

Pôster 058

Lílian Melo de Miranda Fortaleza[1], Adrielle Martins Monteiro Alves[1], Antonio Luiz Martins Maia Filho[3], Danniel Cabral Leão Ferreira[3], Charllyton Luis Sena da Costa[4], Vicente Galber Freitas Viana[5], José Zilton Lima Verde Santos[6], Rauirys Alencar de Oliveira[6,7], Bartolomeu Cruz Viana Neto[8], Gustavo Oliveira de Meira Gusmão*[6], Luís Eduardo Silva Soares[1,2]

[1]*Laboratory of Dentistryand Applied Materials (LDAM), Researchand Development Institute (IP&D), Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo, Brazil*

[2]*Health SciencesCollege (FCS), Departmentof Dentistry, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo, Brazil*

[3]*Núcleo de Pesquisa em Biotecnologia e Biodiversidade, Universidade Estadual do Piauí, Piauí, PI, Brazil*

[4]*Curso de Farmácia da Faculdade Santo Agostinho, Piauí, PI, Brazil*

[5]*Instituto Federal do Piauí, Piauí, PI, Brazil*

[6]*Universidade Estadual do Piauí, Piauí, PI, Brazil*

[7]*Curso de Fisioterapia, Centro Universitário UNINOVAFAPI, Piauí, PI, Brazil*

[8]*Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Piauí, PI, Brazil*

**gomgusmao@ccn.uespi.br*

Keywords: *bone repair, biocompatible membrane, Raman spectroscopy.*

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Introdução

Bone loss occurs due to different pathologies, trauma or surgical procedures. Usually bone defects require the use of some type of graft, including the use of biomaterials, since the body may not be able to promote satisfactory self-repair [1]. Analysis by raman spectroscopy the therapeutic effect of LED photobiomodulation (PBM) and apolystyrene membrane coated with norbixin and collagen (PSNC) during mineralization of acalvarial bone defect in rats. PBM in biological tissues using lasers and LEDs associated with or without the use of biocompatible membranes has demonstrated efficacy in several aspects such as biostimulation of cellular tropism, antiinflammatory effects, regular circulatory stimulation and tissue repair. Raman spectroscopy, histological lstaining and scanning electron microscopy (SEM) were used to evaluate the bone repair process.

Resultados e Discussão

The bone concentration of hydroxyapatite (CHA) showed a clear gradationwith increasing phosphate area in the order B (normal cortical bone)>LED>M>MLED> C for 15 days and B > LED>M> C> MLED for 30 days.The LED PBM of the calvaria lesion of rats positively influences bone formation with increased deposition of CHA at both time intervals. Fig. 1. shows Raman spectra of the bone tissue in the experimental groups, A) after the 15th and (B) 30th day.

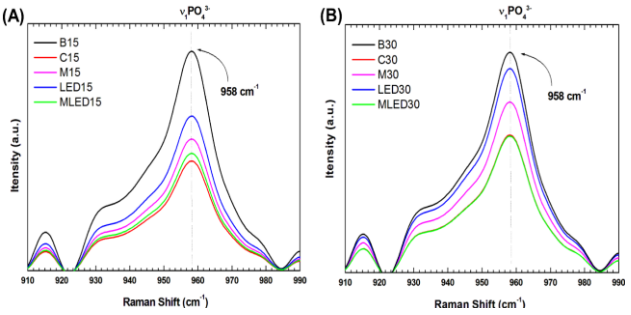


Fig. 1. Raman spectra of the bone tissue in the experimental groups.

Conclusões

The 30-day period presented higher deposition of CHA and a more compact and linear bone for LED group. The association between membrane and LED did not result in improvement in the repair because a more exacerbated inflammatory process occurs, thus delaying the bone repair process.

Agradecimentos

We acknowledge to CNPq and CAPES

[1]Pinheiro AL, et al., Lasers in medical science, 2018;33:1657-1666.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Computational models for light-tissue interactions: recent advances

Pôster 059

Neila Machado, Erika Sato, Herculano Martinho*

Universidade Federal do ABC (UFABC), Av. dos Estados, 5001, Bangu, Santo André-SP,09210-580, Brazil
herculano.martinho@ufabc.edu.br
Palavras Chave: *tissue computational model, Raman, tumors*

Introduction

Computational simulations are widely used to study and make predictions about a large variety of systems ranging from pharmacology to engineering fields. Vibrational spectroscopy of macromolecules and tissues is an important class of experimental data addressing this issue. In a previous work [1], we presented a computational model for skin (STmod). This model consisted of a collagen peptide cutout including confined water submitted to periodic boundary conditions. The model was able to successfully explain important experimental structural and general biochemical trends of normal and inflammatory tissues. Here a detailed vibrational modes assignment of a connective tissue based on the Stmod.

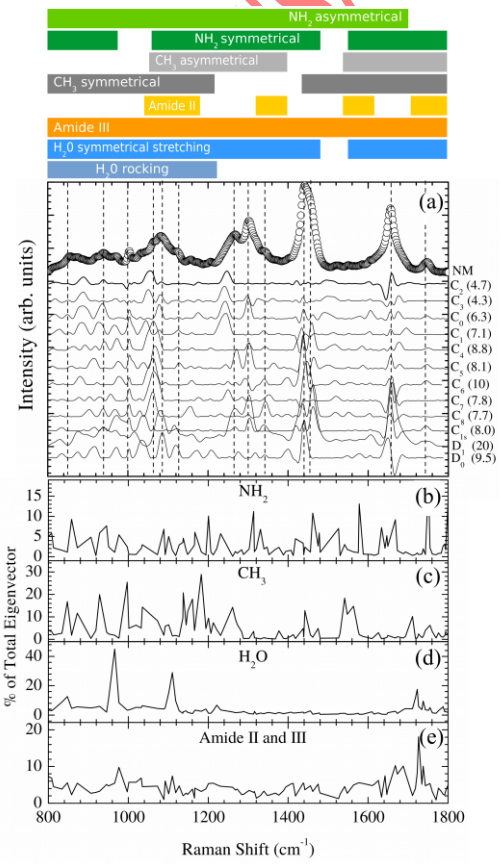
Results and Discussions

Six pieces of biopsied NM tissues were investigated. The Raman spectra were measured a using Bruker RFS 100/S FT-Raman spectrometer (1.064 nm). Density Functional Theory (DFT) was used in order to obtain the equilibrium geometries and harmonic frequencies as described elsewhere [1]. Fig. 1. (a)show ths experimental FT-Raman spectra for normal oral mucosa tissue (circles, NM) compared to C_n (n = 0 − 8), C_{1S}, D_0, and D_1 STmod models in the fingerprint region. See [2] for details about the labels. Solid lines are the residuals of the experimental data fitted to each model.

The fitting standard deviation (in 10^{-4} arb. units) in each case is shown in the right of each model code. The vertical dashed lines indicate the position of the thirteen more intense bands (10% of band of maximum intensity at ~ 1440 cm^{-1}). C_2 and C_3 lines represent those models with large set of experimentally represented bands. The wavenumber-axis projection of amine (b), methyl (c), water (d), and Amide II and III (e) partial eigenvectors contributions are als
shown. The top scheme represents the qualitative additional bands assignment based.

Conclusion

After identifying the suitable qualitative quantifier for the confined water content and methylation (not shown), we conclude that our vibrational modes calculation for connective tissue in the fingerprint region indicated that important spectral features correlated to molecular characteristics have been ignored within the usual tissue spectral bands assignments. Our results indicated that confined water is the the main responsible for the observed spectral complexity. The inherent complexity of the spectral features of this region could be rationalized by our calculations and useful spectral markers for biological processes could be identified.



VERSÃO PRELIMINAR

Acknowledgements

Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-UNICAMP), Sistema de Computação Petaflópica (Tier 0) (Santos Dumont-LNCC) under Sistema Nacional de Processamento de Alto Desempenho (SINAPAD),CAPES, CNPq, and FAPESP.

[1] E. T. Sato and H. Martinho, Biomed. Opt. Express 1728, 2018.
[2] E. T. Sato et al., Phys. Rev. E 91, 063310, 2015

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Synthesis and Spectroscopic characterization of 1-(2´-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1-one.

Pôster 060

Heriberto R. Bitencourt[1*], José Ciriaco Pinheiro[1], Antônio Pedro da Silva Souza Filho[2], Sanclayton Geraldo Moreira[1] and Claudio Marcio Rocha Remédios[1]

[1]Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém-PA, Brazil.
[2]Embrapa Amazônia Oriental, Belém-PA, Brazil.
***remedios@ufpa.br.**
Keywords: *Raman, nonlinear optics, antimitotic*

Introduction

Among the many compounds with very important applications recently reported we can see many of them are organic compounds. They have been researched so much for being very promising in the application of nonlinear optics (NLO) and also for their biological activity[1,2]. In this work, we report the preparation and structural elucidation of compound, 1-(2´-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1-one of chemical formula $C_{16}H_{16}O_4$. The title compound was obtained in our laboratory and then its crystalline structure was identified by X-ray diffraction. The spectroscopy investigation has been carried out by Raman technique. The assignments of vibrational modes and detailed synthesis information also are presented.

Results and Discussion

The synthesis of the compound was obtained in a flat-bottomed flask (250 mL), was added 20 mL of methanol, 3g of 2-hydroxy acetophenone, 10 mL of sodium hydroxide solution (10%), and 3ml of p-anisaldehyde. The reaction mixture was kept under stirring at 80°C for 4h. After this period, acidification with acetic acid (5%) and extraction with chloroform were done. This solution was washed with distilled water (3 times) and dried with anhydrous Na_2SO_4, filtered and evaporated, quantitatively providing a liquid material from which a colorless crystalline solid material (0.2g) precipitated.

The Fig 1. Show experimental Raman Spectro in the range 400-1800 cm^{-1}. We assigned the peaks in the Raman spectrum by comparison with references for the spectra of other molecules. The carbonyl group produced very intense peak at 1635 cm^{-1} and also two other lower intensity modes at 1573 cm^{-1} and 1611 cm^{-1}. The three last modes are mixed with other species of vibrations. Aromatic C-H vibrational peaks due out-of-plane bending vibrations are evident at 832 cm^{-1}. Stretching vibrations C-C in the phenyl rings were observed in the spectrum at 1036, 1071, 1181, 1316 and 1336 cm^{-1}. In the spectrum at 446, 567, 639, 723, 794 and 867 cm^{-1} we observed vibrations associated with rings deformations.

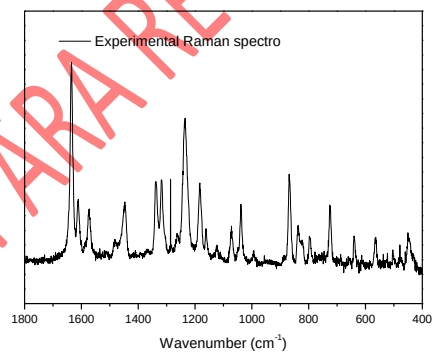


Figure 1. Experimental Raman Spectro in the spectral range from 400-1800 cm^{-1}.

Conclusions

Synthesis information of compound 1-(2´-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1-one was presented here. The spectroscopy investigation has been carried out by Raman spectroscopy. The assignment of each normal modes was done based on basis of literature survey. This study furnish description of vibrational properties of this material.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian agencies CNPq and CAPES

[1]E. Bertl, H. Becker, T. Eicher, C. Herhaus, G. Kapadia, H. Bartsch, C. Gerhauser, in: Biochem. Biophys. Res. Commun. 2014, 325, 287-295.

[2]T. F.P. Mello, B. M.Cardoso, S. N. Lopes, H. R., Bitencourt, E. M. Voltarelli, L. Hernandes, M. A. Aristides, M. V. C. Lonardoni, T. G. V. Silveira. Parasito Res. 2015, 114: 3587-3600.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Characterization of leaf essential oil of *Croton cajucara* Benth (Euphorbiaceae) by Raman spectroscopy

Pôster 061

J. J. A. Medrano[1], Neuza B. Barros[2], F. S. E. D. V. Faria[1], R. M. Cunha[1], D. A. Figueiredo-Filho[1], E. S. T. Egito[3], R. Nicolete2, J. L. B. Faria[4], I. A. Degterev[1], A. F. R. Rodrigues[1], *Igor P. Silva[4]

[1] Universidade Federal do Acre, Biotecnologia e Biodiversidade, Rio Branco-AC, Brasil

[2] Fundação Osvaldo Cruz, Fiocruz Rondônia, Porto Velho - RO, Brasil

[3] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Farmácia, Natal – RN, Brasil

[4] Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Física, Cuiabá – MT, Brasil

***** ***igorsilva@fisica.ufmt.br***

Palavras Chave: *Crotoncajucara Benth, Linalool, Raman spectroscopy*

Introdução

The *Croton cajucara* Bench (CCEO) is a well known and traditionally plant used by various rural communities in the State of Acre as well as in the other regions of the Brazilian Amazon. The leaves are used alone or mixed with other species to treat gastrointestinal diseases, liver, kidney, ulcers, and even as antimicrobial method for slimming[1]. The essential oils (EOs) are used in many areas of the industry such as pharmaceutical and cosmetics, due to its anti-radical and anti-inflammatory activities[2], these oils are generally geared towards enhancing and maintaining health other than curing diseases. The *Croton cajucara Benth* molecular structure was investigated by the Raman spectroscopy analysis, and the results suggest certain Raman intensities can be correlated to specific compounds that can be interesting to assess the effects of CCEO against diseases.

Resultados e Discussão

The average values of essential oil (EO) yield 0,8% of the leave sample. The major chemical composition of the EO found was the linalool (up to 22%) compound. The Raman spectra provide the fingerprint of the substance. In this case, the spectrum is very close to calculated vibrational modes of linalool, confirming the results of EO extraction. In fact, first principle calculations using a little correlation factor (~2%) in calculated Raman spectrum for compesation of overestimated DFT, shows these vibrations in range of 1700-1750cm^{-1} due to stretching C=C, and in range of 1500-1550 cm^{-1} we observe vibrations by bending in CH_2 and CH_3 branches. In addiction, we found similarity with Myrcene. Terpenes such as Myrcene may constitute a lead to the development of new peripheral analgesics with a profile of action different from that of aspirin like drugs[3]. However other analytical techniques maybe used to certify the presence of Myrcene in the EO.

Conclusões

Raman Spectroscopy in association with DFT first principle method can be used for analysis of vegetable oils, providing valuable information about physicochemical features. It has further been found that such modes corresponding to linalool, can be associated with Myrcene, finally, it is appreciated that Raman spectroscopy will have an essential application in the identification of compounds and future applications.

Agradecimentos

The authors gratefully acknowledge to the CAPES government scholarship for supporting this research. To the group of Nanoscience, Nanotechnology and Nanobiotechnology for their scientific support and INCT in Nanobiotechnology.

[1] R. C. Chisté, H. T. Godoy, M. A. Prado, et al., "The phenolic compounds and the antioxidant potential of infusion of herbs from the brazilian amazon region" , Food Research International, vol 53, no. 2, 2013, pp. 875-881.

[2] V. Araújo, G. C. Corrêa, J. S. Maria, M. Silva, O. Gottieb, M. Marx, and M. T. Magalhães, "Óleos essenciais da amazônia contendo linalool", Acta amazonica, vol 1, no. 3, 1971, pp. 45-47.

[3] V. S. Nambiar and H. Matela, "Potential functions of lemon grass (cymbopogon citratus) in health and disease", International Journal of Pharmaceutical and Biological Archives, vol. 3, no. 5, 2012, pp. 1035-1043.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Estudo por espectroscopia Raman dos fármacos Tilosina e Ivermectina

Pôster 062

Isabela Jeane O. Vieira[1]; Isis O. Szlachetka [2]; Sebastião W. da Silva [2]; Sérgio A. de A. Fernandes[1]; Camila M. Barbosa Santos[1];

[1]*Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), Itapetinga, Bahia.*
[2]*Universidade de Brasília (UnB), Brasília, Distrito Federal.*
***e-mail: jeaneisabela.ij@gmail.com**

Palavras Chave: *fármacos, Raman normal, tilosina, ivermectina.*

Introdução

O uso de medicamentos nas propriedades rurais é algo inevitável, porém sua utilização requer atenção e cuidado visto que deve-se respeitar o período de carência de cada fármaco. Fato este, importante para o bem estar do rebanho, como também, para a qualidade dos produtos que serão disponibilizados para o consumo humano. As ivermectinas são amplamente usadas na produção animal para tratamento de amplo espectro de parasitas e a tilosina é um antibiótico de alta potência e eficiência. Ambos são excretados pelo leite, de modo que quando o animal está em tratamento por estes medicamentos há um prazo específico para que o leite possa voltar a ser consumido sem problema. Para avaliar a presença de fármacos no leite emprega-se atualmente a técnica HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência), que é uma técnica laboriosa e que exige o uso de reagentes químicos e equipamentos caros. Fato que inviabiliza a análise de muitas amostras. Deste modo faz-se necessário o estudo de outras técnicas experimentais para a análise da presença de fármacos em leite, nesse sentido iniciamos o estudo da viabilidade de utilizar a técnica SERS com este intuito. Entretanto para iniciarmos a análise avaliamos inicialmente os fármacos Tilosina e Ivermectina por espectroscopia Raman convencional. Isto, pois precisamos de informações precisas dos modos vibracionais associados a esses medicamentos.

Resultados e Discussão

O espectro da Tilosina pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 1. Pode-se observar picos bem definidos na região entre 500 à 2000 cm^{-1} e 2500 à 3500 cm^{-1}. Após análise do espectro fazendo ajuste com lorentzianas amplitude, obtivemos 30 picos sendo os mais expressivos centrados nas posições 1211, 1239, 1316, 1593, 1624, 2897, 2965 e 2935 cm^{-1}. Picos esses, segundo comparação com a literatura[1], estão associados aos modos respiração do anel pirano, vibrações das ligações O-H e C-H no pirano, estiramento da ligação C=C no grupo macrolídeo, assim como vibrações de estiramento das ligações C-H também do grupo macrolídeo.

Quanto ao espectro da Ivermectina ainda não obtivemos um espectro com qualidade como o da Tilosina. Estamos procurando a melhor configuração do equipamento para isto.

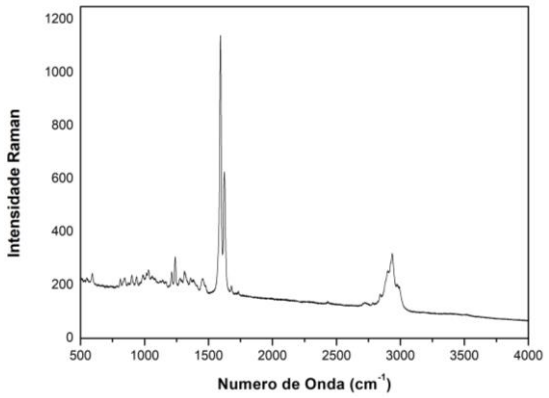


Figura 1: Espectro Raman convencional para a Tilosina.

Conclusões

A Tilosina apresenta espectro Raman convencional bem definido. Com isso, pudemos então identificar os modos vibracionais moleculares ao espectro observado.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Espectroscopia Ótica da Unb pela disponibilidade para realização das medidas e colaboração.

[1]Zhang, Q., Peng, Q., Shu, X., Mo, D., & Jiang, D. (2019). Spectroscopic analysis of tylosin adsorption on extracellular DNA reveals its interaction mechanism. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 183, 110431.

VERSÃO PRELIMINAR
PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Paper-based inkjet-printed SERS sensor for pesticide detection

Pôster 063

Naiara Vieira Godoy[1,2], Fernando Aparecido Sigoli[1], Daniel García-Lojo[2], Jorge Perez-Juste[2], Isabel Pastoriza-Santos[2], Italo Odone Mazali[1*].

[1] Institute of Chemistry, University of Campinas – UNICAMP, Campinas, Brazil; [2]Departamento de Química Física and CINBIO, Universidade de Vigo, Vigo, Spain.
mazali@unicamp.br
Palavras Chave: *Gold Nanoparticle Ink, Paper-based SERS Substrate, Inkjet Printing.*

Introdução

Owing to its advantages such as rapidity, portable and high sensitivity, Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy (SERS) is an analytical technique widely employed in the detection of environmental pollutants, biological molecules, and food contaminants, among others. There is a great interest for applying cellulose paper as substrate in the fabrication of SERS platforms, once it is a low-cost material and it is derived from renewable sources. In the production of paper-based SERS substrates, inkjet printing technique is a highlighted method and consists of the deposition of nanoparticle ink on a substrate by an inkjet printer. The method allows the production of SERS substrates with great homogeneity and reproducibility since the size of the drops generated by the printer is in the order of picoliters. Therefore, the fabrication of SERS substrates becomes cost-effective, facile and high throughput by employing a common office printer. The aim of this work is the fabrication of a plasmonic paper-based SERS platform by the inkjet printing method for the detection of the fungicide thiram.

Resultados e Discussão

For the fabrication of the inkjet-printed SERS substrate, it was developed an effective gold nanoparticle ink, which gold nanospheres (AuSph) were dispersed in a mixture of glycerol and ethanol. The AuSph Ink was produced with a gold concentration of 113 mM and it demonstrated great stability over storage time up to 139 days of storage. Surface modification was promoted on chromatography paper by treating it with (2-dodecen-1-yl)-succinic anhydride (DDSA), in the way to produce a hydrophobic barrier and preventing the spread of the analyte solution on the paper. The surface modification of the paper was confirmed by the contact angle of 127.1° and it was shown the increase of SERS activity by the hydrophobic surface. The deposition of AuSph ink was performed by a piezoelectric printer with Epson's Micro Piezo technology due to its advantage of low manufacturing temperature, which can prevent possible destabilization of the colloidal suspension. The SERS substrate was designed as circles with 1 mm of diameter (spots) and the optimization of the nanoparticles content was carried out with increasing the number of consecutive printing. The optimization was evaluated based on the SERS activity and scanning electronic microscopy (SEM). Spots printed 5 times with AuSph ink exhibited highest SERS activity and homogeneous SERS signal distribution on all spot area. The reproducibility of the fabrication of 5-printed SERS substrate was evaluated based on the reproducibility of SERS activity of different spots printed on the same modified paper sheet and spots printed on a second day. The results demonstrated a relative standard deviation of 13.28% of SERS activity of spots printed on the same day. The results also shown great reproducibility between spots printed on different days. The printed-SERS substrate was applied for the detection of the fungicide thiram which is widely applied in the protection of different food seeds. The limit for the detection of thiram achieved was 10^{-8} mol L^{-1}.

Conclusões

In this work, a plasmonic paper-based SERS platform with enhanced SERS capabilities was developed by producing effective AuSph ink with great stability and modifying the surface of chromatography paper. The inkjet printing of AuSph ink was optimized based on the number of printing, and the 5-printed spot exhibited higher SERS activity. The printed substrate exhibited great reproducibility of SERS signal from spot-to-spot printed on the same day as well as on different days. The plasmonic paper-based SERS platform presented detection limit of 2.4 ppb (10^{-8} mol L^{-1}) for thiram, which is lower than the maximum residual limit (MRL) of this fungicide for seeds of soybean, oat, bean, pea and corn (0.3 ppm) and fruits (7 ppm). This result demonstrates the potential application of the SERS substrate for controlling MRL of thiram according to ANVISA - Brazil) and EPA-USA.

Agradecimentos

This work was supported by CAPES, FAPESP, CNPq, Santander Bank, LNNano-CNPEM (Campinas, Brazil), INOMAT, Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin (UNICAMP, Brazil) and CINBIO (University of Vigo, Spain).

[1] ANVISA. Resolução RE nº 1.512 de 21/06/05.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Investigação do processo de cristalização no sistema $65TeO_2$-$15Li_2O$-$(20-x)ZnO$-$xZnF_2$ por espectroscopia Raman

Pôster 064

Jaqueline Valeski Gunha[1*], Aloisi Somer[1], Simone do Rocio Ferraz Sabino[2], Giulia de Souza Antero[2] Raouf El-Mallawany[3], Carlos Jacinto[4] e Andressa Novatski[1,4]

[1]*Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa – PR, Brazil.*
[2] *Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa – PR, Brazil.*
[3]*Physics Dept., Faculty of Science, Menoufia University, Shibin Al Kawm, Egypt*
[4]*Group of Nano-Photonics and Imaging, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas Maceió, AL, Brazil*
***jaquegunha@gmail.com*

Palavras Chave: *Raman espectroscopia, cristalização, propriedades térmicas.*

Introdução

Os vidros teluretos apresentam excelentes propriedades ópticas, com uma ampla janela de transmissão óptica (~350nm–5μm), alto índice de refração linear (>2), boa estabilidade vítrea (ΔT>100°C) e baixa temperatura de fusão [1-4]. O sistema TeO_2-Li_2O-ZnO (TLZ) tem apresentado bons resultados, com propriedades promissoras para aplicações em fotônica [4]. Alguns autores relatam que a inserção de fluoreto no sistema vítreo controla a formação do grupo de OH, pela substituição de O por F, melhorando as propriedades ópticas [5].

Neste sentido, investigamos por espectroscopia Raman as mudanças estruturais na troca de ZnO por ZnF no sistema TLZ e também em função da cristalização induzida por tratamento térmico.

Resultados e Discussão

De acordo com a literatura, os vidros com o óxido formador TeO_2, apresentam 5 bandas vibracional nas regiões de 450, 611, 660, 730 e 780 cm^{-1} [4]. Essas regiões no Raman representam as unidades de TeO_4, TeO_3, TeO_{3+1} e ZnO_4. As bandas em 730 e 780 são atribuídas aos estiramentos com NBOs (oxigênios não ligados).

A Figura 1 apresenta os espectros Raman das amostras $6515(20-x)$-$XZnF_2$ com x = 0, 5 e 10. Observamos uma diminuição nas bandas relativas aos NBO´s e um aumento na região em 450 cm^{-1}. Isso indica um reforço da rede vítrea com a inserção de ZnF_2.

A amostra com 10% de ZnF_2 apresentou cristalização, assim investigamos como ocorre esse processo para as amostras com menor concentração de ZnF_2. Para tanto efetuamos tratamento térmico na temperatura de 20ºC acima da temperatura de transição vítrea (previamente terminadas por DSC) por 1h e 2h. Os resultados são apresentados na Figura 2.

Considerando o tratamento térmico, todas as amostras apresentam várias bandas estreitas na região entre 230-520 cm^{-1}. Essa região, quando analisado o vidro sem fluoreto, é atribuída apenas aos estiramentos das ligações Te-O-Te, ou seja, as ligações entre as unidades de Te na rede vítrea. Essas bandas têm sido atribuída a cristais de Zn_3TeO_4 [6]. Portanto o tratamento térmico induz a formação desses cristais, os quais foram confirmados por medidas de DRX. Observamos ainda que a amostra na composição 65151010 é mais susceptível a variações estruturais, pois na região entre 600-800 cm^{-1} ocorre um estreitamento nas bandas relativas aos NBOs (730 e 780 cm^{-1}) e também um aumento relativo nas bandas atribuídas as unidades de TeO4 (611 e 660).

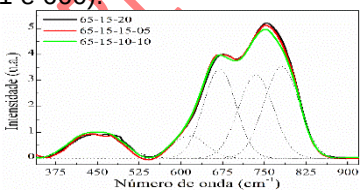


Figura 1. (a) Espectros Raman para as amostras $65TeO_2$-$15Li_2O$-$(20-x)ZnO$- x = 0, 5 e $10ZnF_2$

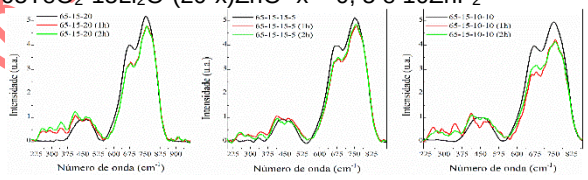


Figura 2. Espectros Raman para as amostras (a) $65TeO_2$-$15Li_2O$-20ZnO, (b) $65TeO_2$-$15Li_2O$-15ZnO-15ZnF2 (c) $65TeO_2$-$15Li_2O$-$10ZnO$-$10ZnF_2$ com e sem tratamentos térmicos.

Conclusões

Pela espectroscopia Raman foi possível verificar que: 1) para nas amostras vítreas há aumento da conectividade da rede devido à adição de ZnF, observado pela redução das bandas relacionadas aos NBO's; 2) para as amostras parcialmente cristalizadas por tratamento térmico há formação de cristais de Zn_3TeO_4, sendo a mais sensível à cristalização a amostras com 10% em mol de ZnF. A mudança na estrutura afeta diretamente a temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica, as quais que diminuem com a adição de ZnF_2.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, Fundação Araucária.

[1]R. Rolli et al. Spectrochimica Acta (2001) .
[2]S. Manning et al., Opt. Mater. Express **2**, 140 (2012).
[3]R. El-Mallawany,Handbook of Tellurite glasses (2002).
[4]A. Novatski et al., Mater. Chem. Phys. **231**, 150 (2019).
[5] Yousef El Sayded et al., J. of Physiscs D (2005).
[6] S. Ahmmad et al. J. of Taibah University for Science (2016).

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Raman spectra under high pressure of 2'deoxyadenosine monohydrate

Pôster 065

Jennyffer Stefanía Martínez Quimbayo[1]*, Daniel Linhares Militão Vasconcelos[1], Raphaela de Araújo Lima[1], Paulo de Tarso Cavalcante Freire[1]

[1] Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, Brasil
**jennyffer@fisica.ufc.br*
Palavras Chave: *Raman spectroscopy, deoxiadenosine, nucleotiedes and nucleosides.*

Introduction

The study of molecules like nucleotides and nucleosides is important because they constitute the DNA and RNA forming molecules. These molecules keep the genetic information of all living beings[1]. This work reports the results of an experimental study of the normal modes of deoxiadenosine monohydrate (Fig 1) as a function of pressure. The assignment of vibrational modes were made with the help of DFT calculation performed through the software Gaussian with the functional B3LYP and 6-31G+(d) gaussian bases.

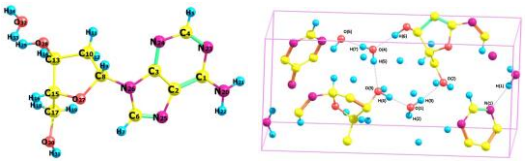


Figura 1. Molecule of deoxyadenosine mohydrate and unit cell.

Results and discussions

The crystals of deoxyadenosine monohydrate were obtained through the slow evaporation method. The structure of the crystals was confirmed by x-rays diffraction. They crystalized in a monoclinic structure with space group $P2_1$ as previously reported by other references[2,3].

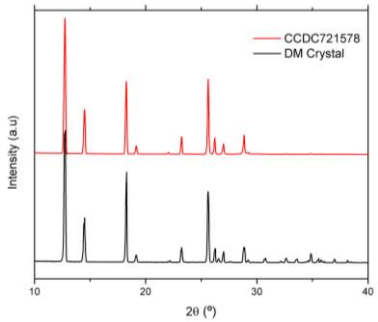


Figura 2. Theoretical and experimental results of x-rays diffraction for the crystal of deoxyadenosine monohydrate (DM).

Measurements at ambient conditions were made in two intervals first one 50-1800 cm^{-1} the other one 2750-3450 cm^{-1}.

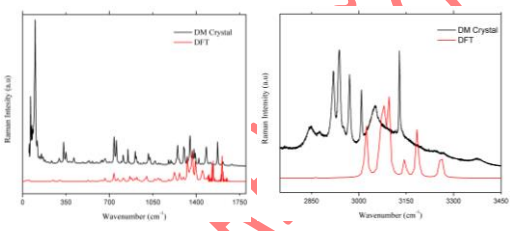


Figura 3. Raman spectra of DM at ambient conditions.

With a membrane diamond anvil cell we perfomed high pressure measurements up to 5.6 GPa. Due to the signal of rubi, diamond and mineral oil the measurements were perfomed in three intervals: 50-1270 cm^{-1}, 1450-1750 cm^{-1} and 2750-3400 cm^{-1}.

With this investigations we were able to note modifications in the Raman spectrum in the low wavenumber region ($\bar{\nu}$ <150 cm^{-1}) indicating a possible phase transition at ~0.8 GPa. A discussion about this possibility is also furnished.

Conclusions

With the x-rays results the structure of the crystals were confirmed. The theoretical calculation helped in the identification of the vibrational modes of the material and with the experiment performed under high pressure it was possible the identification of reversible phase transitions.

Acknowledgements

CNPq scholarship 130790/2018-4, Laboratório de espectroscopia vibracional UFC, Laboratório de raios X UFC, Universidade Federal do Ceará.

1. Bruice P, 4ed, Pearson Prentice Hall 2006.
2. D.G.Watson; D.J. Sutor; P. Tollin. The crystal structure of deoxyadenosine monohydrate. Acta crystallographica, 1965, vol. 19, no 1, pp. 111-124.
3. S. A. Lee, et al. Temperature-dependent Raman and infrared spectra of nucleosides. IV—Deoxyadenosine. Journal of Raman Spectroscopy, 2004, vol. 35, no 4, pp. 324-331.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Estudo do cristal tris(glicinato) de cromo (iii) monohidratado por espectroscopia Raman

Pôster 066

Jessica A. O. Rodrigues[1]*, João G. O. Neto[1], Clenilton C. Santos[2], Francisco F. Sousa[1,3], Alan S. de Menezes[1,2], Adenilson O. dos Santos[1]

[1]*Centro de Ciências Sociais Saúde e Tecnologia, UFMA, Imperatriz, MA, Brasil.*

[2]*Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, UFMA, São Luís, MA, Brasil*

[3]*Instituto de Ciências Exatas e Naturais, UFPA, Belém, PA, Brasil.*

***** *E-mail da autora: jessicaufma@gmail.com.*

Palavras Chave: *Glicina com cromo, Espectroscopia Raman, Transformação de fase*

Introdução

Dentre os cristais destaca-se o tris(glicinato) de cromo (III) monohidratado (TGlyCr) que pode ser obtido a partir da complexação do aminoácido glicina com o íon Cr^{3+}. Um dos processos mais comumente citados para a síntese desse complexo é o de Bryan *et al*. (1971)[1]. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a síntese do cristal TGlyCr pelo método de evaporação lenta do solvente e seu estudo em altas e baixas temperaturas por meio da espectroscopia Raman.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros em altas e baixas temperaturas respectivamente na região de 70 à 1800 cm^{-1}. Para valores de número de onda abaixo de 200 cm^{-1}, a maior parte das bandas observadas estão relacionadas aos modos da rede cristalina. De acordo com nossa análise, em baixas temperaturas não há mudanças espectrais significativas que indiquem alguma transformação de fase, pois as bandas de vibrações internas apenas sofrem leves mudanças associadas comdeslocamento de modos pra maiores frequencias, ganho de intensidade e o aparecimento de modos antes ocultos à temperatura ambiente. Por outro lado, em altas temperaturas, em torno de 373 K pôde-se observar várias mudanças espectrais indicando uma transformação de fase sobre o cristal, uma vez que ocorreu o surgimento e desaparecimento de alguns modos.

A Figura 2 mostra os espectros Raman em altas e baixas temperaturas registrados na região de 2600 à 3500 cm^{-1}. Essa é a região de número de onda de maior energia. Nessa região, nós observamos várias mudanças nas bandas atribuídas à vibrações do tipo estiramento das unidades CH, CH_2, NH e OH, principalmente. Em baixas temperaturas não há observações de mudanças prominentes. Porém, em altas temperaturas, por motivos ainda desconhecidos, o aumento da temperatura promoveu uma saturação nos espectros, assim, tornando inviável o registro de bandas nessa região. Portanto, a amostra foi aquecida até a temperatura de 393 K, somente. Neste último experimento, algumas mudanças foram observadas, destacando-se a banda referente à vibração estiramento da ligação OH, ν(OH), em 3402 cm^{-1} que perde intensidade com aumento de temperatura e desaparece completamente no espectro de mais alta temperatura, assim, confirmando a perda de água sofrida pelo cristal.

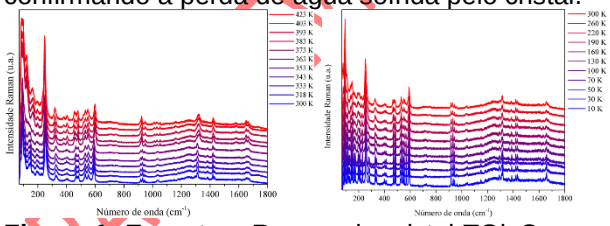


Figura 1. Espectros Raman do cristal TGlyCr em função da temperatura no intervalo de 70 à 1800 cm^{-1} em altas e baixas temperaturas, respectivamente.

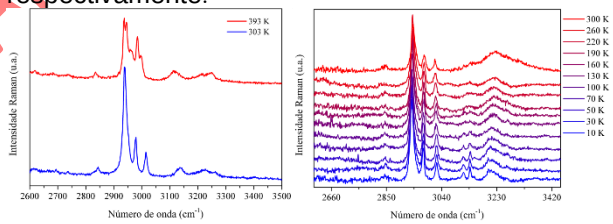


Figura 2. Espectros Raman do cristal TGlyCr em função da temperatura no intervalo de 2600 à 3500 cm^{-1} em altas e baixas temperaturas, respectivamente.

Conclusões

O cristal TGlyCr foi obtido com boa qualidade cristalina. Os resultados de espectroscopia Raman obtidos para o cristal TGlyCr, possibilitaram a identificação de vibrações correspondentes as ligações dos grupos funcionais do aminoácido e das ligações metal-ligante, confirmando a formação do complexo. Os dados Raman em função da temperatura mostraram uma transformação de fase do cristal após a perda de água em torno de 373 K.

Agradecimentos

UFMA, CAPES, CNPq e FAPEMA.

VERSÃO PRELIMINAR PARA AVISO

[1] Bryan, R. F.; Greene, P. T.; Stokely, P. F.; Wilson Jr, E. W. **The Crystal and Molecular Structure of Tris(glycinato) chromium(III) Monohydrate, Cr(C2H4NO2)3 H2O**. Inorganic Chemistry,10, (1971) 1468–1473.

Espectroscopia Raman para identificação de polimorfos de vanadatos de manganês sintetizados por irradiação micro-ondas

Pôster 067

Jéssica I. Viegas[1], Anderson Dias[1]*

[1]*Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais.*
andersondias@ufmg.br
Palavras Chave: *polimorfismo, vanadatos, micro-ondas*

Introdução

Cerâmicas baseadas em vanadatos têm sido intensivamente estudadas devido às suas aplicações promissoras como anodos para baterias de lítio.[1] Nesse sentido, a investigação de processos de síntese mais econômicos e o conhecimento das características morfológicas e estruturais desses materiais são de grande importância, uma vez que as propriedades de aplicação estão diretamente interligadas a elas. Polimorfos de vanadatos de manganês já foram investigados previamente;[2] porém, os materiais são obtidos por metodologias envolvendo altas temperaturas e tempos longos.[3] Além disso, há uma ausência de informações estruturais relevantes, limitando suas aplicações comerciais. Neste trabalho, são apresentados os resultados das sínteses de polimorfos de vanadatos de manganês utilizando irradiação micro-ondas. Em particular, são discutidas suas propriedades vibracionais investigadas por espectroscopia Raman, no sentido de ampliar o conhecimento estrutural desses materiais.

Resultados e Discussão

$MnV_2O_6{\cdot}nH_2O$ (n=0,2,4) foram obtidos por irradiação micro-ondas e estudados pelas técnicas de difração de raios X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e espectroscopia Raman. O polimorfo $MnV_2O_6{\cdot}4H_2O$, pertencente à estrutura *C2/c* (#15), foi obtido a 110 °C/5 min, enquanto o $MnV_2O_6{\cdot}2H_2O$ foi produzido a 150 °C/60 min na fase ortorrômbica *Pnma* (#62). Finalmente, a fase anidra MnV_2O_6 foi obtida a 200 °C/5 min (*C2/m*, #12). Estudos vibracionais desses polimorfos foram recentemente reportados.[4] Ajustes matemáticos dos espectros Raman obtidos, após análise por teoria de grupos,[5] possibilitou determinar as frequências e larguras de grande parte dos modos previstos para os compostos tetrahidratado e dihidratado, além de todos os modos esperados para a fase anidra MnV_2O_6. A Figura 1 mostra os espectros Raman característicos para cada polimorfo, juntamente com a representação da sua estrutura cristalina.

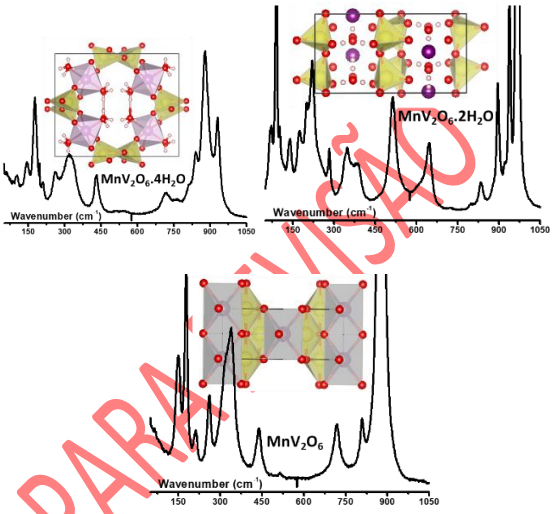


Figura 1. Espectros Raman para os polimorfos de vanadatos de manganês e suas estruturas cristalinas.

Conclusões

Os polimorfos $MnV_2O_6{\cdot}nH_2O$ (n=0,2,4) foram obtidos por irradiação micro-ondas, método mais econômico, em relação ao consumo de tempo e energia, que aqueles já conhecidos na literatura. Os compostos foram caracterizados quanto à estrutura e morfologia, e estudos vibracionais permitiram determinar os modos Raman característicos para cada material. As propriedades estudadas podem favorecer estudos futuros de aplicações para os vanadatos de manganês investigados.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

[1] S. Ni; J. Liui; D. Chao e L. Mai. Advanced Energy Materials, 2019, 9, 1803324 (1-33)

[2] L. Z. Pei; Y.K. Xie; Y.Q. Pei; Y.X. Jiang, H.Y. Yu e Z.Y. Cai. Materials Research Bulletin, 2013, 48, 2557-2565.

[3] P. Pahri e V. Manivannan. Materials Research Bulletin, 2008, 43, 2966-2973.

[4] J.I. Viegas, R.L. Moreira e A. Dias. Crystal Growth and Design, 2019, 19, 3233-3243.

[5] D.L. Rousseau, R.P. Bauman e S.P.S. Porto. Journal of Raman Spectroscopy, 1981, 10, 253-290.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Estudo das propriedades vibracionais da H_2TPyP e sua dependência com o comprimento de onda de excitação e pressão.

Pôster 068

Jhon R. T. Reis[1]*, Guilherme A. S. Ribeiro[2], Fabio F. Leite[1], Claudio M. R. Remédios[1], Keshav Sharman[3,4], Rafael S. Alencar[1], Waldeci Paraguassu[1], Alzir A. Batista[5], Mario S. Mazzoni[2], Newton M. Barbosa Neto[1], Paulo T. Araujo[3,4].

1 – Instituto de Ciências Exatas e Naturais – Universidade Federal do Pará, Brasil
2 – Departamento de Física – Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil
3 – Department of Physics and Astronomy, University of Alabama, USA
4 – Center of Materials for Information Technology University of Alabama, USA
5 – Departamento de Química – Universidade Federal de Sã Carlos, Brasil
**jhon_etho@hotmail.com.*
Palavras Chave: *Porfirina, Raman Ressonante, Pressão Hidrostática.*

Introdução

Porfirinas são moléculas formadas por um anel macrocíclico tetrapirrólico que despertam grande interesse na comunidade cientifica principalmente por conta de sua intensa absorção de luz na região do UV-Vis. Seu espectro é composto por duas bandas de absorção conhecidas como banda B (localizada em torno de 420 nm) e banda Q (localizada entre 450 nm e 650 nm) [1]. Recentemente demonstrou-se que a banda Q é formada por múltiplas transições eletrônicas, cada uma das quais possuindo sua respectiva progressão vibrônica, e que a substituição de íons centrais possui forte influência sobre o modo vibracional que participa destas transições [1].

A complexidade dos espectros vibracionais das moléculas de porfirina faz com que sejam necessários estudos adicionais no sentido de compreender a influência tanto de modificações estruturais quanto de fatores exógenos (pressão hidrostática) sobre suas propriedades vibracionais.

Neste trabalho são investigadas, via espectroscopia Raman, as propriedades vibracionais da molécula tetrapiridil porfirina base-livre (H_2TPyP) em forma cristalina, submetida a diferentes pressões hidrostáticas e excitando-as com diferentes energias ressonantes na região da banda Q (488 nm e 532 nm).

Resultados e Discussão

Estudos prévios de moléculas da mesma família [2] combinados com simulação computacional baseada em DFT possibilitaram a identificação dos picos Raman da H_2TPyP. Foi observado que diferentes energias de excitação revelam diferentes modos Raman. Os resultados mostram também que, quando submetidas a altas pressões, as condições de ressonância são modificadas e é observada quebra de degenerescência devido a diferentes dispersões ($\partial\omega/\partial P$) dos modos [Figura 1].

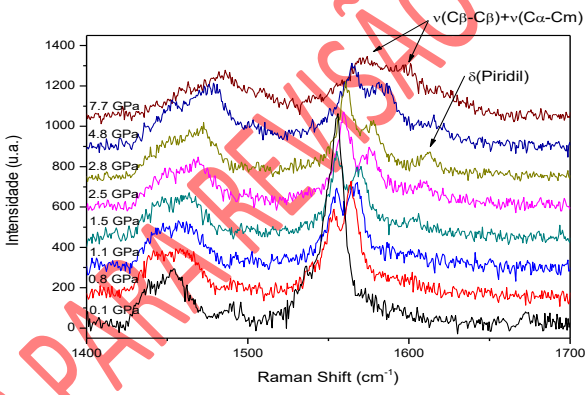


Figura 1. Espectros Raman obtidos para cristais de H_2TPyP, submetidos a diferentes pressões.

Conclusões

A grande compatibilidade do espectro Raman obtido por simulação com o experimental permitiu a atribuição dos modos Raman da amostra, contribuindo para o melhor entendimento desta. A dependência do espectro Raman de cristais de H_2TPyP com a excitação indica efeitos de ressonância. A evolução do espectro Raman com a pressão apresenta comportamento compatível com o observado para as diferentes excitações, indicando que a pressão causa uma modificação na condição de ressonância similar ao que ocorre com nanotubos de carbono [3].

Agradecimentos

CNPq, CAPES, INEO e FAPESPA pelo suporte financeiro.

[1] J.M.S. Lopes, K. Sharma, R.N. Sampaio, A.A. Batista, A.S. Ito, A.E.H. Machado, P.T. Araújo, N.M. Barbosa Neto, Spectrochim. Acta A 209 (2019) 274-279.

[2] Hanzlíková, J., Procházka, M., Štěpánek, J., Bok, J., Baumruk, V., and Anzenbacher, P. Jr., J. Raman Spectrosc. 29 (1998) 575-584.

[3] R. S. Alencar, A. L. Aguiar, A. R. Paschoal, P. T. C. Freire, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, H Terrones, M. Terrones, A. San-Miguel, M. S. Dresselhaus, A. G. Souza-Filho, J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 8153-8158.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Estabilidade de monocristais de L-histidina hidrobromídrica monoidratada a altas pressões

Pôster 069

Jhonatam de O. Carvalho[1,2*], Geanso M. de Moura[3], Jorge Danilo R. Moreira[1], Carliana R. da Silva[1], Gardênia de S. Pinheiro[4], Paulo de T. C. Freire[5], José G. da S. Filho[1], Adenilson O. dos Santos[1], Pedro de F. Façanha Filho[1].

[1]Universidade Federal do Maranhão - campus Bom Jesus - Imperatriz - MA.
[2] Instituto Federal do Maranhão - campus Açailândia. [3] Instituto Federal do Pará - campus Marabá.
[4] Universidade Federal do Piauí - Teresina - PI. [5] Universidade Federal do Ceará -Fortaleza - CE.

* e-mail: jhonatam.carvalho@ifma.edu.br

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, altas pressões, monocristais de LHB.

Introdução

O cristal de L-histidina hidrobromídrica monoidratada (LHB) possui uma estrutura ortorrômbica ($P2_12_12_1$) com parâmetros de rede a = 7,053Å, b = 9,041Å e c = 15,275Å[1]. O objetivo deste trabalho é verificar a estabilidade de monocristais de LHB sob altas pressões usando como sonda a espectroscopia Raman.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros Raman da LHB submetido à altas pressões (0 a 7,1 GPa).

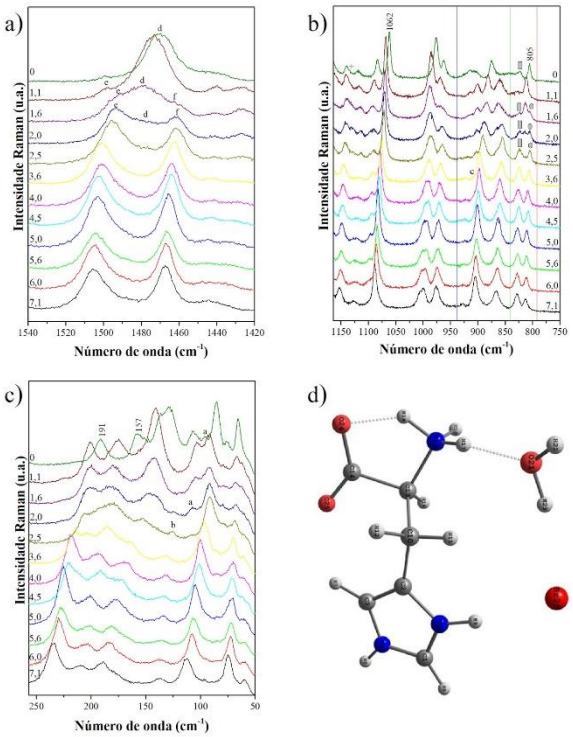


Figura 1. a, b, c) Espectros Raman do cristal LHB submetido à altas pressões; d) Estrutura molecular da unidade assimétrica do cristal LHB (Fonte: [2]).

Algumas modificações espectrais merecem destaque:

1. A banda sinalizada por *d* (νCN + δNCH)[2] perde intensidade e desaparece em 2,5 GPa, com a estabilização das bandas *e* e *f*.
2. A banda indicada pelo símbolo + tem sua intensidade relativa diminuída até desaparecer em 2,5 GPa.
3. Na faixa de 850 a 925 cm^{-1} ocorre um *splitting* de bandas do anel imidazol (δCNC+δNCN)[2], finalizado em 2,5 GPa.
4. O desaparecimento da banda em 805 cm^{-1} (δCO_2 + νCC + νCO + γCH)[2] em 2,5 GPa.
5. O desaparecimento da banda *a* e o surgimento da banda *b* (modos externos) em 2,5 GPa.
6. Além das modificações observadas, comparações preliminares foram realizadas entre o cristal LHB e o cristal de L-histidina hidroclorídica monoidratada (LHC) sob altas pressões, mostrando que o cristal de LHB possivelmente, sofre modificações estruturais em pressões menores que a LHC[3].

Conclusões

As mudanças estruturais observadas indicam que o monocristal de LHB pode ter sofrido mudanças conformacionais no anel imidazol e uma possível transição de fase na faixa entre 2,0 e 2,5 GPa.

Agradecimentos

Nossos agradecimentos à FAPEMA, PPGCM-UFMA, UFC-PPGF e LER e colaboradores

EM AVALIAÇÃO PARA REVISÃO

[1]Ittyachan, R.; Thomas, P. C.; Anand, D. P.; Palanichamy, M.; Sagayaraj, P. Growth and characterization of semiorganic non-linear optical LHB single crystal. **Materials Chemistry and Physics**, 93, 272–276, 2005.

[2]Sajan, D.; Joseph, L.; Vijayan, N.; Karabacak, M. Natural bond orbital analysis, electronic structure, non-linear properties and vibrational spectral analysis of L-histidinium bromide monohydrate: a density functional theory. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**. v. 81, n. 1, p. 85-98, 2011.

[3]De Sousa, G. P.; Freire, P. T. C.; Lima, J. A.; Filho, J. M.; Melo, F. E. A. High-pressure Raman spectra of L-histidine hydrochloride monohydrate Crystal. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57 102–107, 2011.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Study on optical, electrochemical and thermal properties of the Meldrum acid 5-aminomethylene derivative

Pôster 070

João Antunes da Silva[1*], Rodolfo Sebastião Estupiñán Allan[1], Luiz E. da Silva[2], Jorge Luiz B. de Faria[1], Thiago A. de Toledo[1], Alexandre Magno R. Teixeira[3], *Romildo* Jerônimo *Ramos*[1], Paulo de Tarso Cavalcante Freire[4], Ricardo Rodrigues de França Bento[1].

[1]*Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil*
[2]*Universidade Federal do Paraná, Setor Litoral, Matinhos, PR, Brazil*
[3]*Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil*
[4]*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil*
**jas.antuness@gmail.com*

Key Words: *Raman, DFT, 5-aminomethylene.*

Introduction

Meldrum acid, 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione, is a very useful reagent in organic chemistry for synthesis of heterocyclic compounds [1]. Meldrum's acid derivatives 5-aminomethylene are useful intermediates for the cycloaddition reaction and for the synthesis of heterocyclic compounds with potential pharmaceutical activity. In the present investigation, $C_{13}H_{13}NO_5$ is studied using Thermal Analysis, Cyclic Voltammetry, FTIR, UV-Vis, Raman Spectroscopy as experimental techniques and theoretical calculation based on DFT to assign, identify and study its conformational molecular structure, vibrational modes, optical band gap, electric band gap and thermal stability.

Results and Discussion

The experimental Raman spectra of $C_{13}H_{13}NO_5$ together with calculated vibrational spectra using B3LYP method 6-311G(d,p) and cc-pVDZ are illustrated in Figure 1.

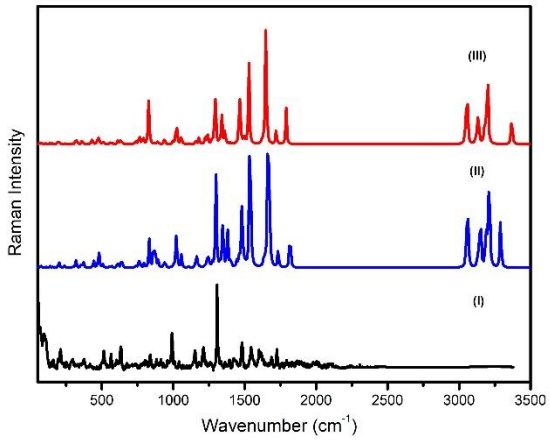


Figure 1. Raman spectra of the $C_{13}H_{13}NO_5$ in the spectral region 50-3500 cm^{-1}, where (I) is the experimental results, (II) and (III) are calculated one using 6-311++G(d,p) and cc-pVDZ basis sets.

The electronic transitions of the investigated material based on experimental and theoretical data. The Absorption spectrum of $C_{13}H_{13}NO_5$ in the wavelength region 200-500 nm is displayed in Figure 2.

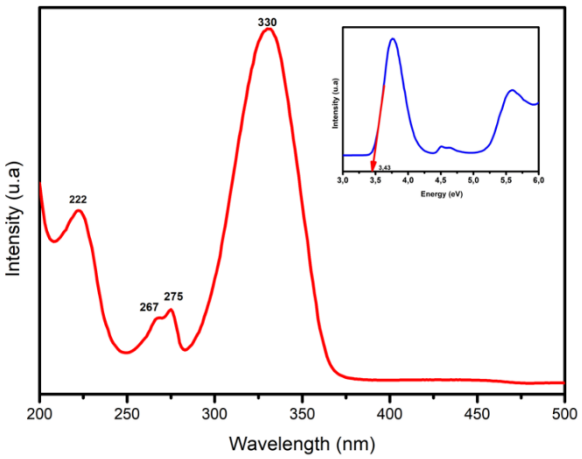


Figure 2. UV-Vis spectrum of $C_{13}H_{13}NO_5$ in the wavelength region 200 to 500 nm, inset is given the Wood-Tauc plot used to estimate energy band gap (Eg).

Conclusions

The vibrational mode assignments in terms of PED analysis give a precise knowledge of the normal modes of vibration for $C_{13}H_{13}NO_5$ and leads to a better interpretation of the experimental Raman and infrared bands. The band gap calculated from the electrochemical measurements agree well with those obtained from the absorption spectra. The thermal stability observed on the TG / DTA curve shows well-defined thermal decomposition steps.

Acknowledgments

We acknowledge to CNPq and CAPES for their support.

[1]A.S. Ivanov, Meldrum's acid and related compounds in the synthesis of natural products and analogs, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 789–811.

PRELIMINAR REVISÃO

Estudo vibracional por espectroscopia Raman do cristal de 1,10-fenantrolina e glicina complexado com cobre (II) para uso em antitumorais.

Pôster 071

João Gomes de Oliveira Neto[1]*, Kamila Rodrigues Abreu[1]. Jéssica Andreza Oliveira Rodrigues[1]. Ian Felipe Sousa Reis[1]. Carliana Rodrigues da Silva[1]. Marina Costa Ramos[1]. Rayssa Rafaella de Souza da Cruz Oliveira[1]. Francisco Ferreira de Sousa[1]. Adenilson Oliveira dos Santos[1].

1- Universidade Federal do Maranhão – Campus Imperatriz – Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais – Av. da Universidade s/n, Imperatriz – MA.
joaogomes.quimico@gmail.com
Palavras Chave: *Atividade antitumoral, Espectroscopia Raman, Cristais.*

Introdução

O câncer é um grupo de doenças na qual células anormais se dividem e aumentam de forma descontrolada, invadindo o tecido do corpo. Este processo é produto de mutação que ocorre no DNA. Atualmente poucos tratamentos se mostram eficazes frente a esta patologia, esta é a principal finalidade que demanda a busca por um material com atividade antitumoral. Neste contexto, este estudo visou a obtenção do cristal de 1,10-Fenantrolina e glicina complexado com cobre (II), bem como caracterizar as propriedades vibracionais para observar a variabilidade estrutura em função da temperatura, visto que esta é uma característica exigida em antitumorais.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o espectro Raman para o cristal. Usualmente para a cristalografia de moléculas contendo aminoácidos se observa no intervalo espectral de baixos números de onda os modos de rede. Isto ocorre devido às bandas que estão localizadas nesta faixa serem associadas aos modos vibracionais de toda a rede cristalina, por isto, a observação desta região é fundamental para a formação de novos materiais, bem como a identificação de possíveis transições de fase estruturais, quando submetidos à variação de temperatura ou pressão. modificações sofridas pelo material em função da temperatura. No intervalo de temperatura de 300 a 330 K, são observadas mudanças nos espectros, tais como alargamento de algumas bandas, surgimento e desaparecimento de outras. Por exemplo: a banda localizada em 38 cm^{-1} perde intensidade, e se alarga com o aumento da temperatura. Estas mudanças são correspondentes a evaporação das moléculas de água no sistema, este fato evidencia uma transformação do cristal da forma hidratada para a forma anidra. Para as outras demais regiões alterações nos espectros foram apresentadas oriundas da desidratação do material. Nos números de onda que compreendem as vibrações referentes às moléculas de água: 3272 cm^{-1} [ν(N···HO)] e 3488 cm^{-1} [ν(OH)] percebe-se o desaparecimento destas bandas a 330 K, o que de fato confirma a evaporação da água do complexo, e o surgimento da nova fase

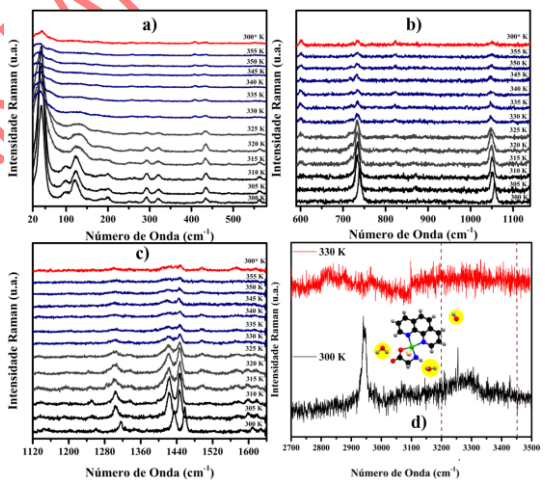


Figura 1. Espectro Raman do cristal de 1,10-fenantrolina e glicina complexado com cobre (II) na região espectral: a) 20-590 cm^{-1}; b) 600-1110 cm^{-1}; c) 1120-1700 cm^{-1}; d) 2700-3500 cm^{-1}.

Conclusões

Os espectros Raman mostraram modificações nos modos de rede, bem como em outras. Tal fato apresenta uma transformação de fase, confirmando a variabilidade estrutural deste cristal.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos: CAPES, CNPq e FAPEMA pela ajuda financeira, e também a universidade UFPA pela organização do evento.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

[1] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. 2004.

Espectroscopia Raman em rochas das Formações Irati e Mangrullo, Bacia do Paraná: Interpretações paleoambientais

Pôster 072

Leonardo C. de Queiroz[1], Enzo V. H. Agressott[2], Thiago Carlisbino[1], Alexandre R. Paschoal[2], Paulo de Tarso C. Freire[2], Bartolomeu C. Viana Neto[3], João H. da Silva[4]

[1]Pós-graduação de Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, [2]Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, [6]Departamento de Física da UFPI, Teresina-PI[3], Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Cariri – UFCA, Juazeiro do Norte - CE, Brasil. herminio.silva@ufca.edu.br.

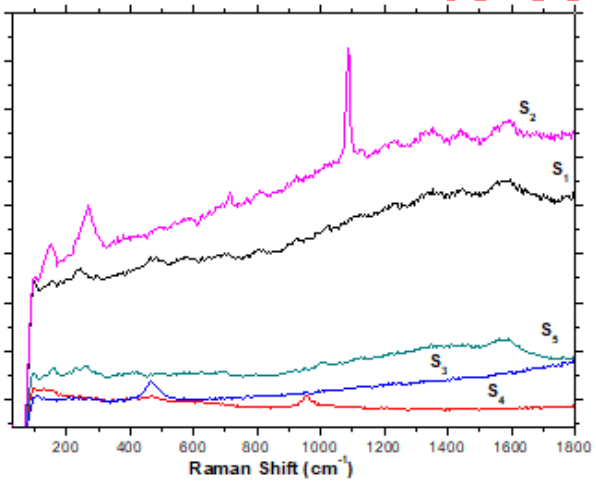
Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, Bacia do Paraná, Mesossaurideos.*

Introdução

A Bacia do Paraná é composta por um pacote sedimentar com cerca de 8.000 m de espessura [2]. Essa apresenta eventos policíclicos resultantes de sucessivos episódios de sedimentação associados aos eventos tectônicos da porção SW do Gondwana [3]. Amostras de fragmentos de mesossaurideos e suas respectivas matrizes rochosas foram utilizadas para medidas de Espectroscopia Raman e Fluorescência de raios-X para inferências paleoambientais. As amostras advêm das Formações Irati e Mangrullo (~283 a 273 Ma), tendo sido coletadas em distintas localidades da Bacia do Paraná (Rio Grande do Sul – S4 e S5, Paraná – S1, São Paulo – S2 e Uruguai – S3).

Resultados e Discussão

Os sedimentos da amostra S1 têm baixos teores de Ca (0,31%) e altos de Si (11,87%), Al (3,12%), Fe (8,85%) e S (3,74%), em relação às argilas de fundo oceânico. Ver espectros Raman.



Altos teores de Fe e S podem estar associados à presença de pirita, mineral comum na paragênese de margas. O aumento de Si em relação ao Ca em S1 é interpretado como um aumento de profundidade.

A amostra S2, por outro lado, têm altos teores de Ca (29,09%) e baixos de Si (5,20%), Al (0,35%) e Fe (0,62%). Diante disso, pode-se sugerir que o fundo oceânico da amostra S1, era o mais ácido dentro do grupo amostral.

As demais amostras (S3, S4) possuem teores semelhantes de Ca, Si, Al e Fe, o que pode indicar paleobatimetrias semelhantes. Os dados de FRX também permitem inferir sobre condições de acidez do meio. Maiores percentuais de Si e Al indicam maior acidez, enquanto teores mais elevados de Ca e Ba indicam condições mais básicas de deposição [1].

As amostras S3 e S4 têm teores similares destes elementos (Al, Si e Ca), entretanto, vale destacar que as diferenças de teores de Si e Ca, sugerem que S3 era ligeiramente mais profundo e menos ácido em relação a S4.

A amostra S5 tem teores de Al, Si, S e Fe. Esses dados sugerem para esta amostra um paleoambiente mais raso (teor de Ca elevado) e relativamente menos ácido do que o meio de deposição de S1.

Conclusões

As amostras S1 e S5; S3 e S4 comportam-se de modo similar umas com as outras em termos de profundidade e acidez, sendo o primeiro conjunto (S1 e S5) mais profundo e ácido que o segundo (S3 e S4). Salienta-se que o alinhamento SW-NE observado entre as amostras S1 e S5, deve ser mais bem detalhado, no intuito de se confirmar ou não a existência de linhas paleobatimétricas. A amostra S2 destoa das demais, correspondendo a um paleoambiente mais raso ou costeiro e mais básico.

Agradecimentos

UFCA, UFC, CNPq e FUNCAP.

[1]D. G. Brookins. Eh-pH diagrams for geochemistry, in: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988, 176p.

[2]E. J. MILANI. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-ocidental. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 1997, 255p.

[3] E. J. MILANI, V. A. RAMOS. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná, in: Revista Brasileira de Geociências 28, 1998, pp. 473-484.

ELIMINAR PARA REVISÃO

Estudo dos efeitos bioquímicos na derme de indivíduos fotoexpostos e não fotoexpostos por espectroscopia Raman

Pôster 073

João Lucas Rangel[1]*, Gustavo C. Silva[1], Lázaro P. M. Neto[1], Antônio F. M. Pereira[3], Thiago O. Mendes[1], Bartolomeu C. V. Neto[4], Gustavo O. M. Gusmão[4,5], Luana de Oliveira Lopes[6], Airton A. Martin[1,2,]**

[1]*Grupo de Espectroscopia Vibracional e Biomédica, Universidade Brasil-UNBr;*
[2]*DermoProbes, Skin and hair efficacy test Ltda., Brasil.*
[3]*Departamento de Enfermagem, Universidade Federal do Piauí-UFPI*
[4] *Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Piauí-UFPI;*
[5]*Departamento de Física, Universidade Estadual do Piauí-UESPI;*
[6] *Laboratório de Genética, Universidade Federal do Piauí-Campus Parnaíba*
**jlucasrangel@gmail.com, ** airton.a.martin@gmail.com*
Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, Derme, in-vivo*

Introdução

A pele é um sistema epitelial que atua na manutenção do organismo. A exposição excessiva à radiação solar leva à redução significativa da elasticidade, atrofia, pigmentação excessiva, ressecamento, aparecimento de rugas, espessamento da pele, degeneração do colágeno, elastina e desenvolvimento de hipercromias, telangiectasias, acentuação do processo de cronoenvelhecimento (1). Diversas técnicas têm sido utilizadas, na maioria exigem a extração da amostra ou testes de modelos celulares in-vitro (2). Alguns estudos têm empregado métodos ópticos, como a espectroscopia Raman in-vivo e in-vitro que permite identificar e caracterizar em tempo real, as alterações bioquímicas da pele. Além de alta sensibilidade e especificidade, o espectro vibracional fornece a impressão digital da amostra, como o estudo dos principais constituintes bioquímicos da pele, como lipídios, proteínas, água e colágeno (3).

Resultados e Discussão

Neste estudo, utilizamos o instrumento Rivers Diagnostics (Model 3510 Skin Composition Analyzer), para as análises por espectrocopia Raman confocal dos fragmentos de biopsias de pele de 24 indivíduos, sendo duas biopsias por indivíduo, uma na região interior do braço (área de menos exposição solar) e outra na região exterior do antebraço (área de maior exposição solar). As amostras foram separadas em dois grupos, alta exposição solar e baixa exposição solar. Todo esse projeto foi aprovado pelo comitê de ética e pesquisa sob o nº 64503316.6.0000.5214. Foram coletados 20 espectros de cada biopsia (5 espectros por camada da pele). Tempo de aquisição espectral de 15 segundos e 5 acumulações, faixa espectral de 400 - 1800 cm^{-1}. Os espectros, foram pré-processados primeiramente de forma visual, excluindo espectros fora do padrão minimo de qualidade,levando em consideração a não aparacição do pico referente a janela e boa razão sinal/ruído.Posteriormente os espectros restantes foram pré-processados através de suavização de ruído, linha de base e normalização. Os espectros médios de cada grupo foram plotados afim de buscar diferenças espectrais de forma visual e evidenciar indicios de mudanças entres os grupos. Essa informação é de extrema importância durante o processo de análise estatística (Figura 1).

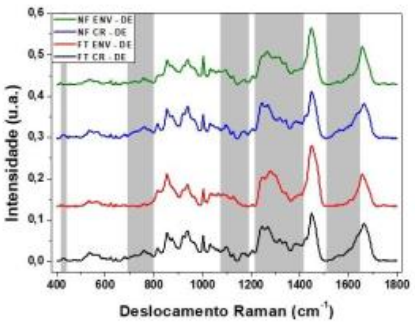


Figura 1: Espectro médio dos diferentes grupos.

Conclusões

Os resultados prelimanares deste estudo mostram possiveis diferenças espectras na região da derme, com mudanças conformacionais de colágeno e proteinas, outras análises estão sendo desenvolvidas para melhor caracterização destas mudanças bioquimicas e serão apresentadas na sessão de apresentação deste evento.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem as instituições: Universidade Brasil pela bolsa Capes de Doutorado, UFPI e UESPI pela colaboração no estudo e disponibilização das amostras e a DERMOPROBES pelas análises de espectroscopia Raman

[1]Sarkany, R. P. E. Ultraviolet Radiation and the Skin**,** *Systems and Environmental Sciences*. **2018**, 20.
[2]Caspers, P. J.; Lucassen, G. W.; Puppels, G. J. *Biophysical Journal.* **2009**, 85, 572.
[3]Schroeder, P.; Haendeler J.; Krutmann, J. *Exp Gerontology*, **2008**, 43, 629.

VERSÃO PRELIMINAR P/ REVISÃO

Identificação e Caracterização de diferentes espécies de microalgas por espectroscopia Raman

Pôster 074

John Ricardo[1]*, Lucas Alves[1], Sebastião W. da Silva[1]***, Luiz Roncaratti [1]*****

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

**johnf1030@hotmail.com, **lucasfiscience@gmail.com, ***swsilva@unb.br, ****roncaratti@fis.unb.br*

Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, microalgas, análise de componentes principais.*

Introdução

Microalgas são organismos fotossintéticos ricos em lipídios, proteínas e pigmentos[1]. Essas biomoléculas são importantes para a indústria cosmética, alimentícia, farmacêutica, etc. Em especial, o potencial das microalgas como fonte comercial de pigmentos é amplamente reconhecido e estudada [1].

Nesse trabalho, propomos utilizar a espectroscopia Raman (ER) combinada com análise multivariacional para estudar três espécies de microalgas (*Chlamydomonas sp.* (CA), *Chlorella s.* (CO) e *Nannochloropsis o.* (NN)) e determinar o teor relativo entre carotenoides e clorofila nessas espécies.

Resultados e Discussão

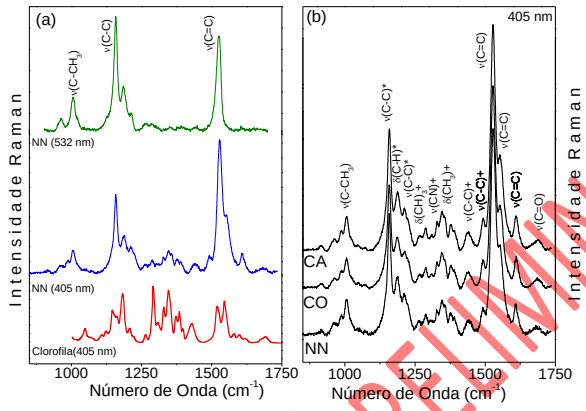


Fig.14: (a) Espectros Raman médios da alga NN obtidos com duas diferentes linhas de laser. (b) *Espectros Raman das as três espécies de microalgas obtidos com a linha 405 nm.*

As Figs.1 (a) e (b) mostram os espectros Raman médios das três espécies de microalgas obtidos com diferentes linhas de excitação. O espectro da clorofila a, obtido com a linha 405 nm também é mostrado. Usualmente, quando realizados com a linha de laser sintonizada em torno de 520 nm (Fig.1 a), o espectro Raman das algas é dominado por três bandas intensas em ~ 1005, 1157 e 1527 cm^{-1}. Essas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento $\nu(C-CH_3)$, $\nu(C-C)$ e $\nu(C=C)$ associadas aos carotenoides [2]. Contudo, quando obtido com uma linha de laser sintonizada próximo a banda de absorção de Soret, o espectro Raman da mesma amostra apresenta novas bandas características da molécula de porfirina na região de 1200 – 1400 e 1550 - 1700 cm^{-1} (Fig.1 a). Como pode ser observado na parte inferior da Fig. 1 (a) essas novas bandas podem ser associadas ao sinal Raman da clorofila [3].

Note da Fig. 1 (b) que os espectros Raman obtidos para as três espécies de microalgas apresentam caraterísticas muito similares. Assim, com o objetivo de determinar se os espectros Raman podem ser usados para distinguir as diferentes espécies de algas, ferramentas de análises de componentes principais (PCA) foram empregados. O resultado dessa analise mostrou variâncias superiores a 98 %.

Em complemento, a fim de verificar o teor relativo entre os carotenoides e clorofila presentes nas espécies de algas, a razão entre as intensidades integradas dos modos vibracionais típicos dos carotenoides e da clorofila foram obtidos. Esses resultados são mostrados na Fig 2. Note que o teor de carotenoides é menor na microalga CO e maior na microalga NN, quando comparadas com a microalga CA. O resultado obtido por ER foi confirmado pela técnica UV/VIS frequentemente utilizada para esse fim.

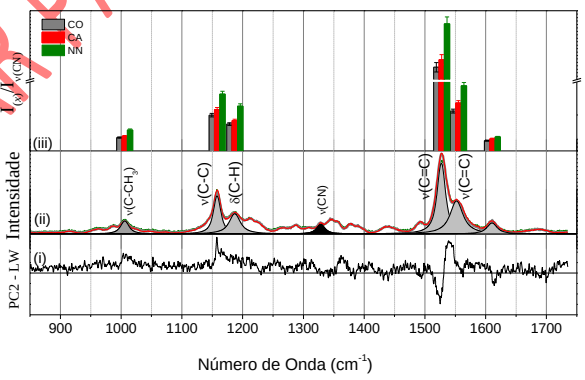


Fig.2: (i) Loanding Plot obtido na região de 850 – 1750 cm^{-1} gerado a partir dos espectros Raman (ii) Espectro Raman da microalga NN e (iii) Razão entre as intensidades integradas de seis diferentes bandas Raman associadas aos carotenoides e a banda Raman da vibração $\nu(CN)$ da clorofila.

Conclusões

Neste trabalho a ER Ressonante foi utilizada com sucesso na determinação entre os teores relativos de carotenoides e clorofila em três diferentes espécies de microalgas (CA, CO, NN). Os dados Raman em conjunto com análise multivariacional evidenciaram que o teor de carotenoide é menor na microalga CO e maior na NN, quando comparada com a microalga CA.

Agradecimentos

Agradecimentos ao C-nano, Lafob, CAPES, CNPq.

[1] Borowitzka, M., *et al*. Elsevier Applied Science, 1988. 371-381.
[2] Shixuan, H., *et al*. Molecular Spectroscopy 190 (2018): 417-422.
[3] Feiler, Ute, *et al*. Journal of Raman spectroscopy (1994): 365-370.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Síntese e Estudo das Propriedades Vibracionais por Espectroscopia Raman de Cristais de L-Fenilalanina com Ácido Fumárico.

Pôster 075

Jorge Danilo Rodrigues Moreira[1*], Alexandre S. Costa[1], Ronaldo da Silva[1], José Gadelha da S. Filho[1], Pedro de Freitas F. Filho[1].
[1] *Universidade Federal do Maranhão – UFMA.*
jorgedanilo.sc2@gmail.com
Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, Cristais Orgânicos, Ácidos Dicarboxílicos.*

Introdução

Na atual sociedade é crescente a demanda por novos materiais que coadunem propriedades variadas a um variado campo de aplicações, muitas vezes, de aplicações tecnológicas à biológicas. Em consonância com tais exigências, os cristais orgânicos, mais especificamente os cristais de aminoácidos, vêm apresentando tais requisitos, devido às características intrínsecas das moléculas que os compõem. Nesse sentido, é cada vez mais comum aliar as características de tais compostos a outras moléculas tais como: ácidos carboxílicos/dicarboxílicos, dando origem a cristais orgânicos multicomponentes, podendo assim, apresentarem possíveis aplicações em óptica não-linear além de lançarem luz sobre as interações existente entre tais moléculas no estado sólido[1].

Resultados e Discussão

Os cristais de LFAF (L-fenilalanina com ácido fumárico) foram obtidos pela técnica de evaporação lenta do solvente, numa proporção molar de 2:1. O cristal obtido apresentou sistema cristalino triclínico com grupo espacial P1 e Z=4, com os seguintes parâmetros de rede: a = 5,715 (1)Å, b = 11,524 (2)Å, c = 11,586 (8) Å, confirmados por meio de difração de Raios X pelo método de pó e, posteriormente, refinados pelo método de Rietiveld, conforme figura 1.

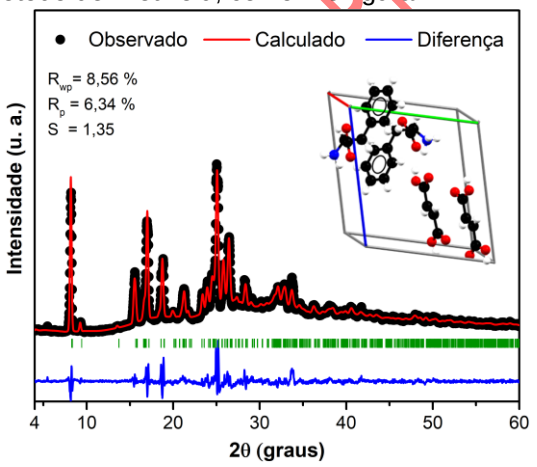


Figura 1. Difratograma de Raios X do cristal de LFAF, refinado pelo método de Rietveld.

Os principais grupos funcionais do cristal de LFAF foram identificados pela técnica de FT-IR e Espectroscopia Raman de forma complementar, evidenciando a presença de grupos funcionais que sugerem a forma zwiteriônica da L-fenilalanina no cristal de LFAF, vide figuras 2 e 3.

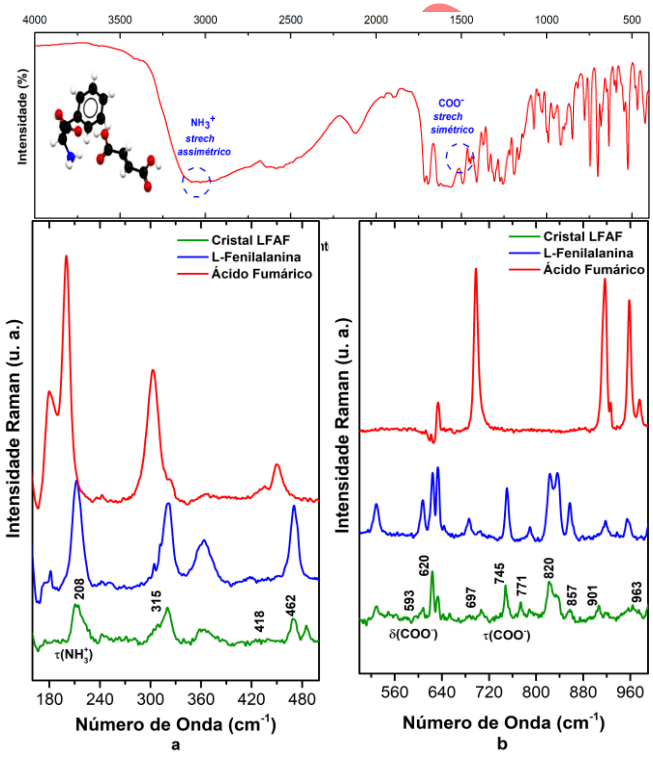


Figura 2. Espectro FT-IR do cristal de LFAF, na região de 500 a 4000 cm-1.
Figura 3. a) Comparativo dos modos vibracionais de 160 – 500 cm-1; b) Comparativo dos modos vibracionais de 500 – 970 cm-1.

Conclusões

- ✓ A obtenção do cristal complexo de LFAF, mostrou-se satisfatória e confirmada pela técnica de difração de Raios X;
- ✓ Os espectros Raman evidenciaram os grupos funcionais associados à forma *zwitterion* da L-fenilalanina e as diferenças nas relações de intensidade entre os compostos de partida.

Agradecimentos

Agradecemos à UFMA, PPGCM, FAPEMA, LER e colaboradores.

[1] SREELAJA, P V; RAVIKUMAR, C. Structural and spectroscopic investigations of nonlinear optical crystal L -phenylalanine fumaric acid by DFT calculations. Journal of Molecular Structure, v. 1186, p. 91–101, 2019.

PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Pressure dependence Raman spectroscopy study on $(NH_4)_4Mo_5O_{17}$

Pôster 076

José Edmilson Bernardo Neto[1*], Gilberto Dantas Saraiva[1], Antônio Joel Ramiro de Castro[2], Alexandre Magno R. Teixeira[3], Vicente Oliveira Sousa Neto[1], Fellipe dos Santos Campelo Rêgo[4], Paulo Tarso Cavalcante Freire[4], José Alves de Lima Júnior[4], Valdeci Paraguassu feio[5], Francisco Ferreira de Sousa[5]

[1]Faculdade de Educação Ciências e Letra do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63.902-098, Quixadá – Ce, Brazil. [2]Universidade Federal do Ceará- Campus Quixadá, Av. José Queiroz de Freitas, 5003, CEP 63902580. [3]Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Juazeiro do Norte,CE,63040-000,Brazil. [4]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O.Box 6030,CEP60.455–970, Fortaleza CE, Brazil. [5]Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará,CEP 66075-110, Belém, PA, Brazil.

***** *edmilson.bernardo@aluno.uece.br*

Key words: *pressure-dependent, Raman scattering, ammonium molybdate.*

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Introdução

The $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ is formed by reaction between molybdenum trioxide and aqueous ammonia solution. Ammonium molybdate $(NH_4)_4Mo_5O_{17}$ has been obtained from the heating of the chemical compound $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, which suffer a decomposition in several steps and may oxidize ammonia in the later stages. Some investigations of the structural and stoichiometric of the decompositions of ammonium molybdate as well as ammonium tungstates have been studied. Yin et al have been reported the Kinetic and thermodynamic measurements for the decompositions of ammonium di- and tetrathiomolybdates and tungstates. From the point of view of the vibrational and structural properties, the compound $(NH_4)_4Mo_5O_{17}$ has not been investigated yet. The present study discusses about the effect of the high pressure under the triclinic phase of $(NH_4)_4Mo_5O_{17}$ by Raman spectroscopy.

Resultados e Discussão

The room temperature structure of the $(NH_4)_4Mo_5O_{17}$ is triclinic belonging to the *P*-1 space group, with one formula per unit cell (*Z* = 1). The anionic asymmetric unit, MO_5O_{17}, contains one MoO_4 tetrahedron connected to one of four MoO_6 octahedron by sharing of one common corner. The vibrational Raman spectra of the $(NH_4)_4Mo_5O_{17}$ powder samples were measured for the high pressures values of this stated compound, ranging from ambient pressure up to 9.0 GPa. The study revealed that the Raman spectra exhibited a lot of changes in their Raman spectra profile, figure-1. These changes were associated with discontinuities of the modes for at least to range of pressure, bands larger broad bands, appearance and the disappearance of modes. Therefore, the aforementioned results indicated that the crystal goes to a new crystalline phase with a space group of higher symmetry.

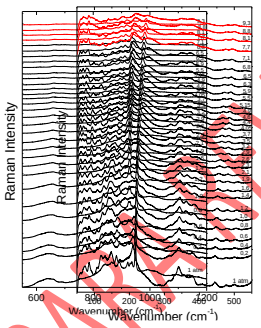


Fig-1- Pressure dependent Raman spectra of the$(NH_4)_4Mo_5O_{17}$.

Conclusões

In this research, we have reported the vibrational and structural properties of ammonium molybdate $(NH_4)_4Mo_5O_{17}$ at ambient condition and at high pressure. The Raman spectroscopy and tentative mode assignments was based on literature. The pressure-dependent study was performed in order to obtain information regarding the eventual structural changes induced by pressure evolution. Some changes at low pressures were observed with conformational transformation and other changes occurred at high pressure were associated with phase transitions undergone by $(NH_4)_4Mo_5O_{17}$.

Agradecimentos

G.D. Saraiva, Ph.D, acknowledges the support from the PQ – 2017 (Grants#309510/2017-1). The authors thank FUNCAP and CNPq for Financial support.

[1]C.H. Bamford, C.F.H. Tipper Volume 22, Pages 1-340 (1980) [2]Z.L. Yin, Q.S. Zhao and S.Y. Chen, Proceedings of the First National Conference on Non-ferrous Metallurgy for Young Scholars, Changsha, 1993 (in Chinese).

[3] R. Germaine, F. Francis, C. Henri and D. Roger, French Patent, FR1268595 (in French).

[4] E. Ma, Bull. Chem. Sot. Jpn., 37(2) (1964) 171-175; 37(5) (1964) 648-653.

[5] A. Kiss, P. Gado, I. Asztalos and A.J. Hegedus, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 66(3) (1970) 235-249.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Synthesis and Raman spectra of various chalcones

Pôster 077

José Ricardo Patrício da Silva Souza[1*], Heriberto R. Bitencourt[1*], José Ciriaco Pinheiro[1], Antonio Pedro da Silva Souza Filho[2], Sanclayton Geraldo Moreira[1] and Claudio Márcio Rocha Remédios[1]

[1]Instituto de Ciências Exatas e Naturais, UFPA, Belém-PA, Brazil.
[2]Embrapa Amazônia Oriental, Belém-PA, Brazil.
remedios@ufpa.br
Keywords: *Raman, nonlinear optics, antimitotic*

Introduction

Chalcones derivatives compounds have been researched so much for being very promising in the application of nonlinear optics (NLO)[1] and also for their biological activity, including antimitotic potency and cancer chemopreventin agents[2]. Chalcones may ha substantial potential for the treatment of cutaneous leishmaniasis[3]. The synthetic chalcones was obtained in our laboratory and then its crystalline structure was identified by X-ray diffraction. The spectroscopy investigation has been carried out by Raman technique. The assignments of vibrational modes and detailed synthesis information also are presented.

Results and Discussion

The synthetic chalcone was obtained in a round-bottomed flask (125 mL), placed in an ice bath, was added 15 mL of methanol, 2-hydroxy acetonaphthone (7.26 mmol; 1.38 g), 10 mL of 10% sodium hydroxide solution, and *ortho*, *meta* or *para*-anisaldehyde (7.93 mmol, 1.08 g) resulting in three isomers of flavanones of chemical formula $C_{20}H_{16}O_3$. The reaction mixture was kept under magnetic stirring at 80°C for 4h. After this period, acidification with acetic acid (5%) and extraction with chloroform were done. The solvent was then dried and evaporated.

Raman spectra of various chalcones was obtained. The Fig 1. Show sample of experimental Raman spectra of synthetic chalcones in the range 100-1800 cm^{-1}. We assigned the peaks in the Raman spectra by comparison with references for the spectra of other molecules.

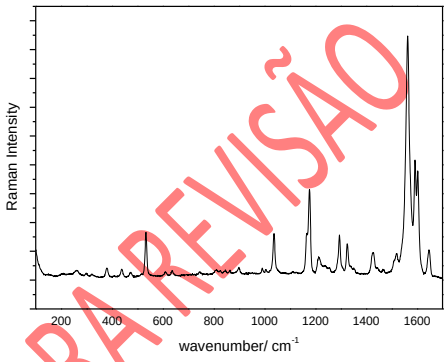


Figure 1. Experimental Raman Spectro in the spectral range from 100-1800 cm^{-1} of synthetic chalcone.

Conclusions

Synthesis information of synthetic chalcones was presented here. The spectroscopy investigation has been carried out by Raman spectroscopy. The assignment of each normal modes was done based on basis of literature survey. This study furnishes description of vibrational properties of various chalcones crystals.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian agencies CNPq and CAPES

[1]Fichou, D., Watanabe, T., Takeda, T., Miyata, S., Goto, Y. & Nakayama, M. (1988). Jpn J. Appl. Phys. 27, L429-L430.

[2]Bertl, E., Becker, H., Eicher, T., Herhaus, C., Kapadia, G., Bartsch, H. & Gerhauser, C. (2014). Biochem. Biophys. Res. Commun. 325, 287-295.

[3]Mello, T. F.P., Cardoso, B. M., Lopes, S. N., Bitencourt, H. R., Voltarelli, E. M., Hernandes, L., Aristides, M. A., Lonardoni, M. V. C., Silveira, T. G. V., (2015). Parasito Res. 114:3587-3600

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Avaliação da permeação do fosfato de ascorbil magnésio na pele humana *in vivo* por meio da espectroscopia Raman confocal.

Pôster 078

Julia MA Abdala[1,*], Lázaro PM Neto[1], Gustavo C Silva[1], Priscila P Fávero[1] e Airton A Martin[1,2]

[1]*Universidade Brasil – Rua Carolina Fonseca, 584- Itaquera –SP*
[2] *DermoProbes: Skin and hair efficacy test– Av. Cassiano Ricardo, 601- Jd. Aquarius- São José dos Campos – SP.*
*juabdala@yahoo.com.br
Palavras Chave: ácido ascórbico, pele, espectroscopia Raman.

Introdução

O ácido ascórbico desempenha papel no equilíbrio e proteção da pele, sendo amplamente utilizado na formulação de produtos cosmeticos. Sua ação na pele está relacionada a ação antioxidante[1], ação fotoprotetora[2] e antienvelhecimento[3] (PULLAR, CARR, VISSERS, 2017).

Assim, diversos estudos tem avaliado a utilização de derivados do ácido ascórbico, por serem mais estáveis, apostando que em determinado momento, estes derivados irão se converter em ácido ascórbico, gerando os efeitos esperados.

Portanto, este estudo teve como objetivo avaliar a permeação do derivado da vitamina C fosfato ascorbil magnésio nanoparticulado (VC-PMG) na pele humana *in vivo*, por meio da espectroscopia Raman confocal.

Metodologia

Para este estudo foi utilizado o sistema Raman confocal (River Diagnostics – Model 3510 – Skin Composition Analyzer) associado a um laser de 785 nm. A profundidade da pele analisada foi de 0-100 µm. As medidas foram realizadas nos tempos T0 (controle), e em 2 (T2), 4 (T4) e 6 (T6) horas após a aplicação de um produto contendo o derivado VC-PMG a 10%, além de um placebo. Para análise estatística foi realizada a análise de variância Anova e teste de Tukey, foram considerados valores de cada área de estudo - estrato córneo (0 a 20 µm) e epiderme viável a (21 a 60 µm).

Resultados e Discussão

A análise espectral do derivado VC-PMG permitiu que se identificasse os picos característicos do derivado, estabelecendo um padrão espectral (Figura 1). Após a análise do derivado teste, foi obtido o valor da área embaixo da curva (AUC) com a finalidade de se estabeler a concentração do VC-PMG nas regiões de estrato córneo (EC) e epiderme viável (EV) (Figura 2).

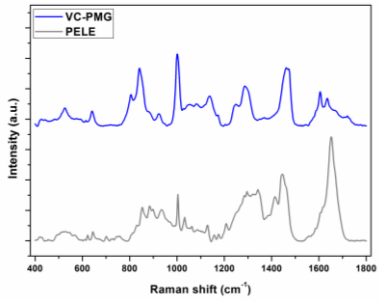


Figura 1: Espectro característico do Fosfato Ascorbil Magnésio (VC-PMG) comparado com a pele humana normal.

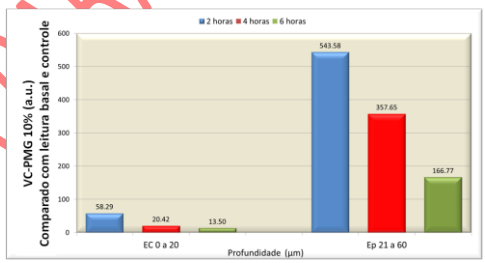


Figura 2: Perfil de Permeação Cutânea marcado por VC-PMG *10%* (a.u.), após 2, 4 e 6 horas de uma única aplicação da formulação, na região de estrato córneo (EC - 0 a 20 µm) e epiderme viável (EV - 21 a 60 µm) dos voluntários.

Em duas horas após a aplicação do produto foi observado a maior concentração do derivado nas regiões de EC e EV, apresentando uma diminuição com o decorrer do tempo.

Conclusões

Foi possível avaliar pela espectroscopia Raman a permeação do derivado da vitamina C fosfato ascorbil magnésio (VC-PMG), demonstrando que o derivado conseguiu atingir a permeação até a camada da EV, bem como identificar o pico máximo da concentração do ativo em duas horas após o seu uso.

Referencias

[1] Pinnell R.S., et al. Dermatol. Surg., 27:2, 2001, pp. 137-142.
[1] Darr, D., et al. Br. J. Dermatol., 127:3, 1992, pp. 247-253.
[1] Pullar, J.M.; Carr, A.C.; Vissers, M.C.M. Nutrients, 9:866, 2017.

VERSÃO PRELIMINAR PARA

Espectroscopia Raman para o estudo das propriedades estruturais da Granada de Ferro e Ítrio dopado com cobre.

Pôster 079

Luiz Filho Rodrigues Leal[1], Juliani Penha Caland[2, *], Francisco Eroni Paz dos Santos[1, 2], Ramón Peña Garcia[1]

[1] *Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Piauí (UFPI).*
[2] *Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Piauí (UFPI).*

julianicaland@hotmail.com

Palavras Chave: *YIG, Sol Gel, Espectroscopia Raman*

Introdução

A Granada de Ferro e Ítrio (YIG) tem atraído grande atenção, devido suas propriedades magneto-ópticas e aplicações em dispositivos de microondas. Graças às substituições isomórficas amplamente permitidas na estrutura do YIG, diferentes propriedades podem ser alcançadas através da incorporação de elementos novos, fundamentalmente, substituições de íons divalentes de metais de transição. Sendo assim, no presente trabalho, sintetizamos e caracterizamos nanopartículas de YIG dopadas com Cu usando o método sol-gel. Detalhes sobre a sínteses podem ser encontrados em [1]. As propriedades estruturais foram analisadas usando um Difratômetro de raios X (DRX) Shimadzu XRD-6000. Para estudar os modos vibracionais Raman foi empregado um espectrômetro Raman Bruker, modelo Senterra com comprimento de onda de 785 nm.

Resultados e Discussões

A figura 1 mostra os padrões de DRX para todas as amostras. Vemos que a fase única do YIG apenas foi alcançada para a amostra dopada com 1% de Cu. Para as amostras dopadas em 3% e 5% de Cu, observamos a formação de uma fase secundária pertencente à Fe_2O_3.

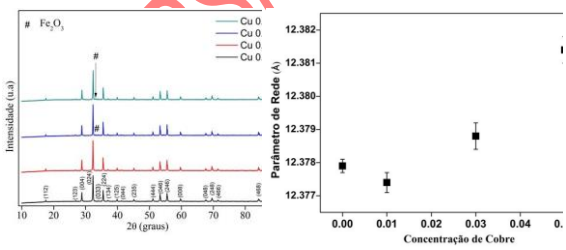


Figura 1. DRX para YIG dopado com Cu.

Usando o método de refinamento de Rietveld verificamos que há uma mudança no parâmetro de rede à medida que a concentração de dopante varia. Acreditamos que estas variações estão associadas às diferenças do raio iônico do Fe e Cu [1].

A **Figura 2** apresenta os espectros Raman para todas as amostras. Segundo a teoria de grupo, os modos Raman de primeira ordem para o YIG são: $3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$. Dos 25 modos vibracionais teoricamente previstos apenas 13 foram visualizados. Isto se deve a que alguns modos são demasiadamente fracos ou pode ter ocorrido uma degenerescência acidental de vários modos à pressão ambiente. Na **Figura 2** vemos como o modo T_{2g} a 271 cm^{-1} apresenta um leve deslocamento para menores números de onda. Este resultado confirma a substituição de Fe por Cu na estrutura do YIG.

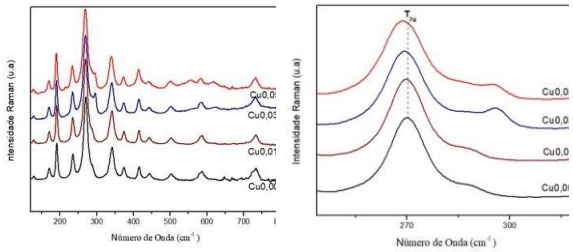


Figura 2. Espectros Raman para as amostras de YIG dopadas com Cu.

Conclusões

Foi possível sintetizar YIG dopado com Cu usando o método sol gel. A análise por DRX confirmou a fase única de YIG para a amostra dopada em 1%, enquanto que as amostras dopadas com 3% e 5% apresentaram uma fase secundária (Fe_2O_3). A espectroscopia Raman confirmou a substituição de Fe por Cu na granada de ferro ítrio com as mudanças observadas nos modos vibracionais.

Agradecimentos

FISMAT-UFPI, UFPE-NUMAG, CAPES e CNPQ.

[1] LRF Leal, Y Guerra, E Padron-Hernandez, AR Rodrigues, FEP Santos, R. Peña-Garcia. Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method Materials Letters. **236** (2019) 547-549.

SEM PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espectroscopia vibracional de aminas usadas na flotação de silicatos: Comparação de métodos de modelagem molecular

Pôster 080

Julio C. G. Correia[1*], Lucas A. Silva[1], Alexandre M. Pereira[1], Thiago G. Garrot[1]

[1] Laboratório de Modelagem Molecular, Serviço de Desenvolvimento de Tecnologias Minerais (SEDTM), Coordenação de Processamento e Tecnologias Minerais (COPTM) – CETEM, Av. Pedro Calmon, 900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ
jguedes@cetem.gov.br.
Palavras Chave: *Aminas, Espectroscopia Vibracional, Modelagem Molecular.*

Introdução

Aminas são amplamente utilizadas como reagentes coletores de silicatos nos processos industriais de flotação de minérios, por isso é importante conhecer bem suas características físico-químicas. Neste trabalho foram obtidos os espectros vibracionais de tais compostos, com foco na comparação entre o método *ab initio* DFT B3LYP/6-31G(d,p) e Dinâmica Molecular clássica (MD) com o campo de força classe II COMPASS[1].

Resultados e Discussão

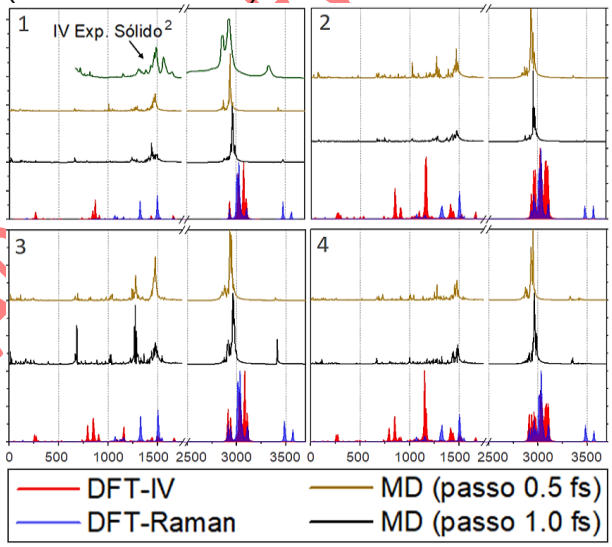
As moléculas estudadas foram as seguintes aminas com cauda alifática (R) de 12 carbonos:

1. Monoamina graxa — $R\text{-}NH_2$
2. Éter monoamina — $R\text{-}O\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_2$
3. Diamina graxa — $R\text{-}NH\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_2$
4. Éter diamina — $R\text{-}O\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH_2$

Foram comparados os espectros em fase gás a 298 K obtidos por DFT (Raman e IV) com o *Power Spectrum* obtido pela transformada de Fourier da função de correlação de velocidades da trajetória de MD. Este segundo método gera um espectro que contempla modos vibracionais característicos tanto de Raman quanto de IV. Foram variados os parâmetros relativos à integração no tempo e ao intervalo de amostragem. Observou-se que menores passos de integração e maiores tempos totais de amostragem melhoram a resolução, enquanto a faixa de frequências observáveis é proporcional ao tamanho dos intervalos de tempo entre *frames* amostrados. Observou-se também que tais fatores pouco afetaram a posição dos picos, mas afetaram a largura, ruído, intensidade e até a possibilidade de observá-los em alguns casos. A Figura 1 mostra os principais resultados.

Nota-se que os espectros estão em bom acordo, considerando a natureza diferente dos métodos. Cumpre notar que os principais picos referentes aos modos vibracionais de C-H (2850-3000 e 1350-1480 cm^{-1}), C-N (1080-1360 cm^{-1}), C-O (1000-1300 cm^{-1}) e N-H (1600 e 3300-3500 cm^{-1}) foram devidamente obtidos, porém com alguns desvios de cerca de 100 a 200 cm^{-1} entre os métodos ou diferenças de intensidade variadas. Além disso, para os picos que apresentaram pouca intensidade, repetiu-se a análise considerando apenas os grupos funcionais. Desta forma, foi possível obter maior resolução em tais picos, como o duplete característico de N-H, que nos espectros completos se mostrou pequeno e/ou aglutinado em um só na maioria dos casos.

Figura 1. Espectros vibracionais obtidos por DFT e MD para as quatro aminas estudadas (Intensidade em u.a.).



É viável, porém oneroso obter um espectro de qualidade por MD. Entretanto, considerando a utilização de análise espectroscópica para sistemas com milhares de átomos, DFT se torna inviável. Cabe ainda ressaltar que para a amina 1, o campo de força chegou mais perto da referência experimental que o DFT, considerando a posição dos picos de maior número de onda.

Conclusões

Foram obtidos os espectros vibracionais em fase gás de quatro aminas coletoras, informação não muito abundante na literatura. Observaram-se os principais picos com todos os métodos, porém MD se mostrou sensível aos parâmetros de simulação.

Agradecimentos

CNPq pelas bolsas e CETEM pela infraestrutura.

VERSÃO PRELIMINAR - REVISÃO

[1] Sun, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (38), 7338–7364.

[2] NIST Livro de Química na Web. Disponível em: https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C124221&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

O espalhamento Raman intensificado por superfície (*Surface-enhanced Raman scattering-SERS*) de nanopartículas de prata na ausência e presença dos ânions Cl^-, Br^- e SCN^-

Pôster 081

Karolyne V. de Oliveira;[1]* Joel C. Rubim[1], Flávia C. C. Oliveira[1].

[1] Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) – Instituto de Química da Universidade de Brasília. CP 04478 – 70910-000 – Brasília – DF – Brasil.
** karolyne.vilela@gmail.com.*
Palavras Chave: *Nanopartículas de prata, agarose, SERS.*

Introdução

Substratos de prata SERS-ativos apresentam sinais Raman intensificados na região abaixo de 400 cm^{-1} cuja atribuição vibracional ainda permanece confusa.[1] Provavelmente, esse seja um dos motivos que, muitas vezes, essa região espectral é omitida nos trabalhos publicados.[2] Neste sentido, o objetivo deste trabalho é investigar a origem dos sinais SERS obtidos nessa região, tanto na ausência, como na presença de Cl^-, Br^- e SCN^-.

Resultados e Discussão

Dois substratos SERS-ativos foram preparados, baseados na dispersão de AgNPs em gel de agarose,[3] um por redução de Ag^+ com citrato de sódio (AgNPs/Gel/ CS), e outro por redução com borohidreto de sódio (AgNPs/Gel/$NaBH_4$). Os substratos SERS-ativos foram caracterizados por TEM e apresentaram diâmetros médios de 10,65 nm (AgNPs/Gel/CS) e 5,67 nm (AgNPs/Gel/$NaBH_4$). A caracterização por espectroscopia no UV-Vis mostrou bandas de absorção em 425 (AgNPs/Gel/CS), 422,5 (AgNPs/Gel/$NaBH_4$). A metodologia usada para a obtenção dos espectros SERS está descrita na ref.[3]. Na ausência dos ânions os espectros SERS revelaram a presença de um sinal de baixa intensidade em aproximadamente 160 cm^{-1}, atribuídos ao estiramento Ag-Ag de pequenos agregados de átomos de Ag (Ag_n, $n < 3$)[4] e outro sinal assimétrico, mais intenso, com um máximo em 242 cm^{-1}. Pelo procedimento de ajuste de curva esses sinais foram decompostos em dois (210 e 242 cm^{-1}) ou três (210, 235 e 242 cm^{-1}). Essas componentes foram tentativamente atribuídas a modos de estiramento Ag-Ag de agregado maiores (Ag_n, $n > 3$) de átomos de Ag. Uma vez que esses sinais foram observados para os dois substratos usados nesse trabalho, como também em filmes de Ag depositado à vácuo[5] e UHV[6], sugere-se que estes sinais nessa região devem ser intrínsecos dos substratos SERS-ativos de prata. O espectro SERS do filme de AgNPs/Gel/CS na presença dos ânions revelou que a baixas concentrações desses íons ($1,0x10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$) os sinais SERS dos estiramentos Ag-Ag são predominantes, enquanto que em altas concentrações ($1,0x10^{-3}$ $mol \cdot L^{-1}$) dos ânions apenas os modos de estiramento Ag-X (X = Cl^-, Br^- e SCN^-) em 243, 158 e 210 cm^{-1}, respectivamente, são observados na faixa espectral de 100 a 400 cm^{-1}, conforme pode ser observado na Tab. 1.

Tabela 1. Sinais obtidos pelo ajuste de curva dos espectros dos substratos SERS-ativos de prata na presença e ausência de Cl^-, Br^- e SCN^-.

Substrato	Sinal SERS (cm^{-1})	Atribuição
AgNPs/ Gel/ CS	161	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	201	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	242	νAg-Ag (Ag_n, n>3)
AgNPs/ Gel/ CS + NaCl ($1,0x10^{-5}$ M)	161	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	209	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	242	νAg-Ag (Ag_n, n>3)
AgNPs/ Gel/ CS + NaCl ($1,0x10^{-3}$ M)	162	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	211	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	243	νAg-Cl
AgNPs/ Gel/ CS + KBr ($1,0x10^{-5}$ M)	159	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	210	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	241	νAg-Ag (Ag_n, n>3)
AgNPs/ Gel/ CS + KBr ($1,0x10^{-3}$ M)	158	νAg-Br
	181	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
AgNPs/ Gel/ CS + NaSCN ($1,0x10^{-5}$ M)	160	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	207	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	237	νAg-Ag (Ag_n, n>3)
AgNPs/ Gel/ CS + NaSCN ($1,0x10^{-3}$ M)	191	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	210	νAg-SCN
	237	νAg-Ag (Ag_n, n>3)
AgNPs/ Gel/ $NaBH_4$	157	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	210	νAg-Ag (Ag_n, n<3)
	234	νAg-Ag (Ag_n, n>3)
	243	

Conclusões

Os espectros SERS obtidos revelaram que, na presença dos ânions Cl^-, Br^- e SCN^-, em altas concentrações, ocorre uma degenerescência acidental, uma vez que seus estiramentos têm frequências semelhantes às observadas para os estiramentos Ag-Ag, aparecendo em 242, 159 e 210 cm^{-1}, respectivamente.

[1] W. Kiefer, W. Engert, E.J. Liang, Vibrat. Spectrosc., **1995**, 8, 435-444.
[2] R. Prucek, A. Fargasova, V. Ranc, A. Panacek, L. Kvitek, R. Zboril, RSC Adv., **2015**, 5, 9737-9744.
[3] K. V. de Oliveira, J.C. Rubim, Vibrat. Spectrosc., **2016**, 86, 290-301.
[4] W. Schulze, H. Abe, Faraday Symp. Chem. Soc., **1980**, (87), 87-93.
[5] J.C. Rubim, F. A. Trindade, M. A. Gelesky, R. F. Aroca, J. Dupont, J. Phys. Chem. C, **2008**, 112, 19670-19675.
[6] I. Pockrand, A. Otto, Solid State Commun., **1981**, 37, 109-112.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Comparative study of the pressure dependence of optical-phonon transverse-effective charges and linewidths in wurtzite InN

Pôster 082

Katiane P. Silva[1,2*], J.S. Reparaz[1], A.H. Romero[3,4], J. Serrano[5], M. R. Wagner[6], G. Callsen[6], S.J. Choi[7], J. S. Speck[7], A. R. Goñi[1]

[1]Institut de Ciència de Materials de Barcelona, UAB, 08193, Bellaterra, Spain; [2]Universidade Federal Rural da Amazônia – Campus de Parauapebas – PA, Brazil; [3]Physics Departament, West Virginia University, Morgantown, USA; [4]Facultat de Ingeniería, Benemérita Universidad Autnoma de Puebla, 72570, Puebla, Pue., México; [5]Yachay Tech University, School of Physical Sciences and Nanotechnology, Urcuqu 100119, Ecuador; [6]Institut fur Festkorperphysik, Technische Universitat Berlin, Handerbergstr. 36, Berlin, Germany; [7]Materials Departament, University of California, Santa Barbara, CA 93106-5050, USA.
katianeperei@gmail.com
Keywords: *Optical phonons, Raman scattering, ab-initio calculations.*

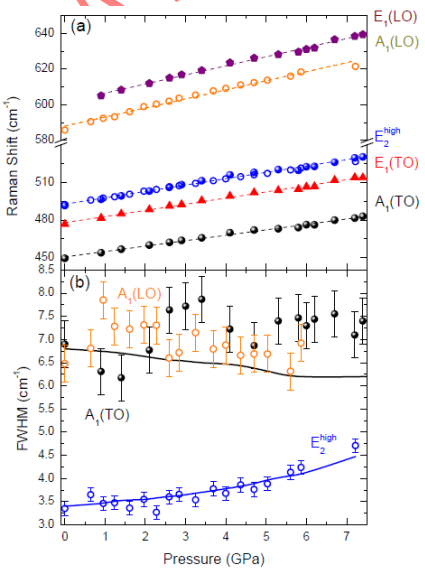
Introduction

Group-III nitrides are particularly suitable for a variety of optoelectronic applications mainly due to the large versatibility as optical emitters. From a lattice-vibration perpective these material also show interesting properties, e.g., the lattice termal conductivity of unintentionally doped substrates exhibits a sixteen-fold reduction: BN, AlN, GaN and InN.

Result and discussion

We investigate the hydrostatic pressure dependence of the zone center optical phonons of c-plane and a-plane wurtzite InN epilayers grown on GaN substrates. The longitudinal to transverse mode splitting for the A_1 and E_1 modes was found to increase with increasing pressure, whereas the associated transverse effective charge decreases for both modes as $e_T^*(A_1)$= 2.93-9.9x10^{-3} and $e_T^*(E_1)$=2.80-10.6x10^{-3}. These observations are well in line with resultas for other II-VI, III-V, and group-IV semiconductor compound as far as the relation between the magnitude and sign of the pressure derivate of e_T^* and the bond ionicity is concerned. As the latter increases so does $|\partial e_T^*/\partial P|$ with a sign change from positive to negative for bond ionicities around f_i=0.46 for compounds with anions belonging to the first row of the periodic table. A comparison of the results for InN and other nine tetrahedrally bonded compounds indicate that the pressure behavior of the transverse effective charge is mainly determined by the strength of the Pauli repulsion between cátion valence electrons and those of the anion core. We also perform *ab-initio* calculations in order to address the origin of the observed increase in linewidth of the E_2^{high} mode which is found to arise from a pressure-induced increase in the rate of two-phonon decay processes. This broadening is associated with tuning into resonance of a steep edge in the two-phonon density of states around 460 cm^{-1} with the frequency of the E_2^{high} mode.

Figure 1. (a) Pressure dependence of the zone-center optical phonons of wurtzite InN measured by Raman scattering. The full (open) symbols correspond to the a-plane (c-plane) sample. (b) Full-width al half-maximum for the E_2^{high}, $A_1(TO)$, and $A_1(LO)$ modes.



Conclusions

In summary, we have studied the hydrostatic pressure dependence of the first order Raman modes in wurtzite InN up to 8 GPa. We have addressed the pressure coefficient of the optical modes and, in particular, their linewidth. These conclusions are further supported by the *ab-initio* calculations of the electron localization function of pressure.

Acknowledge

The authors acknowledge the support from CNPq, XSEDE, NANOTHERM, TANGENTS, TACC, NSF, AFOSR, DFG and ONR.

[1] J.S. Reparaz, *et al.*, Physical Review B 98, 2018, pp. 165204(1-7).

VERSÃO PRELIMINAR P/ REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Caracterização mineral por espectroscopia Raman de rejeitos de Mn da Amazônia

Pôster 083

Kauany F. Bastos[a], Renata S. Nascimento[a], Bruno A. M. Figueira[a], Oscar J. C. Fernandez[b], Marcondes L. da Costa[c], Herbert Pöllmann[d]

[a] Instituto de Engenharia e Geociências, Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA),[b]Instituto Federal do Pará (IFPA), [c]Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará (UFPA), [d]Instituto de Geociências, Universidade Martin Luther, Halle (Alemanha) e-mail: brunoufopa@hotmail.com

Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, óxidos de Mn, rejeitos.*

Introdução

Minerais de óxidos de Mn são conhecidos por sua diversidade de estruturas (mais de 30 fases) em camadas e túneis formadas pelo compartilhamento de octaedros MnO_6. Em razão de sua baixa cristalinidade e intercrescimento entre si e com outras fases (silicatos, óxidos de Fe e Al, carbonatos), sua caracterização geralmente necessita de técnicas complementares além da difratometria de raios-X, uma vez que seus padrões DRX se caracterizam por picos largos e/ou de baixa intensidade e resolução[1]. Neste trabalho, apresenta-se a caracterização de rejeitos de Mn da mina do Azul (Província mineral de Carajás-Pará) através de DRX e espectroscopia Raman.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o padrão DRX da amostra e mostra uma mistura de fases minerais de Mn.

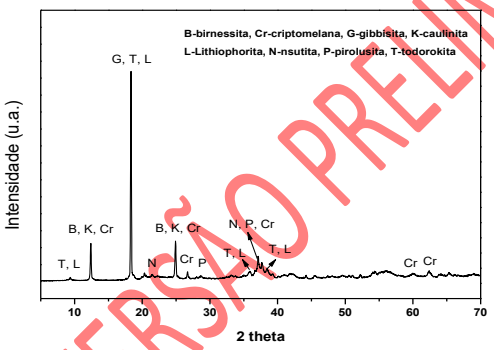


Figura 1: Padrão DRX dos rejeitos de Mn.

Os picos a 9, 18, 28, 36 e 38º (2 θ) são de todorokita (túnel, PDF 019-0083) e/ou lithioforita (camada, PDF 041-1378). Os picos a 12 e 25 º (2 θ) são de birnessita (camada, PDF 043-1456) e/ou do mineral de aluminosilicato caulinita (camada, PDF 029-1488). Em 21 e 37º (2 θ), os picos podem indicar a presença de nsutita (túnel, PDF 017-0510), enquanto que a 37 e 60 º (2 θ) pode ser referente a presença da fase pirolusita (túnel, PDF 003-0551). E finalmente, os picos em 25, 18, 28, 60 e 65 º (2 θ) também podem ser da fase criptomelana (túnel, PDF 029-1020). Conforme pode ser observado, a caracterização mineral exata de amostras naturais de Mn pode ser confusa apenas com DRX, sendo necessário um estudo complementar com técnicas espectroscópicas para confirmação das fases.

O espectro Raman da amostra foi obtido e apresentado na Figura 2.

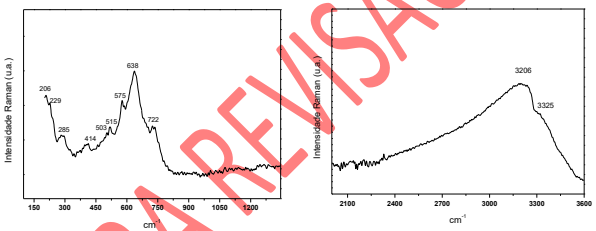


Figura 2: Espectro Raman de rejeitos de Mn.

A presença de birnessita pode ser confirmada pelas bandas de estiramento Mn-O dos octaedros MnO_6 a 515, 638 e 730 cm^{-1}. Outro mineral com estrutura em camada presente foi lithioforita através das bandas a 404 e 575 cm^{-1}. Em relação as fases em túnel, a presença de todorokita (bandas em 575 e 638 cm^{-1}), nsutita (bandas em 285 cm^{-1}) e criptomelana (~638 cm^{-1}) também foi confirmada[2,3]. Não foram identificadas bandas diagnósticas de pirolusita. As bandas em 3206 e 3325 são de estiramento O-H da estrutura de caulinita.

Conclusões

Os resultados apresentados mostraram bandas de espectroscopia Raman (ER) inequívocas de minerais de óxidos de Mn com estrutura em camada (birnessita e lithioforita), assim como de caulinita. A presença de fases com estruturas em túnel (todorokita, nsutita e criptomelana) foi confirmada pela combinação das duas técnicas DRX e ER. Através de espectroscopia Raman também foi possível excluir a presença de outra fase em túnel (pirolusita), como sugerido na difratometria de raios-X.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPQ e ao Laboratório de Espectroscopia vibracional e altas pressões da UFPA pela medida na espectroscopia Raman.

[1]J. Post, PNAS, 96, 3447-3454, 1999; [2]C.M. Julien, M. Massot, C. Poisignon, Spectrochimica Acta Part A, 60, 689–700, 2004; [3]S. Bernadini; F. Bellatreccia; A. C. Munichia; A. Sodo, J. of Raman Spectroscopy, p. 1-16, 2019.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Caracterização Estrutural do Anti-helmíntico Ricobendazol Através da Espectroscopia Raman

Pôster 084

Keilla Façanha Silva[1*], Bruno Sousa Araújo, Alejandro Pedro Ayala[1].

[1]*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil*
keillafacanha@fisica.ufc.br.
Palavras Chave: *Anti-helmíntico, Ricobendazol, Espectroscopia Raman.*

Introdução

Ricobendazol ou sulfóxido de albendazol, carbamato de metil N-(6-propilsulfinil-bensimidazol-2-il), $C_{12}H_{15}N_3O_3S$, é um fármaco benzimidazólico prescrito para o tratamento de verminoses, amplamente utilizada para a prevenção e tratamento de doenças parasitárias, estando entre os agentes anti-helmínticos mais eficazes.[1,2]

A eficácia terapêutica de um composto farmacêutico está diretamente ligada a suas características no estado sólido. A estrutura cristalina de um fármaco pode afetar algumas propriedades físico-químicas, tais como solubilidade, estabilidade e biodisponibilidade, o que pode comprometer a qualidade dos produtos disponibilizados, acarretando em falhas terapêuticas ou até mesmo toxicidade. Dessa forma, uma compreensão completa das relações entre a estrutura física e as propriedades dos sólidos farmacêuticos é extremamente importante no processo de desenvolvimento de uma nova droga.[3]

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é fazer a caracterização vibracional da estrutura cristalina do ricobendazol (fig.1), onde, dentre outras técnicas, a espectroscopia Raman mostrou-se fundamental para caracterização do fármaco estudado.

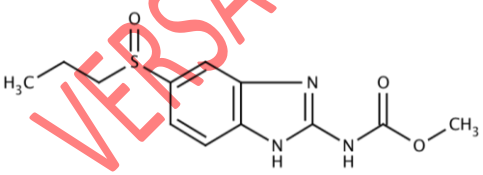


Figura 1. Estrutura química do Ricobendazol.

Resultados e Discussão

As análises espectroscópicas forneceram informações referente às interações intermoleculares na estrutura cristalina do ricobendazol. Na figura 2 temos uma comparação entre a matéria prima e a recristalização em metanol. O espectro apresenta as bandas de absorção características do fármaco, tais como, uma banda intensa e estreita entre 1600 – 1800 cm^{-1} que corresponde a vibração de estiramento do grupo carbonila. Nas regiões entre 1000-1200 cm^{-1} pode ser observado uma banda média associada à vibração do grupo sulfóxido. Além de uma banda fraca e larga entre 3300 a 3500 cm^{-1} correspondentes as vibrações do grupo amina (secundárias). Dessa forma, observamos que todas as bandas citadas acima são correspondentes da matéria prima do fármaco.

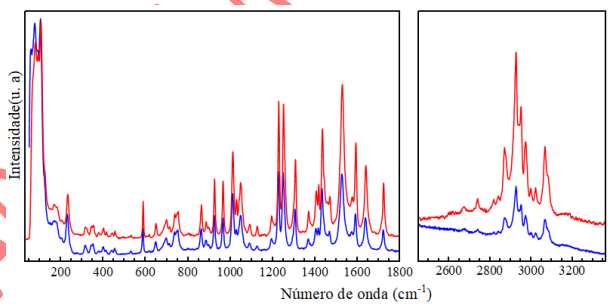


Figura 2. Espectro raman do Ricobendazol.

Conclusões

A espectroscopia Raman foi aplicada com o intuito de analisar os diferentes tipos de movimentos vibracionais relacionados às propriedades de agregados moleculares do ricobendazol, também observando as possíveis transformações no estado sólido deste, no qual verificamos que a recristalização resultou na forma comercialmente disponível, caracterizando-se como uma estrutura termodinamicamente estável.

Agradecimentos

FUNCAP, CNPq e CAPES, e ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará.

[1] MCKELLAR, Q.A., SCOTT, E.W., Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics, 13, 223-247 (1990).

[2]BROWN, H.D.; et al. MATZUK, A.R.; ILVES, I.R.; PETERSON, L.H.; HARRIS, S.A.; SARETT, L.H.; EGERTON, J.R.; YAKSTIS, J.J.; CAMPBELL, W.C.; CUCKLER, A.C., Antiparasitic drugs-IV. 2-(40-Thiazolyl)-benzimidazole, a new anthelmintic. Journal of the American Chemical Society, v. 83, p. 1764-1765, 1961.

[3]NEWMAN, A. W. et al. Characterization of the "hygroscopic" properties of active pharmaceutical ingredients. Journal of Pharmaceutical Sciences [S.I], v. 97, n. 3, p. 1047-1059, Mar. 2008.

VERSÃO PRELIMINAR REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Obtenção de cristais de licopeno e caracterização por MEV e espectroscopia Raman

Pôster 085

Laís Sardinha Costa[*1,2], Lorena Nascimento[1,2], Francisco de Souza[2], Sanclayton Moreira[2], Kleber Silva[3], Joyce Kelly Rosário da Silva[4], Waldomiro Paschoal Jr.[*1,2]
*lais.costa@icen.ufpa.br, wpaschoaljr@ufpa.br
Faculdade de Física – Universidade Federal do Pará[1]
Programa de Pós-Graduação de Física – Universidade Federal do Pará[2]
Universidade do Estado do Pará[3]
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia e Química medicinal – Universidade Federal do Pará[4]
Palavras Chave: *Cristais de licopeno, Espectroscopia Raman, Microscopia eletrônica de varredura.*

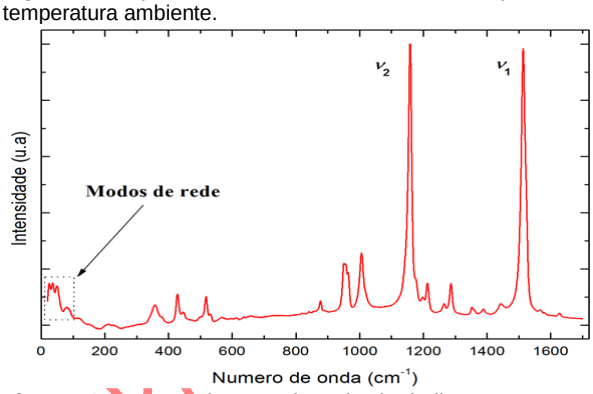
Introdução

Licopeno é um carotenoide hidrocarbonado responsável pela pigmentação vermelha encontradas em várias frutas. Na forma natural, all-trans, a molécula do licopeno é longa e reta, restringida pelo sistema de 11 ligações duplas conjugadas. Este trabalho apresenta um método químico[1] para a obtenção de cristais de licopeno a partir do descarte de tomate. Os cristais de licopeno foram caracterizados pela técnica de espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura.

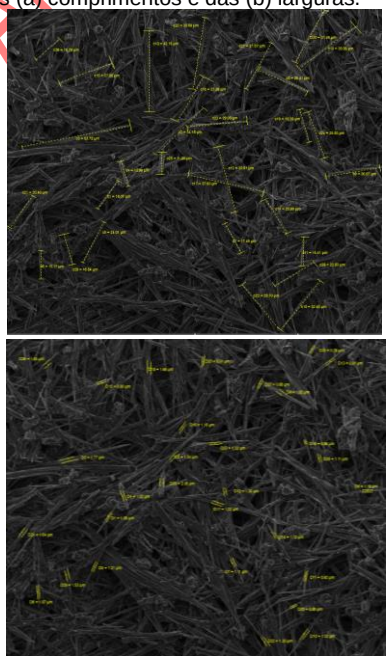
Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o espectro Raman de cristais de licopeno à temperatura ambiente com a linha de laser de 633nm e 1,55mW. Na região espectral entre 20 e 100cm^{-1}, mostra as vibrações relativas à rede cristalina e entre 1100 e 1550cm^{-1}, mostrando os modos de vibração mais intensos, chamados ν_1 (1520cm^{-1}) e ν_2 (1160cm^{-1}), que são identificados como modos de alongamento das ligações simples (C-C) e dupla (C=C) dos átomos de carbono da cadeia de polienica[2]. A Figura 2 mostra a imagem de MEV de cristais de licopeno com aumento de 1140 vezes, a voltagem de aceleração do feixe elétrons para o imageamento dos cristais foi de 5 kV. Os cristais apresentaram morfologia regular, prismáticas e alongadas, assemelhando-se a forma de micro-agulhas com comprimento médio de 26,56 µm, com largura média de 1,23 µm e com os desvios médios absolutos de 7.67 µm / 0,26 µm.

Figura 1. Espectro Raman dos cristais de licopeno em temperatura ambiente.



Figuras 2: Imagem de MEV dos cristais de licopeno com as medidas dos (a) comprimentos e das (b) larguras.



VERSÃO PRELIMINAR PARA

Conclusões

A partir dos resultados como a cristalinidade e morfologia dos cristais de licopeno, concluímos que método químico utilizado mostrou-se eficiente. Pretende-se continuar a investigar o crescimento das amostras de licopeno, por outras técnicas, (DRX) calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia vibracionais, em condições extremas de temperatura e pressão. Os cristais apresentaram morfologia micro-agulhas.

Agradecimentos

PIBIC UFPA PROPESP · FACFIS · PPGF/UFPA · LABNANO-AMAZON · NANOJovem-PROEX/UFPA

[1] Seasonal and Circadian Study of a Thymol/γ-Terpinene/p-Cymene Type Oil of Ocimum gratissimum L. and Its Antioxidant and Antifungal Effects

[2] Propriedades Vibracionais de Cristais de all-trans-β-Caroteno Submetidos a Condições de Baixas Temperaturas e Altas Pressões Hidrostáticas

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Estudo *ex vivo* de lesão cutânea em modelo animal usando Espectroscopia Raman

Pôster 086

Laurita dos Santos[1*], Carla Tim[1], Juliana Carolina Tarocco[1], Claudio Tellez Soto[1], Daniela Uebele[1], Nierlly karinni de Almeida M. Galvão[2], Cintia Cristina Sant Martignago[3], Argemiro Soares da Silva Sobrinho[2], Rodrigo Sávio Pessoa[1,2]

[1]*Instituto Científico e Tecnológico, Universidade Brasil, São Paulo – SP*
[2]*Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos – SP*
[3]*Universidade Federal de São Carlos*
*****lauritas9@gmail.com
Palavras Chave: *Lesão cutânea, Espectroscopia Raman, Regeneração de lesão cutânea.*

Introdução

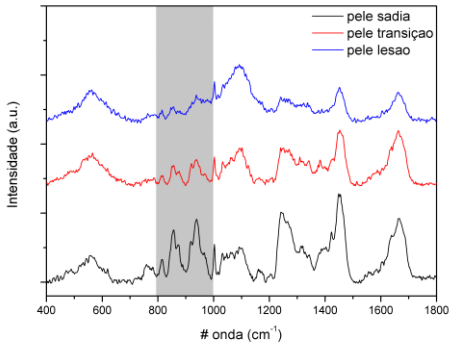
A pele é a barreira natural de proteção, atuando contra perda de água e microrganismos. Quando esta sofre alguma lesão, pode comprometer suas funções, sendo entrada para diversos processos infecciosos. O processo de cicatrização de uma ferida, exige da pele reconstituição de sua estrutura, incluindo as fibras de colágeno por parte dos fibroblastos e o controle do processo infeccioso gerado. Durante a regeneração do tecido, é esperado que o colágeno ganhe destaque, dado a alta demanda no processo. Para estudo das regiões de lesão cutânea, de transição (recuperação) e de pele sadia é usado a Espectroscopia Raman para caracterizar as diferenças existentes na epiderme em relação à presença de prolina (P) e hidroxiprolina (HP), unidades existentes no colágeno[1].

Para essa caracterização foram usados 10 ratos machos Wistars submetidos a anestesia para realização de extração de um segmento de epiderme através de *punch*. Após 10 dias do procedimento cirúrgico, os animais foram eutanasiados, a região da epiderme contendo a ferida e região limítrofe foram extraídas. As amostras foram submetidas à criogenia e seções foram obtidas no micrótomo para avaliação tanto histológica como para a espectroscopia Raman.

Resultados e Discussão

O equipamento utilizado foi o microespectrômetro Horiba Evolution, equipado com um detector de dispositivo acoplado a carga multicanal com resfriamento termoelétrico que permite uma resolução espectral melhor que 1 cm^{-1}. A excitação foi realizada com um laser de 532 nm, com aquisição de 30 s e 2 acumulações. As regiões de lesão, transição e pele sadia foram definidas visualmente pelo microscópio e os espectros obtidos estão na região de 400 a 1800 cm^{-1}. A Figura 1 ilustra um exemplo de espectro obtido de cada região.

Figura 1. Espectros Raman obtidos de uma mesma amostra: região sadia da pele, região de transição (regeneração) da pele e região da lesão cutânea.



Conclusões

As regiões estudadas podem ser diferenciadas pelo uso da espectroscopia Raman. Observa-se que a região da pele sadia apresenta picos destacados na região de 800 a 1000 cm^{-1} correspondente aos picos P e HP. Enquanto na região de transição observa-se a presença desses picos e que comparado com a região lesão sugere a formação e presença de P e HP, dado o processo de regeneração presente. Como perspectivas futuras, a regeneração da ferida será acompanhada pela aplicação de tratamento de óleo ozonizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e Fapesp (2018/01265-1) pelo apoio.

[1] Soto, C. & Pereira, L. & dos Santos, L. & Rajasekaran, R. & Favero, P. & Martin, A.. (2016). DFT:B3LYP/3-21G theoretical insights on the confocal Raman experimental observations in skin dermis of healthy young, healthy elderly, and diabetic elderly women. Journal of Biomedical Optics. 21. 125002.

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Retinol effect on human skin detected by in vivo Raman spectroscopy.

Pôster 087

Lázaro PM Neto[1,*], Marcelo Saito[2], Gustavo C da Silva[1], Yasmin S Cordeiro[2], Priscila P Fávero[1,2], Frank Liebel[3], John Lyga[3], Aírton A Martin[1,2,].**

[1]Universidade Brasil, Rua Carolina Fonseca, 584, Itaquera, 08230-030, São Paulo – SP, Brasil.
[2]DermoProbes, Av. Cassiano Ricardo, 601, Jardim Aquarius, São José dos Campos – SP, Brasil.
[3]Avon Products, Inc. Suffern, New York
***lpmn_777@yahoo.com.br; ** Airton.a.martin@gmail.com*
Keywords: *Raman spectroscopy, Retinol, Skin.*

Introduction

Raman spectroscopy is an important technique in the evaluation of the biochemical constituents of the skin and other biological structures. The detection of the biochemical changes present in several tissues either by the action of pathologies or by the action of chemical products such as medications and cosmeceuticals is of great importance. This article aims to present the effects of retinol on the skin, characterizing the main biochemical changes when compared to untreated skin, through Raman spectroscopy analyzes.

Methodology

The study was previously approved by the ethics committee under number 90452318.2.0000.5494. Fifteen research participants aged 35 to 45 years were evaluated.The measurements were carried out prior to application of the product (T0), after continuous use of the products twice a day, (T15) and after continuous use of the product for 30 days, twice a day, (T30). The Rivers Diagnostics® Confocal Raman System (Model 3510 Skin Composition Analyzer) coupled to a 785 and 671nm excitation energy laser was used. The laser power in the skin was approximately 20 mW and the depths analyzed on the skin was from 0 - 110 µm with steps of 2 to 10 µm. Data preprocessing includes baseline correction, smoothing (Savitzky-Golay filter - size 9 grade 5) and the baseline subtraction (polynomial fit - grade 7).

Results and Discussion

The use of retinol based products has as one of its main functions to stimulate cell renewal of the skin. Such effect can be observed histologically by increasing the thickness of the epidermis region and biochemically by increasing the intensity of proteins, nucleic acids and DNA / RNA.[1-3] In addition, other beneficial effects of retinol use are control of skin oiliness by decreasing lipid intensity as well as delaying skin aging by preventing the formation of AGEs, especially carboxymethylisine (CML) (Table 1). All of these effects were observed in this study after the use of a retinol product at 15 and 30 days (Figure 1).

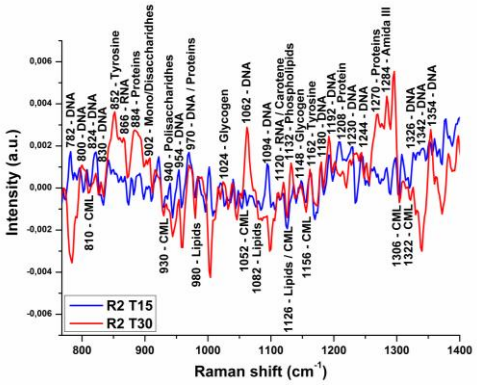


Figure 1. Biochemical changes after the product use.

Table 1. Major biochemical changes after product application.

Components	Peaks (cm^{-1})
Proteins	884, 970, 1208, 1270
DNA / RNA	782-830, 866, 954-970, 1094-1120, 1180, 1230-1244, 1326-1354
Lipids	980, 1082, 1126
CML	810, 930, 1052, 1126, 1156, 1306, 1322

Conclusion

The benefits to the skin from using a retinol product have been confirmed by Raman spectroscopy. The effects of retinol observed in this study were a stimulation of cell proliferation as well as a decrease in lipids and AGEs.

Acknowledgment

[1] Siddharth M., et al. Clin. Interv. Aging, 1:4, 2006, pp. 327-348.
[2]Kong R., et al. J. Cosmet. Dermatol., 15:1, 2016, pp. 49-57.
[3]Yuan S., et al. Int. J. Cosmet. Sci., 39:1, 2017, pp. 56-65.

VERSÃO PRELIMINAR REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Investigação por microscopia Raman da estrutura cristalina do óxido de zircônio formado no revestimento de elemento combustível nuclear

Pôster 088

Leonardo Henrique Paulucci[1,2], Eliel Eleutério Farias[3], Ladário da Silva[4], Michele Lemos de Souza[4,*]
[1]Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM) da Universidade Federal Fluminense (UFF); [2]Industrias Nucleares do Brasil-SA (INB); [3]Departamento de Física da Universidade Federal de Roraima (UFRR), [4]Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (ICEx-UFF)
**michele_lemos@id.uff.br*
Palavras Chave: *estrutura cristalina, óxido de zircônio, elemento combustível.*

Introdução

Os elementos combustíveis de reatores de água pressurizada em usinas nucleares compreendem o conjunto do material radioativo enriquecido armazenado em tubos metálicos mantidos rigidamente unidos por grades espaçadoras (Fig. 1A). Os tubos metálicos, chamados varetas (Fig.1B), são constituídos de liga de zircônio. Sob condições extremas de temperatura e pressão, forma-se uma camada protetora de óxido de zircônio. No entanto, a transição de fase entre os óxidos formados (monoclínica, $mZrO_2$ e tetragonal, $tZrO_2$) em condições de estresse leva a um estágio de corrosão[1], como rachaduras e poros. Por este motivo, estudos da formação do ZrO_2 na superfície desta liga têm sido realizados[2].

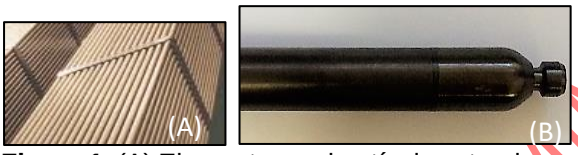


Figura 1. (A) Elemento combustível contendo um conjunto de tubos metálicos paralelos; (B) um tubo metálico do elemento combustível após oxidação.

No presente trabalho foi empregada a microscopia Raman no estudo das diferentes estruturas cristalinas de ZrO_2 em varetas submetidas à diferentes condições de estresse. As análises por microscopia Raman de áreas e de perfil de profundidade do material serão realizadas para estimar a proporção entre os óxidos e juntamente a estudos da espessura e porosidade dos óxidos por elipsometria espectrofotométrica, além da caracterização composicional com um sistema LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), serão correlacionadas com a estrutura cristalina.

Resultados e Discussão

Uma amostra de vareta foi mantida a 350 °C e 170 bar por 24 horas em uma autoclave com água deionizada. Na amostra foram analisadas áreas oxidadas e áreas contendo danos mecânicos para exposição da liga (remoção da camada de óxido formada). Empregando o equipamento Renishaw InVia Reflex com radiação excitante em 532 nm, lente de 50 X e resolução de 4 cm^{-1} foram analisados pontos escuros e claros da amostra.

Os resultados apresentados na Fig. 2 revelam que para uma mesma condição de oxidação houve a formação de diferentes proporções das estruturas cristalinas do ZrO_2. No espectro (A) são encontradas bandas referentes à fase tetragonal nas posições 623 e 176 cm^{-1}, já no espectro (B) nas mesmas posições apresentam ombros nas bandas revelando a presença da estrutura monoclínica. No espectro (C) observa-se a análise da área onde a camada de óxido foi removida. A decomposição espectral de bandas permitirá a determinação da proporção dos polimorfos de ZrO_2 e serão associados à análise. Estas áreas serão também analisadas por um sistema LIBS.

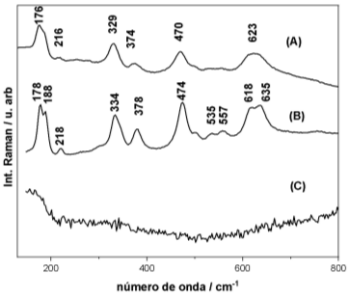


Figura 2. Espectros Raman de vareta oxidada. (A) e (B) pontos escuros. (C) Metal exposto por dano.

A formação de porosidade na camada ZrO_2 ocorre devido ao crescimento da espessura desta camada e da transformação da estrutura protetiva tetragonal na estrutura porosa monoclínica.[2]

Conclusões

O maior conhecimento destes óxidos nas varetas de combustível é importante para à segurança nuclear. A análise permitiu concluir que diferentes estruturas cristalinas são formadas em amostras submetidas a diferentes condições de estresse.

Agradecimentos

Agradecemos à gerência de análise técnica do combustível nuclear INB por permitir a realização das pesquisas, como também, ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQUSP pelo uso do equipamento Raman e à FINEP pela aquisição do elipsômetro e do sistema LIBS.

[1] H. Mi et al. Journal of Nuclear Materials 445 (2014) 7–11.

[2] I. Idarraga et al. Journal of Nuclear Materials 421 (2012) 160–171.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VIEnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espectroscopia Raman amplificada em superfície (SERS) na detecção de dopamina na presença de ácido ascórbico e úrico.

Pôster 089

Maria L. B. Figueiredo[1], Cibely S. Martin[1], Leonardo N. Furini[1,2], Rafael J. G. Rubira[1], Augusto Batagin-Neto[3], Priscila Alessio[1], Carlos J. L. Constantino[1]*

[1]UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Física, Presidente Prudente-SP.
[2] Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE
[3]UNESP, campus de Itapeva, Itapeva-SP

carlos.constantino@unesp.br
Palavras
Chave: SERS, dopamina, nanopartículas.

Introdução

A dopamina (DA), pertencente ao grupo das catecolaminas, é um dos mais importantes neurotransmissores atuando no sistema nervoso central além do hormonal, renal e cardiovascular. Anomalias na concentração desta molécula estão relacionadas à doenças como Parkinson, esquizofrenia, Huntington, déficit de atenção e hiperatividade. Neste trabalho, propomos um rápido e simples método para detectar DA usando espectroscopia Raman amplificada em superfície (SERS). Os substratos SERS utilizados foram nanopartículas de ouro (AuNP) e prata (AgNP) ativadas com NaCl. O mecanismo de adsorção da DA sobre a superfície metálica foi proposto baseando nos espectros SERS e em cálculos teóricos. Por fim, foi avaliado a sensibilidade da técnica SERS na indentificação de DA na presença de interferentes como os ácidos ascórbico (AA) e úricos (AU).

Resultados e Discussão

AuNP foram sintetizadas pelo procedimento semelhante ao descrito por Frens [1] e as AgNP pelo método reportado por Leopold and Lendl [2]. As medidas SERS foram realizadas adicionando uma alíquota (10 µL) de DA em 990 µL de AgNP previamente ativadas com NaCl. O foco do laser (514,5 nm) ajustado dentro da suspensão coloidal.

Não foi possível obter espectros SERS de DA utilizando AuNP (Figura 1), provavelmente devido à baixa afinidade da DA pela superfície da nanopartícula, similar ao que ocorre para alguns flavonoides. A afinidade pela superfície foi melhorada utilizando AgNP ativadas com NaCl (Figura 1). De fato, espectros de extinção das AgNP+NaCl+DA revelam uma diminuição na intensidade da banda do plasmon das AgNP sugerindo que a DA interage com as AgNP. Assim, foi possível obter espectros SERS de DA em concentração tão baixa quanto 1,0 x 10^{-6} mol/L (no corpo humano a concentração é em torno de 90 x 10^{-6} mol/L). O mecanismo de adsorção proposto ocorre através do grupo hidroxila do catecol quando desprotonado.

Espectro SERS de DA na presença dos interferentes AA e AU revelam que é possível identificar a DA mesmo quando a concentração dos interferentes é 100 vezes maior, isto é, DA 1,0 x 10^{-4} mol/L e AA ou AU 1,0 x 10^{-2} mol/L. Em amostras biológicas, AA e AU aparecem em concentrações de 100 a 1000 vezes superiores a de DA.

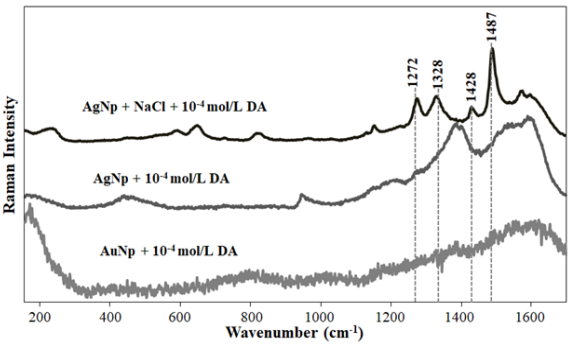


Figura 1: espectros SERS de DA utilizando AuNP e AgNP.

Conclusões

AgNP ativadas com NaCl permitiram a detecção direta de dopamina via SERS. Através da adsorção via catecol foi possível distinguir as bandas da dopamina nos espectros SERS mesmo na presença de interferentes (AA e AU). Os resultados sugerem o emprego de AgNP ativadas com NaCl como um procedimento simples e rápido na detecção de DA.

Agradecimentos

FAPESP (2013/14262-7, 2016/0634-0, 2019/07179-2), CNPq (304100/2018-8 e 420449/2018-3), CAPES (PNPD) e NCC/GRID-UNESP.

VERSÃO PRELIMINAR REVISÃO

[1] Frens, G. (1973). "Controlled nucleation for regulation of particle-size in monodisperse gold suspensions." Nature-Physical Science 241(105): 20-22.
[2]Leopold, N. and B. Lendl (2003). "A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride." Journal of Physical Chemistry B 107(24): 5723-5727.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Crescimento e caracterização por Espectroscopia Raman de cristais de complexos formados por aminoácidos e metais de transição.

Pôster 090

Lidiane Thaís da Silva Abadessa*, Wallyson Cruz dos Santos, Sanclayton Geraldo Moreira e Cláudio Márcio Rocha Remédios

Instituto de Ciências Exatas e Naturais, UFPA, Belém-PA, Brasil.
abadessalidiane@gmail.com
Palavras chave: *Raman, aminoácidos, complexos organometálicos.*

Introdução

Sólidos cristalinos em forma de monocristais são muito empregados em várias tecnologias atuais. Neste trabalho empregamos a espectroscopia Raman para estudar monocristais de complexos de aminoácidos com metais de transição. Previamente, as amostras foram caracterizadas por difração de raios x. Muitos cristais de aminoácidos têm propriedades ópticas e piezelétricas conhecidas, porém a influência de íons metálicos na estrutura desses cristais ainda precisa ser investigada. Cristais formados por complexos de moléculas de aminoácidos com metais de transição também podem apresentar importantes propriedades.

Resultados e Discussão

Os Cristais foram crescidos por evaporação lenta de uma solução aquosa. Neste método o procedimento inicial constitui-se na diluição do reagente do cristal em água formando uma solução supersaturada. Em seguida, um becker com a solução é colocado em um ambiente com a temperatura controlada e o cristal cresce com a evaporação do solvente. Para os cristais de alaninato de cobre, estudado neste trabalho, foram empregados os seguintes procedimentos: Diluiu-se 0,8913g de D-alanina em 10ml de água e 0,8529g de Cloreto de Cobre II em 5ml. Após a total diluição de ambos, a solução de Cloreto de Cobre II foi adicionada a solução de D-alanina. Logo após, ajustou-se o pH em 8, com uma solução de hidróxido de sódio (40g/L). Todo o procedimento foi feito em temperatura ambiente.

A difração de raios x foi empregada na identificação da estrutura cristalina dos cristais obtidos. Na figura 1, apresentamos a região entre 200 e 650 cm^{-1} do espectro Raman do complexo cristalino alaninato de cobre. Oito bandas, bem largas foram observadas no espectro. As atribuições de todos os modos de vibração observados para os espectros estudados neste trabalho foram feitas com base em trabalhos anteriores disponíveis na literatura que descrevem os espectros vibracionais de outros cristais de complexos de aminoácidos com metais.

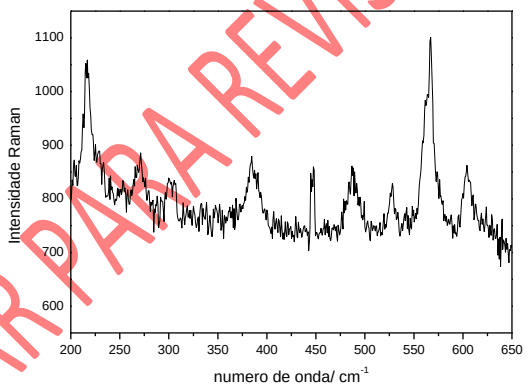


Figura 1. Região entre 200 e 600 cm^{-1} do espectro Raman do cristal de D-alaninato de Cobre.

Conclusões

Foram crescidos monocristais de alaninato de cobre e caracterizados por difração de raios x. As medidas de espalhamento Raman forneceram informações a respeito das propriedades vibracionais destes cristais. Até onde sabemos, esse é o primeiro trabalho com aplicação de espectroscopia Raman neste material.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento à pesquisa: CNPq, CAPES e FAPESPA.

[1]J.R. Maiaa, J.A. Lima Jr.a, P.T.C. Freirea, J. Mendes Filhoa, C.E.S. Nogueirab, A.M.R. Teixeirab, A.S. de Menezesc, C.M.R. Remédiosd, L.P. Cardosoe. FT-IR and Raman spectra and DFT calculations on bis(L-histidinato)nickel(II) monohydrate. Journal of Molecular Structure 1054-1055, 2013) 143-149.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Caracterização molecular de resíduos das espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* por espectroscopia Raman

Pôster 091

Ciro Almeida Schultz[1], Lucia Kiyomi Noda[1*]

Departamento de Química - Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema
Rua Prof. Artur Ridel,275 – CEP 09972-270 – Diadema - SP
lucia.noda@unifesp.br

Palavras Chave: *eucalipto, celulose, lignina*

Introdução

A utilização dos recursos naturais de forma sustentável é assunto abordado de forma recorrente, o que amplia a necessidade de criação de alternativas eficazes para aproveitamento de resíduos gerados na cadeia produtiva. Neste aspecto, a biomassa de florestas de eucalipto, em particular, tem grande relevância devido à sua elevada representatividade no território brasileiro, assim como, por ser uma alternativa de energia renovável, perante a perspectiva de um esgotamento dos combustíveis fósseis. Os resíduos gerados desta atividade podem variar entre 2 a 8% da biomassa total de uma árvore, que incluem os galhos secundários, folhas e cascas, muitas vezes deixados na área de plantio, pois com as tecnologias atuais, a utilização desse material se mostra ainda inviável economicamente. Há atualmente estudos para o desenvolvimento de alternativas mais eficazes não só para a produção de energia e de celulose, como também para produção de polímeros, bio-óleos, briquetes, essências, entre outros que podem ser extraídos dos resíduos gerados na plantação de eucaliptos[1,2].

Este trabalho objetiva avaliar a composição molecular do resíduo de florestas de eucalipto, com a finalidade de, a partir dos resultados, propor os destinos possíveis para esse material, utilizando diferentes espécies, híbridas e não híbridas de eucalipto, que se desenvolveram em situações de clima e solo distintas.

Em um estudo preliminar amostras de resíduos de *Eucalyptus grandis (SEMENTE)* e *Eucalyptus urograndis* (CLONE), uma espécie híbrida entre o *E. grandis* e o *E. urophylla*, com 4 dias e 40 dias pós colheita, ambas de segunda rotação, foram investigadas por espectroscopia Raman.

Resultados e Discussão

Foram obtidos espectros Raman de galhos secundários das duas espécies de eucalipto, com 4 e 40 dias pós colheita, retirando-se fibras da parte interna de galhos com ca. 2 cm de diâmetro. Utilizou-se o equipamento Renishaw In Via, acoplado a um microscópio Leica, com a linha em 830 nm de um laser de diodo como fonte de excitação, com 10% da potência total.

Os espectros Raman das amostras, na Figura 1 mostram bandas em 1604 e 1665 cm^{-1}, características da lignina[3], presentes em todas as amostras, porém, um ombro em ca. 1620 cm^{-1} , também devido à lignina, visto apenas nos espectros do *Eucalyptus grandis.*

Bandas características da celulose são observadas em 1096, 1122 e 1154 cm^{-1} para todas as amostras, porém, para o *Eucalyptus urograndis* 40 dias, a relação de intensidades destas bandas é diferente, a banda em 1096 cm^{-1} aparece mais forte. A explicação poderia ser devido à contribuição do xilano para a banda em 1096 cm^{-1} [3] , que por alguma razão, estaria mais evidente nesta amostra. Pretende-se fazer um estudo mais detalhado, obtendo-se espectros de um número maior de amostras e variando-se o ponto de incidência, para verificar se há mudanças nos espectros.

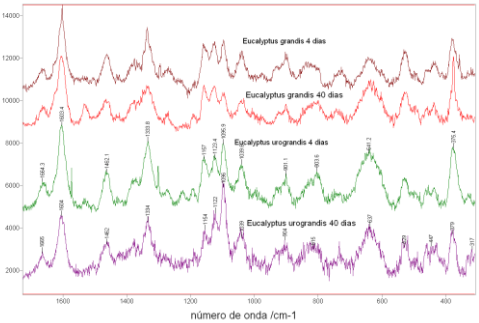


Figura 1. Espectros Raman de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis*, com 4 dias e 40 dias pós colheita..

Conclusões

Foram observadas diferenças entre os espectros das duas espécies de eucalipto e também entre espécies após diferentes tempos de colheita.

Agradecimentos

Ao Prof. Norberto S. Gonçalves, da UNIFESP--Campus Diadema, pelo auxílio na obtenção dos espectros Raman

Referências

1. C.Foelkel, Gestão ecoeficiente dos resíduos florestais lenhosos da Eucaliptocultura, Eucalyptus Online Book. Capítulo 07, 2007.
2. T. P. Protásio et al., *Pesquisa Florestal Brasileira*, 31(66), 113-122, 2011.
3. U. P. Agarwal and S. A. Ralph, *Appl. Spectrosc*. 56(11), 1648-1655., 1997.

PROPOSTA PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Raman spectra of (β-alanine) nickel II dihydrate crystal under high pressure

Pôster 092

Luciano V. de Aguiar[1*], Nayara S. Cruz[2], Fellipe S. C. Rêgo[3], Paulo de T. C. Freire[1], Adenilson O. dos Santos, José A. de Lima Jr[1].

[1]*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60440-900, Fortaleza, CE, Brazil.*
[2]*Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, 65900-410, Imperatriz, MA, Brazil.*
[3]*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 62580-000, Acaraú, CE, Brazil.*
**luciano.aguiar@fisica.ufc.br*.

Palavras Chave: *β-alanine, Nickel complex, High pressure.*

Introduction

The amino acids form the biological building blocks of the living beings. Beyond its importance in the fundamental sciences, its crystal form has provided great interest in the field of material science. The purely organic compounds faces certain limitations in some of its properties. For this reason, crystals formed from metal complexes have gained space in this field because of their superiority to purely organic compounds[1]. This work presents some results of a experimental study made with Raman spectroscopy in the (β-alanine) nickel (II) crystal (Fig. 1). Using a membrane diamond anvil cell we performed measurements in the pressure range from ambient up to 9.0 GPa.

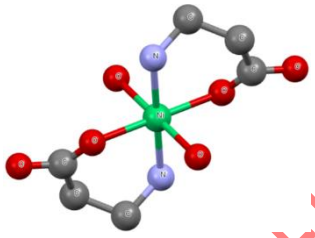


Figure 015. (β-alanine) nickel (II) molecule.

Results and Discussion

The (β-alanine) nickel (II) was obtained by slow evaporation method. The crystal structure was confirmed by X-rays diffraction technique. It crystalized in a triclinic structure with space group $P\bar{1}$ with four molecules by unit cell, as reported previously in others references[2]. Due to the signal of the diamond and the mineral oil, here we present the measurements of two intervals: 50 – 275 cm^{-1} and 3225 – 3350 cm^{-1}. As shown in Fig. 2 a) and b), a band denoted by 5 present a shoulder which is more visible around 1.3 GPa. In addition we noticed the disappearance of a band, denoted by 4, around 3.5 GPa. Modifications in the behavior of the bands in function of pressure (Fig. 2 – c) indicates that the title compound undergoes two possible phase transitions around 1.3 GPa and 3.5 GPa. The disappearance of band 8 (Fig 2.) and the change in the pattern of water modes (Fig. 3) around 0.7 GPa indicates a possible conformation of the molecule preceding the phase transition in 1.3 GPa.

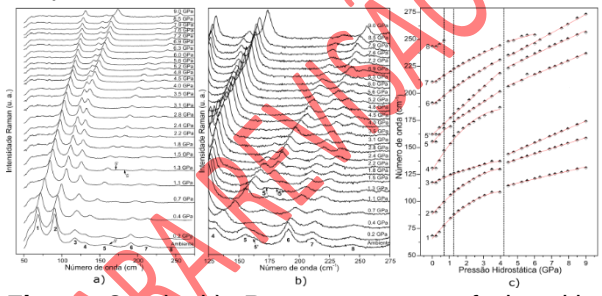


Figure 2. a), b) Raman spectra of the title compound in the region of 50 – 275 cm^{-1} and c) wavenumber of the bands in function of pressure.

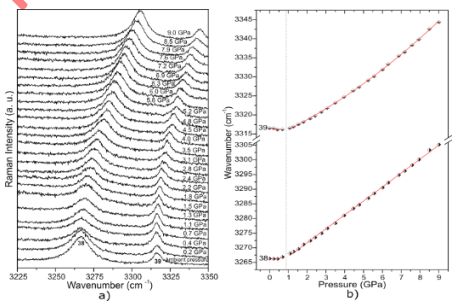


Figure 3. a) Raman spectra and b) wavenumbers in function of pressure for region between 3225 – 3350 cm^{-1}.

Conclusions

With the experiment is possible to presume that the title compound undergoes two phase transitions: one around 1.3 GPa e another around 3.5 GPa. This could be due to structural and conformational modifications in the structure and in the molecule.

Acknowledgements

CNPq scholarship 134470/2018-4, Vibrational Spectroscopy Laboratory UFC, Federal University of Ceará.

[1]M. Jiang; Q. Fang. Organic and semiorganic nonlinear optical materials. Advanced Materials, Wiley Online Library, 1999, v. 11, no. 13, pp. 1147-1151.

[2] P. Jose; L. M. Pant; A. B. Biswas. The crystal structure of nickel beta-alanine dehydrate. Acta Chrystallographica, 1963, vol. 17, no 24, pp. 24-28.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Determinação de distribuições estatísticas do número de camadas em grafeno esfoliado por fase líquida através da espectroscopia Raman

Pôster 093

Diego L. Silva[1], João Luiz E. Campos[1], Thales F. D. Fernandes[1], Jeronimo Nunes[2], Eder M. Soares[1], Douglas R. Miquita[1], Hudson Miranda[3], Cassiano Rabelo[3], Omar P. Vilela Neto[2], Ado Jorio[1], Luiz Gustavo Cançado[1*]

[1]Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 30123-970, Brazil
[2]Departamento de Ciência da Computação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 30123-970, Brazil
[3]Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil
cancado@fisica.ufmg.br.
Palavras Chave: *Grafeno, número de camadas*

Introdução

Neste trabalho apresentamos um método baseado em dois protocolos complementares, denominados por protocolos 2D e G, para a medição, através da espectroscopia Raman, do acoplamento entre camadas e da distribuição do número de camadas de grafeno em amostras produzidas pelo método da exfoliação em fase líquida da grafita natural. O protocolo 2D baseia-se no método de análise parametrizada de componentes principais (PCA) [1] aplicado à frequência e formato da banda 2D. No caso do protocolo G, as informações sobre o número de camadas estão vinculadas à intensidade da banda G. Combinados, eles fornecem um método robusto para determinar distribuições estatísticas do número de camadas e no grau de acoplamento entre camadas em sistemas heterogêneos.

Resultados e Discussão

A Figura 1(a) mostra o gráfico das componentes PC2 vs. PC1 descrevendo os dados obtidos para a banda 2D. Cada ponto corresponde a um único espectro extraído de um mapa Raman hiperespectral da amostra. As Figura 1(b,c) mostram os histogramas que descrevem a distribuição estatística do número de camadas, obtido dos processos de indexação com base nos protocolo 2D e G, respectivamente. De acordo com essa análise, os flocos de grafeno são distribuídos entre N = 1 e N = 10, com moda em N = 2, e uma quantidade considerável (± 5%) de flocos foi classificada como grafite (N > 10). O histograma da população em função de N obtida por AFM é mostrado na Fig. 1(d). Este dado foi extraído de uma imagem topográfica obtida por AFM, tirada da mesma área coberta pelos mapas Raman que deram origem aos dados mostrados nas Figuras 1(a-c). A semelhança com os resultados obtidos pelo protocolo G são evidentes, indicando que o protocolo G fornece informações estatisticamente fiéis à morfologia dos flocos.

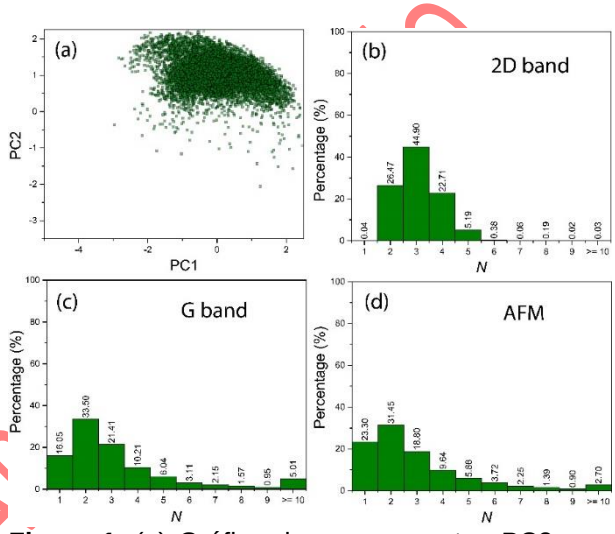


Figura 1. (a) Gráfico das componentes PC2 vs. PC1 descrevendo os dados da banda 2D extraídos de uma amostra produzida por esfoliação em fase líquida de grafite natural. (b,c) Histogramas descrevendo a distribuição estatística do número de camadas, N, obtidos a partir dos protocolos 2D. e G, respectivamente. (d) Histograma descrevendo a distribuição estatística do número de camadas, extraído de uma imagem de AFM.

Conclusões

Ambos os protocolos introduzidos neste trabalho têm méritos particulares e limitações, tornando-os complementares. Quando combinados, os dois protocolos fornecem um método para inferir o grau de acoplamento entre camadas e também o número de camadas empilhadas em sistemas heterogêneos como pó de grafeno ou soluções líquidas, para as quais a caracterização robusta requer tratamento estatístico e automatização.

Agradecimentos

Os autores agradecem Fapemig, CNPq e Codemge.

[1] J. L. E. Campos et al., J. of Raman Spec. 49, 54 (2018).

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Caracterização de cristais de β-caroteno por espectroscopia Raman em altas temperaturas

Pôster 094

Luiz Gustavo Ferreira Filho[*1], Brendo Moraes[2,3], Ezequiel Belo[4], Francisco de Souza[3], Sanclayton Moreira[3], Kleber Silva[5], Waldomiro Paschoal Jr.[*2,3]
*luiz.filho@icen.ufpa.br, wpaschoaljr@ufpa.br
Faculdade de Engenharia Naval – Universidade Federal do Pará[1]
Faculdade de Física – Universidade Federal do Pará[2]
Programa de Pós-Graduação de Física – Universidade Federal do Pará[3]
Faculdade de Engenharia Mecânica, Tucuruí – Universidade Federal do Pará[4]
Universidade do Estado do Pará[5]
Palavras Chave: *Cristais de betacaroteno, Espectroscopia Raman, Alta temperatura.*

Introdução

O β-caroteno é um dos principais ingredientes para complexos de colheita de luz e um dos componentes mais ativos em diversos sistemas biológicos na natureza. Este assume múltiplas funções nos fotossistemas; como antioxidante e como agente de transferência de carga e energia. Também funciona como protetor da luz excessiva, absorvendo uma região do espectro visível de luz não acessível pela clorofila[1]. Diversos autores defendem que a compreensão completa de complexos moleculares como de β-caroteno-clorofila-A terá um significativo impacto no entendimento fundamental dos sistemas moleculares vitais para a origem da vida na Terra[2]. Neste trabalho, investigamos cristais de all-trans-β-caroteno submetidos a altas temperaturas, para isso utilizamos espectroscopia Raman. Buscamos identificar a obtenção de possíveis isômeros gerados pelas conformações moleculares induzidas pelo aumento de temperatura.

Resultados e Discussão

Foram obtidos espectros Raman entre a faixa de temperatura de 300 a 450 K, a evolução dos espectros é mostrada na Figura 1. A análise preliminar dos resultados obtidos mostra que os modos de estiramento ν_1 e ν_2 conhecidos como modos característicos da molécula all-trans-β-caroteno, referentes às vibrações de estiramento das ligações *C=C* e *C-C* sofrem deslocamentos similares aos reportados por *Wei-Long Liu*[3], tais deslocamentos estão associados a torções no ângulo diedro dos β-anéis. Na Figura 2(a), mostramos a evolução do número de onda referente ao modo ν_2, os dados experimentais foram ajustados por uma função polinomial de grau 2, em (b) temos a evolução dos modos ν_1 e ν_2 em função da variação do ângulo diedro dos β-anéis calculada via DFT.

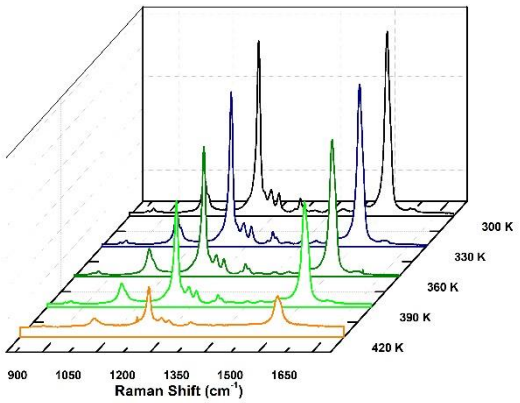


Figura 1.Evolução dos Espectros Raman em função da temperatura para o cristal all-trans-β-caroteno.

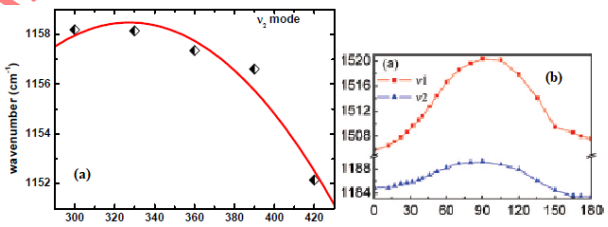


Figura 2. (a) modo ν_2 em função da temperatura. (b) modos ν_1 e ν_2 em função do ângulo diedro.

Conclusões

O aumento da temperatura induz uma rotação nos β-anéis, levando a molécula a uma outra conformação. Essa rotação está em concordância com os resultados previamente calculados.

Agradecimentos

PIBIC UFPA PROPESP
FACFIS
PPGF/UFPA
LABNANO-AMAZON
NANOJovem-PROEX/UFPA

[1] Saw Wai Hla et al. ACS Nano 2018, pp. 217-225.
[2] Cédric Malherbe. J. Raman Spect. 2019, pp. 1-12
[3] Liu, W. L et al. J. Phys. Chem. A 2008, pp. 10580−10585.

VERSÃO PRELIMINAR

VIEnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Propriedades vibracionais da DL-metionina a altas temperaturas

Pôster 095

Manoel Jesus Memória Campelo[1] ,G.O.M. Gusmão[1], J.A.Lima Jr[2], B.C. Viana[3], S.B.S. Gusmão[4], R.R.F. Bento[6], A.M.R.Teixeira[5], F. E. A. Melo[2], P.T.C. Freire[2]

[1]Coordenação do Curso de Física, Universidade Estadual do Piauí, Teresina-PI, Brazil
[2]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil
[3]Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí, Brazil
[4]Departamento de Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí,Brazil
[5]Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil
[6]Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil
**gustavomeiragusmao@hotmail.com*
Palavras Chave: *Raman, methionine, temperatura.*

Introdução

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente nas vibrações e propriedades estruturais dos cristais de aminoácidos. A possibilidade de produzir polimorfos sob diferentes condições externas é um assunto de importância crucial na indústria farmacêutica, porque diferentes polimorfos do mesmo composto farmacológico podem ter propriedades físicas e químicas muito distintas, afetando a biodisponibilidade, o processamento, a taxa de dissolução e a estabilidade, entre outros [1] [2]. Neste trabalho investigamos através da espectroscopia Raman as propriedades vibracionais da DL-metionina.

Resultados e Discussão

A DL-metionina forma β acomoda 8 moléculas por célula unitária. Os parâmetros de rede da DL-metionina forma β são: a = 9.912 **Å**, b = 4.700 **Å**, c = 33.13 **Å** e o ângulo β = 106.3º.
A distribuição das oito moléculas do aminoácido DL-metionina ($C_5H_{11}NO_2S$) na célula unitária é mostrada na Figura 1.

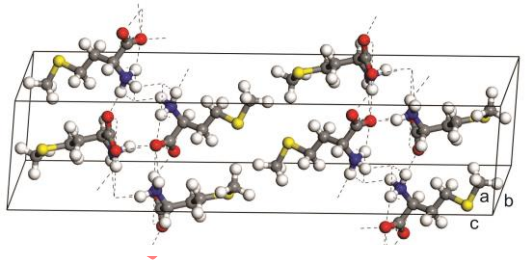


Figura 1- Distribuição das oito moléculas do aminoácido DL-metionina forma β C5H11NO2S) na célula unitária.

A Figura 2 apresenta a evolução dos espectros Raman da DL-metionina no intervalo espectral de 40 cm^{-1} a 600 cm^{-1} para diferentes temperaturas em um experimento aumentando-se a temperatura.

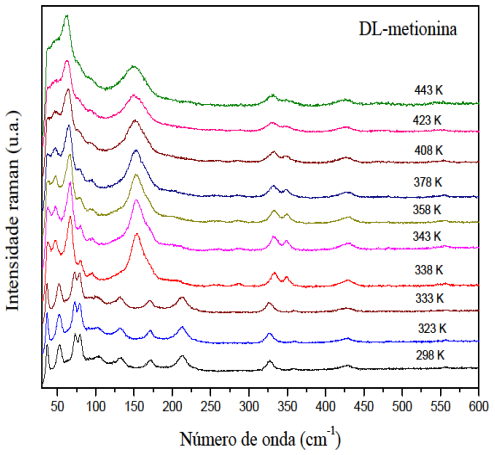


Figura 2- Espectros Raman do cristal de DL-metionina para diversas temperaturas acima da ambiente na região espectral entre 40 cm^{-1} e 600 cm^{-1}.

Conclusões

Experimentos de espectroscopia Raman variando a temperatura entre 298 K e 443 K, verificou-se que o cristal de DL-metionina sofreu uma transição de fase estrutural em torno de 338 K, as quais foram detectadas no espectro Raman através das mudanças nos picos associados principalmente às vibrações atribuídas ao grupo carboxila (CO_2^-), e ao grupo anino NH_3^+, e à ligações CS e CSC e grupos CH_2 e CH_3. A análise dos espectros Raman obtidos após o retorno a temperatura ambiente revelaram que o cristal de DL-metionina recupera a fase inicial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES.

[1] DATTA S., et al, **Nature Rev. Drug Disc. 3**, v. 3, 2004.
[2HENCK, J. O.,et al,**Pharmacol. Sci.**, v. 88, p. 103., 1999.

PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Raman Spectroscopy applied to characterize monocrystalline $BiFeO_3$ nanoparticles prepared by wet chemical route.

Pôster 096

Manuela Yasmin Menezes Machado*, Jorge Otávio Novais de Souza Filho, Sanclayton Geraldo Moreira[1] and Claudio Marcio Rocha Remédios[1]

[1]*Instituto de Ciências Exatas e Naturais, UFPA, Belém-PA, Brazil.*
manuela.machado@icen.ufpa.br
Keywords: *Raman, nonlinear optics, nanoparticle*

Introduction

Among the many compounds with very important applications recently reported we can find the bismuth ferrite (BFO) with chemical formula $BiFeO_3$. BFO is a multiferroic material with ferroelectric and antiferromagnetic ordering at room temperature. Their temperatures of Currie and Neel are respectively TC = 1083 K and TN = 643K[1-3]. It has main utility for devices of memories multistate, electronics and other devices focused on spintronics also known as magnetoelectronic for example [3,4]. In this work, we use Raman Spectroscopy to characterize monocrystalline BFO nanoparticle. The samples were prepared by wet chemical route. Two other techniques, X-ray powder diffraction (XRPD) and scanning electron microscopy (SEM) were also used to characterize the samples. The assignments of vibrational modes and detailed synthesis information are presented. Important structural features that may be affected by way of synthesis were identified for our samples.

Results and Discussion

The synthesis method used begins with the dissolution of Bismuth and Iron Nitrates, Bi(NO3)3 ·5H2O and Fe(NO3)3 ·9H2O, in a 2N solution of HNO3. Then the tartaric acid which acts as a chelating agent in the process is added. The solution obtained is agitated at 80ºC for drying to form an amorphous powder, which is then subjected to calcination at 400 ºC for 10 minutes. Raman scattering was performed using He-Ne laser source at 632.8 nm, micro-Raman spectrometer iHR 320, Horiba; width resolution 0.06 nm and detector Synapse, charge-coupled-device (CCD). XRPD was done with the diffractometer D8 ADVANCE, BRUKER and SEM was done with the Tescan, VEGA3.

The Fig. 1. Show experimental Raman spectra of BFO nanoparticle in the range 800-100 cm^{-1}. We assigned the peaks in the Raman spectra by comparison with references.

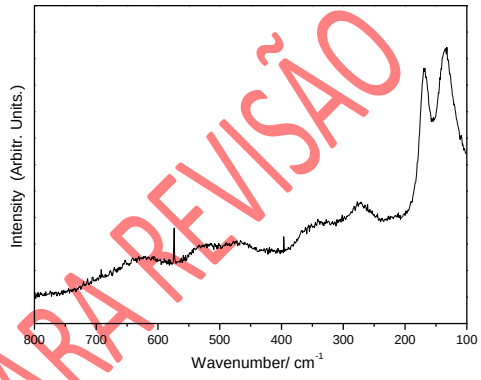


Figure 1. Experimental Raman Spectro in the spectral range from 100-800 cm^{-1} of BFO nanoparticle.

Conclusions

Synthesis information of BFO, chemical formula $BiFeO_3$, was presented here. The spectroscopy investigation has been carried out by Raman spectroscopy. The assignment of each normal modes was done based on basis of literature survey. This study furnishes description of vibrational properties of this material. The samples also were analyzed by XRPD and SEM techniques.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian agencies CNPq and CAPES

[1]By Gustau Catalan and James F. Scott. Advanced Materials, 2009, 21, 2463-2485.
[2]J. Silva at all Integrated Ferroeletrics 2011 126, 47- 59.
[3]R. Safi, H. Shokrollani. *Progress in Solid State Chemistry*, 2012, 406-15.
[4]D. Lebeugle, A. Mougin, M. Viret, D. Colson, L. Ranno, Phys. Rev. Lett. 2009, 103, 257601.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Sobre uma inusitada influência do operador

Pôster 097

Isabela F. Sodré*, Dalva L. A. de Faria e Rafaella F. Fernandes

Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química da USP, Av. Prof. Lineu Prestes 748, Butantã, SP
**isafsodre@gmail.com*
Palavras Chave: *Artefatos, Detector de fotodiodo, FT-Raman*

Introdução

Artefatos são eventos comuns em qualquer técnica experimental e resultam do procedimento adotado e não do objeto em estudo. Eles possuem várias origens que podem estar relacionadas à preparação da amostra, ao equipamento empregado ou aos parâmetros estabelecidos pelo operador. Sua identificação é importante porque podem afetar a interpretação ou a qualidade de resultados obtidos[1].

Neste resumo é apresentado um inusitado, e involuntário, efeito do operador sobre um instrumento Raman decorrente pela produção de radiação γ originária da ingestão de radiofármaco ($^{131}I_2$).

Resultados e Discussão

Detectores Raman na atualidade são fotodiodos e, portanto, sensíveis a partículas de alta energia e radiações ionizantes. Raios cósmicos, por exemplo, são frequentemente detectados e particularmente indesejados no caso de imageamento, por gerarem *spikes* de alta intensidade. Tais spikes também podem ser transientes provenientes da rede elétrica ou ter origem nos circuitos eletrônicos do instrumento. Os espectros afetados podem ser rejeitados no caso de acumulações (aumentando o tempo de aquisição do espectro), podem demandar pós-processamento ou ainda podem tornar inútil o espectro registrado. Quando ocorrem em grande número, pode-se pensar na interferência de elementos externos próximos ao detector (telefones celulares, monitores etc.) ou problemas nos circuitos do equipamento.

Um problema intermitente de detecção de elevado número de rejeições por *spikes* em instrumento FT-Raman (Bruker MultiRam) instalado a menos de um ano, que não podiam ser explicados pelos fatores acima citados, levou à suspeita de falha técnica - a qual não era detectada nos testes diagnósticos do equipamento. A verificação do mesmo problema em um instrumento próximo, de características semelhantes, porém com 18 anos de uso (Bruker RFS/100) indicou que a origem do comportamento era extrínseca ao espectrômetro e, após cuidadoso controle, constatou-se que um dos operadores mais assíduos havia ingerido uma dose de baixa atividade (20 mCi) do radiofármaco $^{131}I_2$ como tratamento para disfunção da tireóide. Esse radioisótopo produz partículas β ($E_{máxima}$ de 606,3 keV), de baixa penetração, e também radiação γ (364,5 keV)[2]. Apesar de sua meia-vida ser de *ca.* 8 dias, a radiação γ produzida era capaz de gerar um número muito significativo de eventos no detector mesmo após 4 semanas da ingestão do radiofármaco. A ação sobre o detector de Ge foi provavelmente mais evidente do que em detectores CCD devido à maior área da pastilha de germânio (7.10^{-2} cm^2) quando comparada às dimensões de um pixel no CCD (6.10^{-6} cm^2).

A interferência da ingestão do radiofármaco na obtenção do espectro FT-Raman pode ser avaliada na figura 1. A aproximação do operador ao equipamento Raman impossibilita a aquisição dos espectros devido ao elevado número de *spikes* registrados.

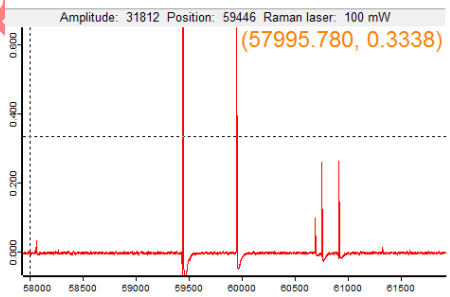


Figura 1. Registro do interferograma após 3 semanas da ingestão do radiofármaco pelo operador.

Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi alertar sobre a possibilidade dos fotodiodos usados como detectores em espectroscopia Raman serem afetados por radiação ionizante originária de radiofármacos após intervalos de tempo apreciavelmente maiores do que o tempo de vida do isótopo radioativo.

Agradecimentos

À Fapesp (16/21070-5) e (2018/25422-9).

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

[1] de Faria, D. L. A. e Edwards, H. G. M.; "*Pitfalls in Raman Spectroscopy Applied to Art and Archaeology: A Practical Survival Guide for Non-specialists*", Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, 2, 314-343, 2018.

[2] Conselho nacional de energia nuclear. Norma de Requisitos de Radioproteção e Segurança para Serviços de Medicina Nuclear – NE-3.05. CNEN. 1996.

VIEnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Estudo da degradação de polímeros termoplásticos comerciais através de Espectroscopia Raman

Pôster 098

Mariana Guedes Mattos*[2], Zélia Maria da Costa Ludwig[1], Valdemir Ludwig[1], Hugo Camarano Belgo[4], Victor H. Oliveira[1], Tiago S. Pacheco[1,3,*]

[1] Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, Juiz de Fora, 36036-330, MG,Brasil.
[2] Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, Juiz de Fora, 36036-330, MG, Brasil.
[3] Instituto Federal do norte de Minas Gerais – IFNMG – Campus Januária, Januária, 39480-000, MG, Brasil.
[4] Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, Juiz de Fora, 36036-330, MG,Brasil.

**Autora correspondente: mariana.mattos@engenharia.ufjf.br (Mariana Guedes Mattos)*
Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, polipropileno, degradação.*

Introdução

A técnica de espectroscopia Raman e do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para estudar o espectro vibracional do polímero termoplástico de Polipropileno (PP) comercial. Com o objetivo de obter informações sobre a estrutura do polímero, densidade e absorbância. Os cálculos de Raman e infravermelho levaram em consideração a otimização geométrica do polímero de PP e ainda, seu comportamento químico e físico após tratamento térmico. Finalmente, a degradação do polímero foi verificada através de tratamento térmico variando em intervalos de tempo de 5 à 60 minutos e temperaturas de 50°C a 200°C.

Resultados e Discussão

Neste estudo, as técnicas Raman e FTIR foram combinadas com estudos teóricos baseados no método DFT. Os modos vibracionais e os espectros foram calculados usando a base B3LYP631G (d,p). O gráfico abaixo (figura 3) mostra o espectro Raman do polipropileno comercial tratado térmicamente, ainda os espectros gerados, das amostras (figura 2), foram comparados com dados experimentais.

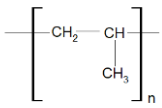
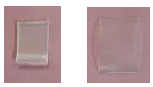


Figura 1. Estrutura química do polipropileno



(a) **(b)**

Figura 2. Amostra de Polipropileno comercial (a), amostra de polipropileno comercial de fabricante diferente (b).

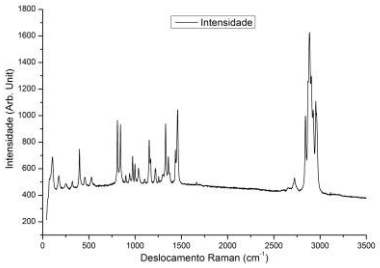


Figura 3. Espectro Raman

Raman	Atribuição Vibracional
460	ν (Si-O-Si)
808	r(CH_2), V(C-C)
843	r(CH_2)
978	r(CH_3), ν (C-C)
1222	T(CH_2), ω(CH), V(C-C)
1151	ν (C-C), δ(CH)
1172	ν (C-C), r(CH_3), ω(C-C)
1459	δ(CH_2)

Tabela 1. Tabela de pontos do gráfico (Figura 1) e suas atribuições vibracionais

Conclusões

Este trabalho mostrou a aplicação das espectroscopias Raman e FT-IR para identificação e quantificação dos polímeros comerciais de polipropileno. Os resultados obtidos indicam que esta técnica possa ser usada para uma primeira avaliação dos plastificantes existentes no polipropileno comercial.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências brasileiras de desenvolvimento CNPq, FAPEMIG, FINEPE, CAPES, HORIBA e BRUKER pelo financiamento da infraestrutura e o suporte oferecido.

[1]M.L. de Souza, P. Corio, M.L.A. Temperine, J.A. Temperini, Application of Raman and infrared spectroscopies in the ification and quantification of plasticizers in commercial stretchable PVC films, Quím. Nova 32 (6) (2009) 1452–1456.
[2]B.H. Stuart, Polymer crystallinity studied using Raman spectroscopy, Vib. Spectrosc. 10 (1996) 79–87.

VERSÃO PRELIMINAR PARA

Detecção de benzodiazepínicos em bebidas empregando espectroscopia Raman e modelagem independente flexível por analogias de classe

Pôster 099

Isabela M. Alves[1], Nathália O. Melo[1], Pablo A. Marinho[2], Mariana R. Almeida[1]*
Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG
Divisão de Laboratório, Instituto de Criminalística - Polícia Civil-MG.
***mariramos@ufmg.br.*
Palavras Chave: *clonazepam, SIMCA, forense*

Introdução

O golpe "boa noite Cinderela", apesar de antigo, continua fazendo muitas vítimas. Essa ação criminosa consiste no uso de um medicamento ou mistura de medicamentos ansiolíticos que são adicionados à bebida da vítima sem ser notado.

A detecção de benzodiazepínicos tem sido estudada em amostras biológicas, assim como em bebidas. Várias técnicas analíticas têm sido utilizadas para determinar e quantificar os benzodiazepínicos para fins forenses. No entanto, a maioria das técnicas empregadas envolvem várias etapas de preparo de amostras.[1]

Nesse trabalho, a espectroscopia Raman e o método de modelagem independente flexível por analogias de classe (SIMCA) foram empregados para a detecção do benzodiazepínico clonazepam em bebidas como uma metodologia de triagem.

Resultados e Discussão

Amostras de água mineral, cerveja, refrigerante e energético foram analisadas após a adição do fármaco clonazepam nas concentrações de 0 a 50 µg/mL. Para aumentar a sensibilidade da técnica Raman foi lançado mão do efeito de intensificação por superfície empregando nanopartículas de ouro com tamanho médio de 20 nm. Os espectros Raman e SERS foram obtidos em um espectrômetro Raman dispersivo, modelo Senterra (Bruker Optics) acoplado a um microscópio ótico. Foi empregada uma objetiva de 20x, laser em 633 nm, potência de 20 mW (na fonte), resolução espectral de 4 cm^{-1}. A faixa espectral obtida foi 270-1720 cm^{-1} com 3 coadições e 60 segundos de tempo de exposição ao laser.

O clonazepam foi escolhido como fármaco alvo por ser o benzodiazepínico frequentemente encontrado nos casos do golpe "boa noite Cinderela" na cidade de Belo Horizonte. O espectro Raman desse fármaco apresenta uma banda intensa em 1344 cm^{-1} que pode ser atribuída à vibração do grupo NO_2 da molécula. Como os outros compostos da classe dos benzodiazepínicos não possuem esse grupo, essa banda pode ser considerada como uma banda marcadora para a presença de clonazepam. O sinal em 1580 cm^{-1} refere-se ao estiramento das duplas ligações entre carbonos (C=C), e o sinal em 1616 cm^{-1} refere-se à dupla ligação entre carbono e nitrogênio (C=N) presente no anel. O estiramento entre carbonos e nitrogênio (C-C-N), encontram-se em 1166 e em 888 cm^{-1}. As bandas em 1100 e 1035 cm^{-1} são atribuídas às vibrações entre carbono e hidrogênio (C-H) de anéis aromáticos no plano e em 958 cm^{-1} fora do plano. O sinal observado em 460 cm^{-1} é atribuído à deformação da ligação C-C=O.[2] Devido ao efeito de intensificação, bandas em 1389, 1221, 1010 e 771 cm^{-1} foram observadas no espectro SERS do clonazepam.

Após a obtenção dos espectros SERS das amostras, o método de modelagem de classe SIMCA foi empregado para identificar amostras com a presença do benzodiazepínico clonazepam. Para a construção do modelo de classificação foram empregadas 46 amostras, sendo 10 amostras sem adição do medicamento e 36 amostras com adição de 1 a 50 µg/mL. Após o cálculo do limite entre as classes foi observado que duas amostras com a presença de clonazepam apresentaram probabilidade de ter o medicamento menor que 25%, gerando um resultado falso-negativo. Resultados falsos-negativos não são interessantes em testes de triagem, uma vez que essas amostras não serão verificadas por técnicas confirmatórias. A probabilidade menor que 25% das amostras conterem clonazepam está relacionada com a baixa concentração do fármaco na bebida. Os resultados para as demais amostras foram satisfatórios com probabilidade maior que 80% de classificação correta da amostra.

Conclusões

A análise por espectroscopia Raman intensificada pela superfície associada ao método de modelagem de classe SIMCA permitiu a construção de um modelo de classificação que apresentou resultado satisfatório, com eficiência de 94,8% para identificação do clonazepam nas bebidas analisadas.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Agradecimentos

CAPES, FAPEMIG, CNPq, GRUTAM

[1] L. Magrini, et. al., Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2016, pp. 48-53.
[2] G. A Neville, H. D Beckstead, Vibrational Spectroscopy, 1990. pp. 207-297.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Aplicação de filmes PVC para aumento de confinamento em montagens de células de bigornas de diamantes, utilizando espectroscopia Raman

Pôster 100

Matheus Prado Sousa[1,*], Victor Viana Oliveira[1], Waldeci Paraguassu[1]

[1]*Universidade Federal do Pará (UFPA).*
*****matheus.p.sousa10@gmail.com*
Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, Policloreto de vinila, instrumentação.*

Introdução

Experimentos de altas pressões envolvendo células de bigornas de diamantes, tem se tornado muito populares no estudo da estabilidade de diversos sistemas de interesse em ciência e tecnologia. Isto porque a aplicação da pressão hidrostática resulta em uma considerável variação da energia interna dos sistemas de interesse, proporcionando a sondagem de uma ampla região do diagrama de fase de tais sistemas. Além disso, a espectroscopia Raman associada a este tipo de experimento, é uma ferramenta perfeita para o estudo comparativo do efeito da variação de puro volume no polimorfismo de sistemas análogos, efeitos de dopagem, defeitos etc. No entanto, experimentos desta natureza, envolvem uma certa complexidade na montagem, principalmente quando trabalhamos com amostras granulares ou de caráter nanométricos como fios ou filmes, cuja experimentação exige um delicado processo de manuseio. O presente trabalho tem como objetivo estudar um método alternativo de montagem de células de pressão de bigornas de diamantes para experimentos de altas pressões.

Resultados e Discussão

Para este trabalho, utilizamos uma camada fina de filme de policloreto de vinila (PVC) sobre a superfície do diamante, e entre a camada de PVC e o diamante, colocamos, imerso em óleo mineral, diferentes amostras de Al_2O_3:Cr (Rubi) que foram utilizados como sonda para estudarmos a hidrostaticidade do experimento. O óleo mineral foi usado como meio transmissor de pressão, conhecidamente hidrostático até a pressão de 10 GPa. O objetivo de tal montagem foi o de reduzir o espaço de confinamento da amostra, sem perda significativa de hidrostaticidade.

Seguindo esse procedimento, foram realizados diferentes experimentos, para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Na Figura 1, referente a um dos experimentos realizados, mostramos o mapa bidimensional da intensidade dos espectros Raman em função da pressão hidrostática (escala à esquerda, em preto), e a variação da área normalizada dos espectros, também como função da pressão hidrostática (círculos brancos e escala à direita, em azul). Para os diferentes experimentos, observamos que a pressão crítica para a perda de hidrostaticidade variou entre 7 GPa e 8 GPa, dependendo da disponibilidade de óleo mineral na cavidade disponível para a mostra, e também dependendo da distância da amostra em relação a borda da cavidade.

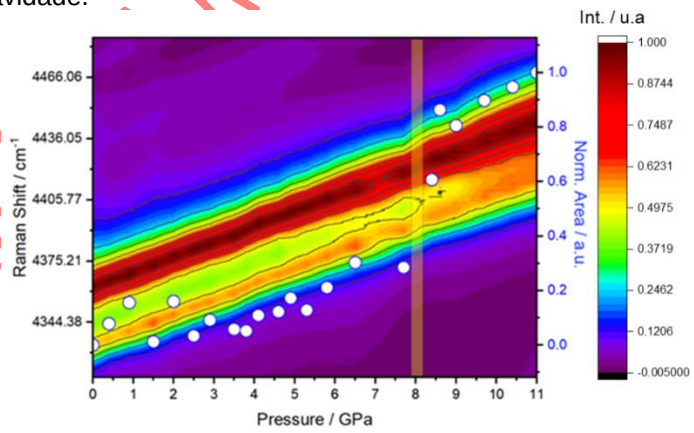


Figura 1. Espectro de cores e área normalizada dos espectros da amostra de Al_2O_3:Cr, em função da pressão.

Conclusões

A partir de nossos experimentos, concluímos que a metodologia é perfeitamente válida até a pressão de aproximadamente 8.0 GPa, a partir de onde começam aparecer indícios de não hidrostaticidade na cavidade de confinamento. Deste modo, nossa metodologia pode satisfatoriamente ser empregada no estudo de materiais que apresentam pequena dimensionalidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro.

VERSÃO PRELIMINAR - REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Raman Spectroscopy and Photoluminescence (PL) of Two-Dimensional Lead Halide Perovskites $CsPb_2Br_5$:I

Pôster 101

Mayra Alexandra Padrón Gomez [1*], Wellington Castro Ferreira [1], Bruno Sousa Araújo [1], Fabio Eduardo Medeiros Oliveira [1], Alejandro Pedro Ayala [1]

1 Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil.
**mayra@fisica.ufc.br*
Keywords: *Halide Perovskites, Photoluminescence, Raman Spectroscopy*

Introduction

Two-dimensional (2D) halide perovskites have attracted increasing attention due to unique optoelectronic properties including light-emitting diodes (LEDs), lasers, photodetectors and solar cells.[1,2] The perovskite compounds $CsPb_2Br_5$ exhibits an indirect band-gap of 2.98 eV.[2] These materials have an improving PL spectrum, which in inorganic perovskites is refleated at quantum dots, there is an important characteristic for high-performance perovskite devices.[3]

Figure 1: Scannig electron microscopy (SEM) image of $CsPb_2Br_5$ and bluish-white emission in low temperature of $CsPb_2Br_{4,4}I_{0,6}$

Results and Discussions

Single crystals of the compound $CsPb_2Br_5$ have been synthesized by the slow evaporation method. At room conditions, the material crystallizes in a tetragonal structure belonging to (*I4/mcm*) space group with lattice parameters *a*= 8.4833 Å and *c*=15.1830 Å. The SCXRD analysis also revealed that the presence of iodide ions induces a disorder on the 16l site. Figure 2 shows a green emission in the PL study and peaks tuned from 522 nm to 540 nm. In addition, shows a remarkably efficient white emission at low temperature, and a redshift when increase the iodide concentration in the structure.

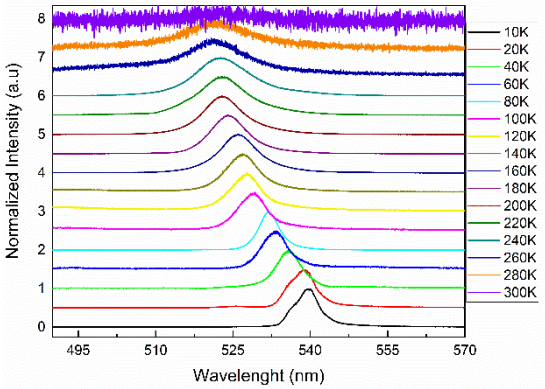


Figure 2: Photoluminescence spectra of $CsPb_2Br_5$ as a function of temperature.

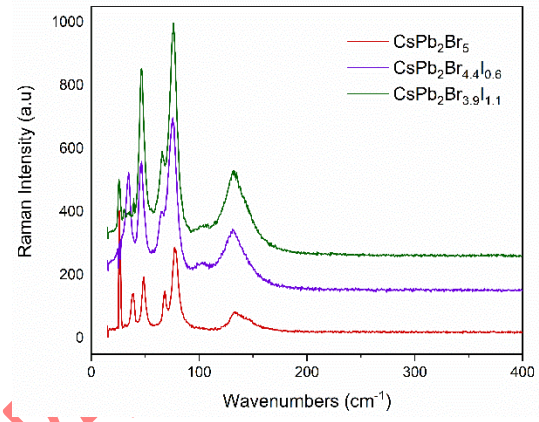


Figure 3: Raman spectra of the $CsPb_2Br_5$:I excited with the 568 nm laser line.

Figure 3 represents the unpolarized Raman spectrum recorded for a single-crystal of $CsPb_2Br_5$:I samples at ambient conditions. Considering the group theory analysis based on the site occupation in this tetragonal structure, 13 Raman-active modes are predicted by Hadjiev [4]. The modes observed at 39 and 103 cm^{-1} have the B_{1g} symmetry, those located at 47, 77 and 132 cm^{-1} present A_{1g} symmetry and the one located at 65 cm^{-1} have B_{2g} symmetry.

Conclusions

The PL emission of $CsPb_2Br_5$ was studied under 458 nm laser excitation showing a bright green PL centered at 540 nm at 10K and a lack of emission on ambient conditions. The Raman spectrum of $CsPb_2Br_5$:I presented six of those 13 predicted modes based on group theory analysis.

Acknowledgments

The authors acknowledge the national agencies for financial support CNPq, CAPES and FUNCAP.

1. Qiao, B., Song, P., Cao, J. & Zhao, S. *Nanotechnology* **28**, (2017).
2. Song, P. *et al*. *J. Alloys Compd.* **767**, 98–105 (2018).
3. Zhang, Y., *et al*, S. *Photonics Res.* **7**, 837 (2019).
4. Hadjiev, V. G. *et al*. 1–5 (2018).

VERSÃO PRELIMINAR

Estudo dos espectros Raman do MBANP submetido a altas temperaturas.

Pôster 102

Messias de N. G. Ferreira Júnior[1]*, Cláudio M. Rocha Remédios[1]
[1]*Instituto Federal do Pará, Belém, PA, Brasil*
[2]*Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil*
***P*alavras Chave**: *modos, intensidade, fase.*

Introdução

Os sólidos cristalinos orgânicos podem apresentar propriedades físicas interessantes, como a piezeletricidade, ferroeletricidade e geração de segundo harmônico (SHG). Além disso, muitos materiais inorgânicos tradicionalmente utilizados em várias aplicações tecnológicas são menos eficientes do que os cristais orgânicos, tornando-se estes últimos, candidatos promissores para uso em dispositivos. O 2-(α-methylbenzylamino)-5-nitropyridine (MBANP), com fórmula molecular C13H13N3O2, é um promissor cristal orgânico devido às suas propriedades ópticas não lineares, sendo adequado para aplicações em optoeletrônica como em modulação óptica, duplicação de frequência e em dispositivos de comunicação óptical [1]. Um estudo anterior realizado sobre as propriedades vibracionais do cristal MBANP a temperatura ambiente mostrou seu potencial para aplicações na geração de pulsos terahertz e como conversor de laser Raman [2].

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros Raman do cristal MBANP para várias temperaturas na faixa espectral de 25-150 cm^{-1}, que está relacionada aos modos externos. Nesta região percebe-se fortes flutuações nos números de onda destes, principalmente no intervalo de temperatura entre 75 e 90ºC. Estas mudanças são justificadas pelo fato destes modos estarem relacionados a deformações e torções do anel piridina junto com torções ONCC - τ (O1N6C29C27) e NCNC - τ (N5C24N3C18), todos estes modos estão fortemente ligados a ponte de hidrogênio (N-H-O), que é responsável pelas ligações intermoleculares da estrutura cristalina do material. Outro fator relevante observado nesta figura é a forte queda de intensidade dos modos acima de 90°C relacionada a mudança de estado físico do cristal para o líquido, isto se justifica devido os modos nesta região serem translacionais. O termograma DSC, TG e a difração de raios X do MABANP confirmam esta mudança de estado físico do material sem a perda de massa.

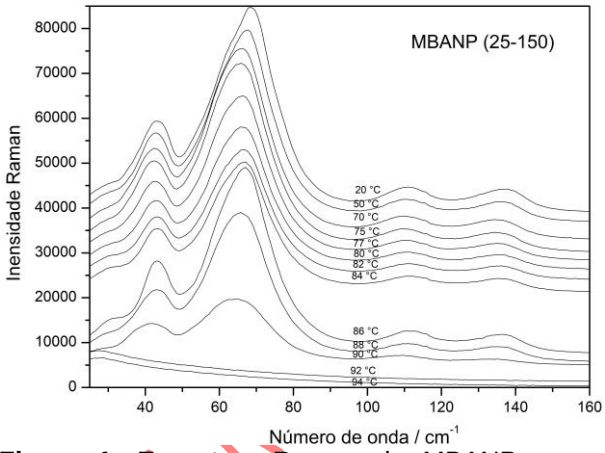


Figura 1. Espectros Raman de MBANP para várias temperaturas na faixa espectral de 25 a 150 cm^{-1}.

.

Conclusões

Em altas temperaturas, os espectros Raman medidos permanecem com a mesma configuração até próximo a 85 °C, a partir desta temperatura os espectros sofrem modificações em suas intensidades, largura e deslocamentos de bandas causadas pela decomposição do cristal de MBANP, e está de acordo com o termograma DSC que mostra uma alteração de entalpia iniciando em aproximadamente 85°C e terminando em aproximadamente 90 °C, o gráfico de TG indica que na faixa de temperatura analisada (40-100°C) não ocorre perda de massa mesmo no intervalo de alteração da entalpia. Os difratogramas de Raios X confirmam a estabilidade do cristal ocorrendo mudanças estruturais somente próximo a 92°C. Os dados obtidos submetendo o MBANP a alta temperatura, trazem informações importantes a respeito das mudanças de configuração das moléculas e de sua estrutura.

Agradecimentos

Ao CNPQ e CAPES

[1] BAILEY R.T., CRUICKSHANF.R.K, LOCHRAS. N, PUGH D., SHERWOOD J.N., LANGLEY P.J., et al., Linear and nonlinear optical properties of organic crystals: MBANP and its derivatives, Bull. Mater. Sci. 22 (1999) 421–430.

[2] BAILEY R.T., CRUICKSHANK F.R., DINES T.J., SHERWOOD N., TEDFORD M.C., A single-crystal Raman and infrared study of the nonlinear optical crystal MBANP, J. Raman Spectrosc. 42 (2011)1174–1184.

VERSÃO PRELIMINAR PARA A

Preparação de nanopartículas de prata com poliestireno-*b*-poli(2-vinilpiridina) em substratos de vidro modificados por litografia de nanoimpressão

Pôster 103

Moyra F. Vieira*, Celly M. S. Izumi

Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora – Juiz de Fora - MG
**moyra_freitas@yahoo.com.br*
Palavras Chave: *Nanopartículas de prata, litografia de nanoimpressão, SERS.*

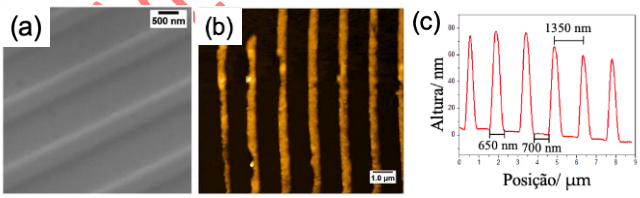
Introdução

Nanopartículas de prata apresentam propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas dependentes do tamanho e da forma, como o LSPR. Um dos grandes desafios que ainda permanece no estudo de nanocompósitos metal/polímero é a ordenação das NPs em estruturas altamente organizadas. Os copolímeros em bloco anfifílicos, como poliestireno-*b*-poli(2-vinilpiridina), têm sido amplamente empregados na síntese de nanopartícula de prata. Para a produção dessas estruturas combinamos a capacidade de auto-organização dos copolímeros em micro/nanoestruturas com a nanolitografia. Estes sistemas foram utilizados como substrato SERS.

Resultados e Discussão

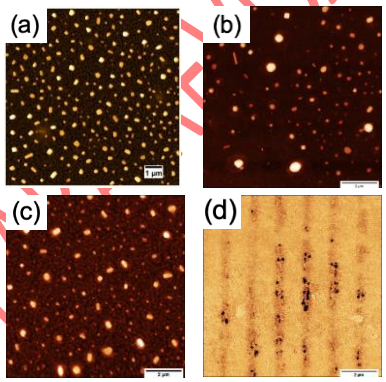
Primeiramente foi realizada a modificação do substrato de vidro em regiões de hidrofilicidades distintas (Figura 1). Para isso empregamos um polímero termoplástico, o PDMS, como carimbo e um CD (compact disk) como molde rígido. Sobre o carimbo depositamos uma solução de octadeciltriclorosilano (OTS) de caráter hidrofóbico que foi transferida de maneira seletiva para o substrato de vidro (Figura 1b). Os padrões formados pela modificação apresentam largura de aproximadamente 650 nm e altura aproximada de 70 nm, com distância entre linhas de ca. 1350 nm (Figura 1 c).

Figura 1. (a) Micrografia eletrônica de varredura da película metálico do CD. (b) Imagem de AFM e (c) perfil topográfico do vidro modificado.



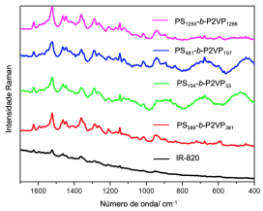
Utilizando o *spin-coating* foram depositadas soluções do copolímero e sal de $AgNO_3$ sobre os substratos modificados, seguido de 1:30 h de cura a 150 ºC. A Figura 2 apresenta as imagens de AFM dos filmes preparados com os copolímeros de diferentes massas moleculares. Como pode ser observado houve a formação de AgNPs multifacetadas e dispersas por toda a área analisada, sendo que no filme utilizando o copolímero PS_{281}-*b*-$P2VP_{157}$ a organização das AgNPs em linhas periódicas foi verificada (Figura 2d).

Figura 2. Imagens AFM: (a) AgNP/PS_{389}-*b*-$P2VP_{381}$; AgNP/PS_{154}-*b*-$P2VP_{33}$; AgNP/PS_{1250}-*b*-$P2VP_{1286}$; AgNP/PS_{481}-*b*-$P2VP_{157}$.



Esses sistemas foram utilizados como substratos SERS empregando o corante IR-820 como molécula prova. A partir dos resultados apresentados na Figura 3, tem-se que os filmes apresentaram uma atividade SERS eficiente.

Figura 6. Espectros SERS do IR-820 sobre filmes de AgNP/PS-*b*-P2VP sobre substrato modificado por µCP, Raman do IR-820 1×10^{-4} mol L^{-1} sólido.



Conclusões

Foram sintetizados filmes finos de AgNP/PS-*b*-P2VP sobre substratos modificados por nanolitgrafia, com diferentes massas moleculares, pelo método *in situ* e foi estudada a influência da modificação do substrato de vidro nas propriedades dos filmes. Verificou-se viabilidade da utilização dos filmes como substrato SERS.

Agradecimentos

FAPEMIG, CAPES e CNPq.

[1]HAMLEY, I. W., *Nanotechnology*, **14**, R39–R54, 2003.
[2]HARIRCHIAN-SAEI, S. *Langmuir*, **26**, n. 8, p. 5998–6008, 2010.

VERSÃO PRELIMINAR PÓS-EVENTO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Stability study of azithromycin crystal dihydrate at high pressures by Raman spectroscopy

Pôster 104

Santana N. S[1*]., Ribeiro P. R. S.[2], Santos A. O.[2], Nogueira C. E. S.[3], Saraiva G. D.[4], Moreira S. G.C.[1], Freire P. T. C[5], Sousa F. F.[1]

[1]Universidade Federal do Pará; [2]Universidade Federal do Maranhão; [3]Universidade Regional do Cariri, [4]Universidade Estadual do Ceará; [5]Universidade Federal do Ceará.

*Santana_naiane@hotmail.com

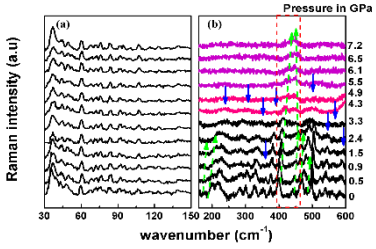
Key words: *Azitromycin dihydrate, thermodynamic stability, high pressure.*

Introduction

Azithromycin (AZM) is a pharmaceutical drug belonging to a class of antibiotics called azalides, being derivative of erythromycin [1], and it is widely used in the treatment of infectious diseases, such as toxoplasmosis and cryptosporidiosis. The azithromycin crystal can exhibits hydrated forms which are named as monohydrate and dihydrate structures [2]. Due to its great importance of the AZM and the need for further information on it, the dihydrate phase ($C_{38}H_{72}N_2O_{12}$-$2H_2O$, AZM-DH) was chosen as it constitutes the most stable phase. The dihydrate phase has an orthorhombic symmetry belonging to the $P2_12_12_1$-space group [2]. For pharmaceutical uses, it is important to know the conformational structure of compounds in crystalline phase under extreme conditions. The crystal structure of azithromycin dihydrate under ambient conditions has already been previously investigated by literature [1], however from the point of view to determine its thermodynamic properties has not yet been studied.

Results and Discussion

Then, the stability of AZM-DH crystal at high pressures using Raman scattering was studied for values of pressure varying from 0.0 to 7.2 GPa. From the band analysis, we observed several spectral changes associated with overlap and disappearance of modes. In addition, we evaluated the behavior of all the normal modes (wavenumber) as a function of pressure (P) through the ω *x* P plots, which have showed that the all vibrational modes are linear. In Figure 1 (e)-(f) we observed a high degree of disorder on crystal structure of the AZM from 5.5 GPa.



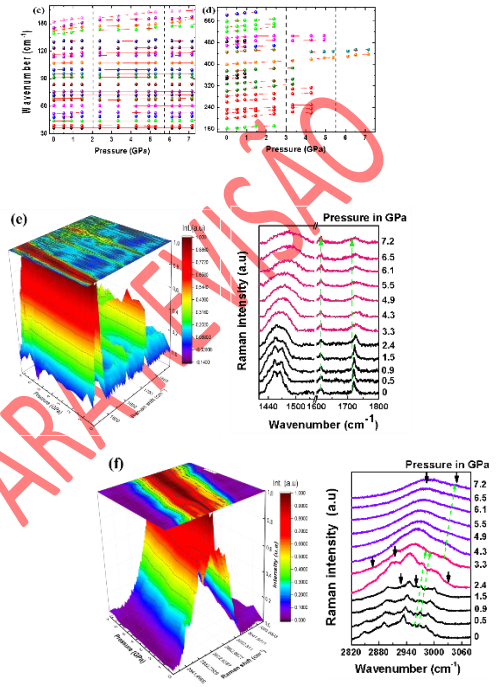


Figure 1. Raman spectra, plots P and plot 3D of azithromycin crystal in the: (a) 30 – 150 cm^{-1}, (b) 150 – 600 cm^{-1} (c) wavenumber *vs* pressure (30 – 150 cm^{-1}), (d) wavenumber *vs* pressure (150 – 600 cm^{-1}), (e) 1400 – 1800 cm^{-1}, (f) 2800 – 3100 cm^{-1} ranges.

Conclusions

From the analysis of the band behavior, we were able to observe a conformational phase transformation due to the high-pressure effects on the inter- and intra-molecular vibrations of crystal. The main changes observed for our were discontinuities and disappearance of modes at pressure values between 3.3 and 5.5 GPa.

Acknowledgments

PPGF/UFPA CAPES

[1] J.M. Montejo-Bernardo, S. García-Granda, M.S. Bayod-Jasanada, L. Llavona-Díaz I. Llorente. ***Z. Kristallogr***. *220,* 2005, 66–73.

[2.] S. Djokic; G. Kobrehel; N. Lopotar; B. Kamenar; A. Nagl; D. Mrvos. Journal of chemical research 1988, pp.1239 -1261.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Análise DFT no estudo vibracional da PANC ora-pro-nóbis (*Pereskia Aculeata*)

Pôster 105

Natali F. Arinos*[1], Quesle S. Martins[1,2], Jorge L.B. de Faria[1]
[1]*Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso.*
[2]*Departamento de Física, Universidade Federal de Rondônia.*
***talifelix@fisica.ufmt.br**
Palavras Chave: *Pereskia Aculeata, Cálculos Ab-initio, Espectroscopia vibracional.*

Introdução

A *Pereskia Aculeata*, utilizada neste trabalho, é popularmente conhecida como ora-pró- nóbis (do latim rogai por nós) fazendo parte do grupo das PANC's (plantas alimentícias não convencionais). O uso das PANC's é fundamental para a manutenção da estrutura familiar rural, tanto do ponto de vista econômico (comércio desse insumo em tempos de crises ambientais) quanto do ponto de vista nutricional (consumo próprio) [3]. Fonte de vitaminas A, B e C, cálcio, fósforo e ferro, a ora-pro nóbis é rica em proteínas (cerca de 25% na *Pereskia Aculeata*), o que lhe rendeu o nome de "carne do pobre" [1]. Possui ainda efeito medicinal anti-inflamatório e antioxidante [2]. A *Pereskia Aculeata* possui dez compostos fenólicos, sendo o ácido caftárico seu maior constituinte (mais de 49%), seguido da quercetina-3-O-rutinosídeo (14.99%) e da isorramnetina-O-pentosídeo-O-rutinosídeo (9.56%) [2].

Resultados e Discussão

O uso da Teoria Funcional de Densidade (DFT) foi o recurso utilizado para análise da quercetina, da isorramnetina e dos componentes cis e trans do ácido caftárico (inserir figuras). O B3LYP foi o parâmetro funcional e 6311++G (d, p) a base escolhida para refinamento do cálculo, executados em Gaussian 03.

Figura 2. Moléculas constituintes da ora-pró-nobis *Pereskia Aculeata*. a) quercetina; b) isorramnetina; c) ácido cafeíco; d) ácido tartárico.

Conclusões

Os resultados prévios indicam que os parâmetros escolhidos apresentam modos vibracionais abundantes nas regiões 500-1500 cm^{-1} e no intervalo entre 1750-1850 cm^{-1} que trazem características próprias das moléculas e que podem ser potenciais identificadores da amostra em estudo.

Agradecimentos

A CAPES e Q.S. Martins agradece ao DEFIJI/UNIR e convênio FAPERO/CAPES, nº 008/2018.

[1] I. C. de lima Proença, A. L. R. Araujo, V. B. Tomazella, R. C. Mendes, L. A. A. Gomes, L. V. Resende. Revista Extensão em Foco (17), 133-148 (2018).
[2] M. E. B. Kelen, I. S. Nouhuys, L. C. Kehl, P .Brack, D. B. D. Silva . UFRGS: Porto Alegre (2015).
[3] J. A. Garcia, R. C. Corrêa, L. Barros, C. Pereira, R. M. Abreu, M. J. Alves,.., I. C. Ferreira. Food chemistry, 294, 302-308(2019).

PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Alteração do padrão de intensificação no espectro Raman pré-ressonante do complexo $[Fe^{II}(phendxm)_3](ClO_4)_2$.

Pôster 106

Norberto S. Gonçalves[1]*, Cauê D.B. de Camargo[1], Fernanda P. Carli[2], Rômulo A. Ando[2]

(1) Depto de Química, UNIFESP campus Diadema; (2) Instituto de Química, USP campus São Paulo
norberto.sanches@unifesp.br
Palavras Chave: Raman ressonante, phen-dioxima, complexo de Fe(II)

Introdução

Ligantes fenantrolínicos formam compostos de coordenação intensamente coloridos com íons de metais de transição de configuração d_6, como Fe(II) e Ru(II), os quais encontram emprego como sensibilizantes de células solares fotovoltaicas (DSSC's). Usualmente se observa uma intensa banda de transferência de carga na região de 500 nm. Porém, no caso do complexo $[Fe^{II}(phendxm)_3]$ $(ClO_4)_2$, há um significativo deslocamento batocrô-mico da posição desta transição, para 585 nm, em lugar da região de 500 nm. Espera-se obter subsídios para explicar esta alteração com os espectros Raman aliados ao cálculo vibracional ab initio.

Resultados e Discussão

O complexo de Fe(II) foi obtido a partir da reação entre a phen-dxm e o perclorato de Fe(II). Na Figura 1(a) estão mostrados os espectros eletrônicos do ligante e do complexo, e na Figura 1(b) a estrutura molecular da phen-dxm.

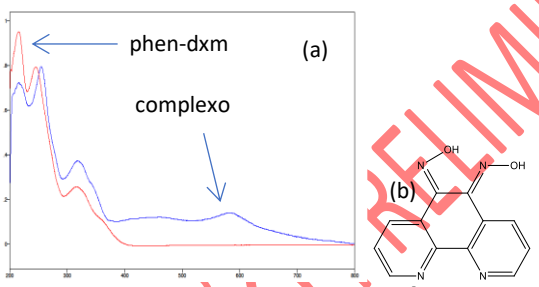


Figura 1. (a) Espectros eletrônicos da phendxm e complexo de Fe(II), em metanol, $1x10^{-4}$mol.L^{-1}; (b) estrutura da phen-dxm.

O espectro eletrônico do complexo mostra duas bandas de transferência de carga metal-ligante, em 585 e em 450 nm. Os espectros Raman foram obtidos no Renishaw InVia (baixa potência no espectro do complexo). Foi obtido também o espectro FT-Raman do complexo (excit.1064 nm), fora da ressonância. Embora não mostrado aqui, esse espectro, comparado com o obtido usando excitação em 633 nm, vide a Figura 2, permitiu verificar a intensificação de vários modos de baixa frequência, padrão esse distinto do usual para complexos de Fe(II) com fenantrolinas [1,2]. Os modos vibracionais do ligante e do complexo foram também calculados pelo método DFT, para obter a atribuição mostrada na Tabela 1.

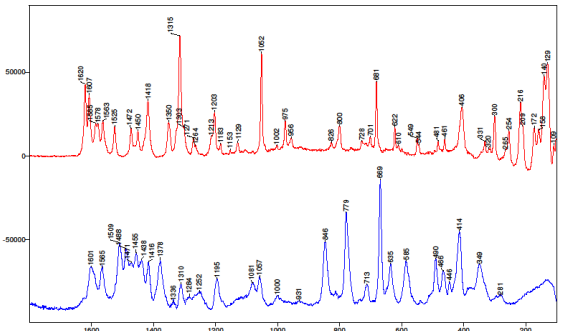


Figura 2. Espectros Raman da phendxm (alto, 830 nm) e complexo de Fe(II) (abaixo, 633 nm).

Tabela 1. Números de onda (cm^{-1}) dos espectros Raman da phendxm e complexo, com atribuição.

calc.*	phendxm	complexo	atribuição
434	406	414	ν(Fe-N) + def.anel plano
721	681	669	ν(Fe-N) + ν_{6a}(ring)
843	800	779	ν(Fe-N)s + def.anel
844	828	846	ν(Fe-N)as + def.anel
1045	1052	1057	ν(Fe-N)as + resp.anel

* complexo, Gaussian 09, (B3LYP/LANL2DZ).

Como esperado, a coordenação afeta o espectro da phen-dxm, como modos deslocados ora para maiores, ora para menores números de onda em realção ao ligante livre. Observa-se que os modos mais intensificados encontram-se na região de baixas frequências. Sua descrição é bastante complexa e verificou-se serem formados por modos de estiramento Fe-N acoplados em maior ou menor grau com os modos de deformação do anel. Na região de 1000 a 1600 cm^{-1} encontram-se os modos de estiramentos CC e CN, os quais não apresentam intensificação tão pronunciada. Para obter os orbitais moleculares envolvidos nas transições de transferência de carga, cálculos TDDFT estão em progresso.

Conclusões

(1) Modos metal-ligante podem se acoplar aos modos internos do ligante; (2) O cálculo vibracional ab initio DFT é bastante útil na obtenção da atribuição vibracional;

Agradecimentos

FAPESP proc.2017/06194-2

VERSÃO PARA ELIMINAR

[1] P.J.Miller, R.S.L.Chao, J.Raman Spectrosc. 1979, 8(1), pp.17-21.
[2] R.J.H.Clark et al., Inorg.Chem. 1977, 16(1), pp.84-89.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Analytical development CBD and ∆9-THC

Pôster 107

Quesle S. Martins*[1,2], Natali F. Arinos[2], Cristian Aguirre[2], Jorge L.B. de Faria[2]

[1]*Departamento de Física, Universidade Federal de Rondônia.*
[2]*Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso.*
*****quesle@fisica.ufmt.br

Palavras Chave: *CBD, THC, Cálculos Ab-initio, Espectroscopia vibracional.*

Introdução

Uma abordagem *ab-initio* para os isómeros canabidiol (CBD) e tetrahidrocanabinol (THC) (Fig. 1) é realizada com teoria funcional de densidade (DFT). Estes são os mais extensivamente investigados, entre os mais de 60 compostos caracterizados da erva *Cannabis sativa* . O THC é responsável pelos principais efeitos psicoativos [1]. O CBD por outro lado, é o segundo maior composto não-psicotomimético da erva e seus mecanismos de ação permanecem incertos [2]. Fez-se uso do funcional de densidade B3LYP para otimização em frequências Raman nas bases 631G(d), 631G(d,p) e 6311G(d,p). Espectros Raman são mostrados por representar padrões vibracionais moleculares e por ser uma técnica amplamente utilizada devido à sua sensibilidade e versatilidade analítica [3].

Resultados e Discussão

Duas regiões de interesse são mostradas entre 1200 e 1800 cm^{-1} e entre 2800 e 3800 cm^{-1}.

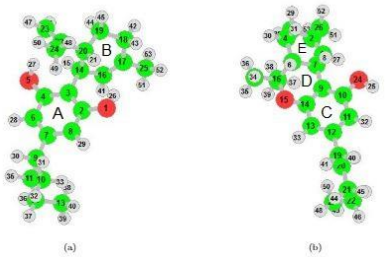


Figura 1. Estrutural de (a) CBD e (b) THC.

Na figura 2 temos bandas similares, principalmente entre 1600-1800 cm^{-1} e das bandas referentes aos compostos alifáticos. Essas regiões se destacam pelas contribuições das componentes C-C e C-H terpênicas, anel aromático (A e C) e grupos C=C do anel (B, D e E). Bandas do grupo C=C estão em 1622 e 1682 cm^{-1} (631Gd), 1616 e 1676 cm^{-1} (631G(d,p)) e 1607 e 1665 cm^{-1} (6311G(d,p)). Nas bandas que vão de 3000 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} estão os modos relacionados aos CH3 e entre 3600-3800 cm^{-1} estão os modos de estiramento simétrico do grupo OH respectivamente, 3608, 3647 cm^{-1} (631Gd), 3662, 3702 cm^{-1}, (631G(d,p)) e 3674, 3720 cm^{-1}. Nota-se o progressivo deslocamento dos modos relacionados ao grupo OH.

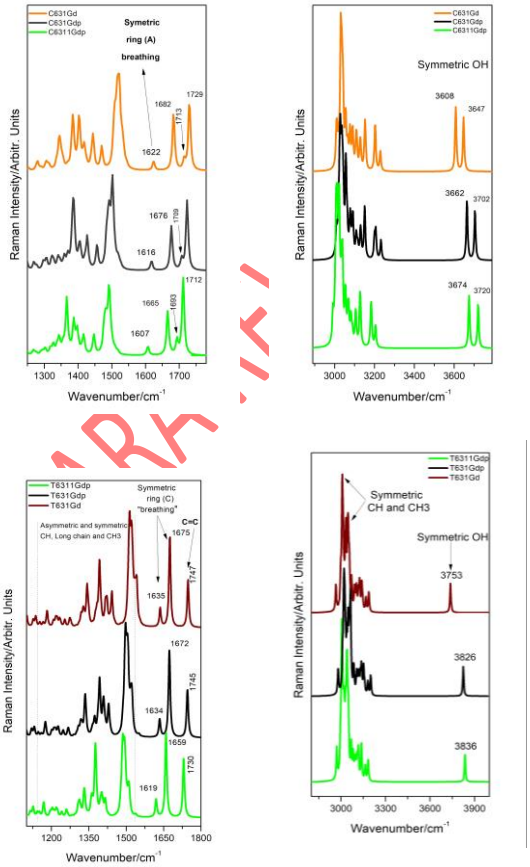


Figura 2. Espectros Raman calculados: CBD superior, THC inferior..

Conclusões

Regiões entre 1000 e 1800 cm^{-1} e 2800 e 3700 cm^{-1} são responsáveis por vibrações do tipo *stretching* e *bending* de CC, C=C, CH, OH respectivamente. Intensidades e deslocamentos de bandas podem ser indicador positivo ao analisar um composto obtendo informações com os respectivos dados DFT.

Agradecimentos

À CAPES e Q.S. Martins agradece ao DEFIJI/UNIR e convênio FAPERO/CAPES, nº 008/2018.

[1] Izzo, A.A., Borrelli, F., Capasso, R., Di Marzo, V., Mechoulam, R., Trends Pharmacol. Sci. 30 (10), 515–527 (2009).
[2] P.H. Gobira *et al*,NeuroToxicology, 50, (2015).
[3] T.O. Oge, Journal of Spectroscopy, 12, (2018).

VI Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
V EnBraER
03 a 06/12/19, Belém-PACampos do Jordão – SP

Aumentando da sensibilidade de detecção dos herbicidas prometrina e atrazina através da interação com substância húmica

Pôster 108

Rafael Jesus Gonçalves Rubira[1]*, Camacho S. A[2], Carlos José Leopoldo Constantino[1], Santiago Sanchez-Cortés[3]

[1]FCT, UNESP Univ Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, Brasil
[2] Faculdade de Ciências e Letras, UNESP Univ Estadual Paulista, Assis, SP, Brasil
[3]Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano, 121, 28006 Madrid, Spain
**e-mail: rafael.gon.fis@gmail.com*
Palavras Chave:*SERS, herbicidas, substâncias húmicas.*

Introdução

A detecção de herbicidas na presença das substancias húmicas do solo (SHS) bem como a compreensão dos mecanismos de interação entre esses compostos é de suma importância, uma vez que as SHS são os principais constituintes orgânicos do solo, sendo assim o principal agente degradante das estruturas moleculares dos herbicidas. No presente trabalho, elucidamos por meio da técnica SERS a detecção de baixas concentrações dos herbicidas triazínicos atrazina (ATZ) e prometrina (PRM) em SHS, simulando a degradação desses herbicidas pelo solo.

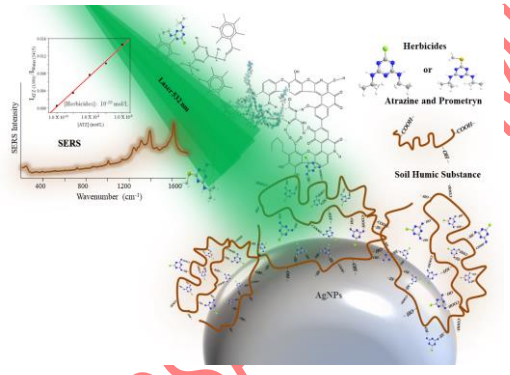


Figura 1: ilustração da técnica SERS em nanopartículas de prata (AgNPs) para obter espectros SERS da ATZ e PRM em SHS.

Resultados e Discussão

O limite de detecção (LOD) observado na Figura 2 para a ATZ na presença de SHS foi mais sensível em comparação com a PRM. Isto pode estar relacionado ao menor impedimento estérico que a ATZ causa na SHS em relação a PRM. A Figura 2 mostra que foi possível comparar as linearidades obtidas nos LODs da PRM e ATZ com os LODs da PRM e ATZ na presença da SHS. Os coloides de AgNPs sintetizadas com SHS levam a uma maior sensibilidade para a detecção dos herbicidas. A PRM na presença da SHS teve uma diminuição no LOD, pois foi de 5.5 ppb na ausência da SHS para 1.3 ppb na presença, chegando a uma concentração final de 10^{-9} mol/L. Já para a ATZ, foi possível detectá-la em concentrações até 10^3 vezes menores quando na presença da SHS, de 4.0 ppb na ausência de SHS para 21 ppt na presença da matéria orgânica. Alcançando neste caso a uma concentração final de 10^{-10} mol/L de ATZ na presença de SHS.

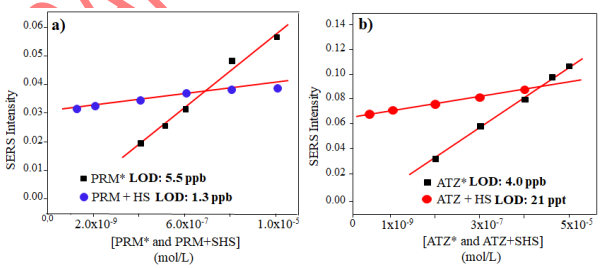


Figura 2: relação linear referente aos espectros SERS em diferentes concentrações dos herbicidas a) PRM* e b) ATZ* em relação aos herbicidas purificados PRM e ATZ na presença de SHS

Conclusões

A interação entre esses compostos (herbicidas/SHS) nos permitiu alcançar LOD de 5.6 x 10^{-9} mol/L para PRM e 1 x 10^{-10} mol/L para ATZ, portanto menores do que os encontrados para os herbicidas apenas em AgNPs (5.6 x 10^{-8} mol/L para PRM e 7.3 x 10^{-8} mol/L para ATZ), o que nos permite sugerir que tal interação é um fator chave no aumento da sensibilidade de detecção.

Agradecimentos

FAPESP CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CAPES

Senesi N., The Science of the total environmental, 1992, pp. 63-67.

VERSÃO PRELIMINAR APROVADA

Caracterização vibracional e perspectivas biotecnológicas para o polissacarídeo liquênico β (1→3), (1→4) glucana

Pôster 109

Rafaella Ferreira Fernandes (*) e Marcia L.A. Temperini.
Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (LEM –IQ/USP). Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Vila Universitária, São Paulo - SP, 05508-000.
**rafaella.ffernandes@gmail.com*

Palavras Chave: *liquens, glucanas, espectroscopia vibracional.*

Introdução

Os organismos liquênicos são considerados associações mutualísticas entre fungos (micobionte) e algas (fotobionte)[1] e, dentre os diversos metabólitos produzidos pelos liquens, as glucanas, polímeros naturais de glicose, (Figura 1) são os principais homopolissacarídeos encontrados[2].

Sustentabilidade, ecologia industrial, ecoeficiência e química verde estão guiando o desenvolvimento da próxima geração de materiais, produtos e processos e, os polissacarídeos são considerados polímeros eco- amigáveis por suas características de biodegradabilidade e biocompatibilidade.

Neste sentido, pretende-se neste trabalho, caracterizar a estrutura polimérica de uma β-glucana extraída, quimicamente, do liquen *Usnea* sp bem como propor o desenvolvimento de seus filmes poliméricos para aplicação biotecnológica.

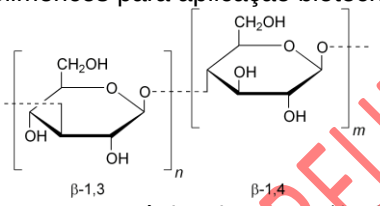


Figura 1. Estrutura química de uma β (1→3), (1→4) glucana.

Resultados e Discussão

A extração da β-glucana foi feita por metodologias já descritas na literatura[3] e, a caracterização de sua estrutura também foi auxiliada por técnicas de RMN e Espectrometria de Massas.

A espectroscopia vibracional é uma ferramenta promissora na caracterização de materiais poliméricos, em termos de informações estruturais, composição química e estrutura conformacional. O espectro vibracional dos polissacarídeos pode ser dividido em regiões espectrais bem definidas - bandas em 600-350 cm^{-1} são relacionadas as vibrações do esqueleto dos anéis piranosídicos; a região anomérica em 850 a 950 cm^{-1}; as bandas de estiramento do anel glicosídico em 1200–950 cm^{-1}, bem como de deformação angular dos grupos CH_2 and C–OH em 1500–1200 cm^{-1} (Figura 2).

Os espectros Raman e no infravermelho confirmam a extração de uma β-glucana; a ligação glicosídica do tipo β possui uma banda característica em 896 cm-1. As técnicas de espectrometria de massas e RMN confirmam a estrutura do tipo β (1→3), (1→4).

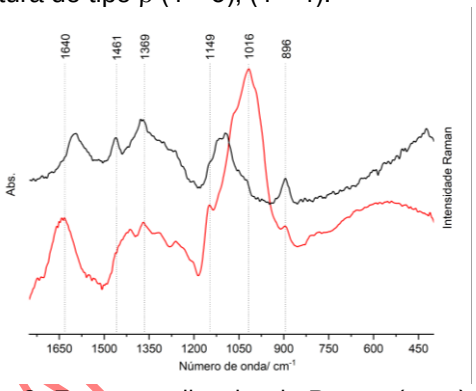
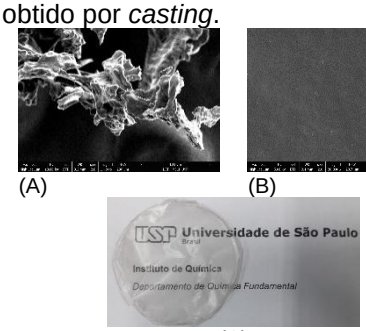


Figura 2. Espectros vibracionais Raman (preto) e de absorção no infravermelho (vermelho) para a glucana extraída.

Com o objetivo de analisar a morfologia do polímero estudo, as imagens MEV do polímero exibidas na Figura 3, bem como a fotografia do filme obtido por *casting*.



(A) (B) (C)

Figura 3. Imagens MEV (A) da glucana extraída, (B) do filme formado e (C) Fotografia do filme obtido por *casting*.

Conclusões

O polímero β (1→3), (1→4) glucana, extraído do liquen Usnea pode ser um polissacarídeo promissor para o desenvolvimento de novos filmes biodegradáveis. Outros estudos se fazem necessários para verificar as suas propriedades mecânicas bem como, avaliação do seu uso como biomaterial.

Agradecimentos

FAPESP (Nº 2018/25422-9), CNPq.

VERSÃO PRELIMINAR

[1] V. Ahmadjian, in: Wiley (Ed.), *The Lichen Symbiosis*, 1993.
[2] A. Synytsya, M. Novak, *Ann. Transl. Med.*, 2, 1-14, 2014.
[3] Smiderle *et al.*; Phytochemistry, 67, 2189–2196, 2006.

Efeito da temperatura nas propriedades vibracionais dos cristais de $MgWO_4$ e $Na_2W_2O_7$.

Pôster 110

Raí Figueredo Jucá[1*], Gilberto Dantas Saraiva[1], Antônio Joel Ramiro de Castro[2], Antônio Valdécio Lopes Ferreira[1], Alexandre Magno R. Teixeira[3], Vicente Oliveira Sousa Neto[1], Paulo Tarso Cavalcante Freire[4], Waldeci Paraguassu Feio[5], Francisco Ferreira de Sousa[5].

[1]Faculdade de Educação Ciências e Letra do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63.902-098, Quixadá – Ce, Brazil. [2]Universidade Federal do Ceará- Campus Quixadá, Av. José Queiroz de Freitas, 5003, CEP 63902580. [3]Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Juazeiro do Norte,CE,63040-000,Brazil. [4]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O.Box 6030,CEP60.455–970, Fortaleza CE, Brazil. [5]Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará,CEP 66075-110, Belém, PA, Brazil.

***raijuca22@hotmail.com*

Palavras Chave: *Temperatura, espectroscopia Raman, tungstato de sódio.*

Introdução

Os tungstatos são materiais usados potencialmente na indústria de eletrônicos, pois possuem propriedades bem interessantes, tais como: baixa constante dielétrica, alta condutividade elétrica, forte absorção e luminescência. Estas propriedades estão associadas não apenas à composição química e a estrutura, mas pelos diferentes estados de oxidação que o tungstênio assume quando associados a outros metais. Os cristais de tungstato são potenciais candidatos para uso em calorimetria de alta energia e de detecção de radiação. Além disso, esse material ainda é usado na indústria petroquímica em diversas reações catalíticas. Portanto, os estudos das propriedades vibracionais, eletrônicas e estruturais desses materiais são de fundamental importância na compreensão de suas aplicabilidades.

Resultados e Discussão

Neste trabalho apresentaremos as propriedades vibracionais e estruturais do cristal de ditungstato de sódio $Na_2W_2O_7$ e do tungstato de magnésio submetido às condições extremas de temperaturas. A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para análise do comportamento dos modos vibracionais em um intervalo de temperatura de 300K°C a 923°C para o $Na_2W_2O_7$ e de 19K a 790K para o $MgWO_4$. Os espectros Raman para este cristal foram medidos para uma região espectral entre 25 a 1100 cm^{-1}. As medidas dos espectros foram feitas em uma geometria de retro espalhamento e não polarizado. Em condições normais de pressão e temperatura ambiente, o cristal de $Na_2W_2O_7$ encontra-se cristalizado na fase ortorrômbica, com o grupo espacial Cmca - (D_{2h}^{18}), já o tungstato de magnésio $MgWO_4$, cristaliza na forma Wolframita monoclínica e grupo espacial P2/c, com os seguintes parâmetro s de rede: a=4,687Å, b=5,675 Å, c=4,928Å, β=90,71º e Z=2. Observamos que estes cristais ao ser submetidos à variação de altas temperaturas apresentaram modificações no comportamento dos modos vibracionais, sendo estas mudanças relacionadas com pequenas alterações nas suas intensidades e no deslocamento para a região de menor número de onda.

Conclusões

O presente trabalho apresenta um estudo preliminar sobre as propriedades vibracionais dos cristais de ditungstato de sódio $Na_2W_2O_7$ e do tungstato de magnésio $MgWO_4$ em função da temperatura. Inicialmente foi realizada uma classificação dos modos normais de vibração através da comparação com trabalhos existentes na literatura. As medidas de espalhamento Raman em função da temperatura foram realizadas em um intervalo de temperatura de 300K°C a 923°C para o $Na_2W_2O_7$ e de 19K a 790K para o $MgWO_4$. A evolução dos espectros Raman com o aumento da temperatura mostra que estes materiais são relativamente estáveis para os intervalos de temperatura estudados.

Agradecimentos

G.D. Saraiva, Ph.D, acknowledges the support from the PQ – 2017 (Grants#309510/2017-1). The authors thank FUNCAP and CNPq for Financial support.

[1]F. Knee, R.A Condrate (1979). The Raman spectrum of sodium ditungstate, Na2W2O7. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 40, 1145–1146.

[2] A. M.Lesk, (2004). Introduction to Symmetry and Group Theory For Chemistrs. New York, Kluwer Academic Publishers, 2004, p 1-121.

[3]Oishi, S. Endo, M. N. Itoh, (2001). High-temperature solution growth of Na2W4O 13 crystals and their optical properties. 229, 477–481.

[4] F. J. RUIZ. High-pressure Raman spectroscopy and lattice-dynamics calculations on scintillating MgWO4: A comparison with isomorphic compounds (2010).

ELIMINAR PARA IMPRESSÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espectro Raman sob altas pressões do haloperidol

Pôster 111

Raphaela A. Lima[1]*, Jennyffer S.M. Quimbayo[1], Daniel L.N. Vasconcelos[1], Cristiano B. Silva[1], Josias V. Santana[2], Geancarlo Zanatta[3], Valder N. Freire[1], Paulo T. C. Freire[1]**

[1]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 31270-901, Fortaleza, CE, Brasil
[2]Depatamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil
[3]Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, 31270-901, Fortaleza, CE, Brasil
*raphaelalima@fisica.ufc.br, **tarso@fisica.ufc.br

Palavras Chave: *haloperidol, altas pressões, espectroscopia Raman.*

Introdução

O haloperidol, cuja fórmula molecular é $C_{21}H_{23}ClFNO_2$, é um fármaco antipsicótico convencional[1]. É também um tranquilizante amplamente usado para tratamentos relacionados a psiquiatria, obstetrícia e anestesiologia, e sua farmacologia tem sido extensamente relatada[2].

Neste trabalho realizamos uma análise dos modos normais de vibração do cristal realizada através de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando-se o funcional B3LYP em conjunto com as bases gaussianas 6-31G++(d) e análise de distribuição de energia potencial (PED).

Esses resultados, juntamente com dados da literatura e medidas de espectroscopia Raman permitiram uma identificação dos modos normais de vibração do cristal, representado na figura 1.

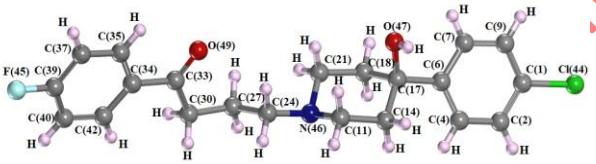


Figura 1. Estrutura molecular do cristal haloperidol.

Resultados e Discussão

Uma medida de difração de raios-X realizada nos cristais do haloperidol confirmou a fase do material em condições ambiente como sendo monoclínica com grupo espacial $P21/b$ (C_{2h}^5)[3].

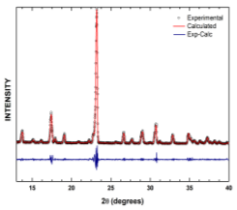


Figura 2. Padrão de difração de raios-X por refinamento Rietveld do haloperidol.

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em altas pressões através de uma bigorna de diamantes até cerca de 6 GPa.

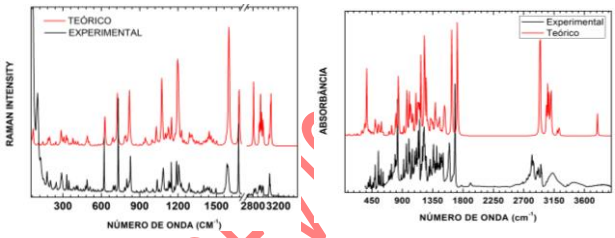


Figura 3. Espectro Raman e IR experimental e teórico do haloperidol na região espectral de 200 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} e 2880 cm^{-1} a 3300 cm^{-1}.

Os resultados obtidos a partir do espectro Raman apontam transições de fase começando em torno de 2,0 GPa e terminando próximo a 4,2 GPa, como o desaparecimento e surgimento de alguns modos, além de terem sido observadas descontinuidades na evolução das frequências de diversos modos normais de vibração. Uma discussão envolvendo o papel das ligações de hidrogênio é fornecida.

Conclusões

Várias modificações foram observadas para as regiões dos modos externos e internos. Inicialmente puderam ser observada modificações em torno de 2,0 GPa e 4,2 GPa. Em 2,0 GPa verificou-se uma mudança brusca nos modos de rede, caracterizando assim como uma transição de fase estrutural. Em, 4,2 GPa as alterações foram relacionadas a pequenas mudanças conformacionais associadas com as ligações de hidrogênio e pequenas deformações nas moléculas do haloperidol.

Agradecimentos

Agradecimento ao apoio financeiro da CNPq, ao Laboratório de espectroscopia vibracional LabRam e ao laboratório de Raio X da UFC-Universidade Federal do Ceará.

[1] L. L. Reed and J. P. Schaefer, "The crystal and molecular structure of haloperidol, a potent psychotropic drug," *Acta Crystallographica Section B*, pp. 1886–1890, 1973.

[2] G. L. Destri, A. Marrazzo, A. Rescifina, and F. Punzo, "How molecular interactions affect crystal morphology: The case of haloperidol," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 100, pp. 4896 – 4906, 2011.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Avaliação físico-química da influência do ascorbato de sódio na estrutura dentária após o clareamento com H_2O_2 37,5% - Estudo *in vitro*

Pôster 112

Bárbara Grecco de Lima[1], Raquel da S. Palácios[2]*, Antonio N. Medina[2], Adriana L. M. Ubaldini[1], Renata C. Pascotto[1], Cintia Gaio Murad[3], Francielle Sato[2]

[1]Departamento de Odontologia,[2]Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil, [3]Departamento de Odontologia Universidade Norte do Paraná, Maringá, Paraná, Brasil.
rachellpalacios@gmail.com
Palavras Chave: *Clareamento dental, Ascorbato de sódio, Espectroscopia Raman.*

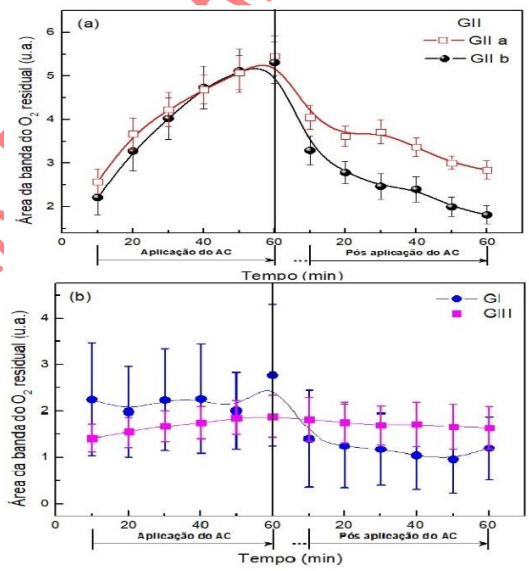
Introdução

O clareamento dentário é um procedimento estético amplamente procurado nos consultórios odontológicos, ocorrendo por oxidação entre peróxido de hidrogênio e pigmentos orgânicos gerando moléculas de oxigênio residuais que permanecem retidas nos tecidos dentários, e são eliminadas gradualmente até sua total eliminação. O oxigênio pode interferir na adesividade da resina composta à estrutura dentária, dificultando a realização dos procedimentos clareador e restaurador em uma mesma sessão clínica[1]. Sendo assim, antioxidantes como o ascorbato de sódio (AS) são estudados a fim de facilitar a remoção do oxigênio residual[2]. Sendo a espectroscopia Raman uma técnica sensível a mudanças moleculares, o objetivo do presente estudo foi avaliar por meio desta técnica a ação do ascorbato de sódio 20% no processo de remoção do oxigênio residual e possíveis alterações na estrutura dentária após o clareamento dental externo.

Resultados e Discussão

Para a avaliação da presença de O_2 residual e as possíveis alterações minerais e orgânicas nos espécimes dentários, terceiros molares humanos foram seccionados com 1,0, 2,0 e 3,0 mm de espessura. O agente clareador (H_2O_2 a 35%), bem como, o antioxidante foi aplicado no esmalte externo e leituras foram realizadas na face de aplicação, após a remoção dos produtos, e na face oposta. Foi aplicado o agente clareador no esmalte dos espécimes e realizada as medidas na face oposta. Observou-se a difusão do agente clareador nos espécimes com as três espessuras, por meio do monitoramento do aumento da intensidade da banda do O_2, (v O-O) em 873 cm^{-1}, durante 60min de aplicação do agente clareador. Após o tratamento com o antioxidante nota-se uma diminuição da banda do O_2. Como controle positivo foram monitorados espécimes sem aplicação do antioxidante, porém após a remoção do agente clareador, no qual também se notou uma diminuição da banda do O_2 residual, entretanto a ação do antioxidante resultou em uma eliminação do O_2 mais eficiente, do que sua própria liberação espontânea. A avaliação da interação do agente clareador e do antioxidante com os tecidos dentários foram avaliados por meio da banda 961cm^{-1}, que não se modificaram durante o tempo estudado.

Figura 1. Média das áreas da banda O_2 residual em função do tempo: (a) para o grupo GII-esmalte+dentina com 2mm de espessura, sendo GIIa: clareado sem tratamento com AS; GIIb: clareado com tratamento de AS e (b) para os grupos GI-esmalte com 1mm de espessura e GIII-esmalte+dentina com 3mm de espessura.



Conclusões

A partir deste estudo pode-se concluir que o antioxidante a base de ascorbato de sódio 20% aplicado durante 60 min em esmalte dentário externo, tende a auxiliar no processo de remoção do O_2 residual do clareamento dentário em espécimes com até 3,0 mm de espessura de esmalte e dentina. Além disso, o tratamento adotado não é capaz de gerar danos na estrutura mineral e orgânica dos tecidos dentários.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq, FINEP e Fundação Araucária pelo apoio financeiro

[1]Dahl, J. E.; Pallasen, U. Tooth bleaching - a critical review of the biological aspects. Crit Rev Oral Biol Med, v. 14, n. 4, p. 292-304, 2003.
[2]Carlos, R. G.; Kand, F. A.; Alessandra, B.B. The effects of antioxidant agents as neutralizers of bleaching agents on enamel bond strength. Braz J Oral Sci, v. 5, p. 971-976, 2006.

VERSÃO PRELIMINAR

Espectroscopia Raman no Cristal de L-Asparagina Monohidratado Dopado com íons de Ferro em Função da Pressão

Pôster 113

Raul Costa de Oliveira[1]*, Messias de Nazaré Guimarães Ferreira Júnior[1] e Cláudio Márcio Rocha Remédios[1].

[1]Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil
**raulmashida@gmail.com*
Palavras Chave: *L-Asparagina, Ferro, Pressão.*

Introdução

A Asparagina é um aminoácido não essencial, pois é produzido pelo corpo humano. O mesmo está relacionado ao controle metabólico das funções celulares nos tecidos dos nervos e do cérebro[1]. Aminoácidos quando cristalizados podem exibir propriedades ópticas não lineares, piezoelétrica, ferroelétrica e podem servir como biomimético[3]. A L-Asparagina Monohidratada (LAM) se cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$, com quatro moléculas por célula unitária e parâmetros de rede a = 5.593 (5), b = 9.827 (10) e c = 11.808 (11) Å[5], formando uma complexa rede de ligações de hidrogênio[4]. Os aminoácidos também são muito estudados devido ao seu polimorfismo[6]. Sabe-se que a LAM sofre transições de fases em condições extremas de pressão[6]. Neste trabalho os espectros Raman do cristal de L-Asparagina Monohidratado dopado com Ferro foram obtidos em altas pressões.

Resultados e Discussão

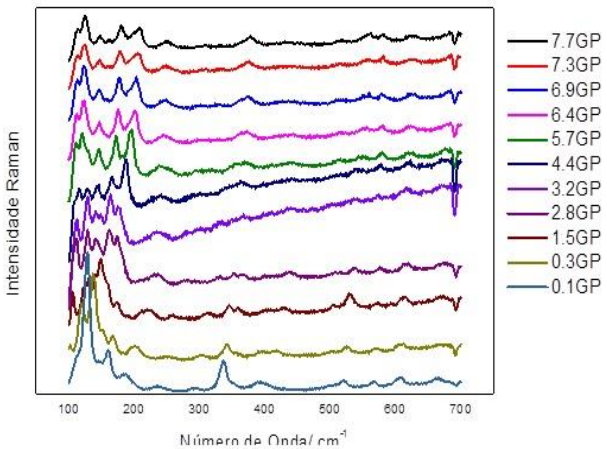


Figura 1 – Espectros Raman do cristal de L-Asparagina Monohidratado dopado com Ferro, na região entre 100 e 700 cm^{-1}, em função da pressão. Podemos observar duas transições de fase ocorrendo acima de 1.5 GPa e uma terceira acima de 3.2 GPa.

A figura 1 representa os espectros Raman do cristal de L-Asparagina Monohidratado dopado com íons de Ferro na faixa de pressões de 0.1 GPa até 7.7 GPa. A partir de 1.5 GPa o espectro apresenta mudanças em relação à medida em 0.3 GPa. Pode-se observar o surgimento de novos modos em torno de 120 cm^{-1} (modos da rede) e em 350 cm^{-1} (separação de um modo em dois). Outro modo é observado em torno de 150 cm^{-1} na faixa de pressão de 2.8 GPa. Outra mudança é observada no espectro acima de 3.2 GPa com o surgimento de mais um modo em torno de 140 cm^{-1} e o desaparecimento dos dois modos em torno de 350 cm^{-1}. Estas modificações nos espectros Raman da LAM em função da pressão estão associadas com transições de fase.

Conclusões

As três transições de fase observadas neste trabalho foram identificadas por mudanças nos espectros Raman (número de modos observados e deslocamentos dos modos Raman para maiores energias) e estão de acordo com estudos anteriores para o cristal de LAM.

Agradecimentos

Os autores agradecem á CAPES, CNPq e ao Programa de Pós Graduação em Física da UFPA (PPGF).

[1] M.N. Hugues, The Inorganic Chemistry of Biological Processes, John Wiley and Sons, London, 1972.

[2] Boldyreva, E. V. in: Models*, Mysteries, and Magic of Molecules*, ed. J. C. A. Boeyens and J. F. Ogilvie, Springer Verlag, 2007, pp. 169-194.

[3] Ramanadham, M., Sikka, S. K. & Chidambaram, R. (1972). *Acta Cryst*. **B28**, 3000.

[4] Verbist, J. J., Lehmann, M. S., Koetzle, T. F. & Hamilton, W. C. (1972). *Acta Cryst*. **B28**, 3006-3013.

[5] Tumanov, N. A., Boldyreva, E. V., Kolesov, B. A., Kurnosov, A. V and Quesada Cabrera, R. (2010). *Acta. Cryst.* B**66**, 458-471.

[6] Moreno, A. J. D., Freire, P. T. C., Melo, F. E. A., Araujo Silva, M. A., Guedes, I. & Mendes Filho, J. (1997). *Solid State Commun*. **103**, 655-658.

ELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Investigação de espectros Raman para filmes finos de SnO_2 em substrato de vidro depositados via *sping coating*.

Pôster 114

Regiane G Drabeski[1], Jaqueline V. Gunha[2], Sergio M. Tebcherani[2], Evaldo T. Kubaski[2], Andressa Novatski[2], Gelson B. de Souza[2], Daniele T. Dias[1,*]

1Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR.
2Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR.
danieletdias@utfpr.edu.br
Palavras Chave: *Pechini, fotoacústica, gap.*

Introdução

Os filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) têm grande aplicabilidade devida à sua alta transparência no visível, e também por ser um material abundante em nosso país. O SnO_2 é um semicondutor de gap largo (3,6 eV), portanto, são candidatos promissores para aplicações tecnológicas, como optoeletrônica, micro e nano eletrônica e spintrônica.

Filmes finos são materiais com espessura da ordem de micro até nanômetros e podem ser depositados por diversos métodos, dentre eles o método *spin coating*[1].

No presente trabalho foi preparada solução de dióxido de estanho pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini). A deposição das amostras ocorreu em três e cinco camadas, em substrato de vidro pela técnica de *spin coating* e nestas amostras realizou-se ou não um tratamento térmico assistido por pressão (TTAP).

As amostras foram analisadas em: microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV/FEG); espectroscopia Raman; e espectroscopia fotoacústica (PAS)[2].

Resultados e Discussão

A deposição das camadas de SnO_2, realizada via *spin coating*, foi monitorada por meio de MEV/FEG, até o limite de 3 camadas. As imagens mostraram a formação de filmes finos, desde a primeira deposição. A determinação da espessura do filme via MEV/FEG após 5 camadas depositadas e sem e com TTAP, foi de (270±3) nm e (200±3) nm de espessura, respectivamente. Portanto, após o TTAP a deposição das camadas de SnO_2 sofreram uma compactação em torno de 22 % para cinco camadas, formando estruturas mais finas.

A Figura 1(a) apresenta os espectros Raman dos filmes de SnO_2, normalizados pela integral da curva, para as amostras 3Csp, 3Ccp, 5Csp e 5Ccp (C=camadas; sp=sem TTAP; e cp=com TTAP) e o substrato de vidro. Em todas as condições, os espectros Raman apresentam espalhamentos em 486 cm^{-1}, 568 cm^{-1}, 634 cm^{-1} e 706 cm^{-1}, característicos do SnO_2.

A Figura 1(b) mostra a não influencia do vidro nos espetros e uma possível difusão de SnO_2 para o substrato em uma análise de espectros Raman em diferentes profundidades (*slice*) na amostra 5Ccp.

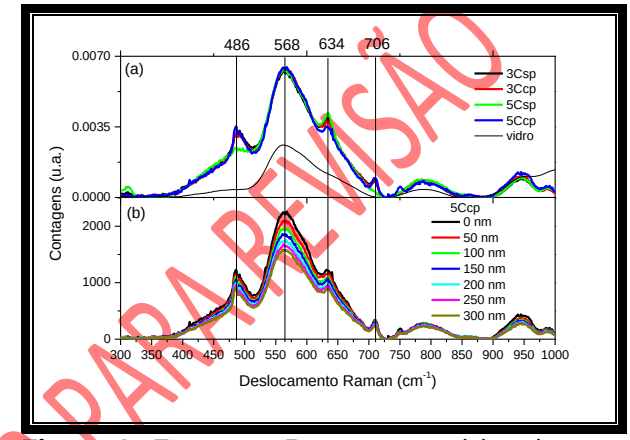


Figura 1. Espectros Raman para: (a) todas as amostras e (b) para a amostra 5Ccp em *slice*

A energia de *gap* (E_g) das amostras foi estimada usando dois métodos via PAS. Os valores variaram de 3,69-4,15 eV. O aumento de E_g com o aumento de camadas e com o TTAP parece ter relação com o aumento das bandas de absorção de OH combinação (figura não mostrada). Como esta banda de absorção refere-se à OH que interage com a estrutura[2] acredita-se que um aumento de área desta banda represente maior quantidade de oxigênio não ligado presente no material.

Conclusões

A deposição dos filmes de SnO_2 sobre substrato de vidro via *sping coating* se mostrou eficiente. Imagens por MEV-FEG mostraram o crescimento das camadas de SnO_2 no substrato de vidro. A espectroscopia Raman demonstrou que o TTAP não alterou os módulos de vibração das moléculas. O *gap* das amostras apresentou aumento com o aumento do número de camadas e após o TTAP.

Agradecimentos

Ao C-LABMU-UEPG e ao LAPTO-UTFPR.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

[1] K. Regan, et al. Frequency-Dependent Terahertz Transient Photoconductivity of Mesoporous SnO_2 Films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 29, p.15949-15956, 2017.

[2] D. T. Dias, et al. Thermo-optical properties of sulfonated tetrafluoroethylene-based fluoropolymer-copolymer membrane: an investigation of hydration based on absorption spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 71, p. 2504-2511, 2017.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Investigação por espectroscopia Raman e FTIR de nanomaterial de hidróxido duplo lamelar (Ca-Fe-CO_3) sintetizado de rejeitos de lavagem de bauxita

Pôster 115

Renata S. Nascimento[a], Amanda K. C. Cancio[a], Nayara A. F. Couto[a], Bruno A. M. Figueira[a], Oscar J. C. Fernandez[b]

[a] Instituto de Engenharia e Geociências, Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA),[b]Instituto Federal do Pará (IFPA)
e-mail: brunoufopa@hotmail.com

Palavras Chave: *Espectroscopia, hidróxido duplo lamelar , rejeitos.*

Introdução

Hidróxidos duplo lamelar (HDL) são fases com estrutura em camada com destacada importância em áreas estratégicas como adsorção, catálise, retardante de chama, cimento, etc[1]. São formados por octaedros de cátions $M^{2+,\ 3+}$ compartilhados pelos vértices de O^{2-} e OH^- e ânions interlamelares, sendo que suas propriedades tecnológicas são dependentes de sua rota sintética e do material de partida envolvido (sintético ou natural). Neste trabalho, propõe-se a síntese e caracterização de HDL de Ca-Fe-CO_3 a partir de rejeitos de lavagem de bauxita presente na Região Oeste do Pará.

Resultados e Discussão

O padrão DRX e a morfologia por HRTEM do HDL de Ca-Fe-CO_3 é mostrado na Figura 1.

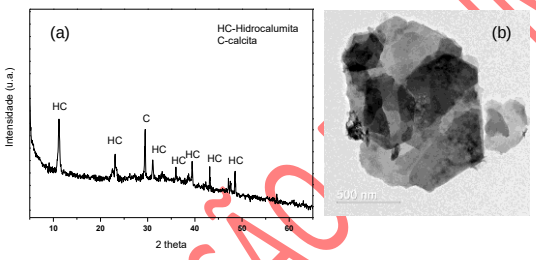


Figura 1: (a) Padrão DRX e fotomicrografia por HRTEM de hidrocalumita obtida dos rejeitos de bauxita.

Picos diagnósticos de HDL de Ca-Fe (PDF 016-0333) foram observados a 11, 22, 23 e 31 º (2θ) e são referentes aos planos (002), (004), (211) e (-215) da estrutura em camada com sistema monoclínico e grupo espacial P21. Os parâmetros de cela unitária medidos foram: a = 9.85 Å, b = 11,40 Å, c = 16,96 Å, β = 111,16 º e V = 1777 $Å^3$. O tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer foi em média de 80 nm, enquanto que por HRTEM foi de ~ 100 nm.

Os espectros Raman e FTIR do HDL de Ca-Fe são mostrados na Figura 2.

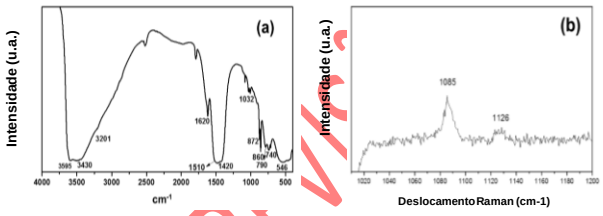


Figura 2: Espectros FT-IR (a) e Raman (b) de HDL de Ca-Fe obtido dos rejeitos de bauxita.

Bandas FTIR (Fig 2a) de vibrações metal-OH foram observados a 3595, 3430 e 3201 cm^{-1} podendo ser correlacionados as vibrações de Ca^{2+} e Fe^{3+} com íons hidroxilas. Uma pequena diferença nos valores das bandas em relação a literatura foi notada, podendo estar relacionada a presença de íons Al^{3+} também nos octaedros (substituindo Fe^{3+}). Bandas adicionais diagnosticas de estiramento Fe^{3+}, Al^{3+}-O em HDL de Ca-Fe foram identificados a 877, 860, 790 e 740 cm^{-1}. A presença de grupos carbonatos no espaço interlamelar do HDL foram verificados no espectro Raman (Fig 2b) em bandas a 1085 e 1126 cm^{-1} e são referentes aos estiramentos simétricos e antissimétricos da ligação C-O [2].

Conclusões

Os resultados aqui apresentados mostraram que os rejeitos de lavagem de bauxita foram transformados com sucesso em HDL de Ca-Fe com bandas diagnósticas desta fase lamelar na espectroscopia de IV (FTIR) e Raman.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPQ e ao Laboratório de Espectroscopia vibracional e altas pressões da UFPA pelas medidas na espectroscopia Raman e de IV (FTIR).

[1]F. Cavani, Catalysis Today (11), 173, 1991; 11; [2]A. C. Vieira, R. L. Moreira, A. Dias, J. Phys. Chem.C (113) 13358, 2009

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Identificação de adulterantes farmacêuticos em suplementos emagrecedores naturais usando espectroscopia Raman.

Pôster 116

Renata dos Santos Vieira[1]*, Beatriz Pinheiro Bezerra[1], Bruno Sousa Araújo[2], Alejandro Pedro Ayala[1,2]

[1]Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Ceará, Brasil
[2]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Brasil
***renata.santos.vieira@hotmail.com.*
Palavras Chave: *emagrecedores naturais, adulterantes, espectroscopia Raman.*

Introdução

A obesidade e o excesso de peso são graves problemas de saúde pública em todo o mundo e podem diminuir a qualidade e a expectativa de vida.[1] Por conta disso, a ingestão de medicamentos e suplementos naturais e vem se tornando uma alternativa significativamente valorizada pelos indivíduos que desejam perder peso.[2]

Existe um mercado ilegal paralelo que usa a Internet e farmácias irregulares para distribuir formulações anunciadas como naturais, mas intencionalmente adulteradas com substâncias sintéticas que potencializam ou contribuem para o efeito emagrecedor prometido. Além dos possíveis riscos apresentados por essas substâncias inesperadas pelos consumidores, não há garantias de que esses supostos produtos farmacêuticos passem por controle de qualidade.[3] Portanto, é de extrema importância sanitária, a identificação desses adulterantes através de técnicas e ferramentas analíticas rápidas e precisas.

Face ao exposto, o presente estudo visou identificar adulterantes farmacêuticos em um emagrecedor natural através de diversas técnicas de caracterização. Dentre elas, a espectroscopia Raman ganha grande destaque devido seu caráter não destrutivo das amostras analisadas.

Resultados e Discussão

O conteúdo das cápsulas de um emagrecedor natural foi analisado por meio da espectroscopia Raman e, dentre compostos, observou-se a presença de duas substâncias não descritas no rótulo do produto, conforme figura 1.

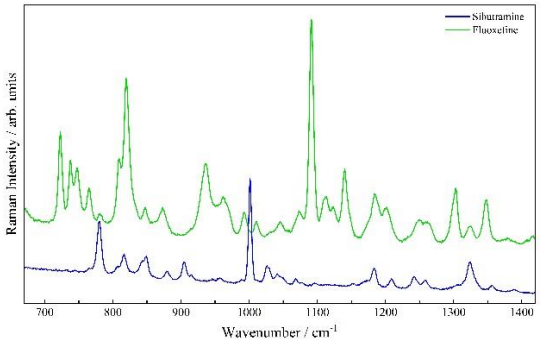


Figura 1. Espectros Raman dos adulterantes identificados

Estes resultados indicaram a presença de fluoxetina e sibutramina, fármacos comercializados no Brasil apenas sob prescrição médica, conforme determina a Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Além de análises em cristais isolados, também foram realizadas analises de mapeamento Raman em uma distribuição aleatória da amostra afim de visualizar distribuição desses ativos.

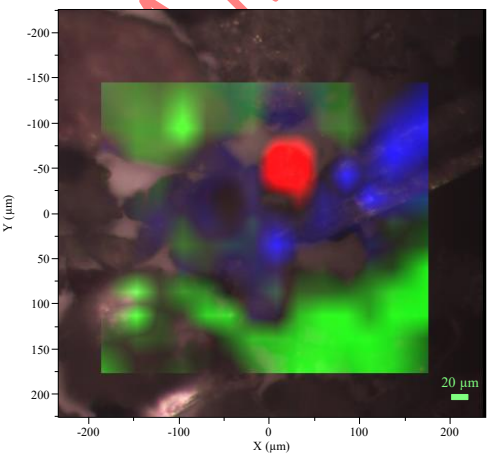


Figura 2. Imagem de mapeamento Raman da amostra

Conclusões

A espectroscopia Raman mostrou-se uma ferramenta de rápida e eficaz para identificação de possíveis adulterantes em produtos farmacêuticos. Análises pontuais preliminares revelaram a existência de fármacos industrializados nas capsulas do suposto "fitoterápico", enquanto que análises de mapeamento Raman revelaram uma considerável distribuição destes fármacos industrializados em meio aos produtos naturais propostos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e às agências de fomento CNPq, CAPES e FUNCAP.

[1] Chandrasekaran, C. V. American Journal of Plant Sciences, 03(07), 1003–1014, 2012.
[2] A.V. Ewing, S.G. Kazarian / Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 197 (2018) 10.
[3] Freitas, S.C *et.al.* Science & Justice Volume 59, Issue 2, Pages 190-198, March 2019

VERSÃO PRELIMINAR NÃO REVISADA

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Temperature dependence of FT-IR absorption and FT-Raman studies of 5-((1,3,4-tiadiazol-5-ilamino) metileno)-2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona

Pôster 117

Tarsila Marília de Oliveira[1], Alessandro Henrique de Lima[4], Gustavo Oliveira de Meira Gusmão[5], Luiz Everson da Silva[3], Alexandre Magno Rodrigues Teixeira[6], Paulo de Tarso Cavalcante Freire[7], Jorge Luiz Brito de Faria[2], *Thiago Andrade de Toledo*[2], Ricardo Rodrigues de França Bento[2*]

[1]*Universidade do Estado de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil*
[2]*Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil*
[3]*Universidade Federal do Paraná, Setor Litoral, Matinhos, PR, Brazil*
[4]*Universidade Federal de Juiz de Fora, MG, Brazil*
[5]*Universidade Estadual do Piauí, Brazil*
[6]*Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil*
[7]*Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil*
**ricardobento@fisica.ufmt.br*
Keywords: *FT-IR, FT-Raman, DFT, tiadiazol*

Introduction

Thiadiazolic compounds are an important class of heterocyclic compounds, presenting a wide spectrum of biological activity - anticancer, antibacterial, antidepressant, antiinflammatory, herbicide, among others [1].

Results and Discussion

The crystal of $C_9H_9N_3O_4S$, at ambient temperature, belongs to monoclinic structure with space group P21/c with Z = 4 and lattice parameters a = 5.7268 Å, b=17.4791 Å, c=11.6601 Å com β=102.755º. The FT-Raman spectra of polycrystalline samples were registered at ambient temperature in the spectral region from 0 to 4000 cm^{-1} and FT-IR spectra were registered at ambient temperature and low temperatures in the temperature interval from 80 to 300 K, in the spectral region from 400 to 4000 cm^{-1}. DFT calculations, performed by Gaussian, provided vibrational and structural properties for the material.

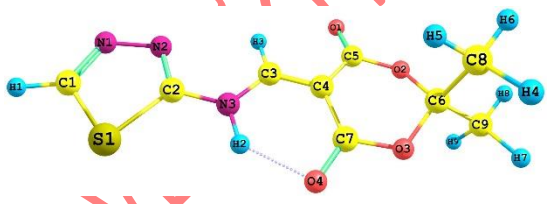


Figure 1. Molecular structure of $C_9H_9N_3O_4S$

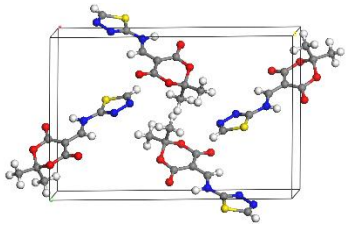


Figure 2. Distribution of the molecules of $C_9H_9N_3O_4S$ in the unit cell

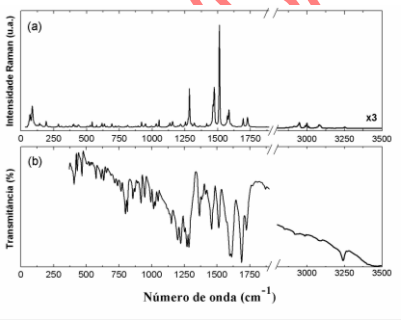


Figure 3. FT-Raman and FT-IR spectrum of $C_9H_9N_3O_4S$

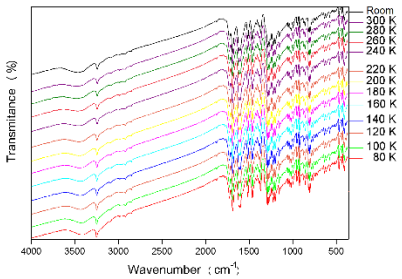


Figure 4. FT-IR spectrum at low temperature

Conclusions

In particular, it was observed that most bands are associated to mixes of vibrational modes, even in the low wavenumber region where, generally, the lattice modes are found. The crystal of $C_9H_9N_3O_4S$ also showed a stable harmonic behavior when subjected to low temperatures.

Acknowledgments

We acknowledge to CNPq and CAPES for their support.

[1]A. Foroumadi, *Bioorg. Med. Chem.Lett.*, 15 (2005) 1983-1985, 2005.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Raman spectroscopy at low-temperature and high-pressure of 2-hydroxy-3,4,6-trimethoxyacetophenone isolated from the *Croton anisodontus* Müll.Arg.

Pôster 118

Roberto Namor S. Santiago[1*], Paulo de Tarso C. Freire[2], José R. Maia[3], Gilberto D. Saraiva[4], Francisco F. de Sousa[5], Waldeci Paraguassu[5], Sancleiton Geraldo C. Moreira[5], Hélcio S. dos Santos[6], Paulo. N. Bandeira[6], Alexandre Magno R. Teixeira[7]

[1] Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, RN, Brazil
[2] Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil
[3] Universidade Estadual do Ceará, Campus FAFIDAM, Limoeiro do Norte, CE, Brazil
[4] Universidade Estadual do Ceará, Campus FECLESC, Quixadá, CE, Brazil
[5] Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brazil
[6] Universidade Estadual Vale do Acaraú, Sobral, CE, Brazil
[7] Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil
***** roberto.namor@ufersa.edu.br

Keywords: Raman spectroscopy, Low-Temperature, High-Pressure.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Introduction

The genus *Croton* has about 700 species, many of which are used in folk medicine to treat various diseases. Among them stands out the *Croton anisodontus* Müll.Arg. belonging to Euphorbiaceae family, which presents an alternative source of 2-hydroxy-3,4,6-trimethoxyacetophenone ($C_{11}O_5H_{14}$, hereafter named HTMCX). This natural product showed promising antimicrobial activity against the multidrug-resistant bacterial strains of *Pseudomonas aeruginosa* 03 and *Staphylococcus aureus* 358 when associated with the antibiotic amikacin [1]. Recently, we had reported for the first time the crystalline structure and the assignment of the vibrational modes for this acetophenone crystal [2]. Our crystallographic data showed that at room temperature the HTMCX crystal belong to the triclinic structure with P1 space group, and two molecules per unit cell. In this work, we have performed a study of Raman spectroscopy at low temperatures and high-pressure in the HTMCX crystal. This material was characterized through Raman spectroscopy at low-temperature from 300 K to 8 K, in the region of wavenumber from 32 cm^{-1} to 3070 cm^{-1}. Whereas in the high-pressure Raman study it was investigated in the range of 1 atm to 9.7 GPa.

Results and Discussions

An effect that was observed in the Raman spectra at low temperatures is the displacement of the Raman bands to the region of larger wavenumbers as insofar the temperature decreases. In general, the observed changes in Raman spectra at low temperatures are relatively very subtle, suggesting conformational changes in the lattice parameters of the crystal. This result is in accordance with the reported in the literature, which reports that the crystallographic structure at 100 K is more compact than which structure of the crystal in 298 K [1]. In regard to the high-pressure Raman study, some changes were observed in certain spectral regions, including the appearance and/or disappeared of bands, change in the intensity and discontinuities in the curve frequency vs. pressure. These changes evidenced the also occurrence of conformational changes in the range of 2.0 to 4.0 GPa and of 5.5 to 7.0 GPa. It should be noted that the Raman spectra obtained after decompression are identical to those obtained at the beginning of the experiment, which indicate that the conformational changes undergone by the crystal are reversible.

Conclusions

We can observe several changes in the profile of the Raman bands, including the appearance and/or disappearance of bands, change in the intensity and discontinuities in the curve frequency vs. temperature as well as in the curve frequency vs. pressure. The changes evidenced the occurrence of conformational changes which should be associated with an effect related to a strong distortion of the crystal unit cell, which occurs preserving the molecular units.

.

Acknowledgments

The authors thank the Department of Physics of the Federal University of Pará for the technical support in measurements of high-pressure Raman spectroscopy.

[1] M.T. A. Oliveira, et. al. Natural Product Communication, v. 9. 665-668, 2014.
[2] R.N.S. Santiago, et al. Journal of Molecular Structure, v. 1171, 815-826, 2018.

Espectroscopia Raman e cálculos DFT do glifosato (N-ácido (fosfonometil) glicina).

Pôster 119

Rocicler O. Holanda[1]*, Cristiano B. da Silva[2], Daniel L. M. Vasconcelos[2], Paulo de T. C. Freire[2].

[1]*Departamento de Física, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63900-000, Quixadá, CE, Brasil*
[2]*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, CEP 60455-760 Fortaleza, CE, Brasil*

***Autor correspondente: rocicler.holanda@uece.br*

Palavras Chave: *Glifosato, Espectroscopia Raman, DFT.*

Introdução

Compostos organofosfato constituem uma família dos pesticidas comumente aplicados na agricultura, como é o caso do glifosato (N-ácido (fosfonometil) glicina), considerado o herbicida organofosfato mais utilizado na produção mundial de soja. Neste trabalho, foram obtidos espectros Raman à temperatura ambiente nas regiões de 50 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} para o glifosato (N-ácido (fosfonometil) glicina), além disso, cálculos teóricos usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base 6-31 ++ G (d, p), foram realizados para atribuir os modos normais de vibração e para interpretar os espectros da molécula de glifosato.

Resultados e Discussão

O glifosato (N-ácido (fosfonometil) glicina), cristaliza-se em uma estrutura monoclínica no grupo espacial ($P2_1/c$ (N_o.14). Os espectros Raman (condições ambiente) foram obtidos com um espectrômetro Horiba na grade de 1800, com o laser He-Ne (632.8 nm). Os cálculos de DFT foram realizados com o pacote Gaussian09 [1] para uma molécula isolada. As atribuições para cada modo normal de vibração foram feitas com o auxílio de programas de visualização de estrutura molecular e a distribuição de energia potencial de cada modo normal foi analisado com utilizando o programa VEDA4. A Figura 1 ilustra os espectros Raman, das medidas experimentais em condições ambiente e o gerado pelo cálculo computacional realizado, respectivamente. A Tabela 1 apresenta a atribuição de alguns dos modos normais de vibração previstos para a molécula de glifosato (N-ácido (fosfonometil) glicina) com a correspondente distribuição de energia potencial, com contribuições a partir de 10%.

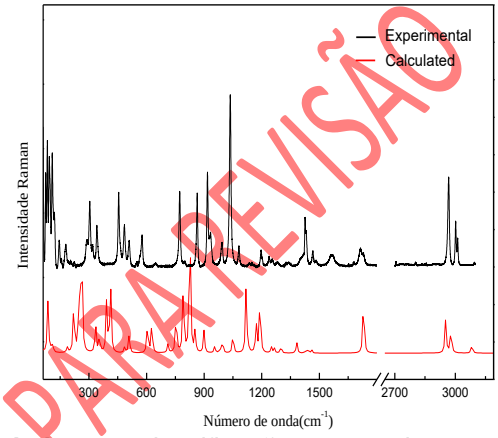


Figura 1. Comparação experimental-teórico dos espectros Raman.

Tabela 1. Classificação para alguns modos vibracionais do glifosato (N-ácido (fosfonometil) glicina) com PED(%)

$\omega_{calculated}$ (cm^{-1})	ω_{scale} (cm^{-1})	ω_{Raman} (cm^{-1})	Assignment of the molecular vibrations with PED [%]
2987	2853	3011	$\nu s[CH_2](95)$
2960	2827	2967	$\nu as[CH_3](98)$
1028	1004	1036	$\delta[HOP](75)$
505	493	485	$\gamma[OCOP](23) + \delta[O4C3C2](20) + \gamma[N1C2C3H](15) + \delta[P1C1N1](12)$

Conclusões

A atribuição dos modos normais de vibração 3N-6 mostrou boa concordância em comparação com os estudos realizados em outros organofosfatos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CENAPAD-SP pelo uso do pacote do software GAUSSIAN 09 e as instalações computacionais através do projeto de referência proj373.

[1] FRISCH, M.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J.L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J.A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian09.** 2009.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Vibrational spectroscopy study of the Meldrum's acid derivative 5-aminomethylenic complexed with zinc

Pôster 120

Rodolfo Sebastião Estupiñán Allan[1]*, João Antunes da Silva[1], Luiz Everson da Silva[2], Jorge Luiz Brito de Faria[1], Thiago Andrade de Toledo[1], Romildo Jerônimo Ramos[1], Alexandre Magno Rodrigues Teixeira[3], Paulo de Tarso Cavalcante Freire[4], Ricardo Rodrigues de França Bento[1].

[1]Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brazil.
[2]Universidade Federal do Paraná, Setor Litoral, Matinhos, Paraná, Brazil.
[3]Universidade Regional do Cariri, Crato, CE, Brazil.
[4]Universidade Federal do Ceara, Fortaleza, CE, Brazil.
***rodolfo.allan@gmail.com**.*
Keywords: *Raman, spectroscopy, Meldrum's acid.*

Introduction

The main relevance to study vibrational spectra of Meldrum's acid derivatives by group theory and Raman and infrared scattering techniques is based on the possibility of obtaining information about the molecular conformation [1] and the nature of hydrogen bonds in these substances. [2,3].

Results and Discussion

We have used FT-Raman and FT-IR techniques to analyze a sample of the Meldrum's Acid, G7, complexed with zinc. The Figure 1 shows the molecular structure of the 5-aminomethylenic complexed with zinc.

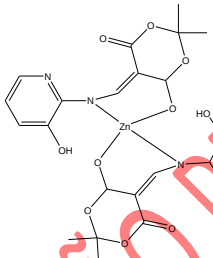


Figure 1. Molecular structure

As we may see on the Raman spectra (Figure 2) and on the IR spectra (Figure 3), the results obtained are consistent with other derivatives of the Meldrum's Acid. [4].

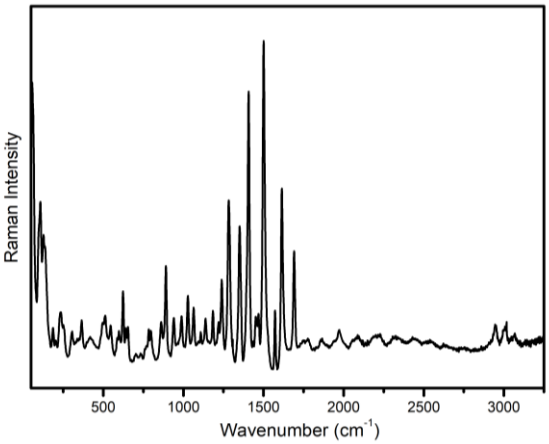


Figure 2. Experimental Raman spectra with wavenumber within range 50 to 3250 cm^{-1}.

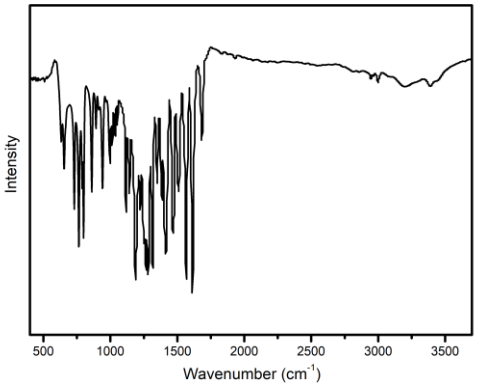


Figure 3. Experimental IR spectra with wavenumber within range 400 to 3750 cm^{-1}.

Conclusions

The analysis of the normal modes in the Meldrum's acid derivative 5-aminomethylenic complexed with zinc, showed that the bands in the Raman spectra are characteristics of the chemical constituents mainly of their major constituents.

Acknowledgments

We acknowledge to IF/UFMT and ICET/UFMT.

[1] S. Forss, J. Raman Spectrosc. 12 (1982) 266-273.
[2] C. H. Wang, R. D. Storms, in: J. Chem. Phys. 55, 1971, pp. 3291-3299.
[3] C. H. Wang, R. D. Storms, in: J. Chem. Phys. 55, 1971, pp. 5110-5119.
[4] M.J.M. Campelo, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho et al, Synthesis, crystal structure, vibrational spectra and theoretical calculations of quantum chemistry of a potential antimicrobial Meldrum's acid derivative, in: Journal of Molecular Structure, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.06.071

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Spin-phonon coupling in multiferroic Y_2CoMnO_6

Pôster 121

Rosivaldo X. Silva[1*], Manoel C. Castro Júnior[1], Susana Yáñez-Vilar[2], Manuel Sánchez Andújar[3], Jorge Mira[3], María Antonia Señarís-Rodríguez[3] and Carlos William A. Paschoal[4]

[1] Coordenação de Ciências Naturais, Universidade Federal do Maranhão, Campos VII, 65400-000, Codó-MA, Brazil
[2]Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Sur, 15782, Santiago de Compostela, España
[3] Grupo QuiMolMat, Departmento de Química Fundamental, Facultad de Ciencias y CICA, Universidade da Coruña, Campus A Coruña, 15071 A Coruña, España
[4] Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 65455-900, Fortaleza-CE, Brazil
**rosivaldo.xs@gmail.com; rosivaldo.xs@ufma.br;*
Palavras Chave: *double perovskite, magnetostriction, Raman spectroscopy.*

Introduction

The investigation of spin-phonon coupling in manganites with double perovskite structures has contributed to the understanding of important properties in these compounds, such as magnetoelectricity, magnetostriction, magnetic ordering, among others.[1,2] Particularly on Y_2CoMnO_6 (YCMO), spin-phonon coupling is assumed to be related to the induced ferroelectric polarization, which gives to YCMO a multiferroic characteristic[3]. In this work, we investigated the temperature-dependent Raman spectra of fully YCMO in order to understand how the lattice and magnetic order coupling happens for obtaining information about the phase transition mechanism, which according to the literature occurs at about T_c=80K.

Results and Discussions

The magnetic susceptibility was measured in the temperature range from 5 K up to 300 K (under 1000 Oe). As it can be seem from Fig.1, the reciprocal magnetic susceptibility follows the Curie-Weiss law $\chi^{-1}=(T-\theta)/C$ at high temperatures, whose linear fit indicates a Weiss constant (θ) θ = 80 K.

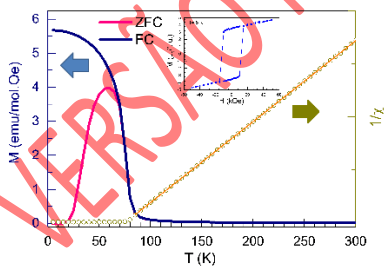


Figure 1. Temperature-dependent magnetic susceptibility of YCMO and your reciprocal.

We observe that Raman-active modes show an evident softening near critical temperature $T_C \sim 80$ K, see Fig. 2. This anomalous behavior is commonly associated to the renormalization of the phonons induced by the magnetic ordering due to a coupling between spin and phonons.

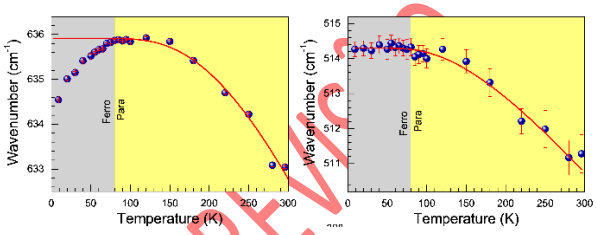


Figure 2. Temperature dependence of the typical A_g stretching mode (left), and other main modes observed in YCMO.

However, we can see clearly that $|\Delta\omega_{ph}|$ does not fit $\left(\frac{M(T)}{M_o}\right)^2$ linearly, as it is shown in Fig. 3. In fact, $|\Delta\omega_{ph}|$ exhibits a squared dependence the temperature.

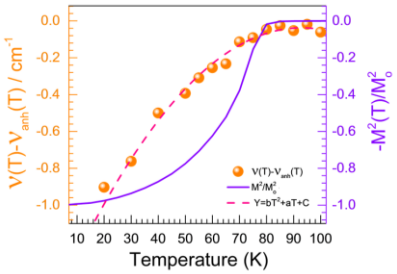


Figure 3. Temperature dependence of the deviation of the Raman-active stretching mode position observed in relation to the anharmonic phonon contribution.

Conclusions

This unconventional behavior exhibited by YCMO compared to other double perovskites can be associated to competing between FM and AFM magnetic states due to their frustrated Ising spin chain (E*-type) with ↑↑-↓↓spin pattern.

Acknowledgments

CNPq (Grants No. 164426/2017-5); FAPEMA; CAPES.

[1] R.B. Macedo Filho, A. Pedro Ayala, C. William de Araujo Paschoal, , Appl. Phys. Lett. 102 (2013)
[2] J. Laverdière, S. Jandl, a. Mukhin, V. Ivanov, M. Iliev, Phys. Rev. B. 73 (2006)
[3] G. Sharma, J. Saha, S.D. Kaushik, V. Siruguri, S. Patnaik, Appl. Phys. Lett. 103 (2013)

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Diferenças espectrais (RAMAN) no cristal de ácido esteárico dopado com Érbio.

Pôster 122

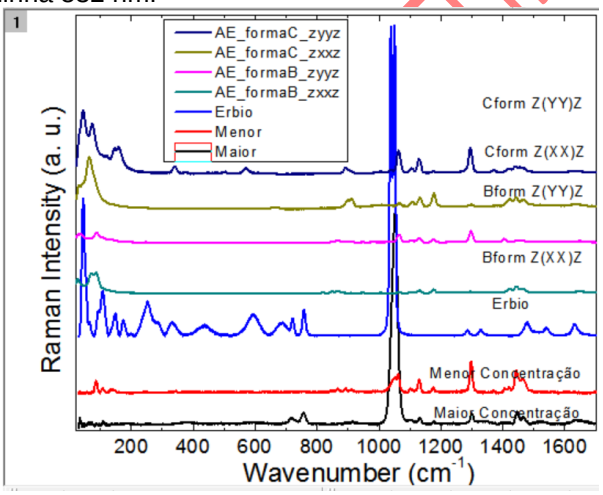
Rosany Andrade Fernandes, Ádrya Jakellyne Paulo Francisco Ferreira de Sousa, Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira*.
Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN), Universidade Federal do Pará, sanclayton.moreira@gmail.com
Palavras Chave: *ácido esteárico, espectroscopia Ramam, Érbio.*

Introdução

O ácido esteárico é um ácido graxo presente nas gorduras vegetais como óleos vegetais e também em gorduras animais. Ele é formado por uma cadeia com 18 carbonos com ligações simples entre eles $CH_3(CH_2)_{16}COOH$. A única ligação dupla é a da cobonila. No ácido Palmítico ocorrem as fases A_2 (triclínico), A_{super} (triclínico), B_m (monoclínico), C (monoclínico), E_m (monoclínico) e E_0 (ortorrômbico)[1]. O Cloreto de Érbio hexahidratado foi usado como precursor para a dopagem $ErCl_3.6H_2O$. Ambos os reagentes foram dissolvidos em um Becker com 20 mL de álcool etílico e 5 mL de água (destilada e deionizada). Os cristais foram obtidos por evaporação lenta, em uma estufa com temperatura controlada em 30 ºC.

Resultados e Discussão

Os espectros Raman foram obtidos na temperatura ambiente de 22 ºC, na configura de espalhamento para trás, por meio de um Sistema Micro Raman modulado modelo iHR 320 e uma CCD modelo Synapse, fabricado pela HORIBA. O cristal utilizado foi excitado por um laser na linha 532 nm.



A figura 1 mostra os espectros Raman das fase B e C mais conhecidas, os espectros do cristal de Cloreto de Érbio, separadamente e depois os do cristal dopado com menor concentração 1% e com concentrado maior, de 10%. Os espectros de Raio X mostram o aparecimento de vários picos, na região de 5 a 15º.

Figura 1. Os 4 primeiros espectros, de cima para baixo, na figura 1 são do cristal de AE, bem conhecidos na literatura, nas formas C e B. O quinto espectros é do cristal de Er hexahidratado e, o sexto e o sétimo são os dopados com menor e maior concentração.

Conclusões

Os resultados (de Raman e de Raios X) mostram que Er se insere na rede cristalina de forma intersticial. As mudanças nos espectros Raman e de Raios X, nos levam a considerar que a presença do Er induz uma nova fase, diferente daquelas já conhecidas na literatura.

Agradecimentos

A CAPES, porque por meio do Projeto Pró-Amazônia, financiou a bolsa de estudantes e material de custeio.

ELIMINAR PARA REVISÃO

[1] DE ALMEIDA, E. G. FERREIRA, Dissertação apresentada à Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Junho de 2014, Curso de Recursos Naturais da Amazônia,

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espectro Raman de Tintas de Caneta Esferográfica Azul

Pôster 123

Jorge Luiz Brito de Faria[1], Sergio Licinio Rodrigues*
[1]*hulk@fisica.ufmt.br*
**licinio@fisica.ufmt.br*

Palavras Chave: *Forense, Tintas Esferográficas, Raman*

Introdução

O exame de autenticidade gráfica possui um grande fator subjetivo proveniente do exame grafoscópico. Por isso, tornam-se relevantes técnicas que possam informar se determinadas características do documento possam ser associadas a forma de produção do seu emissor. A espectroscopia Raman se baseia na colisão inelástica entre uma radiação incidente de frequência determinada na matéria e posterior emissão de uma radiação espalhada com uma frequência diferente. Essa radiação espalhada, também sendo função das propriedades da amostra, pode ser utilizada nas análises forenses de tintas de canetas em documentos. Os espectros obtidos[1] (Fig. 1) podem ser analisados sob um enfoque de análise do instrumento, tintas e papéis utilizados, possibilidades de cruzamentos e datação dos lançamentos manuscritos.

Os constituintes das tintas de caneta podem ser divididos em: colorantes, veículos e aditivos. Os colorantes dividem-se em corantes e pigmentos. Eles são os responsáveis pela cor da tinta. Os veículos são os responsáveis por dissolver e/ou dispersar os componentes da tinta. São divididos em solventes e resinas. Eles têm a função de manter a tinta homogênea. Por fim, os aditivos são compostos com a função de ajustar pontos em especial ou melhorar o desempenho da tinta[2].

Resultados e Discussão

As pesquisas nesta área buscam resolver problemas que poderiam ser classificados em dois grandes grupos: a datação traços de tinta em documentos questionados e o cruzamentos de traços.

Baseada na aproximação do dipolo elétrico e utilizando como termo do hamiltoniano para descrever a interação radiação matéria

$$-\varepsilon_0^{-1}\mu(\xi)\cdot d^{\perp}(R_{\xi}) \qquad (1)$$

Pode-se escrever a radiação Raman espalhada como uma componente escalar, simétrica e antissimétrica[3].

Desta forma, espera-se encontrar no comportamento anisotrópico de tintas de caneta esferográfica azul resultados semelhantes ao encontrado para fibras de colágeno por Janko *et al* [4] (Fig. 2).

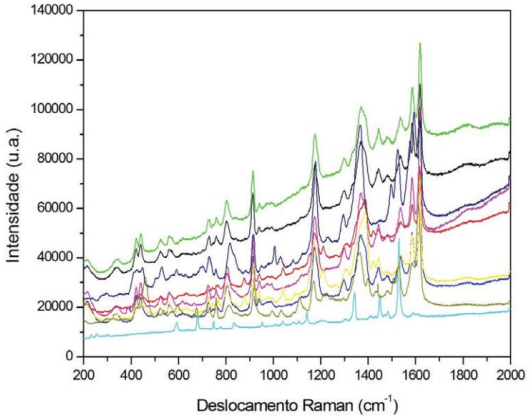


Fig. 1: Espectros Raman, laser 514 nm, de 9 canetas de tinta azul. Figura extraída de [1].

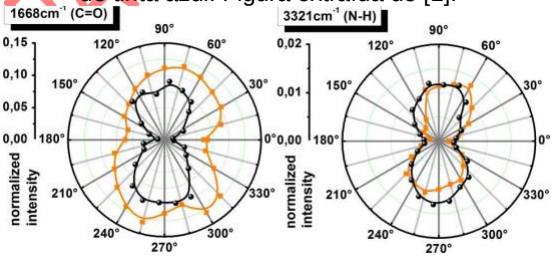


Fig. 2: Diagramas polares de algumas bandas Raman. Figura extraída de [4].

Perspectivas

Usando os dados experimentais e comparando com os cálculos de primeiros princípios, espera-se elucidar a dependência da polarização de alguns modos vibracionais e viabilizar o estudo grafotécnico de traços cruzados por meio da espectroscopia Raman.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós Graduação em Física (UFMT-IF) e à Perícia Oficial e Identificação Técnica do Estado de Mato Grosso (POLITEC – MT).

[1] GOMES, Juliano de Andrade; SERCHELI, Maurício da Silva. Espectroscopia Raman: um novo método analítico para investigação forense em cruzamento de traços. Revista Brasileira de Criminalística, [S.l.], v. 1, n. 1, p. 22-30, set. 2011. ISSN 2237-9223
[2] GONDRA, Magdalena Ezcurra; GRÁVALOS, Goyo R. Análise Forense de Documentos: Instrumentos de Escrita Manual e suas Tintas. Campinas/SP: Ed. Millenium, 2012. v. 1.
[3].CRAIG, D. P.; THIRUNAMACHANDRAN, T. Molecular Quantum Electrodynamics: An Introduction to Radiation Molecule Interactions. London: Dover, 1984.
[4] Marek Janko, Polina Davydovskaya, Michael Bauer, Albert Zink, and Robert W. Stark, "Anisotropic Raman scattering in collagen bundles," Opt. Lett. 35, 2765-2767 (2010)

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

A função do B_2O_3 e Na_2O na estrutura local de formadores de vidro via espectroscopia Raman e FT-IR

Pôster 124

Seshadri. M, Batesttin. C, Anjos. V[†], Bell. M.J.V

Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais, Departamento de Fisica – ICE,Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG 36036-900, Brazil.
[†] virgilio.anjos@ufjf.edu.br; seshumeruva@gmail.com
Palavras Chave: *Íons de prata, vidro de borofosfato, propriedades vibracionais*

Introdução

A estrutura do vidro hospedeiro e as propriedades dos íons dopantes desempenham um papel importante no design de vidros e suas aplicações. Entre vários vidros, os vidros de borofosfato (BP) têm inúmeras vantagens sobre os vidros de fosfato (P) devido à sua durabilidade química. A mudança da propriedade de transição vítrea (Tg) do vidro BP está relacionada à transformação da estrutura de cadeia linear dos vidros metafosfatos em estrutura tridimensional dos vidros BP [1]. Essas alterações podem ser detectadas a partir de espectroscopia ótica. No presente trabalho, vidros borofosfato foram preparados pelo método de fusão com o objetivo de observar a dependência composicional das diferentes espécies estruturais com o aumento de B_2O_3 e Na_2O em detrimento do teor de P_2O_5. Para isso foram utilizadas as técnicas espectroscópicas Raman e de absorção por infravermelho (ATR-FT-IR).

Resultados e Discussão

Vidros de rede mista, (54,5 + x) B_2O_3 + (25-x) P_2O_5 + 10 Na_2O + 10 PbO (x = 0, 5, 10, 15, 20) e 54,5 B_2O_3 + (25-y) P_2O_5 + (10 + y) Na_2O + 10 PbO (y = 0, 5, 10, 15, 20) foram preparados para entender o impacto estrutural da substituição P_2O_5 por B_2O_3 e Na_2O nas propriedades físicas e estruturais. Um aumento de B_2O_3 induziu um aumento na densidade, que foi acompanhado pela diminuição do volume molar. Por outro lado, um aumento de Na_2O produziu alterações desprezíveis no volume molar. A figura 1 mostra os espectros Raman e de absorção no infravermelho. Nos espectros Raman (fig. 1 (a)), um aumento de B_2O_3 e Na_2O, faz com que a banda larga de 400-800 cm^{-1}, seja resolvida em três picos, juntamente com a diminuição da intensidade da banda de 1070 cm^{-1} que diminui sua frequência (1000 cm^{-1}). Essas alterações podem estar relacionadas ao alongamento simétrico do tetraedro PO_4^{3-} envolvido por íons B^{3+} (PO_4 - BO_4) [2]. Por outro lado, a banda na região entre 1150 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} (fig.1 (b)) é característica do modo de alongamento assimétrico dos oxigênios não ligados nas unidades BO_3[3]. O deslocamento aparente da banda e o aumento da intensidade da banda IR em 1260 (1227) cm^{-1} em função do B_2O_3 está associado à presença de ligações B-O-B que substituem unidades B-O-P. O aumento da intensidade da banda em 675 cm-1 indica o fortalecimento das ligações B-O-B. A mudança significativa na intensidade do modo assimétrico ν_{as}(P-O-P) a 965 cm^{-1} com a formação de links de P-O-B com a adição de B_2O_3 (Na_2O), é sugerida pela ampliação de bandas na região 750 - 1150 cm^{-1}, devido ao alongamento-BO de unidades BO_4.

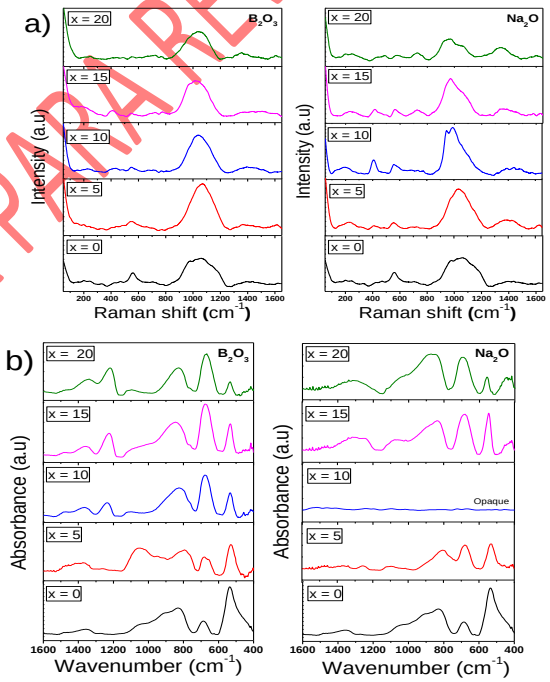


Figura 1. a) Raman and b) absorção de IR spectra.

Conclusões

Em resumo, a substituição de P-O-P por ligações P-O-B em vidros de borofosfato e outras mudanças estruturais podem ser investigadas por meio das espectroscopias Raman e de absorção quando do aumento de óxidos de B_2O_3 e Na_2O nos mesmos.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento brasileiras: FAPEMIG, CNPq e CAPES.

[1] D. Carta etal., J. Non-Cryst. Solids, 2008, 354, pp. 3671-3677.
[2] J. Massera etal., J. Non-Cryst. Solids, 2015, 425, PP. 52-60.
[3] Armenak A. Osipor etal., Vib. Spec., 2019, 103, PP. 102921-102927.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Dinâmica de fônons dependentes da temperatura do disseleneto de tungstênio (WSe_2) em monocamada suportado e suspenso.

Pôster 125

*Carvalho, T. C. V [1]; Araujo, F. D. V [2]; Santos, C. C [3]; Alencar, L. M. R [3]; Soares, J. R [4]; Late, D. J [5, 6]; Lobo, A. O [2]; Filho, A. G. Souza [7]; Alencar, R. S [8]; Viana, B. C [1, 2].

1. Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí 64049-550 Brasil.
2. Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV), Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil.
3. Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luiz, Maranho, 65.085-580, Brasil.
4. Departamento de Física, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 37200-000, Brasil.
5. Physical and Materials Chemistry Division, CSIR-National Chemical Laboratory, Dr. Homi Bhabha Road, Pune 411008, Índia.
6. Academy of Scientific and Innovative Research (AcSIR), Ghaziabad-201002, Índia.
7. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 60455-900, Brasil.
8. Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, 66075-110, Brasil.

Email: thaiscarvalho.95@hotmail.com

Palavras Chave: espectroscopia Raman, disseleneto de tungstênio, fônon.

Introdução

As consideráveis propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais bidimensionais (2D), têm atraído grande atenção da comunidade científica. Entre estes sistemas estão: grafeno, metais de transição dicalcogenados (TMDs), fosforenos[1]. Nesse trabalho aplicou-se métodos de caracterização no WSe_2-monocamada suspenso e suportado no substrato de Silício (Si), tais como: espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de fotoluminescência (PL). O propósito era verificar a natureza da monocamada, como ocorre a dinâmica de fônos, e os efeitos do substrato de Si nas medidas.

Resultados e Discussão

A figura 1 (a) e (c) mostra os espectros Raman normalizados da monocamada de WSe_2, suspenso e suportado no substrato de Si, respectivamente.

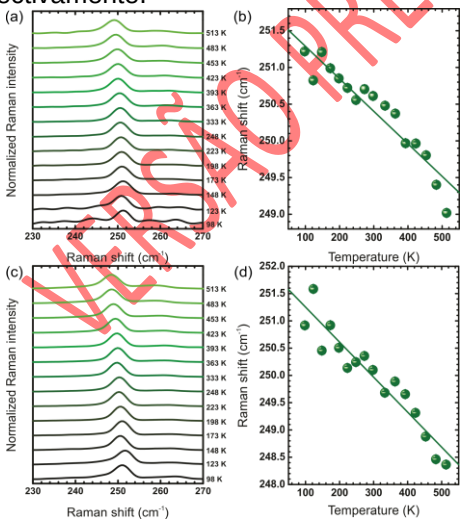


Figura 1. (a) e (c) espectro Raman normalizado do modo A_{1g} suspenso e suportado. (b) e (d) dependência com a temperatura do modo A_{1g} suspenso e suportado.

O modo mais intendo o A_{1g} foi o sujeito das investigações desse trabalho. A figura 1 (b) e (d) mostra o gráfico da dependência com a temperatura do número de onda ω. Ajustou-se os dados segundo um modelo simplificado de decaimento anarmônico de fônon: $\omega(T) = \omega_0 + \beta T$. A tabela 1 mostra simplificadamente os valores obtidos

Tabela 1. Valores obtidos nas análises do modo A_{1g} onde a T=0 K temos o número de onda ω_0 e β coeficiente de temperatura de primeira ordem.

WSe_2	modo	$\omega_0(cm^{-1})$	β (cm^{-1}/K)	Temperatura (K)
suspenso	A_{1g}	251	-0,0044	98-513
suportado	A_{1g}	251	-0,0064	98-513

Conclusões

Nesse trabalho realizou-se estudos variando-se temperatura na amostra de WSe_2 monocamada suspensa e suportada no substrato de silício (Si), com isso observou-se o efeito do substrato de Si, na anarmonicidade de fônos e propriedades térmicas. Os resultados mostram que o número de onda do modo A_{1g} diminui linearmente com o aumento de temperatura no intervalo de 98-513 K. A partir disso foi estimado o coeficiente de temperatura β de primeira ordem de -0,0044 e -0,0064 cm^{-1}/K para a monocamada suspensa e suportada, respectivamente. Essas mudanças observadas em β ocorrem devido ao aumento da anarmonicidade causada pelo espalhamento com a superfície rugosa do substrato de Si. Portanto os resultados são importantes para esclarecer a influência do substrato na condutividade térmica de sistemas 2D.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FAPEPI, FAPEMA, UFPI, UFLA, UFMA, FISMAT, LIMAV.

1. Lobo, A. O., Gomes, A. & Filho, S. Temperature-dependent phonon dynamics of supported and suspended monolayer tungsten diselenide. **085316**, (2019).

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Método rápido para determinação da adição de soro de leite em leite fluido por espectroscopia Raman.

Pôster 126

Thiago de Oliveira Mendes,[1,*] Filomena Karla de Castro,[2] Brenda Lee Simas Porto,[3] Roney Alves da Rocha,[4] Marcone Augusto Leal de Oliveira,[5] Virgílio Anjos,[1] Maria José Valenzuela Bell[1]

[1]Instituto Científico e Tecnológico, Universidade Brasil, São Paulo, SP, Brasil.
[2]Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brasil.
[3]Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.
[4]Departamento de Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil.
[5]Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brasil.
***eadthiago@gmail.com.*

Palavras Chave: *Análise de alimentos, Fraude, Leite.*

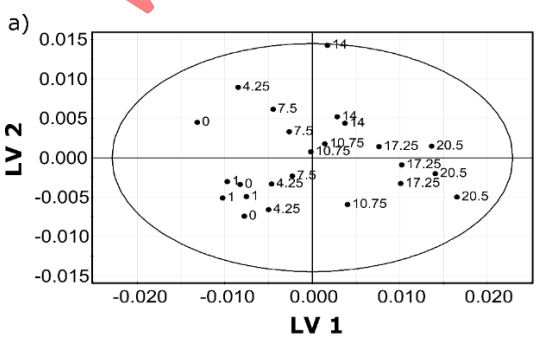
Introdução

O leite pode ser adulterado com água, sal, açúcar, peróxido de hidrogênio, uréia e muitas outras substâncias, entre elas, soro da fabricação de queijos [1]. Portanto, existe uma preocupação constante com a qualidade do leite comercializado no mundo.

A adulteração pela adição de soro de leite ainda é uma maneira atraente de aumentar o volume de produção de leite sem alterar significativamente suas características sensoriais [2]. O presente estudo propõe uma abordagem rápida para detectar e quantificar essa fraude por espectroscopia Raman sem etapas de preparação de amostras em leite fluido.

Resultados e Discussão

Foram feitas adições de soro de leite fluido e essas amostras foram analisadas por espectroscopia Raman e HPLC. A regressão PLS para predição do conteúdo de soro de leite foi obtida. Como resultado, o coeficiente de correlação entre o método Raman e os valores experimentais foi de $R^2 = 0,987$ e, em comparação com o método tradicional de HPLC, foi $R^2 = 0,978$. Foi realizado um teste t pareado e o valor p obtido foi superior a 0,5 para ambas as comparações, indicando que não houve diferenças estatísticas significativas entre o método Raman proposto e os valores de referência.



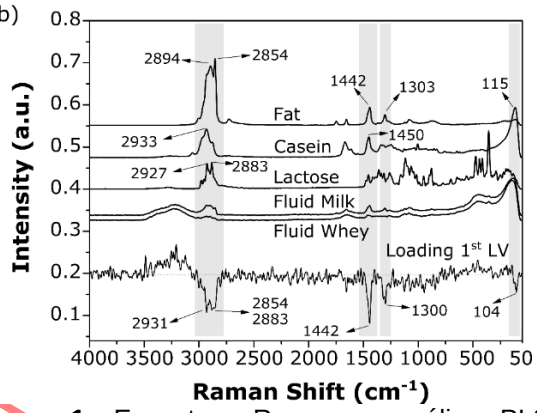


Figura 1. Espectros Raman e análise PLS. Gráfico de scores PLS (a) e gráfico de loadings da LV1 (b). Os rótulos no gráfico de scores são a porcentagem de adição de soro de leite para cada amostra em triplicado. (b) Gráfico de loadings juntamente com os espectros Raman de extrato de leite gordo, caseína e lactose em pó padrão, leite puro e soro de leite.

Conclusões

Essa abordagem é bastante útil para a avaliação da adulteração do leite pela adição de soro de leite, contribuindo assim para o controle de qualidade do leite na indústria de laticínios.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES pelas bolsas e apoio financeiro.

[1] J. Liu, J. Ren, Z.-M. Liu, B.-H. Guo, A new comprehensive index for discriminating adulteration in bovine raw milk, Food Chemistry, 172 (2015) 251-256.

[2] L.F.M.C. Aquino, A.C.O. Silva, M.Q. Freitas, T.L. Felicio, A.G. Cruz, C.A. Conte-Junior, Identifying cheese whey an adulterant in milk: Limited contribution of a sensometric approach, Food Res Int, 62 (2014) 233-237

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Conformational change of hexadecanoic-acid crystal (B_m form) accompanied by Raman spectroscopy

Pôster 127

Thyago Almeida dos Santos[1*], Paulo de Tarso Cavalcante Freire[2], Gilberto Dantas Saraiva[3], Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira[1], Francisco Ferreira de Sousa[1]

*[1]Universidade Federal do Pará (Programa de Pós-Graduação em Física), [2]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, CEP 60455-760, Fortaleza, CE, Brazil, [3]Faculdade de Educação Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, CEP 63900-000, Quixadá, CE, Brazil *thyago_almeida_santos@outlook.com*

Keyword: *Raman scattering, Hexadecanoic-acid crystal, Low temperature effects.*

Introduction

Fatty acids are found abundantly in nature, as part of the constituents from several vegetable oils. Ceramide and cholesterol fatty acids join the main components in most external layers of the epidermis. Since fatty acids have a wide application in the fields of pharmaceutics, cosmetic and chemistry industries, these acids have received much attention in the recent years[1–4].

Hexadecanoic acid is one of the most common saturated fatty acids found in both animals and plants. It is the main (and most) component of palm oil, milk and derivatives and beef also contain it[5].

The present study approaches the polarized Raman spectra of single crystals of hexadecanoic acid in the B_m form for two scattering geometries [*z(yy)z* and *z(xx)z*] at low temperatures.

Results and Discussion

The polarized Raman spectra of hexadecanoic acid crystal in the *z(xx)z* and *z(yy)z* scattering geometry at different temperatures were obtained from 30 to 1680 cm^{-1},as shown in Fig. 1. Various changes in the profiles of bands and evolution of the wavenumbers from room-temperature down to 37 K were duly observed.

In the 30 to 140 cm^{-1} range (Fig.1(a)) for the *z(xx)z* geometry appear a splitting and arising of a mode nearly 137 cm^{-1} (*z(xx)z*), as seen in Fig.1(b). The appearance of a other mode in the *z(xx)z* geometry at about 1680 cm^{-1} was also observed.

In Fig.1 (c) the 30 to 240 cm^{-1} region for the *z(yy)z* geometry, it is observed a reorganization of set of vibrational modes near 115, 126, 133, 162, 170 and 180 cm^{-1} and the appearance of two vibrational modes at about 153 and 193 cm^{-1}. In the region of 1605 to 1695 cm^{-1} for geometry *z(yy)z* the appearance of a vibrational mode near 1680 cm^{-1} occurs.

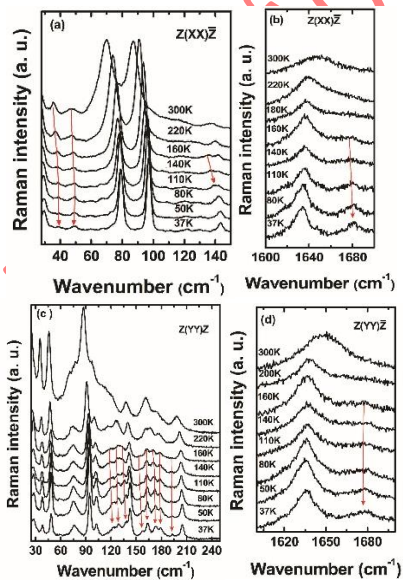


Fig.1: Raman spectra for the B form of hexadecanoic acid crystal for *z(xx)z* and *z(yy)z* geometries at low temperatures the ranges: a) 30-140 cm^{-1} and b)1600-1680 cm^{-1}; c) 30-240 cm^{-1} and d) 1605-1695 cm^{-1}

Conclusions

Based on our investigations, we could observe changes in the behavior of the modes, which allowed us to deduce that the hexadecanoic acid crystal undergoes a second order phase transition.

Acknowledgments

The authors acknowledge the Brazilian institutions: CNPq, CAPES, and UFPA for financial support.

[1] C.S. Chen, X.H. Chen, L.S. Xu, Z. Yang, W.H. Li, Carbon 43 (2005) 1660-1666.

[2]F.F. de Sousa, S.G.C. Moreira, S.J. dos Santos da Silva, J. Del Nero, P. [3]Alcantara, Jr., J. Bionanoscience 3 (2009) 139-142. J.A.T. Quijano, Óleos E Grãos (1997) 19-22.

[4]I. Simakova, O. Simakova, P. Maki-Arvela, A. Simakov, M. Estrada, D.Y. Murzin, Appl. Catal. A-General 355 (2009) 100-108.

[5]Vandenabeele P, Edwards HGM, Moens L. Chem. Rev. 2007

VERSÃO PRELIMINAR PÓS

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Crystal Growth and Raman Spectroscopy of Crystals $(K_{1.8} + Li_y)Ni_{0.5}Co_{0.5}(SO_4)_2.6H_2O$ with $(y = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4)$

Pôster 128

Tiago S. Pacheco[1,3,*], Zélia M. C. Ludwig[1], Diogo R. Sant Anna[1], Santunu Ghosh[2], Genivaldo J. Perpétuo[5], Carlos J. Franco[5], Edinei C. Paiva[3,4].

[1] *Department of Physics, Federal University of Juiz de Fora - UFJF, Juiz de Fora, 36036-330, MG, Brazil*
[2] *Department of Physics, Federal University of Minas Gerais - UFMG, 31270-901, MG, Brazil*
[3] *Federal Institute of Northern Minas Gerais - IFNMG- Campus Januária, Januária, 39480-000, MG, Brazil*
[4] *Nuclear Technology Development Center- CDTN, Belo Horizonte, 31270-901, MG, Brazil*
[5] *Department of Physics, Federal University of Ouro Preto, Ouro Preto, 35400-000, Brazil*

**Corresponding author: tspacheco@ymail.com (Tiago S. Pacheco)*

Keywords: *Mixed Tutton's salt, Chemical analyzes, Raman Spectroscopy*

Introduction

In recent years, several works have been published reporting that Tutton salts have potential for applications as filters for UV/IR radiation in blind solar technology radiation in missile approach detection systems. These crystals pertain a group of isomorphic compounds, having the chemical formula $A_2B(XO_4)_2.6H_2O$, wherein (A = K, NH_4, Rb, Cs); (B = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, V); (X = S, Se). The crystalline structure of these crystals belongs to the monoclinic system space group P21/c (Z=2)[1-5]. Our crystals were characterized with the techniques: EDS and ICP-OES for chemical analysis and Raman spectroscopy.

Results and Discussion

In this work, pure crystals [$K_2Co(SO_4)_2.6H_2O$ and $K_2Ni(SO_4)_2.6H_2O$] and mixed crystals [$K_{1.8}Li_xNi_{0.5}Co_{0.5}(SO_4)_2.6H_2O$] of the Tutton salt family, were synthesized by the solution method with slow evaporation of the solvent at constant constant temperature of 35 °C. Crystals were synthesized following the empirical formula $K_{1.8}Li_xNi_{0.5}Co_{0.5}(SO_4)_2.6H_2O$, keeping the 50% ratio for Ni and Co. For potassium K was set at 90%, where the following were added in each solution. Lithium ratios: 5%, 10%, 15% and 20%.

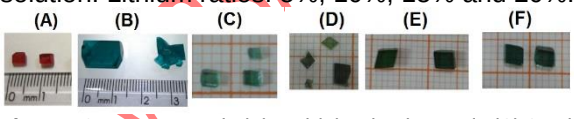


Figure 16 – Pure crystals (A) and (B), mixed crystals (C) 0.1Li, (D) 0.2Li, (E) 0.3Li and (F) 0.4Li.

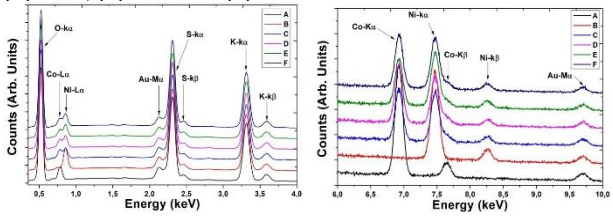


Figure 17 – EDS spectra highlighting energy the characteristic X-rays: Kα (O, S and K), Kβ for (S and K), Lα for (Co and Ni) and Mα of (Au) used for metallization of samples.

Table 2 - ICP-OES of K, Li, Co and Ni concentrations in the samples.

Samples	Crystal
A	$K_2Co(SO_4)_2.6H_2O$
B	$K_2Ni(SO_4)_2.6H_2O$
C	$K_{1.9999}Li_{0.0001}Ni_{0,77}Co_{0,23}(SO_4)_2.6H_2O$
D	$K_{1.9992}Li_{0.0008}Ni_{0,62}Co_{0,38}(SO_4)_2.6H_2O$
E	$K_{1.9996}Li_{0.0004}Ni_{0,65}Co_{0,35}(SO_4)_2.6H_2O$
F	$K_{1.9998}Li_{0.0002}Ni_{0,71}Co_{0,29}(SO_4)_2.6H_2O$

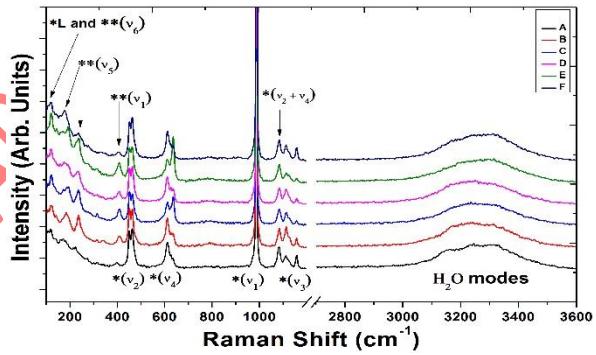


Figure 18 – Non-polarized Raman spectroscopy, highlighting the vibrational mode regions of the molecules (*) SO_4, (**) $M(H_2O)_6$, H_2O and (L) is a librational mode.

Conclusions

The analysis EDS and ICP-OES allowed to identify the elements K, Li, Co, Ni in the crystal structure. With Raman spectroscopy, we can identify the normal vibration modes of SO_4 tetrahedrals, $M(H_2O)_6$ octahedral complexes, as well as rotation and release modes, H_2O molecules have wide bands, which makes it difficult to identify their vibrational modes.

Acknowledgments

The authors thank the Brazilian development agencies CAPES, CNEN, CNPq, FAPEMIG, for the financial support and infrastructure supported in the work developed.

[1]T.S.Pacheco et al. Journal of Science: Advanced Materials and Devices,2(2017)354-359.
[2]S.Ghosh et al. Journal of Crystal Growth, 487(2018)104-115.
[3].M.Oliveira et al. Materials Research Express,4(2017)105036.
[4]T.S.Pacheco et al. Materials Research Express,6(2019) 096302.
[5]V.M. Masalov et al. Journal of Crystal Growth,475(2017)21-25.

RESUMO PRELIMINAR EM REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Estudo das propriedades óticas de cadeias lineares de carbono em condições extremas de temperatura

Pôster 129

Victor Viana Oliveira[1,*], Wellington de Queiroz Neves[2], Yoong Ahm Kim[4], Doo-Won Kim[4], Morinobu Endo[5], Hiroyuki Muramatsu[5], Waldeci Paraguassu Feio[1], Rafael Silva Alencar[1], Antonio Gomes de Souza Filho[3]

[1] Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém-PA, Brasil, [2] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará-IFCE, Fortaleza, Ceará, 60040-531 Brasil, [3] Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, P. O. Box 6030, Fortaleza, Ceará 60455-900, Brasil, [4] Department of Polymer Engineering, Graduate School, School of Polymer Science and Engineering & Alan G. MacDiarmid Energy Research Institute, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Republic of Korea, [5] Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-shi 380-8553, Japan.
*****victor_viana02@hotmail.com*

Palavras Chave: *Cadeias lineares de carbono, Nanotubos de carbono, Espectroscopia Raman.*

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Introdução

As cadeias de carbono, que são os alótropos lineares, têm sido largamente estudadas não apenas por serem os fios mais finos possíveis, mas também por causa de suas propriedades eletrônicas, mecânicas e vibracionais dependentes do comprimento[1-3]. Neste trabalho, apresentamos uma análise dos espectros Raman de cadeias lineares de carbono (Cn) encapsuladas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Cn@MWCNT) submetidas a condições extremas de temperatura.

Resultados e Discussão

Nesse estudo foram realizados experimentos de espectroscopia Raman variando a temperatura no intervalo de 9 K a 735 K. A Figura 01 mostra a evolução dos espectros Raman na região referente aos modos vibracionais das cadeias de carbono, em torno de 1850 cm^{-1}. Nossos resultados mostram um aumento no número de onda das Cn com a diminuição da temperatura até aproximadamente 70 K. Porém, abaixo dessa temperatura ocorre uma mudança desse comportamento e os modos vibracionais da cadeia apresentam uma redução na energia de vibração, como pode ser melhor visualizado na Figura 02.

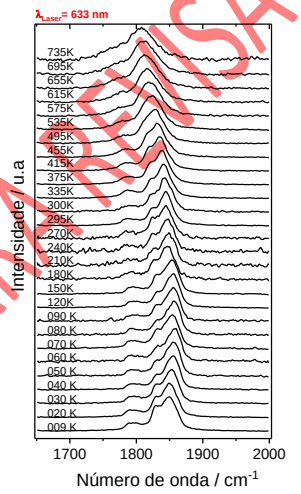


Figura 01: Evolução dos espectros Raman obtidos em diferentes temperaturas, referente aos modos vibracionais das cadeias lineares de carbono (~1850 cm^{-1}).

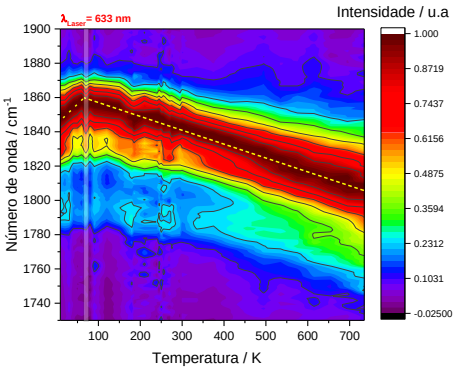


Figura 02: Mapa de cores da região espectral em torno de 1850 cm^{-1}. Os espectros foram normalizados pelas bandas de maior intensidade nesta região.

Conclusões

Em nossas análises dos dados, sugerimos preliminarmente que a mudança no coeficiente de temperatura observada em torno de 70 K está provavelmente relacionada à transferência de carga dos nanotubos para as cadeias, devido ao aumento do confinamento conforme a diminuição da temperatura, semelhante ao que ocorre em altas pressões[3].

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências nacionais de fomento (CNPq, CAPES e FINEP) pelo suporte financeiro.

[1] Kotrechko *et al*, Nanoscale Research Letters, 2015 10: 24.

[2] N. D. Lang and Ph. Avouris, Physical Review Letters, 2000, 84: 358.

[3] W.Q. Neves *et al*, Carbon, 2018, 133: 446-456.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espalhamento Raman Ressonante de Cadeias de Enxofre Encapsuladas em Nanotubos de Carbono

Pôster 130

Viviane V. Do Nascimento*[1], Robert C. Haddon[2], Cristiano Fantini[1]

[1] *Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física – ICEx*
[2] *University of California, Riverside – Center for Nanoscale Science and Engineering*
***** *donascimentovv@gmail.com*
Palavras Chave: Cadeias de enxofre, nanotubos de carbono, Raman ressonante

Introdução

Polímeros condutores são de grande interesse para o desenvolvimento de tecnologias em nanoescala. Foi previsto que cadeias unidimensionais de enxofre exibiriam caráter metálico [1]. Experimentalmente as cadeias lineares de enxofre foram sintetizadas no interior de nanotubos de carbono em 2013.[2] A partir de então vários trabalhos investigaram as características deste tipo de amostra.[3-5]

Li *et al*, observaram um intenso sinal Raman atribuído às cadeias de enxofre encapsuladas em nanotubos de carbono produzidos pela metodologia HiPCO. O sistema híbrido foi denominado S@HiPco-SWCNT. Li *et al,* propuseram que o sinal Raman se deve ao forte acoplamento elétron-fônon entre os elétrons nos nanotubos e as vibrações das cadeias de enxofre encapsuladas.[3]

Realizando o espalhamento Raman ressonante em amostras de S@HiPco-SWCNT, fomos capazes de entender melhor a interação entre as cadeias de enxofre encapsuladas e os nanotubos de carbono.

Resultados e Discussão

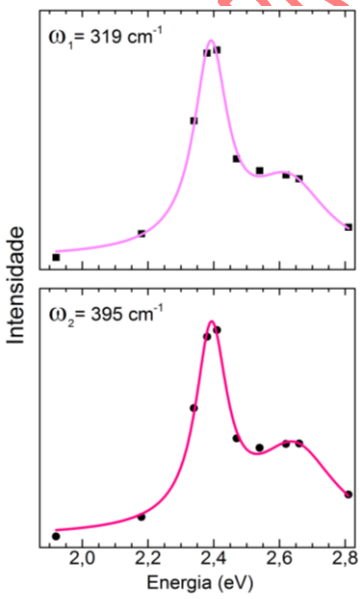


Figura 1. Perfis de ressonância para as bandas ω_1 e ω_2 refentes às cadeias de enxofre encapsuladas.

As bandas atribuídas às cadeias de enxofre no espectro Raman da amostra S@HiPco-SWCNT, tem frequências em ω_1 = 319 cm^{-1} e ω_2 = 395 cm^{-1}.

A partir das medidas Raman realizadas em 10 energias de excitação foi possível definir o perfil de ressonância para as cadeias de enxofre encapsuladas nos nanotubos de carbono na amostra S@HiPco-SWCNT.

As intensidades das bandas ω_2 e ω_2 em função da energia de excitação são mostradas na figura 1. Os espectros foram normalizados pela intensidade da banda do silício com frequência em 521 cm^{-1}, medido sob as mesmas condições.

Conclusões

Observamos que as energias de ressonância para as cadeias de enxofre, 2,34 e 2,60 eV, correspondem às mesmas energias de transição, E_{11}^{M-} e E_{11}^{M+}, para os nanotubos (8,5), que apresentam RBM em 262 cm^{-1}.

Concluímos que a interação eletron-fônon que dá origem ao sinal Raman para as cadeias de enxofre é dependente do nanotubo em que estão encapsuladas.

Agradecimentos

Agradecemos a CNpq, CAPES, FAPEMIG, INCT e Finep pelo fianciamento da pesquisa científica no Brasil, em especial no concerne a este trabalho.

[1] Springborg, M.; Jones, R. *The Journal of Chemical Physics* 1988, *88*, 2652–2658.

[2] Fujimori, T.; Morelos-G´omez, A.; Zhu, Z.; Muramatsu, H.; Futamura, R.; Urita, K.;Terrones, M.; Hayashi, T.; Endo, M.; Hong, S. Y., et al. *Nature communications* 2013, *4*, 2162.

[3] Li, G., Fu, C., Oviedo, M. B., Chen, M., Tian, X., Bekyarova, E., ... & Haddon, R. C. (2015). *Journal of the American Chemical Society*, *138*(1), 40-43.

[4] Fu, C., Oviedo, M. B., Zhu, Y., von Wald Cresce, A., Xu, K., Li, G., ... & Wong, B. M. (2018). *ACS nano*, *12*(10), 9775-9784.

[5] Yang, J., Lee, J., Lee, J., & Yi, W. (2019). *Diamond and Related Materials*, *97*, 107474.

PRELIMINAR PARA REVISÃO

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Phase transition under low temperature conditions Investigated through X-ray diffraction and Raman scattering.

Pôster 131

Walldiney Pedra Gurgel [1], Francisco Ferreira de Sousa[1*].

[1]*Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CEP 66075-110 Belém, PA, Brazil.*
***** *E-mail Address: ffs@ufpa.br.*
Palavras Chave: *Decanoic Acid, Phase transition, Raman Scattering.*

Introduction

Decanoic acid $CH_3(CH_2)_8COOH$, is a saturated fatty acid containing 10 carbon atoms. It is found naturally in coconut and palm oils, as well as in the milk of many mammals, especially goat's milk. In this work, we use X-ray diffraction and Raman spectroscopy to investigate a possible phase transition under low temperature to the Decanoic Acid in its crystalline form C. The X-ray diffraction was performed from 293 to 83 K to provide information about the changes in crystalline decanoic acid in low temperature. Raman scattered provided additional important information about modifications in normal modes of vibration in crystal that are direct related with changes in crystal structure. The Raman measurements were made in the interval between 300 to 8 K.

Results and Discussion

The crystal structure of Decanoic acid was investigated by XRD at room temperature, exhibiting a monoclinic symmetry containing four molecules per unit cell (Z = 4) and the P21/c space group. The cell parameters were determined by Rietveld as ***a*** *= 23.09865 Aº,* ***b*** *= 4.94004 Aº,* ***c*** *= 9.80644 Aº,* monoclinic angle ***β*** *= 90.167° and volume = 1118.99 (Aº)³. The figure 01 below show the evolution of XRD between 243 and 163 K.*

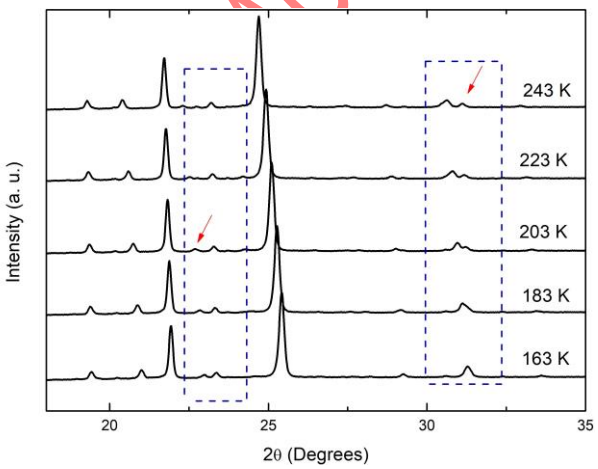


Figure 01. Powder diffraction patterns of Decanoic acid at several temperatures.

In the graph it is possible to check overlap of two peaks near 32º degrees in 183 K. The Figure 02 bellow show the evolution of Raman spectroscopy between 300 and 8 K. We can see important changes in normal modes of vibration between 800 and 1500 cm^{-1}. In the graph there is one vibrational mode that appears at 100K and disappears at 60K near 1300 cm^{-1} and some bands have decreased intensity due the change of molecule of cis to trans configuration[1].

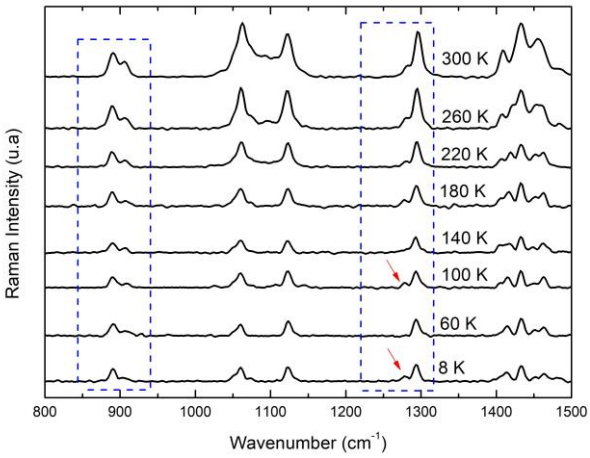


Figure 02. Raman spectra of Decanoic acid at several temperatures.

Conclusions

Modifications in XRD and Raman spectral at low temperature are probably caused due to a phase transition of decanoic acid in crystalline form C related to a conformational or structural change in the molecule.

Acknowledgments

The authors thanks CAPES for financial support

[1] HAYASHI, S; UMEMURA, J. Infrared spectroscopic evidence for the existence of two molecular configurations in crystalline fatty acids. The Journal of Chemical Physics, v.63, p. 1732-1740, 1975.

MIRANDA, J.R.S et al. Phase transformation in the C form of myristic-acid crystals and DFT calculations, v. 208, p 97-108, 2019.

REVISÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Espectroscopia Raman e difração de raios x em alta temperatura aplicadas em cristais de KDP dopados com Manganês

Pôster 132

Wallyson Cruz dos Santos*, Lidiane Thaís da Silva Abadessa, Kaike Rosivan Maia Pacheco, Waldeci Paraguassu Feio, Sanclayton Geraldo Moreira, Cláudio Márcio Rocha Remédios

Instituto de Ciências Exatas e Naturais, UFPA, Belém-PA, Brasil.
**wallysoncsantos0109@gmail.com*
Palavras chave: *Raman, aminoácidos, complexos organometálicos.*

Introdução

O Fosfato de Potássio Monobásico (KDP) pode ser encontrado em diferentes fases cristalográficas, que se alteram com a temperatura ou com a pressão. Estudos anteriores reportam a existência de ao menos três fases cristalinas diferentes: ortorrômbica, tetragonal e monoclínica. Neste trabalho, monocristais de KDP, dopados com íons Mn^{3+} (KDP:Mn), foram crescidos e estudados por espectroscopia Raman e Difração de raios x. Estas técnicas empregadas nos permitiram analisar características como ligações químicas, estrutura cristalina e propriedades vibracionais em função da temperatura.

Resultados e Discussão

Os cristais de KDP:Mn, cujo a foto esta apresentada na figura 1, foram crescido por evaporação lenta, seguindo os seguintes procedimentos: foram diluídos 44,9089g de KDP em 150 ml de água, 0,33g de cloreto de manganês em 5 ml de água e 0,2632g de permanganato de potássio em 5 ml de água. Depois estas soluções foram misturadas e a solução final colocada na estufa.

Figura 1. Foto de um monocristal de KDP: Mn.

Medidas de espectroscopia Raman, em função da temperatura, no intervalo de 20 a 300 °C, revelaram que o KDP:Mn transita por volta de de 205 °C. Provavelmente está transição apresentam diferentes mecanismos de transformação que a transição sofrida pelo KDP puro em torno de 198 °C. Podemos observar na figura 2, que os números de onda, referentes ao estiramento simétrico do grupo PO_4 de cada cristal (puro e dopado) se comportam de forma diferentes com o aumento da temperatura. Provavelmente os materiais transitam para fases diferentes.

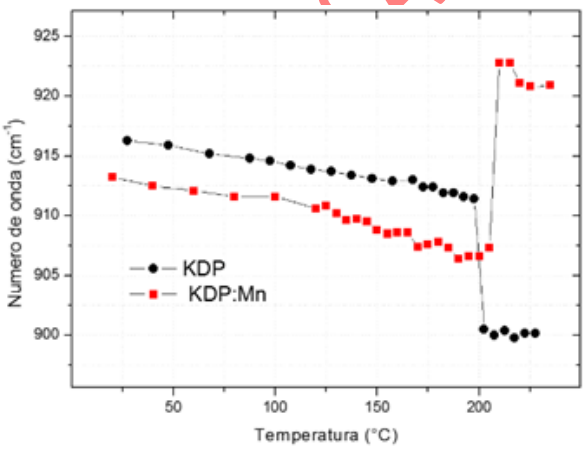


Figura 2. Gráficos dos números de onda em função da temperatura, referentes ao modo estiramento simétrico do grupo PO_4. O gráfico preto refere-se ao cristal de KDP e o gráfico vermelho ao cristal de KDP:Mn.

Conclusões

Neste trabalho, monocristais cristais de KDP:Mn foram obtidos com sucesso através da evaporação lenta de uma solução aquosa. Medidas de Espectroscopia Raman em altas temperaturas revelaram que o KDP: Mn sofre uma transição de fase entre 205 °C à 210 °C, com o mecanismo diferente da transição sobre pelo KDP, puro que ocorre a 198 °C.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento à pesquisa: CNPq, CAPES e FAPESPA.

[1]REMÉDIOS, C. M. R. et al. Temperature studies of K H 2 P O 4: Mn crystals using x-ray diffraction and polarized Raman scattering. Physical Review B, v. 72, n. 1, p. 014121, 2005.

PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Synthesis and vibrational properties of 2D Ruddlesden−Popper halide perovskite $Cs_2PbI_2Cl_2$ single-crystal.

Pôster 133

Wellington C. Ferreira[1*], Dieric S. de Abreu[2], Bruno S. Araújo[1], Fabio M. Medeiros[1], Beatriz P. Bezerra[1], Carlos W. A. Pachoal[1], Alejandro P. Ayala[1]

[1]*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Fortaleza – CE, Brazil*
[2]*Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), CNPEM,* Campinas-SP
*wellington.castro@fisica.ufc.br
Keywords: Photovoltaic Compounds, Halide Perovskites, 2D Ruddlesden−Popper.

Introduction

In recent years halide perovskites have attracted great interest from the scientific community and have been considered as a highly promising and attractive solution for next-generation photovoltaic device applications. Its interesting electrical, magnetic, and optical properties ally to low-cost synthesis technics led these structures to the state-of-the-art in optoelectronic materials[1]. Therefore, the challenge is to obtain structures that are lead-free with good stability and interesting optical properties. Following this perspective, the family of 2D layered perovskites known as Ruddlesden-Popper has been investigated. A recent study has shown that compound $Cs_2PbI_2Cl_2$ has good stability and interesting optical properties, although be lead-based[2]. Besides this, it has been shown that its photoluminescence can be tuned from manganese doping[3].In this work, we present the synthesis as well as temperature-dependent anti-Stokes and Stokes Raman vibrational spectra measurements in the range of (300 – 16) K for $Cs_2PbI_2Cl_2$ single crystal

Results and Discussion

The synthesis of $Cs_2PbI_2Cl_2$ single crystals (SCs) raw material was performed with a solid-state method. Stoichiometric mixtures of 2CsI (519.6 mg, 2 mmol) and $PbCl_2$ (278.1 mg, 1 mmol) were loaded in a 9 mm Pyrex tube (~15 cm). The tube was then evacuated to 10^{-3} mbar and flame-sealed with liquid N_2 protection. The sealed tube was subsequently transferred to a tube furnace, heated to 500 ºC at a speed of 80 ºC/h, maintained at 500 ºC for 24 h, and then cooled down to room temperature over a period of 24 h. The reaction gave an apparently pale-yellow ingot with black impurity for most of the times. Upon the completion, crystals with a transparent plate-like shape suitable for single crystal x-ray diffraction measurements were picked up. The structure was solved and refined using single crystal X-ray crystallography. The compound $Cs_2PbI_2Cl_2$ crystallizes in the tetragonal space group I4/mmm with the unit cell parameters a = b = 5.6530(4) Å, and c = 18.9666(14) Å.

Temperature dependent analyses were carried out in order to investigate the vibrational behavior of synthesized $Cs_2PbI_2Cl_2$ SC. The Raman spectra revealed no significant changes in the spectra as temperature decrease. According to group theory, at ambient conditions are expected up to four Raman active modes $\Gamma_{Raman} = 2A_{1g} \oplus 2E_g$. At 240 K a mode around 107.5 cm^{-1} becomes evident, which is not are clearly present in anti-Stokes spectra. This mode is observed to be the summation of another two modes.

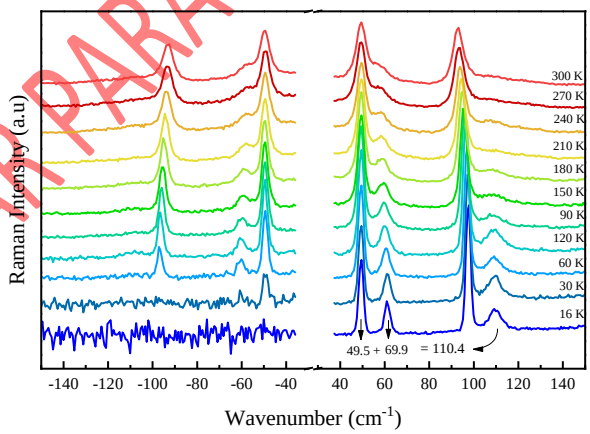


Figure 2. Temperature-dependent Anti-Stokes and Stokes Raman spectra of $Cs_2PbI_2Cl_2$ single crystal.

Conclusions

2D Ruddlesden−Popper halide perovskite $Cs_2PbI_2Cl_2$ single crystals were successfully synthesized from solid-state method, and the structure was solved by single-crystal X-ray crystallography methods. The temperature-dependent anti-Stokes and Stokes Raman analyzes suggest a second-order Raman scattering process which can give insights into the excitonic process in these compounds.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from CNPq, CAPES, and FUNCAP.

[1]Jena, A. K.; *et al*. Chem. Rev. **119**, 3036 (2019).

[2]Kanatzidis, M. G.; *et al*. J. Am. Chem. Soc. **140**, 11085 (2018).

[3]Dutta, A.; *et al*. J. Phys. Chem. Lett. **10**, 1954 (2019).

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

Caracterização de polimorfos de cocristais de benzoilmetronidazol por espectroscopia infravermelho e Raman

Pôster 134

Wendell Saraiva Costa[1*], Yara Santiago de Oliveira[1], Alejandro Pedro Ayala[2]

[1]Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Ceará, 60.430-170, Fortaleza-CE.
[2]Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60.440-970, Fortaleza-CE.
wendell@fisica.ufc.br
Palavras Chave: *Benzoilmetronidazol, Espectroscopia Raman, Polimorfismo de cocristais.*

Introdução

Benzoilmetronidazol (BZMD, Figura 1) é um éster derivado do metronidazol com propriedades antibacterianas e antiprotozoárias, sendo efetivo no tratamento de tricomoníase, balantidíase, gengivites ulcerativas e de algumas bactérias anaeróbias[1]. Devido à baixa solubilidade em água (0,2 mg.mL^{-1}) e à baixa permeabilidade, pertence à classe IV do Sistema de Classificação Biofarmacêutica (SCB)[2].

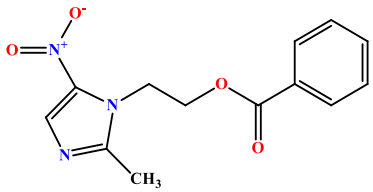


Figura 1: Estrutura química do BZMD.

Os cocristais oferecem a oportunidade de modular propriedades físico-químicas dos fármacos, tais como solubilidade e permeabilidade, com reflexos em termos de biodisponibilidade[3].

Cocristais de BZMD com os coformadores ácido salicílico (SLC) e ácido fumárico (FMA) foram obtidos por evaporação lenta, bem como seus respectivos polimorfos. As estruturas cristalinas foram elucidadas por difração de raios-x de monocristal. Entretanto, as técnicas de espectroscopia infravermelho e Raman também foram realizadas para caracterizar os cocristais, uma vez que são de fácil realização e podem ser úteis na diferenciação das formas polimórficas.

Resultados e Discussão

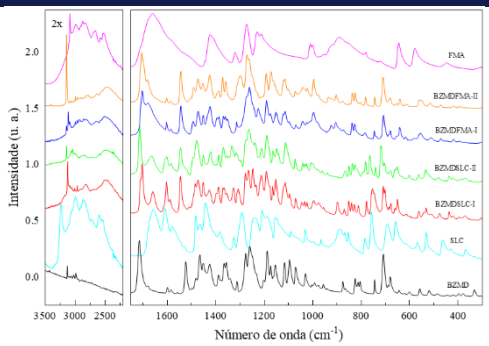


Figura 2: Espectros FT-IR de BZMD, coformadores e respectivos cocristais.
*Os espectros foram deslocados verticalmente e o quadrante esquerdo foi ampliado 2x para melhor visualização.

A análise de espectros infravermelho (Figura 2) mostrou que as bandas presentes no BZMD podem ser encontradas em todos os seus cocristais. Deslocamentos nas bandas em 1715 cm^{-1} e 1522 cm^{-1} podem ser vistos nos cocristais, referentes aos grupos carbonila e nitro, respectivamente. Estes achados podem ser justificados uma vez que estes grupos estão envolvidos em ligações com os coformadores.

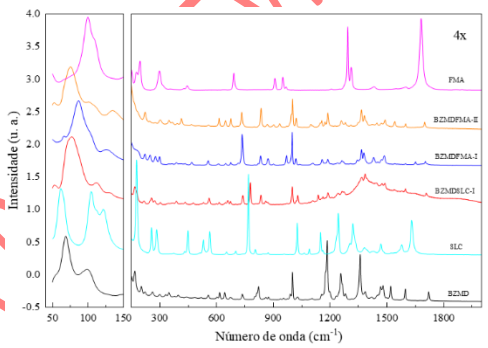


Figura 3: Espectros Raman de BZMD, coformadores e respectivos cocristais.
*Os espectros foram deslocados verticalmente e o quadrante direito foi ampliado 4x para melhor visualização.

Os espectros Raman (Figura 3) mostram que os cocristais conservam modos relativos ao BZMD e aos respectivos coformadores, o que evidencia sua obtenção. Além disso, os polimorfos exibem diferenças entre si que podem ser vistas em seus espectros, como a intensidade, a posição ou mesmo a ausência dos modos.

Conclusões

Os polimorfos de cocristais apresentaram espectros bem semelhantes entre si, porém ambas as técnicas (FT-IR e Raman) mostraram-se úteis na caracterização e distinção das formas polimórficas.

Agradecimentos

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

[1] I. H. M. Al Khafaji, Y. K. Al-Bayati, International Journal of ChemTech Research, 2017, pp. 552–561.
[2] A. S. da Silva, C. E. R. Silva, F. R. Paula, F. E. B. da Silva, AAPS PharmSciTech, 2016, pp. 778–786.
[3] A. Dalpiaz, B. Pavan, V. Ferretti, Drug Discovery Today, 2017, pp. 1134–1138.

VERSÃO PRELIMINAR

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Utilização de filmes finos de nanopartículas de ouro para caracterização da adsorção de agrotóxicos por espectroscopia SERS

Pôster 135

William da Silva Martini[1]*, Antonio Carlos Sant'Ana[1]

[1]*Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Cidade Universitária, CEP 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brasil.*
williamartini@yahoo.com.br.
Palavras Chave: *Agrotóxicos, Espectroscopia SERS, Filmes finos.*

Introdução

A aplicação incorreta e excessiva de agrotóxicos pode causar desequilíbrios ambientais com efeitos agudos e crônicos nos organismos vivos.[1] O desenvolvimento de pesquisas na área de agrotóxicos é importante devido à sua grande utilização no Brasil e aos seus efeitos na saúde humana e nos ecossistemas. Como estratégia de estudo, o desenvolvimento de substratos ativos SERS também têm sido um ponto focal de pesquisa nos últimos anos. O espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS; do inglês "*Surface Enhanced Raman Scattering*") é um dos métodos mais sensíveis para a detecção de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas nanoestruturadas.[2]

Resultados e Discussão

Foi obtido um filme fino de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona, denominadas de AuNP-OM, empregado como substrato SERS. Foi utilizada a molécula do agrotóxico Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) para ser caracterizada pela adsorção no filme fino sintetizado. Foram obtidos os espectros Raman e SERS da molécula, representados nas Figuras 1 e 2 respectivamente, ambos analisados no espectrômetro Raman Bruker-Senterra dispersivo com linha de excitação do laser com comprimento de onda de 632,8 nm.

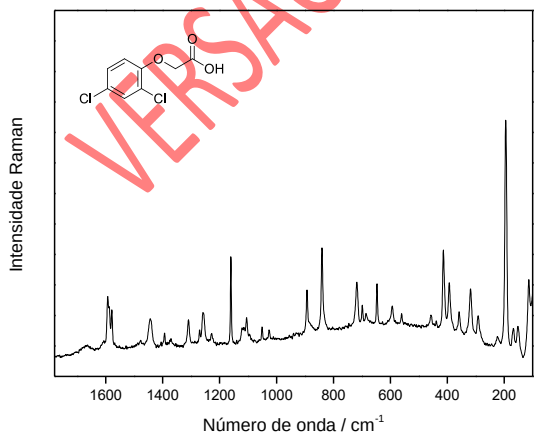


Figura 1. Espectro Raman da molécula de agrotóxico 2,4-D no estado sólido na radiação de excitação do laser no comprimento de onda de 632,8 nm.

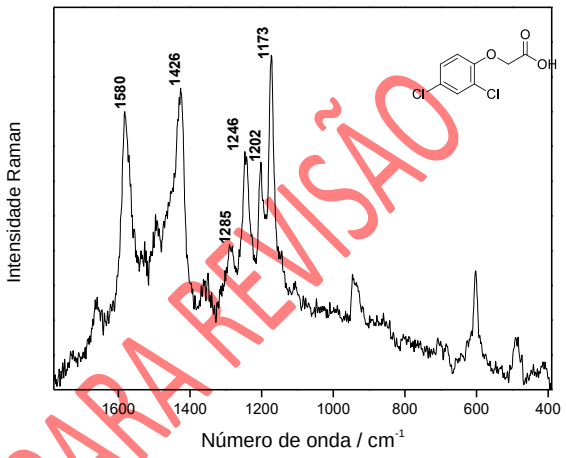


Figura 2. Espectro SERS da molécula de agrotóxico 2,4-D adsorvido no filme fino de AuNP-OM.

A mudança no padrão espectral do espectro SERS da molécula de 2,4-D, permite inferir que houve a interação entre a molécula e a superfície metálica. As bandas mais intensas em 1173 cm^{-1}, 1246 cm^{-1} e 1418 cm^{-1} são relacionadas aos modos de respiração do anel, flexão C–H no plano e estiramento C-C, respectivamente. Todas essas bandas estão, portanto, relacionadas às vibrações do anel no plano, indicando que as moléculas são preferencialmente adsorvidas com o plano do anel perpendicular à superfície.

Conclusões

A utilização de um substrato SERS construído a partir de um filme fino constituído por nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona permitiu a observação do efeito SERS através dos espectros das moléculas de 2,4-D, mostrando-se um excelente sistema de detecção deste analito.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPEMIG (CEX-APQ-02392-15), agências de financiamento brasileiras e à Universidade Federal de Juiz de Fora.

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO

[1] M. Chiarello et al., ***Química Nova***, 2016, pp. 158-165.

[2] C. J. Addison, A. G. Brolo, ***Langmuir***, 2006, pp. 8696-8702.

VI EnBraER - Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman
01 a 04/12/19, Belém – PA

Redução do Efeito Fitotóxico do Cloreto de Mercúrio pela Rutina e Avaliação das Interações por Espectroscopia Vibracional (Raman e FTIR).

Pôster 136

Yedda M. L. S. de Matos[1]*, Daniel L. M. Vasconselos[2], Antonio C. H. Barreto[2], Janaina E. Rocha[1], José B. Neto[1], Fabia, F. Campina[1], Juan C. Alvarez-Pizarro[3], Henrique D. M. Coutinho[1], João H. da Silva[3]

[1] *Universidade Regional do Cariri-URCA, Crato-CE;*
[2] *Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza, CE;*
[3] *Universidade Federal do Cariri-UFCA, Juazeiro do Norte-CE.*

**yedda.lobo@urca.br.*
Palavras Chave: *Espectroscopia Raman, Flavonoide, Citoproteção.*

Introdução

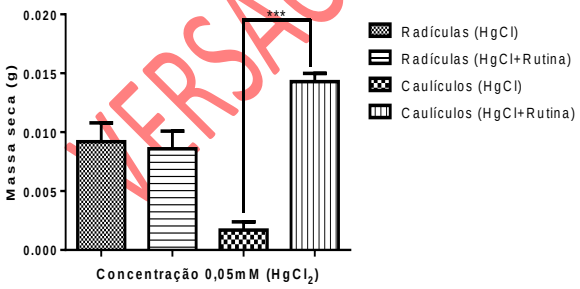
Os metais tóxicos podem provocar problemas de toxicidade nos organismos expostos a eles. Muitas substâncias são capazes de reverter essa toxicidade. Dentre os metabólitos secundários de origem vegetal amplamente investigados estão os flavonoides. No presente trabalho, foi investigado o flavonoide rutina com o intuito de verificar seu papel na redução da toxicidade do cloreto de mercúrio em *Lactuca sativa* e avaliar as interações entre estas por Espectroscopia Vibracional.

Resultados e Discussão

Quando o flavonoide rutina é associado ao cloreto de mercúrio, (Fig. 1), ele não apenas permite um melhor desenvolvimento e crescimento de caulículos, como também confere que os tecidos vegetais da planta sejam conservados. Esses resultados corroboram com os autores [1,2].

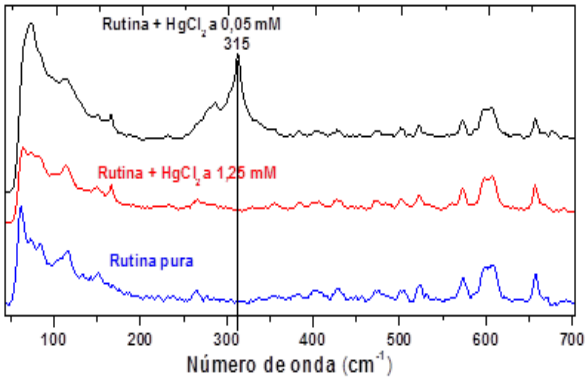
Figura 1. Massa seca de plântulas de *L. sativa* submetidas ao cloreto de mercúrio a 0,05 mM em ausência e presença de rutina

.



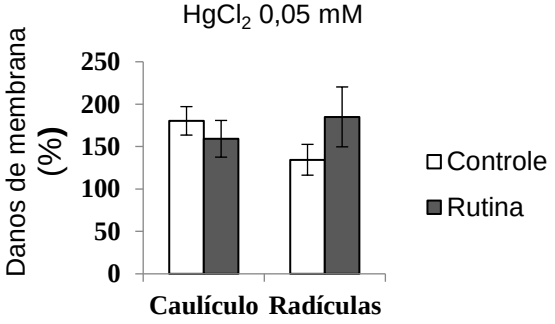
A Fig. 2 mostra o espectro Raman da rutina pura e associada com soluções de $HgCl_2$ a 0,05 mM e 1,25 mM. Entre as regiões de 50 a 700 cm^{-1} podemos observar uma mudança na intensidade da banda 315 cm^{-1}, evidenciando assim, a coordenação do mercúrio presente na molécula da rutina.

Figura 2. Espectros Raman da rutina pura e associadas com $HgCl_2$ a 0,05 mM e 1,25 mM.



Na Figura 3 observa-se que a rutina teve um efeito protetor no caulículo de plântulas de *L. sativa*, mas não em raízes.

Figura 3. Danos de membrana em *L. sativa* provocados pelo $HgCl_2$ a o,05 mM em ausência e presença de rutina.



Conclusões

Observou-se a atividade citoprotetora da rutina, pricipalmente no caulículo. Os testes de toxicidade utilizando vegetais constituem recurso prático de boa sensibilidade na indicação qualitativa da presença de substâncias tóxicas. Essa interação foi evidenciada por FT-Raman e FTIR.

Agradecimentos

URCA, UFC, UFRPE, UFCA, CNPq e CAPES

[1]https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.07.002.
[2] https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.03.015

VERSÃO PRELIMINAR

VERSÃO PRELIMINAR PARA REVISÃO