

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Emilio Montenegro¹

Eduardo Ceretta Moreira²

Resumo:

O presente trabalho destaca as potencialidade da técnica de espectroscopia Raman na caracterização de materiais. A técnica apresenta uma gama muito grande de aplicações que podem despertar interesse tanto na comunidade acadêmica quanto externa à UNIPAMPA. Entre as possíveis aplicações, nas mais variadas áreas do conhecimento, é possível destacar: análise de medicamentos, detecção de drogas ilícitas, marcador de moléculas biológicas, determinação de obras de arte mediante o espectro do seus pigmentos, análise de carvão mineral, determinação de mecanismos químicos, determinação de frequências vibracionais entre os átomos das moléculas dos mais diversos materiais que podem estar na forma sólida, líquida ou em pó. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo divulgar esta técnica experimental que está disponível no campus Bagé da Unipampa de modo a despertar o interesse da comunidade acadêmica e da região que compõe a Unipampa.

Palavras-chave: Raman, aplicações, caracterização

Modalidade de Participação: Iniciação Científica

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

¹ Aluno de graduação. montenegroemiliof@gmail.com. Autor principal

² Docente. eduardomoreira@unipampa.edu.br. Orientador



APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria Raman (ER) é uma técnica fotônica de alta resolução que por meio da interação da luz (laser) com a matéria proporciona a informação química e estrutural de praticamente qualquer material. A técnica de ER fundamenta-se na análise do feixe luz que num sistema “backscattering” interage com as moléculas que compõe o material. Grande parte da luz retorna ao sistema (após interagir com o material) sem nenhum tipo de alteração, não portando informação da composição do material. Entretanto, uma pequena porção de luz é dispersa inelasticamente experimentando leves mudanças da frequência que são características do material analisado. É uma técnica de análise não destrutiva, que não requer preparação de amostras e que permite a análise de amostras sólidas, em pó e líquidas.

A técnica pode ser utilizada para uma gama muito grande de aplicações que podem despertar interesse tanto na comunidade acadêmica quanto externa à UNIPAMPA. O objetivo do presente trabalho é demonstrar a aplicação da espectroscopia Raman em várias áreas do conhecimento, como detecção de materiais, caracterização de materiais, análise de medicamentos, detecção de drogas ilícitas, marcador de moléculas biológicas, determinação de obras de arte mediante o espectro do seus pigmentos, determinação de mecanismos químicos, determinação de frequências vibracionais entre os átomos das moléculas, entre outros. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo divulgar esta técnica experimental que está disponível no campus Bagé da Unipampa de modo a despertar o interesse da comunidade acadêmica e da região que compõe a Unipampa.

2. METODOLOGIA

As aplicações da técnica de ER serão apresentadas tanto por medidas feitas no laboratório de espectroscopia do campus Bagé (sala 1106) quanto resultados disponíveis na literatura e que podem ser reproduzidos nos equipamentos do campus. O laboratório dispõe de três sistemas de ER, utilizando lasers de 532nm, 785nm e 1064nm. Os dados apresentados no presente trabalho foram obtidos pelo sistema Raman Confocal, marca Voyage modelo BWS435-785H-Y. A configuração de este espectrômetro permite a detecção de espectros Raman na faixa espectral de 100–2500 cm^{-1} . O comprimento de onda de excitação é de 785nm operando em temperatura ambiente.

A análise dos espectros obtidos pela ER é feita por meio da frequência vibracional (em cm^{-1}) obtida. Ou seja, a frequência vibracional está associada aos picos obtidos nos espectros. Para associar o pico observado à frequência vibracional (única para cada tipo de ligação molecular) é necessário cálculos teóricos de alta complexidade e/ou busca de dados disponíveis na literatura.

3. RESULTADOS e DISCUSSÃO

Serão apresentados alguns resultados obtidos da literatura que demonstram a aplicabilidade da técnica Raman em diferentes âmbitos do cotidiano.

a) Drogas Ilícitas

Dentre as inúmeras drogas ilícitas que podem ser detectadas pela ER, será abordado neste trabalho a cocaína. Os modos vibracionais detectados nos espectros Raman da cocaína estão baseados em estudos do trabalho Carter e outros [1]. Os espectros Raman da figura 1 foram obtidos mediante condições idênticas. A partir dos espectros obtidos e os respectivos picos que são característicos da cocaína é possível aplicar a técnica de ER para detectar presença da droga. O espectro Raman foi medido utilizando um laser de 532 nm e potência de 150mW, muito similar ao disponível no laboratório de espectroscopia da Unipampa.

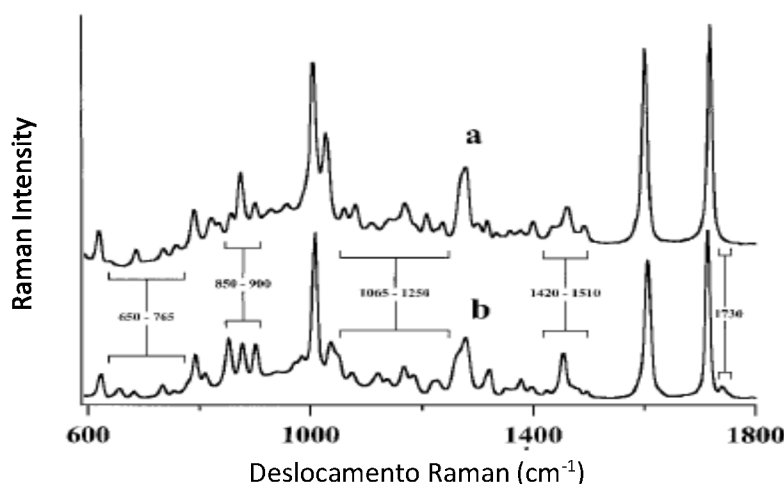


Fig 1. Espectro Raman de (a) cocaína HCl e (b) base livre coca amostra de referência. Fonte: Carter et. al [1]

b) Azeite de Oliva

A ER é muito suscetível à presença de fluorescência em amostras biológicas, alimentos e outros materiais que emitem luz ao serem excitados. Por esta razão, é necessário utilizar laser com maior comprimento de onda como por exemplo o de 1064nm, disponível no laboratório de espectroscopia. Além do laser de maior comprimento de onda e, portanto, menor energia de excitação e os avanços da instrumentação (por exemplo: o desenvolvimento de novos filtros holográficos que rejeitam efetivamente a excitação do laser, o desenvolvimento de detectores fotoelétricos de alta sensibilidade e utilização da transformada de Fourier) fazem possível uma aquisição com alta resolução mesmo em amostras com fluorescência que é o caso do azeite de oliva.

Um aplicação da ER nesta área é a adulteração do azeite de oliva extra virgem com óleos de mais baixo custo, pelo qual podem ser utilizadas diferentes técnicas espectroscópicas para identificar a quantidade de azeite adulterado no óleo de oliva extra virgem. Dentre as várias técnicas a ER contribui na análise por ser custo muito baixo e não necessitar de preparação de amostras (utilização de reagentes). A figura 2 apresenta o espectro Raman do Óleo de Oliva Extra Virgem e óleo de bagaço de azeitona. O laser utilizado para a excitação foi de 780nm perto do infravermelho com um poder de 20mW; a radiação de retrodifusão foi coletada por um instrumento Sistema Renishaw 100., segundo Lopez-Diez et. al. [2].

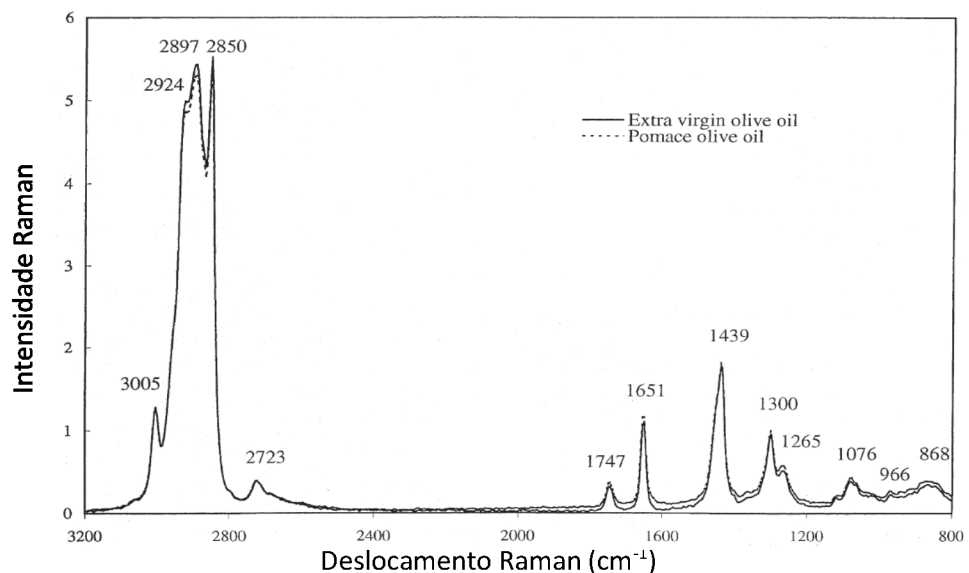


Fig 2. Espectro Raman de óleo extra virgem e óleo de bagaço de azeitona. Fonte: Yang et. Al [3]

A figura 3 apresenta o típico espectro Raman de um óleo de Oliva extra virgem de cinco cultivares: Dritta, Frantoio, Gentile di Chieti, Leccino, e Nera di Gonnos; obtidos de diferentes localidades e de diferentes regiões da Itália e da Turquia. Também são mostrados os rótulos dos maiores picos do espectro Raman, os quais são ocasionados devido as vibrações das ligações químicas dos triglicerídeos, estando em boa concordância com resultados prévios da figura 2.

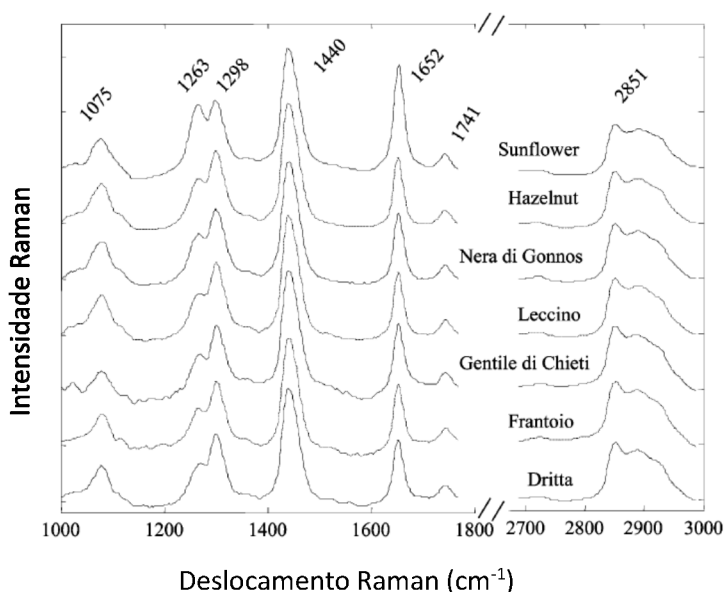


Fig 3. Tipo espectro Raman de diferentes óleos, óleo hazelnut, e óleo de girassol. As atribuições de banda estão em (3): 1075cm⁻¹, alongamento C-C, grupo -(CH₂)_n-; 1263 cm⁻¹, dobramento =C-H, grupo cis-RHC=CHR Deslocamento Raman (cm⁻¹); 1298 cm⁻¹, dobramento(torção), grupo -CH₂; 1440 cm⁻¹, dobramento (tesoura) C-H, grupo -CH₂; 1652 cm⁻¹, alongamento C=C, grupo cis-RHC=CHR; 1741 cm⁻¹, alongamento C=O, grupo RC=OOR; 2851 cm⁻¹, alongamento(sim) C-H, grupo CH₂. Fonte: Lopez-Díez[2]

Portanto, qualquer presença de picos alheios aos originais do azeite de oliva extra virgem pode ser detectado e comprovada a adulteração.

c) **Ácido Acetil Salicílico**

A figura 4 apresenta o espectro Raman de medicamentos genéricos do ácido acetil salicílico(ASA) que foram medidos com o espectrômetro Confocal, previamente descrito, no laboratório de espectroscopia da UNIPAMPA. O espectro dos medicamentos genéricos foi obtido mediante os mesmos parâmetros para todos, com uma lente de aumento de 20 vezes, laser com 50% de potência, e o mesmo tempo de aquisição. O espectro da Aspirina é muito aproximado com o ASA puro [4].

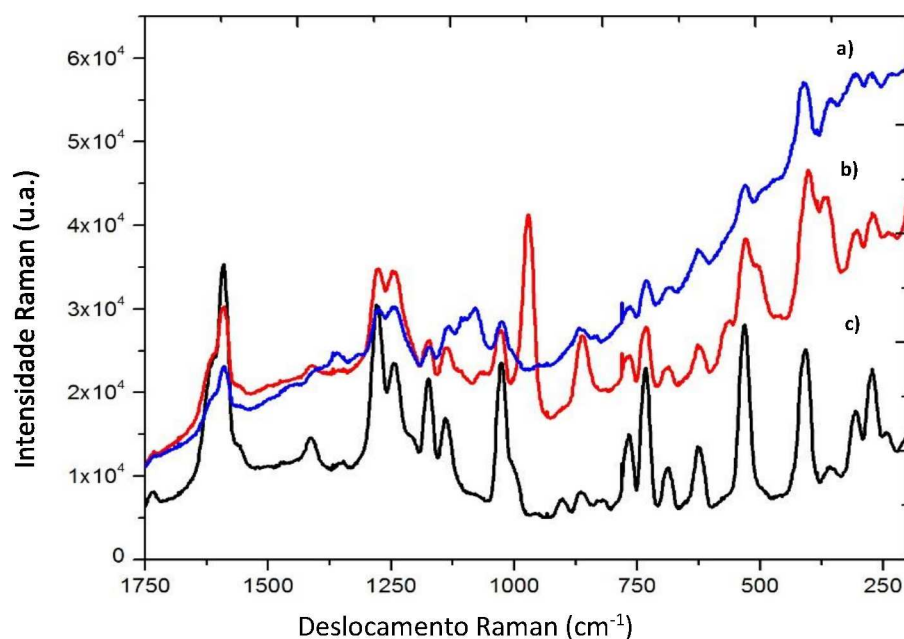


Fig. 4 Espectro Raman entre 200-1750 cm^{-1} de (a) AAS de referência, (b) medicamento genérico 1, e (c) medicamento genérico 2.

Pela análise da Fig. 4 é possível identificar que o ácido acetil salicílico possui uma grande quantidade de excipiente, o qual pode ser corroborado pela análise dos espectros gráficos, e que o medicamento marca referência é mais puro (conforme confronto com dados da literatura [4]), enquanto os medicamentos genéricos 1 e 2 apresentam outros componentes que diferem da composição original.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados apresentados foi possível demonstrar, ao menos minimamente, o grande potencial de aplicabilidade da técnica de espectroscopia Raman. Além das aplicações para detecção de drogas ilícitas, da possível detecção de adulteração de azeites de oliva e de confrontos entre marcas de medicamentos de referência e genéricos, é possível abranger caracterização de materiais de um amplo espectro. Desta forma, a técnica de ER, disponível no laboratório de espectroscopia do campus Bagé da Unipampa, pode ser ferramenta de análise de materiais tanto para a comunidade interna quanto externa à Unipampa.

5. REFERÊNCIAS

- [1] J. C. Carter, William. E. Brewer, S. Michael Angel, "Raman Spectroscopy for the in Situ Identification of Cocaine and Selected Adulterants", *Applied Spectroscopy*, v.54, n.2, pp.1876-1881, 2000.
- [2] E. C. Lopez-Díez, G. Bianchi, R. Goodacre, "Rapid Quantitative Assessment of the Adulteration of Virgin Oils with Hazelnuts Oils Using Raman Spectroscopy and Chemometrics", *J. Agric. Food Chem.*, 51, 6145-6150, 2003.
- [3] H. Yang, J. Irudayaraj, "Comparison of near-infrared, Fourier transform-infrared, and Fourier transform-Raman methods for determining olive pomace oil adulteration in Extra Virgin Olive Oil.", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78, 889-895, 2001.
- [4] R. Szotak, S. Mazurek, "Quantitative determination of acetylsalicylic acid and acetaminophen in tablets by FT-Raman spectroscopy", *Analyst*, 127, 144-148, 2002.