



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Espectroscopia Raman aplicado ao beta-caroteno

Mestrando: Daniel Palheta Pereira Filho

Orientador: Sanclayton Geraldo C. Moreira

UFPA/ICEN/PPGF

CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO GUAMÁ

66.075-110-BELÉM-PARÁ BRASIL

Belém – Pa

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Espectroscopia Raman aplicado ao beta-caroteno

Por

Daniel Palheta Pereira Filho

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

Orientador

Banca Examinadora

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Orientador-UFPA)

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios (Co-orientador-UFPA)

Prof. Dr. Paulo de Tarso (Avaliador externo-UFC)

Dissertação submetida à avaliação da banca examinadora como pré requisito para obtenção do título de Mestre em Física na área de Física da Matéria Condensada

Belém – Pa

2010

À Deus em primeiro lugar por ter dado a oportunidade a mim de Realizar esse trabalho aos meus pais Daniel Palheta e Edilea Favacho pelo apoio. Em especial a minha noiva Aurilene Barbosa pelo apoio e compreensão durante todo esse processo que nós passamos.

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira, pela orientação e acompanhamento durante a realização deste trabalho, além da compreensão e lições tanto profissionais quanto vivenciais.
- ao Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios pela ajuda no manuseio de alguns equipamentos e por lições profissionais.
- a prof. Dr. Maria José Sales e Dr. Jussara Angélica Durães, pela fabricação das amostras que foram usadas para obtenção de alguns resultados dessa dissertação.
- aos Professores da Pós-Graduação que possibilitaram a minha formação tanto profissional quanto moral.
- aos amigos do laboratório de Materiais da Amazônia Luis Fernando e Alex Junior por terem me ajudado a fazer algumas medidas importantes para elaboração deste trabalho.
- aos amigos do Laboratório de Física Pesquisa que sempre me deram apoio e incentivo no decorrer do curso.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1: Espalhamento Raman Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes	9
Fig. 3.2: Estrutura química do Beta-caroteno	15
Fig. 3.2: Estrutura química do Ácido Oleico	16
Fig. 3.3: Estrutura química do Poli(metacrilato de metila)	18
Fig. 3.4: Foto da Palmeira de Buriti	19
Fig. 3.5: Fotos de Brinquedos de Buriti	20
Fig. 3.6: Fotos do fruto do Buriti	20
Fig. 4.1: Foto do Beta-caroteno em pó	25
Fig. 4.2: Foto das amostras de Ácido Oleico Puro e de Beta-caroteno diluído em ácido oléico em diferentes concentrações	26
Fig. 4.3: preparação das amostras de PMMA + óleo de buriti	28
Fig. 4.4 Foto das amostras de PMMA puro e modificado com óleo de buriti em diferentes concentrações	29
Fig. 4.5: Foto do Micro Raman modelo iRH 320 fabricado pela HORIBA	30
Fig. 4.6: Foto do Raman portátil	30
Fig. 4.7: Foto do Beta-caroteno dissolvido em Hexano e cristalizado	31
Fig. 5.1: Espectro Raman do Beta-caroteno puro	35
Fig. 5.2: Esquema usado para fazer as medidas no PMMA puro	36
Fig. 5.3: Espectro Raman do PMMA puro	37
Fig. 5.4: Espectros Raman do óleo de buriti e do ácido oléico	39
Fig. 5.5: Imagens obtidas por MEV do PMMA puro e modificado com óleo	40

Fig. 5.6: Imagem da blenda PMMA: óleo de buriti 35% obtida com microscopia óptica	41
Fig. 5.7: Espectros Raman das Blendas de PMMA em diferentes concentrações (0, 8, 15 e 35%) na região de 200 à 1800 cm^{-1} e da intensidade do pico em 1656 cm^{-1} em função da concentração de óleo na blenda	41
Fig. 5.8: Espectro Raman da blenda PMMA: óleo de buriti nas concentrações (0, 8, 15, 35%) na região de 2700 à 3100 cm^{-1}	42
Fig. 5.9: Espectro Raman do óleo de buriti e da Blenda de PMMA:óleo de buriti na região de 750 à 1800 cm^{-1}	43
Fig. 5.10: Espectro Raman do óleo de buriti e da Blenda de PMMA:óleo de buriti na região de 2600 à 3100 cm^{-1}	44
Fig. 5.11: Absorbância do beta-caroteno Diluído em água, em AO com agitação mecânica de 10 min, em AO por Ultra-Som durante 10 min e do AO puro	45
Fig. 5.12: Ajuste de 5 gaussianas no espectro de absorbância do beta caroteno	46
Fig. 5.13: Coeficiente de extinção do beta-caroteno em função do comprimento de onda	46
Fig. 5.14: Espectro Raman das Soluções de AO + BC	47
Fig. 5.15: Espectro das soluções de AO + OB ampliada	48
Fig. 5.16: Espectro Raman do BC em AO antes e depois do Ultra-Som	49
Fig. 5.17: Resultado de Adulteração encontrados na literatura	50
Fig. 5.18: Espectro Raman do AO para diferentes concentrações de óleo de Soja	51
Fig. 5.19: Intensidade Relativa em função da concentração de Adulterante em torno da região 1.746 cm^{-1}	51

LISTA DE TABELAS

Tab. 3.1: Algumas propriedades físicas do beta-caroteno	16
Tab. 3.2: Algumas propriedades físicas do PMMA	18
Tab. 3.3: Composição do óleo de buriti em substâncias não graxas	21
Tab. 3.4: Composição do óleo de buriti em ácidos graxos	22
Tab. 3.5: Algumas propriedades físicas do óleo de buriti	22
Tab. 5.1: Freqüências referente ao beta-caroteno	35
Tab. 5.2: Freqüências referente ao PMMA puro	37
Tab. 5.3: Freqüências do ácido oleico puro	39

ÍNDICE ANALÍTICO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ESQUEMAS	vi
RESUMO	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO 1	3
1.1- INTRODUÇÃO	3
1.2- OBJETIVO GERAL	5
1.3- OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
REFERÊNCIAS DO CAP.1	7
CAPÍTULO 2	8
2.1-INTRODUÇÃO	8
2.2-TEORIA DO EFEITO RAMAN	8
REFERÊNCIAS DO CAP.2	14
CAPÍTULO 3	15
3.1-INTRODUÇÃO	15
3.2-O BETA-CAROTENO	15
3.3-O ÁCIDO OLEICO	16
3.4-OS POLÍMEROS	17
3.5-O POLI(METACRILATO DE METILA)	17
3.6-O ÓLEO DE BURITI	19
3.7-BLENDAS POLÍMERICAS	23
REFERÊNCIAS DO CAP.3	24
CAPÍTULO 4	25
	vi

4.1-INTRODUÇÃO	25
4.2-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
4.2.1-BETA-CAROTENO	25
4.2.2-BETA CAROTENO DILUÍDO EM ÁCIDO OLEICO	26
4.2.3-O ÓLEO DE BURITI	27
4.2.4-AS BLENDS	27
4.3-EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	29
4.3.1-MICRORAMAN	29
4.3.2-RAMAN PORTÁTIL	30
4.4-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
REFERÊNCIAS DO CAP.4	33
CAPÍTULO 5	34
5.1-INTRODUÇÃO	34
5.2-ESPECTRO RAMAN DO BETA-CAROTENO PURO	34
5.3-ESPECTRO DO PMMA PURO	36
5.4-ESPECTRO FT-RAMAN DO ÁCIDO OLEICO PURO E DO ÓLEO DE BURITI	38
5.5-ESPECTRO RAMAN DAS BLENDS POLÍMERICAS PMMA: ÓLEO DE BURITI	40
5.5.1-IMAGENS MICROSCÓPICAS DAS BLENDS	40
5.6-ESPECTROS DAS BLENDS	41
5.7-ESPECTRO RAMAN DO BC DISPERSOS EM AO	47
5.8-ADULTERAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	49
REFERÊNCIAS DO CAP.5	52
CAPÍTULO 6	54
6.1-COMCLUSÃO	54
6.2-SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	56

RESUMO

Os óleos vegetais vêm sendo estudados, por alguns anos, de forma intensiva. Entretanto o estudo dessas substâncias apresenta certa dificuldade pelo fato destes óleos apresentarem composições químicas muito complexas. Neste estudo apresentado em forma de dissertação, apresentaremos algumas das formas variadas do espectro Raman do Beta-caroteno e do óleo de buriti em diferentes concentrações e em diferentes meios. O óleo de buriti é uma substância que possui muitas propriedades, entre elas propriedades ópticas e medicinais. É formado por uma composição de várias substâncias graxas e não graxas. Duas das substâncias encontradas no OB também fazem parte de nosso estudo que são o beta-caroteno e o ácido oleico. O beta-caroteno é um carotenóide precursor da vitamina A, muito encontrado em frutos e verduras que apresentam coloração vermelho-alaranjado. O ácido oleico é um ácido graxo muito importante e está presente, quase sempre em grande concentração, na maioria dos óleos vegetais. Com o intuito de estudarmos os espectros Raman desses materiais foram dissolvidos 6,1 mg de beta-caroteno em 50 ml de ácido oléico chamado de solução base. A partir dessa solução, foram misturadas diferentes quantidades de ácido oleico a fim de obtermos soluções mais diluídas, gerando assim soluções de concentrações menores que a solução base, até ser atingido uma concentração próxima a 0% de beta-caroteno. Todas as soluções foram submetidas a agitação mecânica. Uma em especial foi submetida a agitação tanto mecânica quanto ao Ultra-Som. As blendas de PMMA modificados com óleo de buriti foram fabricadas no Laboratório de Química Física da UNB, numa parceria do Grupo de Polímeros da UNB e do Grupo de Física de Materiais da Amazônia da UFPA. Os resultados mostram que as intensidades Raman aumentam ou diminuem, conforme a concentração de beta-caroteno na solução e de óleo de buriti na blenda. Mostra que em 1656 cm^{-1} aparece um pico referente a presença de óleo de buriti na blenda e o deslocamento de alguns modos em algumas regiões do espectro da blenda. Com relação ao espectro da solução foi identificado mudança na solução submetida ao ultra-som com o desaparecimento de alguns modos referentes ao ácido oleico e ao beta caroteno.

ABSTRACT

Vegetable oils have been studied for some years, very intensively. However the study of these substances presents some difficulty because these oils present very complex chemical compositions. In this study presented as a dissertation, we present some of the various forms of the Raman spectrum Beta-carotene and buriti oil at different concentrations in different media. The buriti oil is a substance that has many properties, eg medical and optical properties. It consists of a composition of various substances give no grease and fat. Two of the substances found in the OB are also part of our study is that beta-carotene and oleic acid. Beta-carotene is a carotenoid precursor of vitamin A is commonly found in fruits and vegetables that have red-orange. Oleic acid is a fatty acid is present and very important, often in high concentrations in most vegetable oils. In order to study the Raman spectra of these materials was dissolved 6.1 mg beta-carotene in 50 ml of oleic acid solution called the base. From this solution were mixed different amounts of oleic acid in order to get more dilute solutions, generating solutions of concentrations less than the base, until it reached a concentration close to 0% beta-carotene. All solutions were subjected to mechanical agitation. One in particular was subjected to agitation increase both the mechanical and ultrasound. The blends of PMMA modified with buriti oil were produced at the Laboratory of Chemical Physics of UNB, a partnership of the UNB Group Polymers and Materials Physics Group of the Amazon, UFPA. The results show that the Raman intensities increase or decrease, depending on the concentration of beta-carotene in the solution and buriti oil in the blend. Shows that in 1656 cm^{-1} appears a peak in the presence of oil in the blend buriti and the displacement of some modes in some regions of the spectrum of the blend. With respect to the spectrum of solution change was identified in the solution subjected to ultrasound with the disappearance of some modes for the oleic acid and beta carotene.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A ciência, a través de muito tempo, vem buscando um aperfeiçoamento de matérias, com o intuito de fornecer às pessoas uma qualidade de vida melhor e barata. Com isso a corrida pela criação e aperfeiçoamento desses novos materiais vem aumentando com o decorrer dos anos. A maioria deles pode ser trabalhada nas diversas áreas da ciência como na física, química, engenharia, medicina e fármacos.

Os óleos da Amazônia a tempos vêm sendo estudados, em especial o Óleo de Buriti, tirado da poupa do buriti, que é uma fruta encontrada com abundância em toda a região amazônica. Ele é rico em carotenóides, que são pigmentos que vão de uma cor amarelada à vermelhada, distribuídos de uma forma generalizada entre as plantas, um desses carotenóides mais estudados pelas suas aplicações, atualmente, é o beta-caroteno ponto central desta dissertação.

O beta-caroteno é precursor da vitamina A, por isso ele tem grande aplicação nas indústrias de alimentos e medicamentos. Ele tem propriedades antioxidantes que ajudam na neutralização dos radicais livres (moléculas reativas e de grande energia, que se formam através de reações bioquímicas) que fazem mal a saúde humana.

Destacaremos a seguir alguns trabalhos considerados mais importantes:

J. P. Cerón-Carrasco^[1.1] calcula os modos normais de vibração dos isômeros de beta-caroteno de forma computacional, incluindo os isômeros 7-, 9-, 11-, 13- e 15-*monocis* e os osômeros 7,13'-, 9,13-, 9,13'-, 9,15-, 11,11'- e 13,15-*dicis*. Esse estudo necessita de uma estabilidade dos isômeros que são calculados através do nível teórico B3LYP/6-31G(d) e as energias são recalculadas em um nível maior B3LYP/6-311+G(2d,2p). Ainda é calculado o efeito de torção dos anéis de beta-caroteno sobre o grau de conjugação das cadeias de polieno. Os espectro de infra vermelho e Raman são calculados em cima do nível B3LYP/6-31G(d).

Tiago Buckup^[1.2] investiga a dinâmica vibracional no estado excitado do beta-caroteno em solução usando uma (bomba-DFWM), Degenerate Four-Wave Mixing. Nesta técnica de 2D, uma bomba de pulso inicial promove o sistema para o estado excitado que é sondada pela seqüência DFWM tendo como foco principal a mudança do estado s_2 a s_1 , mostra que o deslocamento das frequências vibracionais do estado excitado é medido e é explicado como modo de arrefecimento vibracional específico com resultados sugerindo uma conversão interna no intervalo de tempo entre 260 e 500 fs, sem estados intermediários.

Mitsuru Sugisaki^[1.3] usa a espectroscopia de Mistura de Quatro Ondas para observar oscilações das moléculas de beta-caroteno e seu homólogo num intervalo de tempo de algumas dezenas de femtosegundos obtendo respostas de terceira ordem não lineares. Cálculos baseados no modelo do oscilador Browniano foram feitos sob o limite de excitação impulsiva e mostraram que a excitação para o estados s_2 é perdida através do processo de relaxamento acontecendo o mesmo para o estado s_1 . O tempo de vida vibrônicas decorrente do sistema foi estimada em 1 ps, que é cerca de 5 vezes maior que o tempo do estado s_2 (~ 150 fs).

Boon-Seang Chu^[1.4] usa o método de Evaporação-Emulsificação para criar nanopartículas de Beta-caroteno dispersos em proteínas ...

R. Nakamura^[1.5] faz um trabalho de espalhamento Raman Amplo e luminescência em solução diluída de beta-caroteno. Quando a energia de excitação é variada em relação ao pico da banda de absorção de 0-0 para o lado de baixa energia em 60K e 175 K, (a) a forma da linha de 0-0 muda a emissão de banda simétrica para assimétrica e (b) a intensidade da luminescência diminui rapidamente em comparação com Intensidade do espalhamento Raman por ν_1 , ν_2 e ν_3 intramolecular dos modos vibracionais do beta-caroteno. O Raman Amplo é o espelhamento dos modos de vibração de baixa frequência de fônons em solução.

M. Waltelet^[1.6] investiga a estrutura eletrônica do beta-caroteno pro foto-emissão clássica e de duplo feixe mostrando que ele tem um gap de $0,8 \pm 0,2$ eV separadas de uma largura de $1,3 \pm 0,2$ da banda da banda de condução.

1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Inicialmente fazemos uma abordagem de alguns dos vários trabalhos realizados utilizando o beta-caroteno. No capítulo 2 falaremos da técnica usada para realizar nossas medidas; nos capítulos 3 e 4 os materiais e a metodologia, respectivamente, usados no desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 5 estão os resultados de nossa pesquisa e no 6 está a conclusão de nosso trabalho.

Esta dissertação tem em vista identificar a presença do beta-caroteno em diferentes meios. Em nosso caso os meios são o óleo de buriti e o ácido oleico, no entanto o óleo de buriti está modificando um polímero, poli(metacrilato de metila) PMMA, ou seja, está

formando uma blenda. Os materiais, tanto a blenda quanto a solução, estão modificados em diferentes concentrações com o PMMA (8, 15, 35 %) e a de ácido oleico com beta-caroteno (20%, 50%, 100%).

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Tentar identificar nas blendas os modos normais de vibração tanto do óleo de buriti quanto do beta-caroteno.

b) Fazer a comparação dos espectros Raman do PMMA puro, óleo de buriti puro e do beta-caroteno para identificar se há alguma mudança.

c) Fazer uma solução de beta-caroteno em ácido oleico e verificar de que forma esses dois materiais se comportam quando misturados.

d) submeter uma solução de mesma concentração a dois processos diferentes, um sob agitação mecânica e o outro sob agitação de ultra-som.

e) Tentar identificar os modos normais de vibração dessa solução e fazer uma comparação dos espectros Raman do ácido oléico puro e do beta-caroteno com o tirado da solução.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1

- 1.1- J. P. Cerón-Carrasco, A. Batista, *et al*, **Density Functional Theory Study of the Stability and Vibrational Spectra of the β -Caroteno Isomers**, *Jornal Physics Chemical*, 2009, 113, 9899-9907.
- 1.2- Tiago Buckup, *et al*, **Multidimensional spectroscopy of β -carotene: Vibrational cooling in the excited state**, 2009, 219-223
- 1.3- Mitsuru Sugisaki, *et al*, **Four-wave mixing signals from β -Caroteno and its n = 15 homologue**, *Photosynth Res*, 2008, 95, 299-308.
- 1.4- Boon-Seang Chu, *et al*, **Preparation of Protein-Stabilized β -Caroteno Nanodispersions by Emulsification–Evaporation Method**, *Oil Chemical Society*, 2007, 84, 1053-1062.
- 1.5- R. Nakamura, S. Yamamoto, *et al*, **Broad Raman Scattering and Luminescence in β -Caroteno solution**, *Jornal of Chemical, Physics*, 2002, 1, 117.
- 1.6- M. Wautelet, L. D. Laude, **Electronic structure of the β -Caroteno crystal**, *Chemical Physics Letters*, 2001

CAPÍTULO 2

O EFEITO RAMAN

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo fazemos um breve apanhado histórica do efeito Raman e da teoria clássica que o descreve, fazendo também citações de alguns aspectos da teoria quântica que é essencial para o entendimento do efeito.

2.2 TEORIA DO EFEITO RAMAN

O embasamento teórico do efeito Raman foi descrito, inicialmente, por A. Smekal^[2.1], em 1923, que necessitou da teoria quântica para este fim. Entretanto, somente em 1928 esse fenômeno foi observado experimentalmente e sua explicação foi dada pelo indiano Chandrasekhara Venkata Raman^[2.2] durante um encontro da Associação de Ciências do Sul da Índia. Durante vários experimentos realizados, Raman observou a radiação luminosa que era espalhada por várias amostras sólidas transparentes, líquidas e gasosas originadas de uma lâmpada de mercúrio que incidia sobre as mesmas. Após observar o espalhamento dessa radiação por um espectrógrafo, ele verificou que algumas linhas e bandas apareciam deslocadas em comparação ao espectro original da lâmpada e que o surgimento dessas novas linhas dependia do material que estava sendo utilizado no momento como centro espalhador^[2.4]. Raman observou também que havia uma diferença de frequência entre a luz incidente e a luz espalhada e que várias linhas do espectro da radiação espalhada eram iguais às frequências da banda de absorção infravermelha da própria substância. Com isso, ele concluiu que os deslocamentos observados eram as frequências de oscilações dos átomos de

uma molécula e que estas dependiam do tipo de ligação química e da geometria molecular do material. E em homenagem ao indiano este fenômeno ficou conhecido como efeito Raman.

O efeito Raman nada mais é do que o espalhamento inelástico de luz pela matéria, com isso, pode haver um aumento ou diminuição na energia de rotação ou vibração do centro espalhador. De acordo com a teoria clássica, isto ocorre sempre que uma onda eletromagnética interagir com alguns modos normais de vibração de um determinado material. A radiação espalhada pode apresentar uma frequência igual à radiação incidente conhecido como espalhamento Rayleigh ou com frequências menores ou maiores que ela, conhecidas como espalhamento Stokes e Anti-Stokes respectivamente. Essas diferenças entre as energias da radiação incidente e espalhada estão relacionadas às diversas propriedades vibracionais de cada material. As emissões Raman por um determinado material podem ser observadas através de uma radiação monocromática excitada nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho^[2.5]. A figura 2.1 mostra como funciona o efeito Raman.

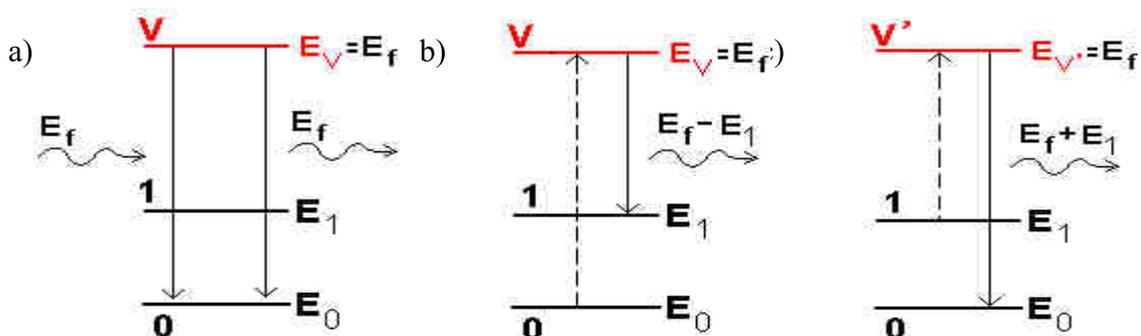


Figura 2.1 – V é o estado de maior energia, 1 é o estado de energia intermediário, 0 é o estado fundamental, E_v é a energia do estado V , E_1 é a energia do estado 1 , E_0 é a energia do estado fundamental, E_f é a energia do fóton e a) espalhamento Rayleigh, b) espalhamento Stokes e c) espalhamento Anti-Stokes^[2.7].

A explicação clássica do efeito Raman^[2,3] se detém no fato de que toda vez que uma radiação incidente com campo elétrico \vec{E} interage com um meio material, ele, o campo, induz um momento de dipolo \vec{P} neste meio. Com isso, as moléculas do material começam a vibrar com a mesma frequência da radiação incidente. Devido a esta vibração, a polarizabilidade α varia com a distância devido a um modo normal de vibração Q do material. O momento de dipolo é dado, em primeira ordem por^[2,3,2.4]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.1)$$

onde α é conhecida como polarizabilidade eletrônica e mede a facilidade que a nuvem eletrônica tem para se deformar e originar dipolo. A variação da polarizabilidade com as vibrações do sistema pode ser expressa por uma expansão em Taylor dada por:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots \quad (1.2)$$

Pode-se observar que a derivada em Q é tomada na posição de equilíbrio.

Considere agora que o campo elétrico da luz incidente \vec{E} (com frequência ω_0) que está interagindo com o sistema e o modo normal de vibração do material Q (com frequência ω) sejam dados por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad \text{e} \quad Q = Q_0 \cos \omega t \quad (1.3)$$

onde: ω_0 e ω representam a frequência da radiação incidente e do modo normal de vibração, respectivamente.

Substituindo (1.2) e (1.3) em (1.1), obtemos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t \quad (1.4)$$

Usando as manipulações trigonométricas necessárias podemos observar que:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \left[\cos \omega_0 - \omega t + \cos \omega_0 + \omega t \right] \quad (1.5)$$

Podemos observar na equação (1.5) que o primeiro termo dá origem ao espalhamento elástico de luz conhecido como espalhamento Rayleigh, uma vez que este só depende da frequência ω_0 . Já o segundo termo está intimamente relacionado ao aparecimento dos efeitos Raman Stokes e anti Stokes, mas isto só ocorre se tivermos:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \quad (1.6)$$

Ou seja, deve haver necessariamente uma variação da polarizabilidade elétrica do material devido a um pequeno deslocamento da coordenada generalizada Q .

Podemos observar também que as frequências $\omega_0 - \omega$ e $\omega_0 + \omega$, estão intimamente relacionadas às frequências da radiação espalhada- efeito Raman Stokes e *anti-Stokes*, respectivamente.

Para o caso unidimensional, caso em que o campo da radiação incidente e o momento de dipolo induzido no material estão na mesma direção, a polarizabilidade α pode ser dada por um escalar, caso contrário a polarizabilidade é dada pelo tensor:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

onde α é o tensor polarizabilidade elétrica ou tensor Raman^[2,6] cuja intensidade depende da simetria do sistema.

Apesar de a teoria clássica predizer com, boa aproximação o efeito Raman, é imprescindível uma descrição básica levando em consideração a teoria quântica. A interação da radiação com a matéria pode dar início a uma série de excitações elementares, dentre elas podemos citar algumas como: os polaritons, as ondas de spin, que ocorrem quando há uma variação no espaço da precessão dos modos coletivos dos spins os plasmons, mas o mais presente em qualquer tipo de material para temperatura acima do zero absoluto são os fônons.

O efeito Raman, que é resultado da interação da radiação com a matéria, pode ser descrito da seguinte forma: consideremos a interação da radiação com um certo material cristalino. A radiação que incide no material possui momento e energia que são dados por $\hbar k_i$ e E_i , respectivamente. Após a interação da radiação com o material, a luz é espalhada com um momento e uma energia dados por $\hbar k_e$ e E_e , respectivamente, e um fônon pode ser criado neste processo com momento $\hbar K$ e energia E_F . Caso o material já esteja em um estado vibracional excitado ($T > 0$), após a interação de um fóton com a rede cristalina, o material poderia passar a um estado vibracional mais baixo com a aniquilação de um fônon da

rede. Neste processo de interação que origina o efeito Raman, assim como nos demais teremos a conservação da energia e do momento linear:

$$\hbar k_i = \hbar k_e \pm \hbar K$$

$$E_i = E_e \pm E_F$$

Aqui os sinais (-) e (+) referem-se aos processos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2

- 2.1- A. Smekal, **Naturwiss**, 11 , 873 (1923)
- 2.2- C.V. Raman, **Indian J. Phys.** , 2 , 387 (1928)
- 2.3- David L. Andrews; Andrey A. Demidov, **An Introduction to Laser Spectroscopy**. Editora Plenum Press. 1995.
- 2.4- Couto R. M. O, **Espalhamento Raman Eletrônico do Sm^{2+} em CaF_2** , Tese de Doutorado, UNICAMP, CAMPINAS SP, 1981
- 2.5- O. Sala, **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Editora da UNESP. 1996 – ISBN –85-7139 -111-4
- 2.6- D. A, **Long-Raman spectroscopy-McGran-Hill-ISBN**, 0-07-038675-7
- 2.7- José E. Moreira; Ilde Guedes, **O Efeito Raman, Seara da ciência**, www.searaciencia.ufc.br/raman/raman.htm

CAPÍTULO 3

OS MATERIAIS

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentamos uma breve abordagem sobre o Beta-Caroteno, o Ácido Oleico, o Poli(metacrilato de metila) (PMMA), o Óleo de Buriti, bem como, sobre a blenda formada por estes dois compostos.

3.2 O BETA-CAROTENO

O beta caroteno é um carotenóide pró-vitamina A com 40 carbonos, 58 hidrogênios e 11 ligações π em sua estrutura molecular.

Cientistas acreditam que o consumo de frutos e vegetais, que sejam ricos em beta-caroteno, exercem uma forma de proteção contra o desenvolvimento de certos cancros, em especial o cancro do pulmão, beneficia a visão noturna, atua no metabolismo de gorduras, aumenta a imunidade e auxilia na formação da melanina. A figura 3.5 mostra a estrutura química do beta caroteno e a tabela 3.1 mostra algumas propriedades físicas dele.

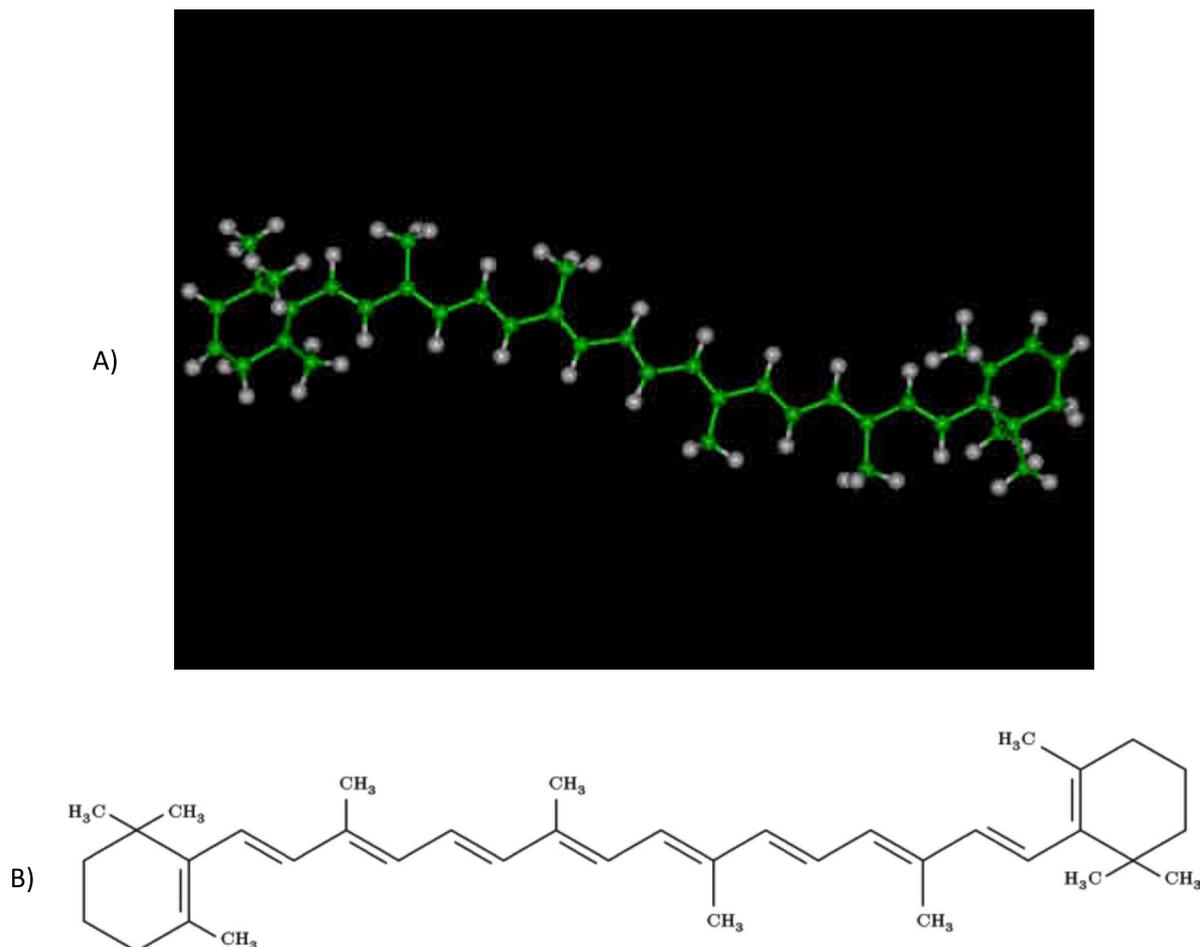


Figura 3.1 – Estrutura química do beta-caroteno . Em (A) estrutura em 3-D e 2-D em (B).

Referência (<http://www.worldofmolecules.com/antioxidants/bcarotene.htm>)

Tabela 3.1 – Algumas propriedade físicas do beta caroteno^[3.1].

Massa molar	536.87 g mol ⁻¹
Densidade	0.941 ± 0,06g/cm ³
Ponto de fusão	180-182 °C
Ponto de ebulição	± 22 °C
Ponto de fulgor	103 °C

3.3 O ÁCIDO OLEICO

O ácido oléico é um ácido graxo que possui uma cadeia longa com 18 carbonos na sua estrutura e também um grupo funcional COOH. Por possuir uma dupla ligação entre os carbonos é conhecido como ácido graxo insaturado. Os ácidos graxos pertencem a uma classe de compostos orgânicos que originam os lipídeos, os quais são de vital importância na construção da membrana celular, presentes na epiderme e protegem e fazem parte da barreira da pele evitando assim sua desidratação na perda de água através da pele.

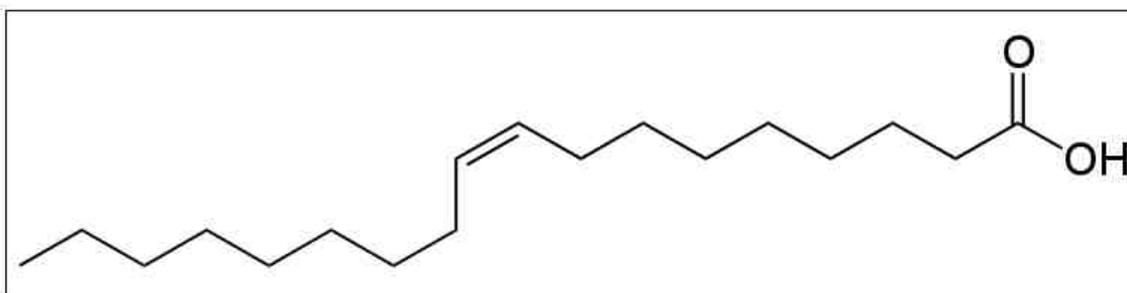


Figura 3.2 – Estrutura química do ácido oléico (9 trans).

3.4 OS POLÍMEROS

O plástico é um tipo de material que tem em sua composição um polímero orgânico sintético, ou seja, produzidos pelo homem. A palavra **polímero** se originou do grego: poli – muitas, mero – partes, ou seja, é uma macromolécula natural ou sintética, que possui um auto peso molecular formado pelo emparelhamento de unidades moleculares fundamentais conhecidas como monômeros^[3.2]. Assim o monômero originado do grego: mono – um, mero – partes, é uma molécula que pode se ligar a várias outras para formar um polímero. Os polímeros orgânicos formam muitos dos materiais que compõem os organismos vivos, como os ácidos nucleicos, as proteínas e a celulose, etc. Alguns desses polímeros naturais, como as

proteínas, são compostos de só um tipo de monômero, mas a maioria dos polímeros naturais e sintéticos é formada de vários tipos de monômeros, que são conhecidos como copolímeros.

Como as cadeias dos polímeros são, normalmente, formadas pela união de um número variado e aleatório de monômeros, comumente eles não são constituídos de moléculas do mesmo tamanho. Portanto, pode-se definir apenas um valor médio para as propriedades físicas como peso molecular e ponto de fusão. A elasticidade do material, a resistência à abrasão das borrachas, a flexibilidade, a transparência dos filmes e a resistência à tração das fibras são atribuídas ao grande tamanho das cadeias.

3.5 O POLI(METACRILATO DE METILA) PMMA

Dentre os metacrilatos o PMMA é o que apresenta maior possibilidade de aplicações tecnológicas. Sua resistividade superficial é grande comparados com os outros polímeros^[3.2], sendo que as suas características de maior relevância são: sua grande semelhança com o vidro, bastante resistente a agentes atmosféricos, ao impacto e ao risco, tudo isso aliado a um baixo custo e à alta transparência ajuda na sua produção. Devido às suas características ópticas é muito usado também em painéis, letreiros, vidraças e principalmente em *outdoors*, pois possui uma alta resistência à radiação solar, que nesse caso é muito importante. Além disso, podemos destacar aplicações deste polímero na fabricação de lentes de contato e de lentes intra-ocular^[3.3] bem como, na área odontológica^[3.4] significando que ela não é restrita a uma determinada área de pesquisa. A fórmula química do PMMA é o $(C_5O_2H_8)_n$ e sua estrutura está representada na figura 3.3.

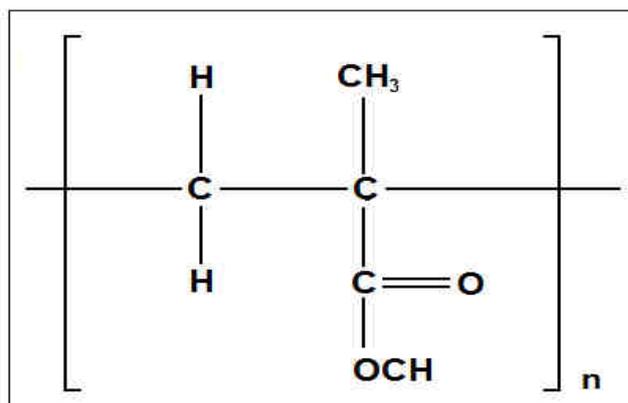


Figura 3.3 – Estrutura do poli(metacrilato de metila) PMMA

A pesquisa para a obtenção de novos materiais a partir do PMAM vem sendo desenvolvida na tentativa de se obter materiais para fins específicos, com melhores propriedades físicas e mecânicas, e que sejam economicamente viáveis^[3.5]. Na tabela 3.2, destacamos algumas propriedades físicas importantes do PMMA.

Tabela 3.2 – Algumas das propriedades físicas do PMMA^[3.5].

Constante dielétrica	2.6
Densidade	1.19g cm ⁻¹
Resistência a Radiação	Razoável
Resistência ao UV	Boa
Índice de Refração	1.49
Coefficiente de Expansão Térmica	70 a 77 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Calor Específico	1400 a 1500 J K ⁻¹ Kg ⁻¹
Condutividade Térmica (T Ambiente)	0.17 a 0.19 W m ⁻¹ K ⁻¹
Difusividade Térmica (T Ambiente)	10,8 x 10 ⁻⁴ cm ² /s
Máxima Temperatura de Trabalho	50 a 90 °C

3.6 O ÓLEO DE BURITI

A palmeira de buriti é uma árvore de grande porte abundante na região norte que tem o nome originado do tupi-guarani que significa "o que contém água". Cientificamente ele é chamado *Mauritia vinifera* ou *Mauritia flexuosa*. O buritizeiro é facilmente encontrado nas regiões alagadas da ilha do Marajó e em muitas cidades próximas de rios. A figura 3.4 mostra uma fotografia da palmeira do buriti.



Figura 3.4 – foto de uma palmeira de buriti

A árvore é considerada pelos nativos de algumas regiões como uma preciosidade, pois dela tudo se aproveita, as folhas servem de cobertura para algumas casas de ribeirinhos e o tronco das folhas serve de matéria prima para fabricação de brinquedos de miriti, nome dado a árvore de buriti em algumas regiões do Pará, a figura 3.5 mostra alguns desses brinquedos. Entretanto, em algumas regiões da Amazônia esta palmeira não é muito valorizada e o seu fruto se estraga pelo chão e alguns são carregado pelas águas dos rios todos os anos. O buriti também é encontrado em alguns estados do nordeste e centro oeste tendo a sua localização, principalmente, às margens dos rios em forma de florestas densas, aonde podem chegar a

atingir até 50 metros de altura. Seus cachos chegam a fornecer de 400 a 800 frutos, e em cada árvore são encontrados até 5 cachos^[3.6].



Figura 3.5 – Fotos de brinquedos de Miriti (Buriti).

O fruto do buritizeiro possui um aspecto oval, medindo aproximadamente entre 4 e 6 centímetros de diâmetro e pesando em média 40 a 45 gramas, apresenta uma coloração castanho avermelhada e é constituído, em média, de 22,07% de casca, 32,65% de caroço, que é muito resistente e lenhoso, 21,03% de polpa fibrosa, 24,25% de polpa comestível^[3.6]. A figura 3.6 mostra o fruto do buritizeiro.



Figura 3.6 – Frutos do buriti prontos para consumo.

O óleo de buriti (OB) é extraído exatamente dos 20,5% de polpa comestível, possui uma coloração alaranjada e é rico em carotenóides que se convertem em vitamina A. Ele é bastante usado pelos nativos na fabricação de remédios caseiros e nas indústrias como matéria-prima

na fabricação de sabonetes, protetor solar e vitaminas. Segue na tabela 3.3 algumas informações da composição do OB.

Tabela 3.3 – Composição do OB em substâncias não graxas^[3.7].

Substâncias	Caroço	Polpa
P₂O₅	4,3 %	15,4 %
SiO₂	6,7 %	0,9 %
Na₂O	1,0 %	1,2 %
K₂O	36,1 %	39,8 %
CaO	16,7 %	11,7 %
MgO	5,3 %	6,9%
MnO	2,9 %	2,3 %
Proteína	3,9 %	8,0 %
Fibra	26,9 %	28,1 %
Liguinina	11,6 %	6,4 %
Açúcares	1,5 %	-
Carboidratos	60,3 %	81,2 %
Beta-caroteno	181 mg/100g	

Tabela 3.4 – Composição do óleo de buriti em ácidos graxos^[3.7].

Ácido palmítico	16,3 %
Ácido Palmitoleico	0,4 %
Ácido Esteárico	1,3 %
Ácido Oleico	79,2 %
Ácido Linoleico	1,4 %
Ácido Ninolênico	1,3 %
Total =	99,9%

Tabela 3.5 – Algumas propriedades físicas do OB^[3,7].

Constante Dielétrica	1,85 a 2,35
Densidade a 25 °C	0,9123 g/cm ³
Índice de Refração a 25 °C	1,4553
Índice de Saponificação	190
Índice de Iodo (Wijs)	72,4
Insaponificáveis	1,2
Índice de Peróxido	3,95
Ponto de Solidificação	13,0 °C
Poder calorífico Superior	9256 Kcal/Kg
Peso Molecular Médio (por cromatografia gasosa)	870
Viscosidade a 37,8 °C	35,0

3.7 BLENDA PLIMÉRICAS

A formação de uma blenda ocorre quando um plástico é modificado com a presença de uma outra substância, ou seja, quando na matriz polimérica é introduzida uma outra substância, que normalmente, não faz parte de sua estrutura química. No nosso caso o plástico, que é o PMMA, foi modificado com óleo de buriti em diferentes concentrações (8, 15, 35 %), formando assim uma blenda de cor amarelada, devido a presença do óleo. A figura 4.3, que é referente ao capítulo 4, mostra uma foto de como ficaram as quatro amostras, uma de PMMA puro e três de PMMA modificado com micro gotas de óleo de buriti, depois de preparadas.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3

- 3.1- J. P. Cerón-Carrasco, A. Batista, J. Zúñiga, A. Requena, **Density Functional Theory Study of Stability and Vibrational Spectra of the β -Carotene Isomers**, American Chemical Society, 2009, 10;113(36):9899-907.
- 3.2- Jussara A. Durães, **Compósitos Fotoprotetores – Síntese e Caracterização de Poliestireno e Poli(metacrilato de metila) dopados com Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*)**, Dissertação de Mestrado, UNB, Brasília DF, 2004
- 3.3- Otacílio de O. M. Júnior, Aloísio F. Nakashima. *et al*, **Opacificação Tardia de lente intra-ocular de polimetacrilato (PMMA): relato de caso**, Arq Bras Oftalmol, 2005, 68(5), 683-5
- 3.4- Elza H. G. Lara; Antonio L. Garcia; H. Panzeri. *et al*, **Estudo de sistemas acrílicos bioadesivos para liberação sustentada in vitro de fluoreto**, Revista de Odontologia da Universidade de São Paulo, 1998, 12, 3.
- 3.5- A. Garcia-Quiroz. S. G. C. Moreira. A. V. de Moraes. *et al*, **Physical and chemical analysis of dieléctric properties and differential scanning calorimetry tecniques on buriti oil**, Instrumentation Science & Technology, 2003.31.
- 3.6- R. I. Barbosa. *et al*, **Biometria de frutos do buriti (*Mauritia flexuosa* L. f. – *Arecaceae*): estimativas de produtividade de polpa e óleo vegetal em uma área de savana em Roraima**, Relatório de Pesquisa, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Boa Vista – Roraima, 01.06.2009
- 3.7- Frederico da S. Bicalho, **Propriedades Físicas do Poliestireno e Poli(metacrilato de metila) modificados com Óleo de Buriti (*mauritia flexuosa*)**, Dissertação de Mestrado, UFPA, Belém PA, 2006

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo nós descrevemos a obtenção e a preparação das amostras de Poli(Metacrilato de Metila) (PMMA) modificado com micro gotas de Óleo de Buriti (OB), e a solução de BC diluído em AO e os equipamentos utilizados para fazer as medidas.

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesta dissertação foram estudadas várias amostras diferentes: óleos e blendas separadamente. Os óleos foram extraídos da popa do buriti no Laboratório de Engenharia Química da UFPA e cedidos para nossa pesquisa. As blendas foram feitas no laboratório de físico-química da UNB e o BC diluído em AO foram produzidos no laboratório de amostras que fica no Laboratório de Física Pesquisa da UFPA.

4.2.1 Beta-caroteno

O beta-caroteno utilizado em nossas medidas foi fabricado pela Merck index com 97% de pureza, a figura 4.1 mostra a foto de como era o BC utilizado em nossas medidas.



Figura 4.1 – Foto do beta caroteno em pó, utilizado em nossas medidas.

4.2.2 Beta-caroteno diluído em AO

O beta-caroteno utilizado possui uma massa de 0,6 mg e foi posto em um becker contendo 10 ml de ácido oléico (fabricado pela SIGMA ALDRICH 99%). Foi verificado que as moléculas de BC dissolvem-se rapidamente no AO, originando dessa mistura uma coloração vermelho-alaranjado, contudo a solução foi submetida a uma agitação mecânica de 10 minutos para nos dar uma melhor homogeneização.

A solução obtida através dessa mistura foi denominada de solução base^[4.2] apresentando uma concentração de 120 $\mu\text{g/ml}$. A partir dessa solução foi adicionado mais AO puro com o intuito de obtermos amostras de BC em AO com concentrações cada vês menores, que foram distribuídas em diferentes cubetas (fabricadas pela PLASTIBRAND com dimensões de 12,5 x 12,5 x 45 mm). A figura 4.2 mostra como ficaram as amostras de BC diluído em AO.

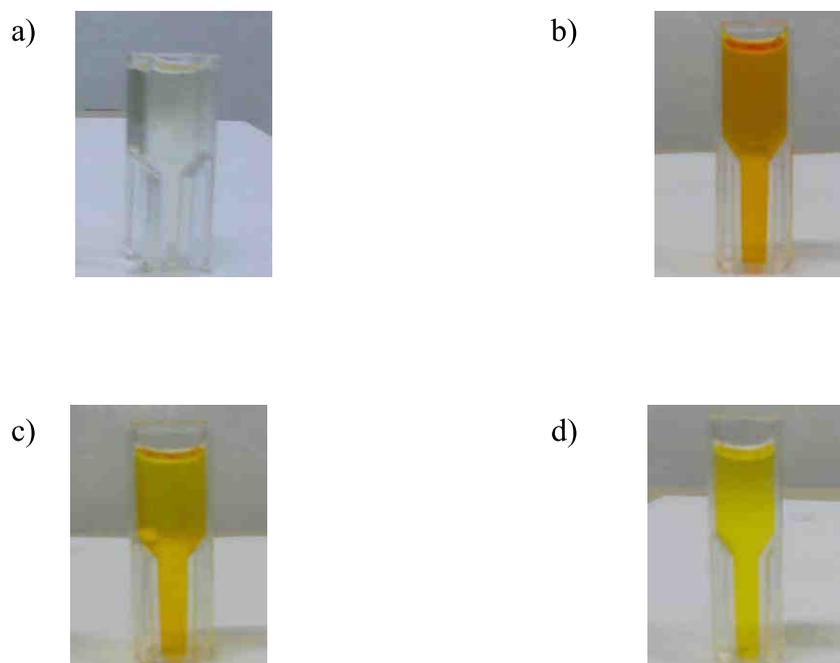


Figura 4.2 – Fotos das amostras de AO puro e diferentes concentrações de BC diluído em AO, a) AO puro, b) 1,17 $\mu\text{g/cm}^3$, c) 0,58 $\mu\text{g/cm}^3$, d) 0,23 $\mu\text{g/cm}^3$.

O espectro Raman dessas amostras, de diferentes concentrações, foram obtidas através do Raman Portátil, que está localizado no Laboratório de Física Pesquisa da UFPA.

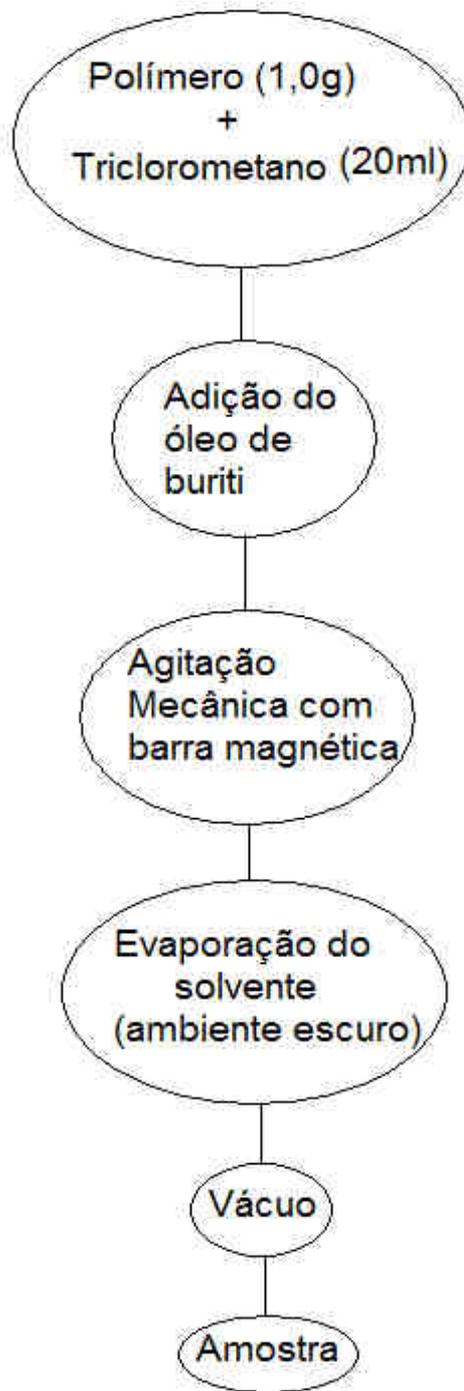
4.2.3 O Óleo de Buriti

O óleo utilizado na fabricação das blendas foi extraído da polpa do buriti, fruto típico da região norte do Brasil, pelo laboratório de Engenharia Química da UFPA, com uma pureza de 96,7 % .

4.2.4 As Blendas

Com o intuito de desenvolver um novo material, o laboratório de pesquisa de Físico-Química de Polímeros da UnB e o grupo de Física de Materiais da Amazônia pertencente a UFPA criaram uma nova blenda. Essa blenda é de PMMA modificado com o OB. Esse material foi fabricado e estudado, inicialmente, por Durães^[4.1], em seu trabalho de mestrado e apresentado em sua dissertação em 2004.

As amostras de PMMA modificados com micro gotas óleo de buriti e separadas em diferentes concentrações (8; 15 e 35 %), foram preparadas por meio da dissolução do polímero e do óleo de buriti em CHCl_3 (Triclorometano), utilizando-se um erlenmeyer de 250 ml, envolto em papel alumínio, sob agitação mecânica com barra magnética durante 4 horas à temperatura ambiente. Após a agitação, as misturas foram colocadas em placas de Teflon, bem protegidas da luz, para que o solvente pudesse evaporar, até a formação da amostra, mas a evaporação total do solvente foi realizada a vácuo ($1,333 \times 10^2$ Pa), obtendo, assim, amostras sem resquícios do solvente. A figura 4.3, mostra a forma de como se deu, grande parte, da preparação dessas amostras desde a dissolução dos materiais no solvente até a formação da blenda^[4.1].



Esquema 4.3 – Preparação das amostras de PMMA+óleo de buriti a partir do polímero

A figura 4.4 mostra como ficaram as blendas depois de terminado todo esse processo.

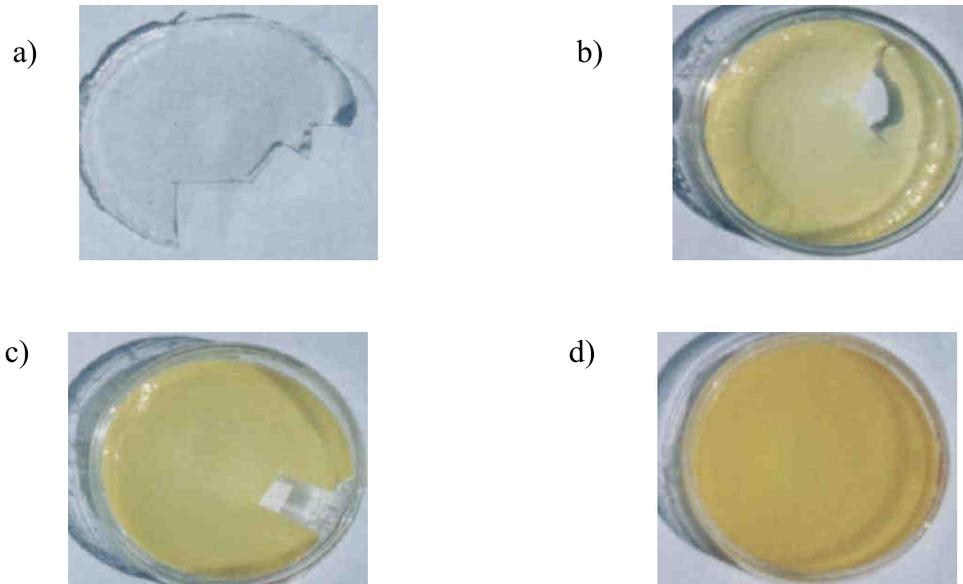


Figura 4.4 – Fotografias da amostra depois de terminado todo o processo de preparação a) O PMMA puro, b) PMMA modificado com 8% de OB, c) PMMA modificado com 15 % de OB e d) PMMA modificado com 35% de OB.

4.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

4.3.1. MicroRaman.

O equipamento de micro-Raman utilizado em nossas medidas foi o de modelo iRH 320 fabricado pela ORIBA, com um laser He-Ne com 17mW de potência, possui um microscópio modelo M.F.O fabricado pela mesma empresa, contendo baixos níveis de resolução difusa e com lentes de aumento, que focam de 10, 50 e 100 x o tamanho original da amostra, produzidas pela Olympus. A figura 4.5 mostra uma foto do equipamento micro Raman.

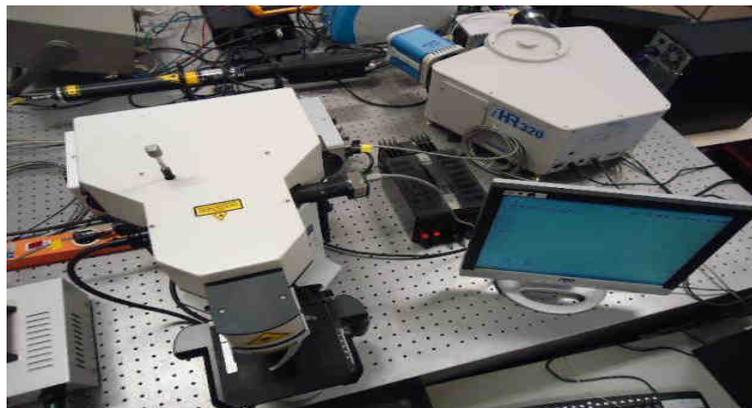


Figura 4.5 – Micro Raman modelo iRH 320 fabricado pela HORIBA utilizado para fazer as medidas nas amostras.

4.3.2 Raman Portátil

O equipamento para medidas Raman de líquidos modelo i-Raman Transmission/Absorbance fabricado pela B&Wtekinc. possui um laser de comprimento de onda de 785 nm e 500mW de potência. Para que se possa adquirir o espectro Raman de líquidos é necessário colocar a amostra em um detentor de cubetas, porta cubetas, modelo BCE100A e acoplar o laser em um orifício deste detentor. Ele foi projetado para que o sinal do Raman aumente em até 3x o de um detentor de cubetas padrão, utilizando uma focagem bem precisa e apresentando um mecanismo de bloqueio de três pontos para a reprodutibilidade. A figura 4.6 mostra uma foto de como é o equipamento Raman portátil utilizado em nossas medidas.



Figura 4.6 – Foto do Raman portátil utilizado pra fazer as medidas nas soluções.

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras de PMMA, puro e modificado com óleo, foram colocadas em uma lâmina de vidro, uma de cada vez, e levadas ao micro-Raman. Para se adquirir um espectro no micro-Raman é preciso que a amostra esteja no foco da lente, caso contrario, os espectros Raman (ER) aparecem ruidosos e com pouca intensidade. O programa usado para tirar o ER é o LabSpec 5, que controla abertura da fenda do espectrômetro o tempo de aquisição e os ciclos. Nesse caso a abertura de fenda era de 100 μm , com um tempo de aquisição de 40s durante ciclo de 6. Os espectros das amostras foram graficados com o programa Origin 6.0, que é de fácil manipulação. Também foram feitos os espectros Raman do BC, tanto na forma de pó quanto na forma cristalina, ver figura 4.7. Para se obter o BC na forma cristalina foi necessário dissolve-lo em hexano, depois de um certo tempo o solvente evapora e o que fica é a forma cristalina do BC.

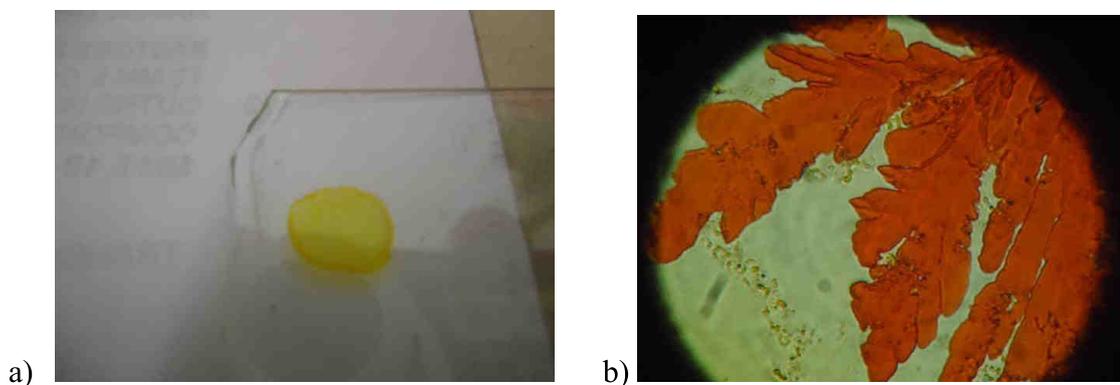


Figura 4.7 – a) Foto do beta-caroteno dissolvido em hexano e b) Foto do beta-caroteno cristalizado depois de evaporado o hexano.

As amostras de AO puro, BC puro e BC diluído em AO foram separadas em cubetas. Depois de terminado todo o processo, foi pegado uma amostra e separada em duas, deixando-se, assim, com duas amostras de mesma concentração. Então uma solução foi levada para ser misturada no ultra-som enquanto a outra de mesma concentração ficava apenas misturada de

forma mecânica. Logo depois de feito, toda a mistura, todas as amostras foram lavadas ao equipamento Raman de líquidos (RL). O programa usado para fazer as medidas, no Raman, é o BWSpec 3.26, de fácil manipulação, com um tempo de integração de 60000 num ciclo de 6 com uma potência de 30% da original. Com isso os espectros levavam cerca de 7 minutos para ficarem prontos. Ao contrario do micro-Raman o Raman de líquidos não possui um controle de abertura na entrada de radiação, entretanto pode ser manipulado através da potência.

O RL mostra picos com um número de onda até 2705 cm^{-1} , logo tanto o AO como o OB, que possuem modos de vibração acima de 2900 cm^{-1} , tiveram que ser levados para outro aparelho. Esse outro aparelho é o equipamento FT-Raman, da Universidade Federal do Ceará (UFC), localizado no laboratório de espalhamento Raman.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4

4.1- Jussara A. Durães, **Compósitos Fotoprotetores – Síntese e Caracterização de Poliestireno e Poli(metacrilato de metila) dopados com Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa*)**, Dissertação de Mestrado, UNB, Brasília DF, 2004

4.2- Rubens Silva, **Estudo das propriedades ópticas de Absorção e Fotoluminescência do ácido oleico diluído com beta-caroteno**, Dissertação de Mestrado, UFPA, Belém PA, 2004

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos os principais resultados encontrados em nossos estudos. Todos esses resultados se referem aos espectros Raman (beta-caroteno puro, PMMA puro, ácido oleico puro, óleo de buriti, beta-caoteno diluido em hexano, blenda formada pelo PMMA e OB) que são os temas desse trabalho.

5.2 ESPECTRO RAMAN DO BETA-CAROTENO PURO

Na figura 5.1 apresentamos, em azul, o espectro Raman (não polarizado) obtido com auxílio do sistema iRH 320, conforme descrito na metodologia desta dissertação. O Beta-caroteno possui 40 carbonos ligados com ligações alternadas simples e duplas, dois anéis benzeno um em cada extremidade. Em vermelho está a região entre 100 e 950 cm^{-1} , ampliada mostrando detalhes de alguns modos que não vistos devido as intensidades. Como o espectro Raman é uma identidade da molécula nos certificamos que a nossa amostra tem alto grau de pureza pois não aparecem outros modos que não sejam do beta-caroteno e todos os modos observados estão de acordo com a literatura. Destacamos os modos: 1.028, 1.178, 1294 e 1.532 cm^{-1} onde o modo em 1.028 corresponde ao CH_3 , em 1.178 no trecho simétrico C-C, em 1294 no plano de flexão C-H e 1.532 no trecho simétrico $\text{C}=\text{C}$ ^[5.1].

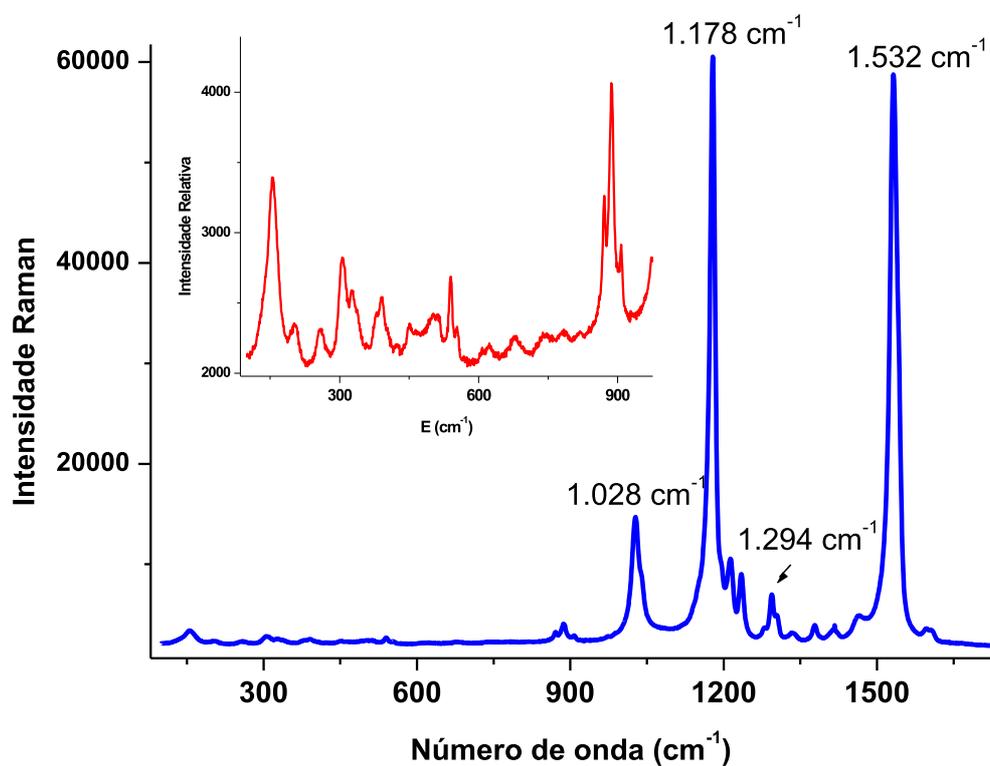


Figura 5.1 – A linha em azul é o espectro Raman entre 100 e 1800 cm^{-1} . Em vermelho está uma ampliação da região entre 100 e 950 cm^{-1} .

Na tabela a 5.1 estão as respectivas frequências com as suas determinadas atribuições do beta-caroteno.

Tabela 5.1 – Frequências referente ao beta-caroteno

Frequência (cm^{-1})	Atribuições
1.532	Estiramento simétrico do C=C
1294	Torção no plano do C-H
1.178	Estiramento simétrico do C-C
1.028	Estiramento da cadeia do metil

5.3 ESPECTRO DO PMMA PURO

De forma semelhante ao BC obtivemos o espectro Raman para o poli(metacrilato de metila) puro. Como a amostra de PMMA puro (em branco) é bastante transparente colocamos uma espelho (representado em amarelo) conforme mostra a figura 5.2. Dessa forma a parte da luz do laser que atravessa a amostra volta e passa novamente pela amostra aumentando a intensidade de luz espalhada intensificando o sinal Raman. Esse é um recurso bastante usado em amostras transparentes.

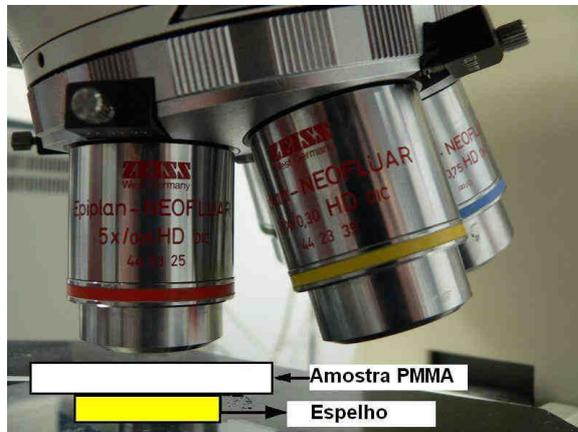


Figura 5.2 – Detalhe mostrando a injeção de um espelho (representado em amarelo) para aumentar o sinal Raman no PMMA puro.

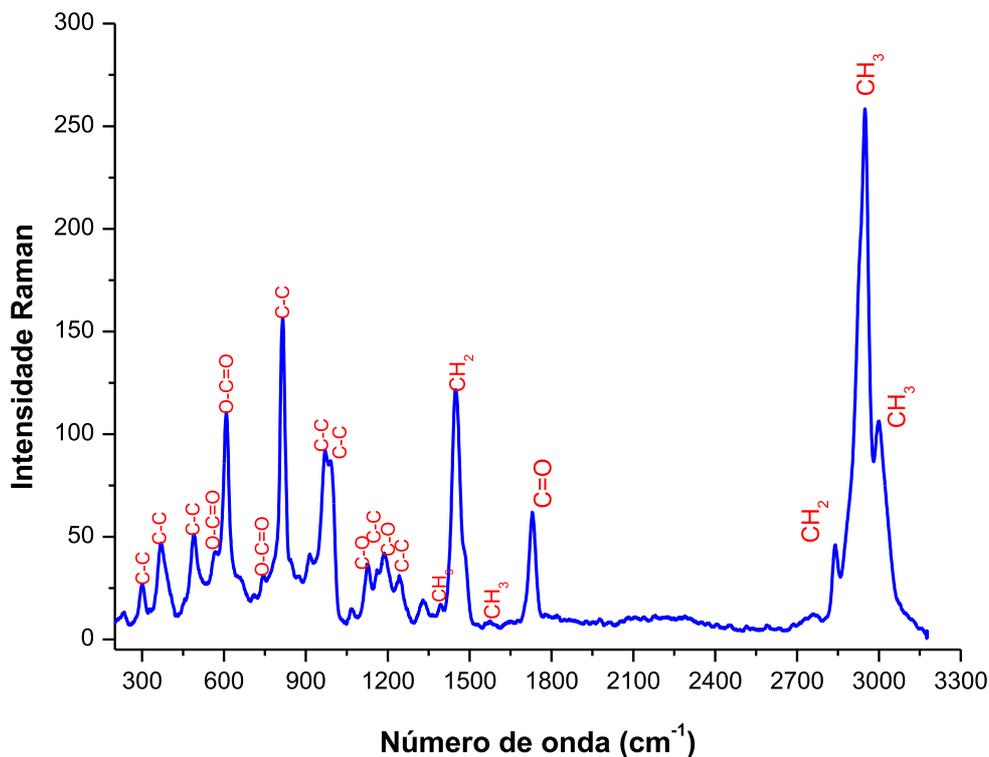


Figura 5.3 – Espectro Raman do PMMA puro obtido no sistema MicroRaman iRH320.

Na figura 5.3, em vermelho, estão indicadas as ligações as quais se referem os modos. Como a molécula é bastante grande existem muitos modos de vibração (estiramento, torção, etc.) para os diferentes radicais ligados na molécula.

Na tabela a 5.2 estão as respectivas freqüências com as suas determinadas atribuições do PMMA puro

Tabela 5.2 – Freqüências e atribuições do PMMA puro

Freqüência (cm ⁻¹)	Atribuições
3002	CH ₃ estiramento simétrico do -O-CH ₃
2950	CH ₃ estiramento simétrico do -O-CH ₃
2847	CH ₂ estiramento simétrico
1729	Estiramento do C=O

1485	Torção assimétrico CH ₃
1452	Deformação do CH ₂
1391	Torção simétrico do CH ₃
1242	C–C estiramento degenerado do CC ₄
1184	C–C estiramento degenerado do CC ₄
1159	C–O estiramento acoplada com movimento do metil
1123	C–O estiramento acoplada com movimento do metil
987	Estiramento do C–C da cadeia principal
968	Estiramento do C–C da cadeia principal
837	C=O Deformação acoplada com movimento do metil
814	Estiramento simétrico CC ₄
735	O–C=O Deformação acoplada com movimento do metil
601	Deformação do O–C=O
559	Deformação do O–C=O
484	C–C Deformação da parte central do CC ₄
365	C–C Deformação da parte central do CC ₄
300	C–C Deformação da parte central do CC ₄

5.4 ESPECTRO FT-RAMAN DO ÁCIDO OLEICO PURO E DO ÓLEO DE BURITI

Para um melhor entendimento fizemos os espectros do ácido oléico (em vermelho) e do óleo de buriti (em azul). No caso do óleo de buriti fizemos as medidas com auxílio de um sistema FT-Raman, pois no sistema MicroRaman (tanto com o laser He-Ne em 632 nm como na linha 785 nm) a fluorescência foi bastante intensa impedindo a observação dos modos Raman.

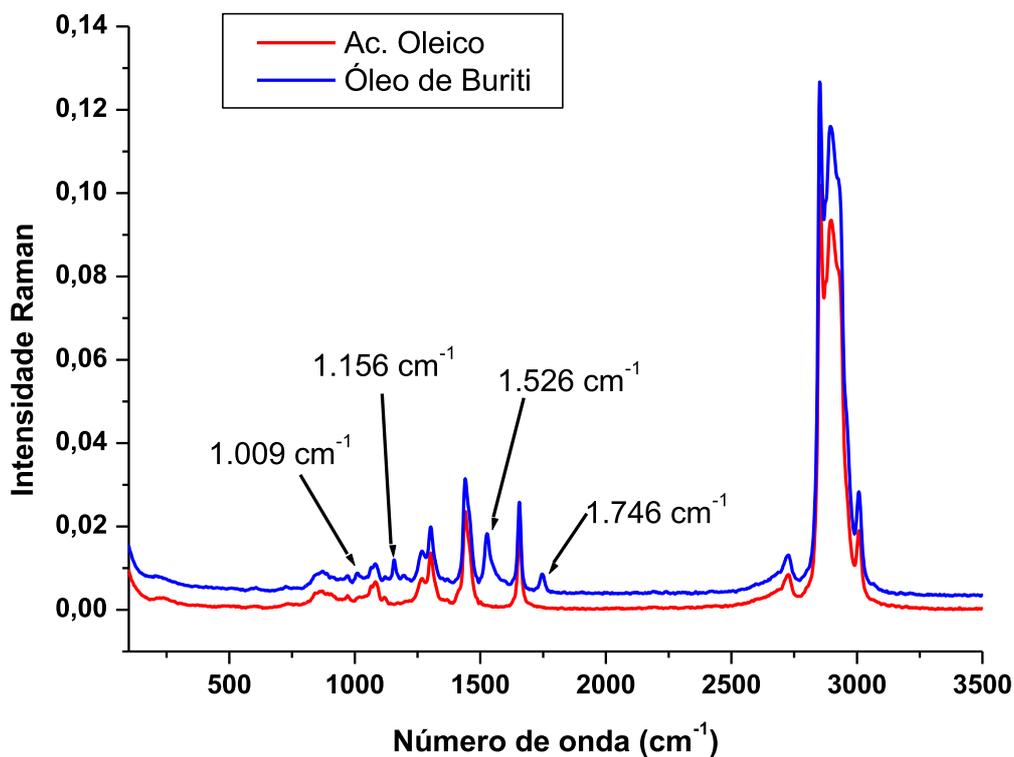


Figura 5.4 – Espectros Raman do óleo de buriti (em azul) e do ácido oléico (em vermelho).

Na tabela a 5.3 estão as respectivas frequências com as suas determinadas atribuições do ácido oleico puro.

Tabela 5.3 – Frequências do ácido oleico puro.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
3005	Estiramento do C–H
2890	Estiramento assimétrico CH ₂
2850	Estiramento simétrico CH ₂
1655	Estiramento do C=C
1440	Tesoura do CH ₂

Observando-se a figura 5.4 vemos a existência de alguns modos presentes no óleo que não aparecem no espectro do AO (Por exemplo: 1.009, 1.156, 1.526 e 1.746 cm⁻¹). Eles se

referem a outras substâncias que estão no óleo além do AO como o beta-caroteno, ácido palmítico, etc. Como foi apresentado no capítulo 3 na seção 3.6 o OB é composto de várias substâncias.

5.5 ESPECTROS RAMAN DAS BLENIDAS POLIMÉRICAS PMMA: ÓLEO DE BURITI

5.5.1 Imagens Microscópicas das Blendas

Até aqui neste capítulo mostramos os espectros Raman separadamente do beta-caroteno, do ácido oléico, do óleo de buriti e do PMMA. A partir desta seção mostraremos os espectros das blendas e do beta-caroteno diluído em AO. A figura 5.5 mostra imagens das micro-gotas de óleos no interior das blendas. Em 5.5 (A) temos a imagem feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do PMMA puro e em (B) temos o PMMA com as micro-gotas.

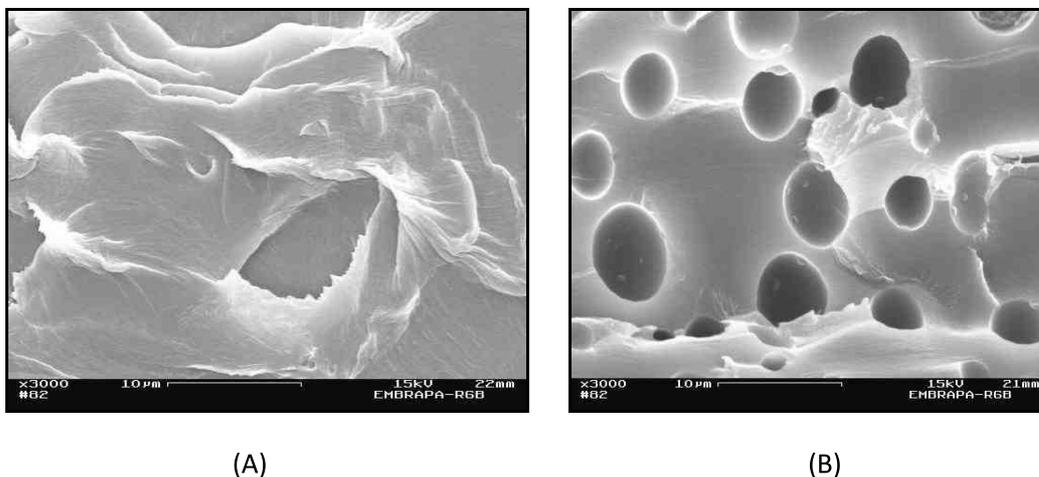


Figura 5.5 – Imagens obtidas por MEV em (A) PMMA puro e em (B) blenda formada por PMMA:óleo de buriti 8%.

Na figura 5.6 temos a imagem da blenda PMMA:óleos de buriti 35% obtida com auxílio de um microscopia óptico

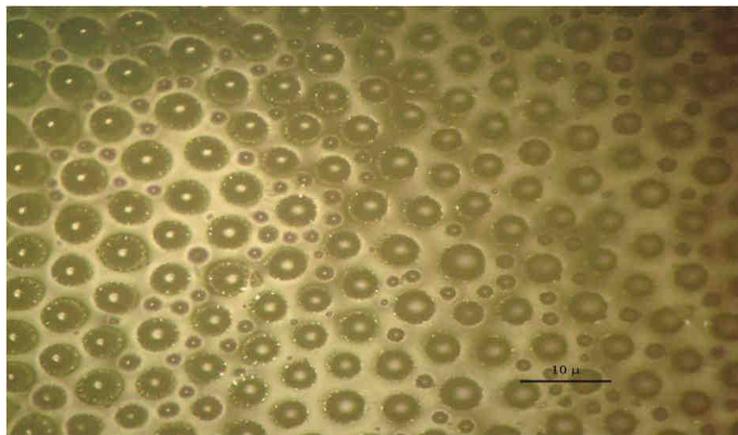
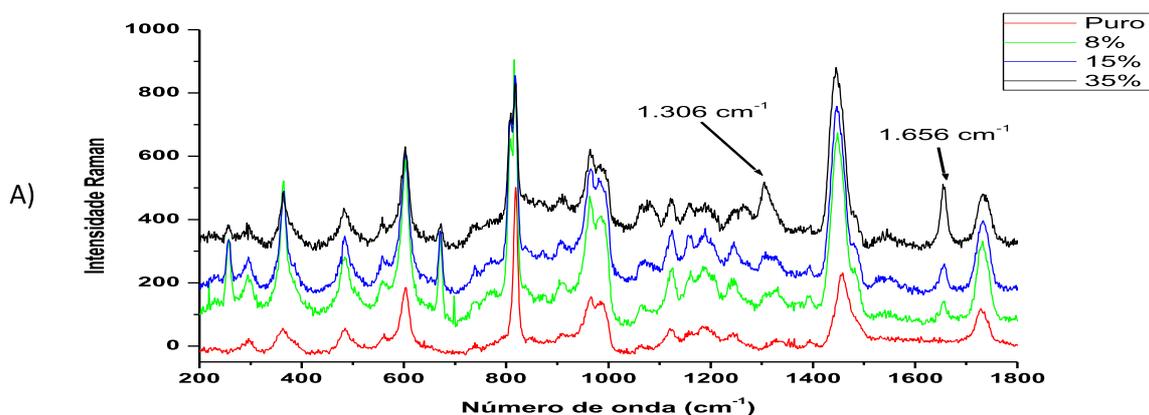


Figura 5.6 – Imagem da blenda PMMA:óleos de buriti 35% obtida com microscopia óptica.

As imagens apresentadas são importantes, pois nos mostram a morfologia das microgotas no interior do PMMA. Vemos que nem todas têm o mesmo tamanho, mas há uma distribuição de tamanhos variando entre 0.2 a 3.5 μ .

5.6 ESPECTROS DAS BLENIDAS

As figuras 5.7 e 5.8 mostram os espectros Raman para as Blandas poliméricas formadas pelo PMMA modificado com a presença de micro-gotas de óleo de buriti nas concentrações: 0, 8, 15 e 36%. Para uma melhor análise apresentamos separadamente a região entre 200 e 1800 cm^{-1} (figura 5.7 A) e a região entre 2700 e 3100 cm^{-1} (figura 5.8).



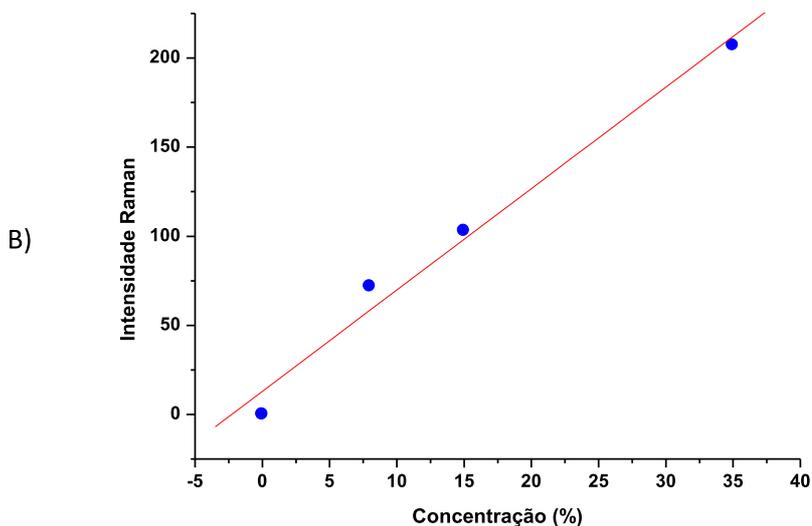


Figura 5.7 – Em (A) Espectro Raman da blenda PMMA:óleo de buriti nas concentrações 0, 8, 15 e 35% na região entre 200 e 1800 cm^{-1} em (B) Intensidade do pico em 1.656 cm^{-1} em função da concentração de óleo na blenda.

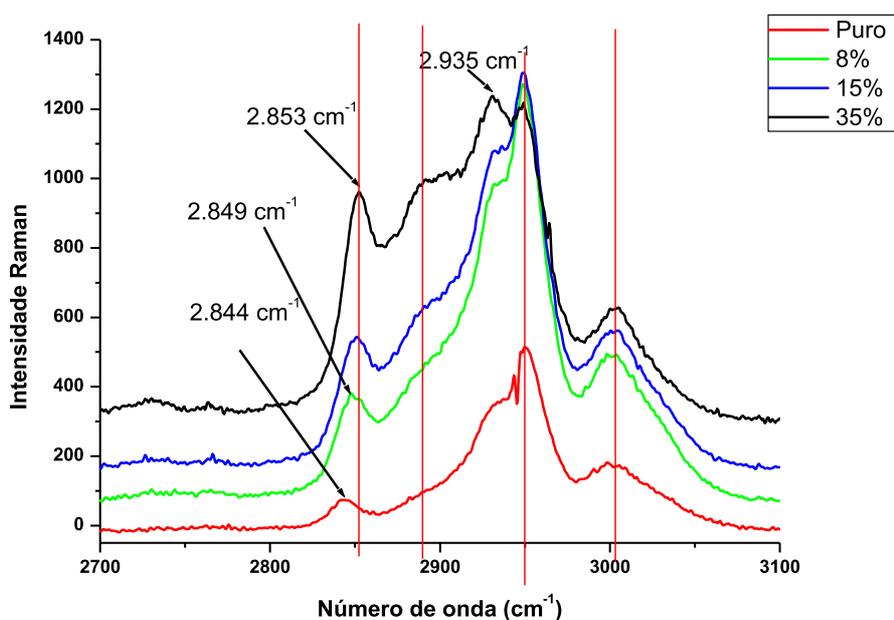


Figura 5.8 – Espectro Raman da blenda PMMA:óleo de buriti nas concentrações 0, 8, 15 e 35% na região entre 2700 e 3100 cm^{-1} .

Observando-se a figura 5.7 (A) notamos o aparecimento dos modos em 1.656 cm^{-1} e em 1.306 cm^{-1} e sua intensidade são proporcionais à concentração de óleo na matriz polimérica. Na 5.7 (B) plotamos a intensidade deste modo (1.656 cm^{-1}) em função da concentração. Na figura 5.8 notamos algumas diferenças importantes. Vemos que a presença

do óleo na matriz polimérica desloca o modo de 2.844 cm^{-1} para a posição 2.853 cm^{-1} . Esta modificação implica numa aproximação e distorce quantitativamente os modos da região entre 2.935 cm^{-1} referente aos estiramentos (simétricos) do grupo metil. As linhas vermelhas verticais foram colocadas para facilitar a observação das modificações.

Na figura 5.9 apresentamos os espectros Raman do óleo de buriti (em azul) e da blenda PMMA:OB (em vermelho). O objetivo desta montagem é a identificação de modos Raman do óleo presentes na blenda, ou seja, queremos mostrar que é possível identificar a presença do óleo no plástico modificado com auxílio da Espectroscopia Raman. É possível ver também que alguns modos se deslocam por efeito da interação entre a matriz polimérica e as micro-gotas de óleo. A força de tensão superficial pode explicar estes deslocamentos. Vários modos como o em 816 cm^{-1} são exclusivamente do plástico e não aparecem no espectro do óleo.

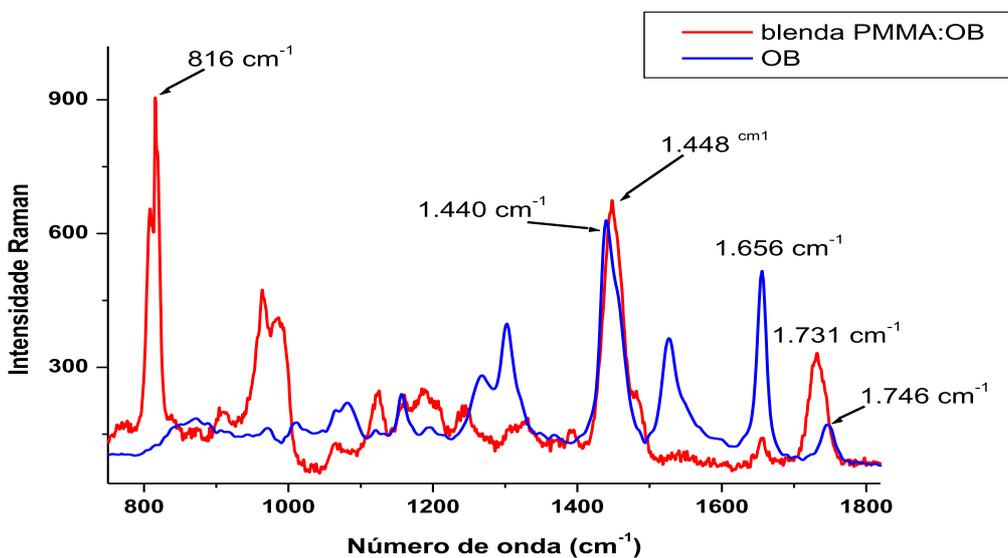


Figura 5.9 – Espectro do OB (em azul) e da blenda PMMA:OB (em vermelho) na região entre 750 e 1.800 cm^{-1} .

Na região de mais alta energia, ente 2.600 e 3.100 cm^{-1} as diferenças são mostradas na figura 5.10.

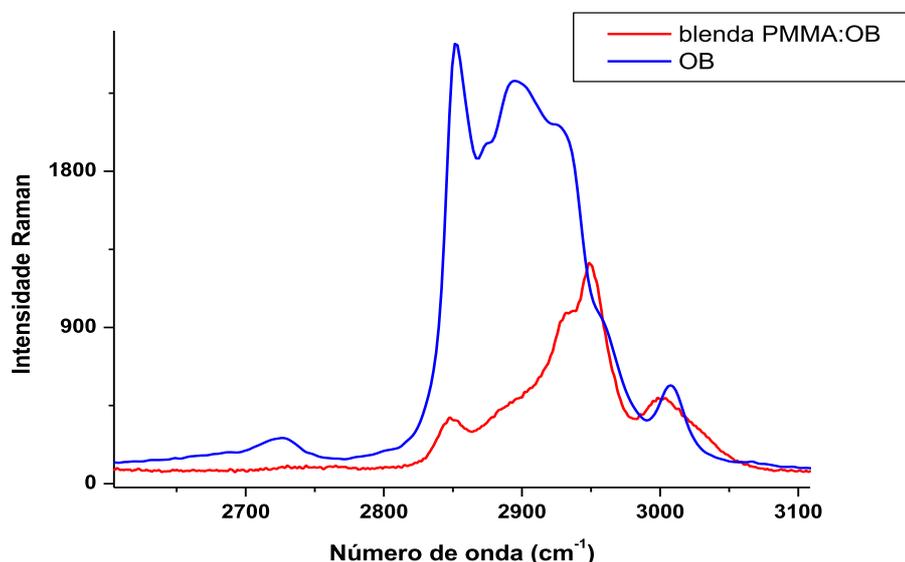


Figura 5.10 – Espectro do OB (em azul) e da blenda PMMA:OB (em vermelho) na região entre 2.600 e 3.100 cm^{-1} .

Apresentaremos agora os resultados relativos ao beta-caroteno disperso em AO e água. A dispersão em água só foi possível graças a um moderno equipamento recém adquirido em nosso Laboratório que é capaz de quebrar aglomerados sólidos em pequenas partículas (potência de 500 W e frequência de 20 kHz) podendo ir até o nível de nanopartículas. Em alguns processos pode haver a funcionalização da nanopartícula^[5.5]. Isso ocorre quando a energia transmitida pela ponta do ultra-som às moléculas é capaz de quebra algumas ligações ou reagrupar outras. Nesses casos, o espectro Raman é uma ferramenta importante já que os modos de vibração da estrutura que está ligada constituinte da molécula definem um único espectro característico.

Dissolvemos BC em AO de maneira a obter uma solução com uma concentração de $120 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ para formar uma solução padrão. A solução padrão foi diluída para se obter outras com concentrações menores. A figura abaixo mostra a absorbância

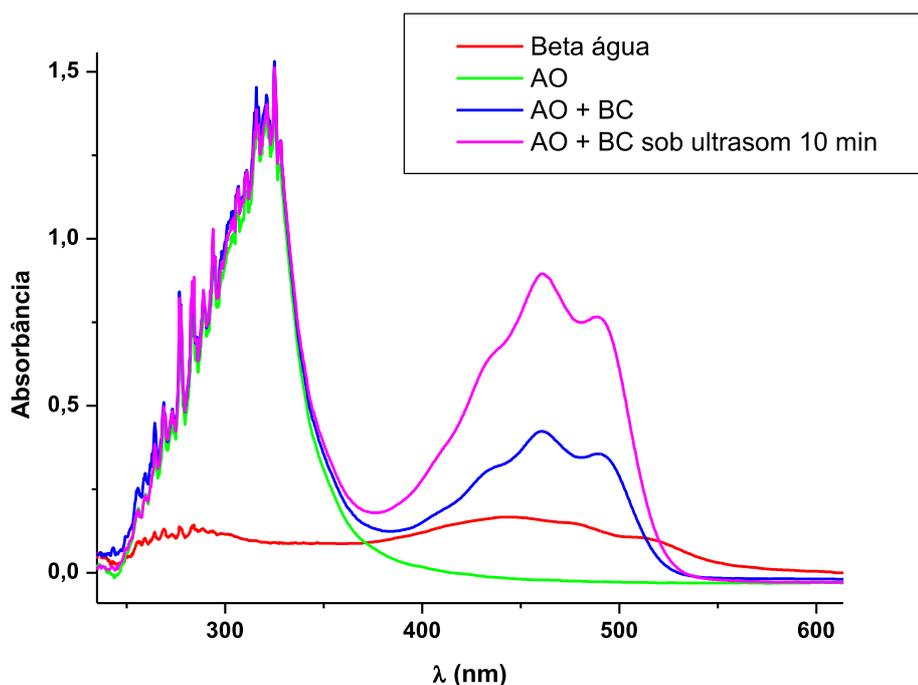


Figura 5.11 – Absorbância para o beta-caroteno diluído: em água (por ultra-som 10 min) cor vermelha, em AO com concentração de $0,58 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ (agitação mecânica 10 min) cor azul, em AO de mesma concentração (por ultra-som 10 min) cor magenta. A linha em verde é a absorbância do AO puro.

Fazendo-se um ajuste com 5 sub-bandas encontramos as posições de cada pico. Os valores encontrados em nosso ajuste estão mostrados na figura 5.12 e que se encontra em acordo com o reportado na literatura^[5,6]. A linha em preto é o espectro medido no espectrômetro, a linha em vermelho é o melhor ajuste e as linhas em verde são as sub-bandas (384, 408, 434, 461 e 491 nm) encontradas pelo software *ORIGIN* 6.0.

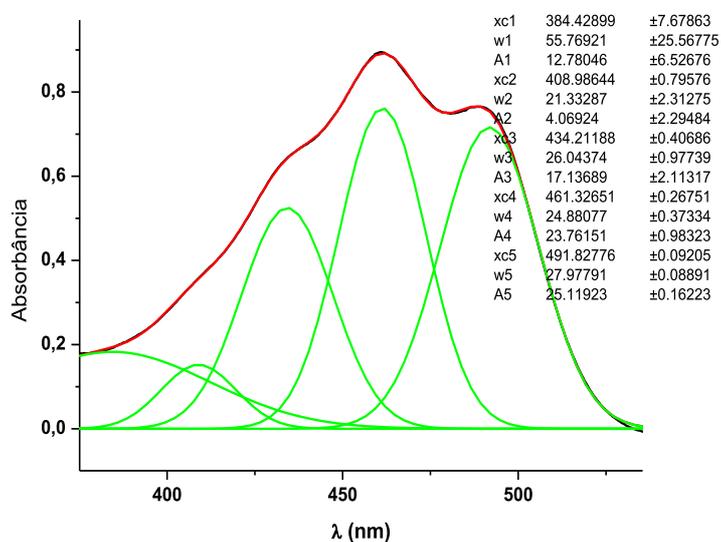


Figura 5.12 – Ajuste de 5 gaussianas no espectro de absorbância para identificar as posições das bandas de absorção

A figura abaixo foi tirada da referencia [5.6], para compararmos com o nosso resultado. Vemos que os espectros têm as mesmas características qualitativas com as bandas nas mesmas posições

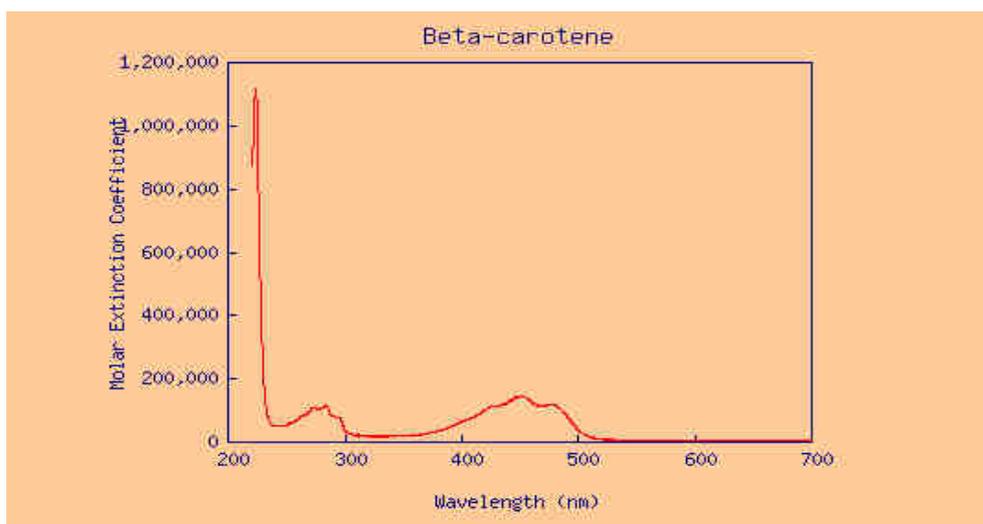


Figura 5.13 – Coeficiente de extinção do beta-caroteno em função do comprimento de onda^[5.6].

5.7 ESPECTROS RAMAN DO BC DISPERSOS EM AO

A seguir apresentamos os espectros Raman do BC dispersos em AO para diferentes concentrações, que nesse caso era derivada de $1,17 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ com cores diferentes para facilitar identificação de cada amostra.

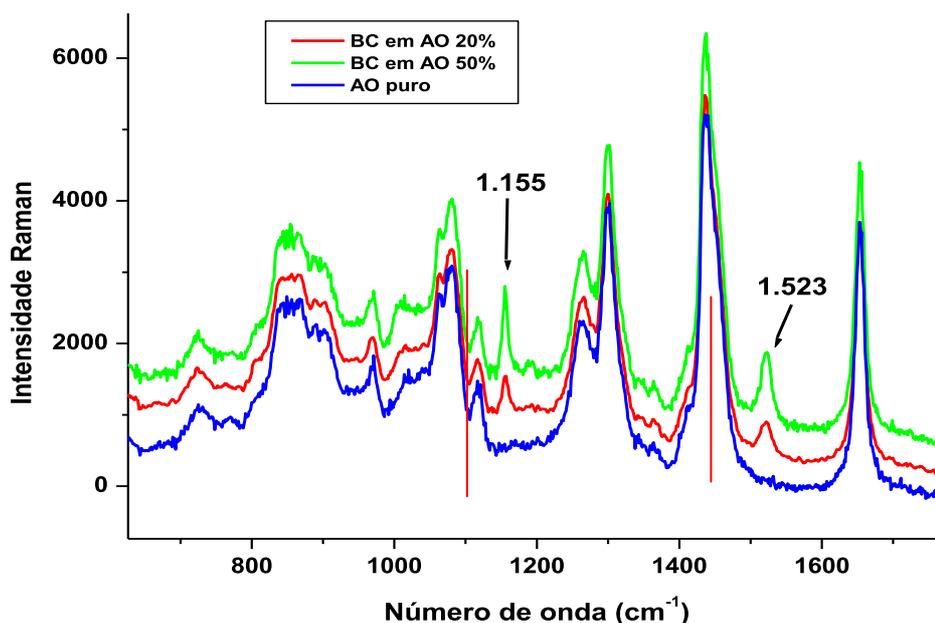


Figura 5.14 – Espectros Raman das soluções AO + BC. Em azul temos o AO puro, em verde $0,58 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ e em vermelho $0,23 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Como pode ser verificado, o espectro Raman identifica com grande sensibilidade a presença do BC na solução AO + BC a presença dos picos 1.155 e 1.523 cm^{-1} são proporcionais a concentração de BC. Os outros modos que aparecem nesta região são do AO e eles não sofrem alterações aparentes pela presença do BC.

Quando dissolvemos o BC em AO em agitador magnético durante 10 min a solução fica homogênea adquirindo uma coloração vermelho-alaranjado. Se submetemos a mesma ao

ultra-som (500W e $F = 20$ kHz por mais 10 min) observamos alterações nos espectros Raman com mostrado na figura 5.15.

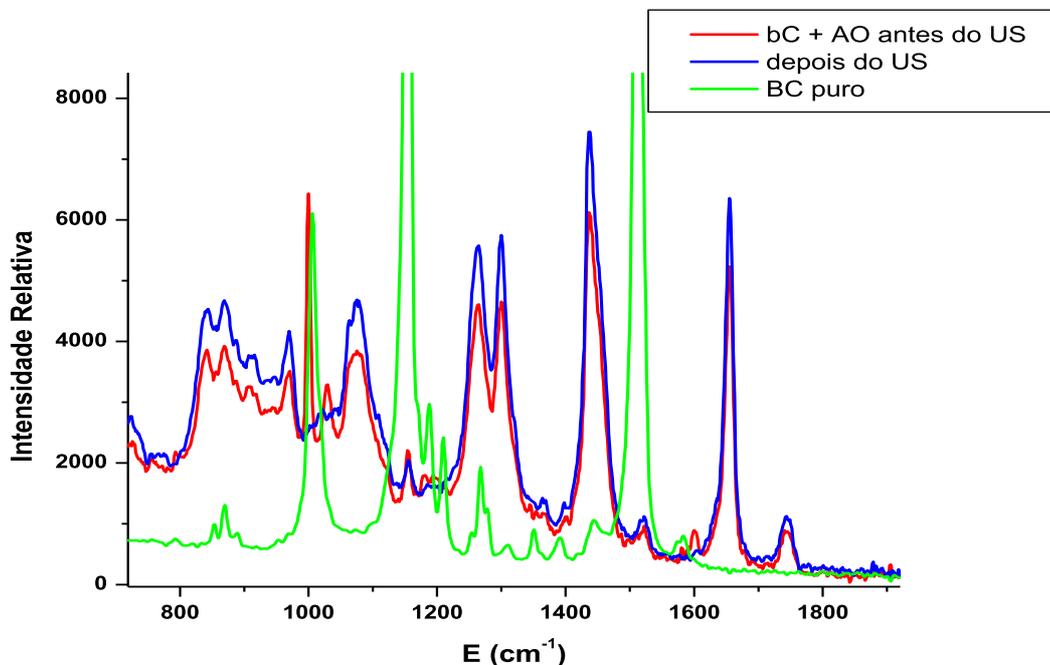


Figura 5.15 – Espectros Raman do sistema BC + AO, $0,58 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. Em vermelho somente agitação mecânica por 10 min. Em azul, a solução foi submetida ao ultra-som por mais 10 min e em verde temos o espectro do BC puro.

Analisando-se os espectros vemos que as intensidades, em média aumentaram o que pode significar uma melhor dispersão do BC no AO, porém na região entre 800 e 1200 cm^{-1} alterações importantes acontecem com o desaparecimento de dois pico (1.000 e 1.030 cm^{-1}) o está mostrado com detalhe ampliado, na figura 5.16.

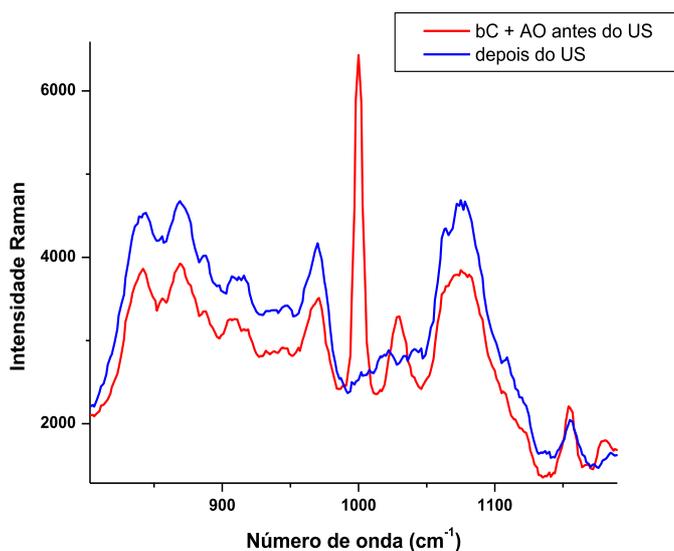


Figura 5.17 Detalhe ampliado da figura 5.16 entre 800 e 1200 cm^{-1}

Figura 5.16 – Espectro Raman BC no AO em vermelho antes do US e em azul depois do US

As alterações que aparecem no espectro Raman da solução submetida ao ultra-som por 10 min podem ser entendidas de da seguinte forma: pode ter havido funcionalização entre o BC e o AO, ou seja, estas duas moléculas se juntaram de alguma forma como acontece com outras moléculas quando sujeitas ao ultra-som^[5,5], já que os dois modos referente a esta molécula (1.000 e 1.600 cm^{-1}) e o modo do AO em 1.030 cm^{-1} , desapareceram e um dos modos do AO também desapareceu.

5.8 ADULTERAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Vários autores já mostraram que é possível a identificação de adulterantes com auxílio da técnica Raman. Os resultados apresentados nas figuras 5.17 (A) e (B) mostram adulteração no leite em pó e no azeite de oliva, respectivamente, vistas por espectroscopia Raman^[5,9-5.11].

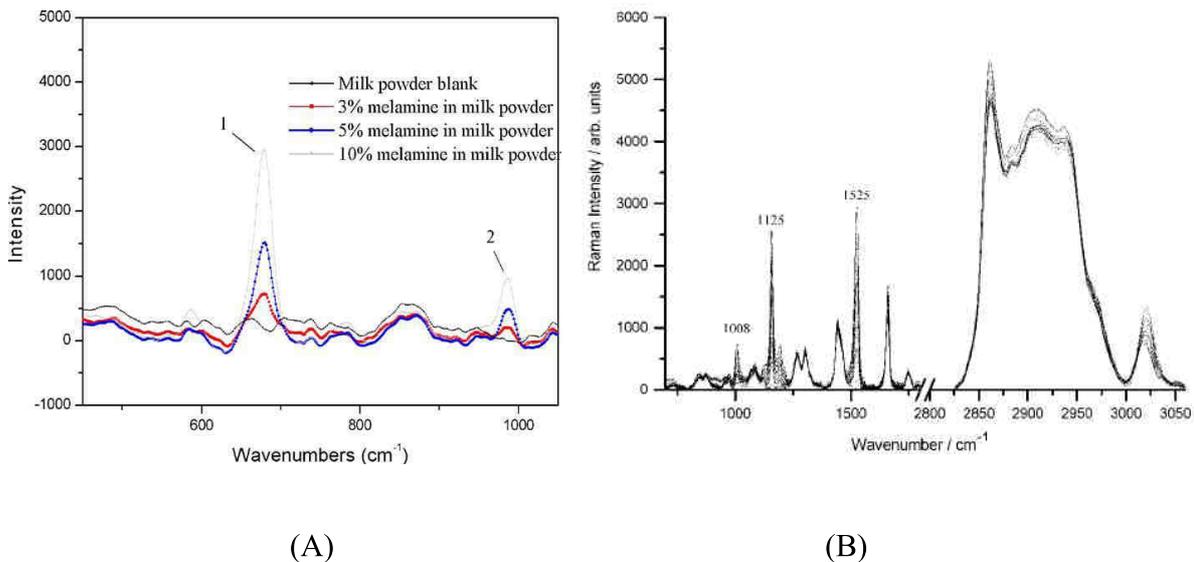


Figura 5.17 – Resultados de adulteração encontrados na literatura. Em (A) adulteração feita no leite em pó e em (B) adulteração feita no azeite de oliva.

Nós aproveitamos o nosso sistema para verificar a possibilidade de adulteração. Como o ácido oleico com pureza de 99,9% é uma substância importada e chega ao Brasil bastante caro, cerca de U\$ 60,00 o grama e as colorações do AO e do óleo de soja são bastante parecidas, o AO seria um candidato bastante forte para a adulteração. Por isso fizemos os espectros Raman para adulteração com 0, 10%, 20%, 50% e 100%. A figura 5.18 mostra os espectros Raman da mistura AO + Soja em diferentes concentrações de adulteração.

Notamos, na região em torno de 1.746 cm^{-1} , o aparecimento de um pico que cresce quando aumentamos a concentração do adulterante Soja. Outra observação importante é que no AO puro, o modo em 1.302 cm^{-1} tem a sua intensidade cerca de 1.65 vezes maior que o modo 1.266 cm^{-1} . Enquanto na mistura, a medida que aumentamos a concentração de soja essa diferença entre as intensidade vai diminuindo e os picos ficam praticamente com as mesmas intensidades.

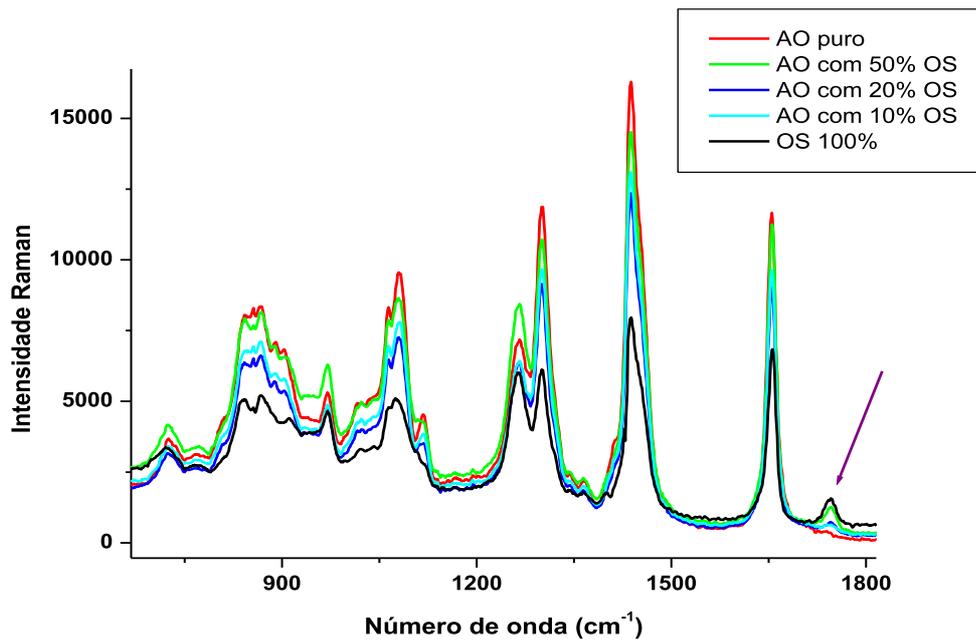


Figura 5.18 – Espectros Raman do AO para diferentes concentrações de óleo de soja.

A figura 5.19 mostra o crescimento da intensidade relativa do pico em 1.746 cm^{-1} em função da concentração de óleo de soja

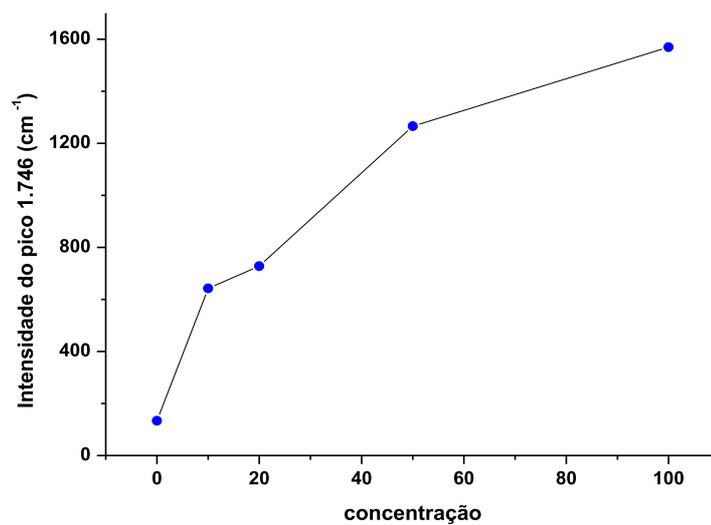


Figura 5.19 – Intensidade relativa em função da concentração de Adulterante em torna da região de na região de 1.746 cm^{-1} .

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 5

- 5.1- Jakow Konradi, Ajay K. Singh, Abraham V. Scaria, Arnulf Materny, **Selective spectral filtering of molecular modes of β -carotene in solution using optimal control in four-wave-mixing-spectroscopy**, *Journal of Raman spectroscopy*, 2006, 37, 697–704.
- 5.2 - C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, Ling Pan, E. C. Dickey, and Peter C. Eklund, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126 (19), 2008, pp 6095–6105, 2008.
- 5.3- Amiran J, Nicolosi V, Bergin S D, Khan U, Lyons P E and Coleman J N, **High quality dispersions of functionalized single walled nanotubes at high concentration**, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 3519-24.
- 5.4- Kimberly L. Berkowski, Stephanie L. Potisek, Charles R. Hickenboth, and Jeffrey S. Moore, *Macromolecules*, 2005, 38 (22), pp 8975–8978.
- 5.5- Antônio Gomes de Souza Filho^{I,*}; Solange Binotto Fagan^{II}, *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 7, 1695-1703, 2007.
- 5.6- H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, J. S. Lindsey, "**PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry**," *Photochemistry and Photobiology*, 68, 141-142, 1998.
- 5.7- Rubens Silva, **Estudo das Propriedades ópticas de Absorção e Fotoluminescência do ácido oleico diluído com Beta-caroteno**, Dissertação de Mestrado, UFPA, Belém PA, 2004.
- 5.8- Akira Matsushita, *et al*, **Two-dimensional Fourier-transform Raman and near-infrared correlation spectroscopy studies of poly(methyl methacrylate) blends 1. Immiscible blends of poly(methyl methacrylate) and atactic polystyrene**, *Vibrational Spectroscopy*, 2000, 24, 171-180.
- 5.9- Cheng Y, Dong Y. Y, Wu J. H, *et al*, **Screening melamine adulterant in milk powder with laser Raman spectrometry**, *Journal of food Composition and Analysis*, 2010, 23, 199-202.

5.10- El-Abassy R. M, Donfack P, Materny A, **Visible Raman spectroscopy for the discrimination of olive oils from different vegetable oils and the detection of adulteration** Journal of Raman Espectroscopy, 2009, 40, 1284-1289.

5.11- Gurdeniz G, Ozen B, **Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data**, Food Chemistry, 2009, 116, 519-525.

CAPÍTULO 6

6.1 CONCLUSÃO

Começamos essa dissertação fazendo um ligeiro levantamento bibliográfico sobre algumas das principais publicações existente na literatura a respeito do beta-caroteno e definindo nossos objetivos. Esse material foi a base do estudo de nosso trabalho para em seguida desenvolvermos todos os procedimentos experimentais. Nesta dissertação estão os principais resultados obtidos através da técnica de espectroscopia Raman aplicada ao beta-caroteno puro e, colocado em diferentes meios como PMMA, água e o ácido oleico.

Apesar do sistema usado em nossas medidas usar um laser de He-Ne de baixa potência (17 mW) foi possível encontrar e medir os principais modos de vibração do beta-caroteno, bem como, os modos das matrizes utilizadas para conter o beta-caroteno (PMMA e Ácido oleico), modos esses já conhecidos na literatura.

Comparamos os espectros FT-Raman entre o óleo de buriti e o do ácido oleico identificando os modos característicos do óleo de buriti. Esses resultados podem ser usados para certificação, identificação, adulteração e degradação do óleo podendo, inclusive, atestar a qualidade do mesmo. Isto é possível porque a inclusão de outra substância ou óleo (adulteração) qualquer pode ser identificada pelas presenças dos modos Raman ativos nos espectros Raman da mistura.

Destacamos como ponto importante de nosso trabalho as medidas feitas na solução de beta-caroteno em ácido oleico, antes e depois da aplicação de ultra-som por 10 min, mostrando claramente o desaparecimento dos modos em 1.000 e 1.600 cm^{-1} do beta-caroteno

bem como o desaparecimento do modo do ácido oleico em 1.030 cm^{-1} do AO. Essas modificações só podem ser entendidas como havendo a funcionalização do beta-caroteno e do ácido oleico.

Os principais resultados podem ser descritos da seguinte forma:

- a) Fizemos o espectro Raman do óleo de buriti puro, bem como do PMMA, do ácido oleico e do beta-caroteno obtendo assim os seus modos normais de vibração.
- b) Obtivemos os espectros Raman da blenda: óleo de buriti e identificamos que o mesmo apresenta um modo bem visível em 1.656 cm^{-1} que não está presente no PMMA puro, logo se referia a presença do óleo no polímero.
- c) Identificamos também que, em algumas regiões do espectro, alguns picos aparecem deslocados em comparação com as amostras de total pureza.
- d) Na solução de ácido oleico com beta-caroteno foi possível identificar alguns dos principais modos tanto do ácido oléico quanto do beta-caroteno e que a intensidade do modo do beta-caroteno aumenta com o aumento de sua concentração.
- e) Verificamos através da absorvância que o beta-caroteno dissolveu-se melhor no ácido oleico quando levado ao ultra-som (US). E os espectros Raman da solução de BC em AO depois do ultra-som apresentavam um espectro um pouco diferente do BC em AO antes do US. Isto indica que eles podem ter funcionalizados.

6.2 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerimos para trabalhos futuros a atuação nos seguintes itens:

- a) Estudar por Espectroscopia Raman o beta-caroteno diluído em outros ácidos graxos como, por exemplo: os ácidos palmítico, láurico e mirístico.
- b) Preparar blendas de outros polímeros como PVA (polivinil álcool) com o beta-caroteno e estudar este sistema por espectroscopia Raman
- c) Estudar novas blendas com nano partículas de beta-caroteno tanto no PMMA quanto no PVA por espectroscopia Raman.
- d) Verificar a funcionalização da solução de beta-caroteno com ácido oleico em função da concentração.