



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN EM SISTEMAS ORGÂNICOS

Maiane Jardim Pereira¹; Denise Sguarizi Antonio¹; Tamires Donizeth Oliveira¹

UEMS/PGRN- Caixa Postal 351, 79.804-970- Dourados-MS, E-mail: maianejardim@gmail.com

¹Bolsista Capes do Programa de Pós Graduação de Recursos Naturais da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul.

RESUMO

Por meio da luz dispersa presente na técnica de espectroscopia Raman, é possível adquirir conhecimento sobre as vibrações moleculares dos elementos, podendo fornecer informações sobre as moléculas. Atualmente a espectroscopia Raman vem sendo utilizada em diversas áreas, isso se deve às vantagens quando comparada às demais técnicas, como a capacidade de realização *in situ* (locais específicos) e a rapidez. O objetivo deste trabalho foi destacar a aplicabilidade da técnica para estudos em sistemas orgânicos. Para isso foi realizada uma busca por artigos do assunto, em bases de dados como Scielo, Science Direct e Scopus, a fim de construir uma revisão bibliográfica. Podemos citar o uso da técnica nas seguintes áreas de conhecimento: *Gemologia e mineralogia*; *Determinação de compostos orgânicos*; *Biológicas e Biomédicas* (medições *in vivo*, diagnóstico imediato); *Ciência Forense*; *Drogas Ilícitas* (detecta partículas microscópicas) *Bioanálises* (informação bioquímicas, qualidade de produtos alimentares); *Diagnósticos* (doenças que envolvam análise de proteínas); *Indústria Farmacêutica* (identificação de medicamentos falsificados). Sendo assim a espectroscopia vibracional se mostra um excelente método para a identificação de substâncias, sendo rápida e não destrutiva, sem necessidades de preparação de amostras e de fácil interpretação, proporcionando uma economia de tempo, além de ser de baixo custo.

Palavras-chave: Espectroscopia vibracional, identificação de moléculas, diagnósticos.

INTRODUÇÃO

A Espectroscopia Raman foi descrita no ano de 1928 pelo físico indiano Chandrashekhara Venkata Raman, que descobriu os fenômenos de espalhamento inelástico de luz, conhecido como o efeito Raman (DAS & AGRAWAL, 2011). O espalhamento Raman ocorre quando o estado vibracional da molécula é alterado, ocorrendo a transferência de energia, a partir do fóton para a molécula, ou vice-versa, e o processo se torna então inelástico. Essa técnica utiliza a luz dispersa para adquirir conhecimento sobre as vibrações moleculares que podem fornecer informações sobre a estrutura, a simetria, ambiente eletrônico e ligação da molécula, permitindo, portanto, a análise quantitativa e qualitativa dos compostos individuais (WILLARD et al., 1988).

O espalhamento Raman envolve uma distorção momentânea dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação na molécula, seguida por reemissão da radiação enquanto a ligação volta ao estado normal. Na sua forma distorcida, a molécula fica temporariamente polarizada. E de acordo com a mecânica quântica uma vibração é ativa no espectro Raman quando durante a vibração ocorre uma mudança na polarizabilidade da molécula. A polarizabilidade é a facilidade da molécula em sofrer distorção quando submetida a um campo elétrico, de modo que os núcleos são atraídos pelo polo negativo e os elétrons são atraídos pelo polo positivo (SKOOG et al., 2002).

Principais vantagens da Espectroscopia de Raman

A técnica da Espectroscopia de Raman apresenta inúmeras vantagens sendo que as principais delas são: não requerer a preparação de amostras, resultando uma significativa economia nos custos, é uma técnica não invasiva, ser capaz estudar pequenas partículas dentro de amostras matrizes não homogêneas (medicamentos que são formulados como micro cristais em uma matriz sólida, com um material de enchimento de excipiente), poder ser utilizada para analisar soluções aquosas por ter sensibilidade mínima para interferência de água e possuir um tempo de análise curto, o que permite uma resposta rápida aquosas.

CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DA TÉCNICA

Um espectrômetro de Raman é composto de: uma fonte de luz, um monocromador, um suporte de amostras e um detector.

Os fatores que afetam a análise de espectros Raman podem incluir alta relação sinal-ruído, a estabilidade do instrumento e a resolução suficiente. O desenvolvimento

de FT Raman eficaz usando NIR (Infravermelho próximo) ou a excitação por lasers vermelhos, resolvendo o problema da fluorescência, que afeta os sinais de Raman.

APLICAÇÕES DA TÉCNICA EM SISTEMAS ORGÂNICOS

Atualmente a técnica de espectroscopia Raman vem obtendo várias atuações em diversos campos, isso se deve às vantagens quando comparada às demais técnicas, como rapidez e capacidade de realização *in situ*, em locais específicos.

Biológicas e Biomédicas

Devido às vantagens oferecidas, a técnica é utilizada no diagnóstico do câncer, doença extremamente presente nos dias atuais. Desta forma, a técnica tem potencial para reduzir a probabilidade do diagnóstico por meio da biópsia (método invasivo para retirada de tecido para análise) e também diminuir a ansiedade do paciente, tornando o tempo de espera do diagnóstico relativamente menor (HAKA et al., 2009).

O diagnóstico de células de tecidos da mama benignas e malignas de humanos foi estudado por Haka e colaboradores (2009) que consideraram a técnica promissora para aplicações *in vivo*. Outro uso foi para diferenciar tumores do tecido de laringe em que foram observadas diferenças significativas entre o tecido normal e canceroso da laringe, onde os tecidos cancerosos apresentaram bandas com maior intensidade (LIN et al., 2012).

Ciência Forense

Na ciência forense, os espectros obtidos a partir de amostras desconhecidas podem ser comparados com espectros de referência. Para a caracterização de substâncias ilícitas tais como drogas, explosivos ou materiais perigosos, a técnica é realizada através da utilização de uma biblioteca de referência espectral (BARTIKI & BUZZINI, 2009).

Drogas Ilícitas

Através dessa técnica é possível detectar partículas microscópicas de drogas ilícitas em resíduos (DAY et al., 2004). A aplicação de sondas de fibra óptica proporciona a capacidade de obter espectros de amostras de medicamentos contidos em sacos de plástico ou garrafas, tornando a análise de campo simples, sem perturbar as provas (BARTIKI & BUZZINI, 2009).

Bioanálises

Pode fornecer informação bioquímica útil a respeito de células vivas, sem a necessidade de fixadores, marcadores ou manchas (KRAFT et al., 2003). O espectro de uma célula pode produzir uma "impressão digital" de sua composição bioquímica assim, se qualquer agente tóxico provocar alterações bioquímicas na célula, isso aparecerá nos espectros (NOTINGHER, 2007).

Estes estudos auxiliam na avaliação da qualidade de produtos alimentares naturais, uma vez que fornece a informação estrutural sobre a alteração em proteínas, proporcionando análises valiosas e não destrutivas para as amostras (HERRERO, 2008). A especificidade da técnica faz dela uma ferramenta para a análise biomédica atraente, que pode proporcionar informação aplicável a quase qualquer biomolécula (PAPPAS et al., 2000). Uma das principais vantagens desta técnica é que não há a necessidade de isolamento físico ou purificação da amostra (GUICHETEAU et al., 2010).

Diagnósticos

Atualmente a espectroscopia de Raman tem mostrado diversas vantagens para análises de uma grande variedade de materiais biomédicos (WILLIAMS et al., 1992), como as que envolvem análises de proteínas teciduais, componentes do sangue, tecidos biológicos duros (ALLAKHVERDIEV et al., 2009) e diagnósticos de doenças de córnea, arteriais e estudos de cancro em tecidos moles da mama, do colo, da bexiga do cérebro e outros (ALLAKHVERDIEV et al., 2009). Também é possível o diagnósticos de desordens relacionadas ao cérebro, como doença de Parkinson e doença de Alzheimer, através de exames das diferenças entre tecidos saudáveis e doentes (ONG et al., 1999). Outra vantagem da técnica é que ela fornece o diagnóstico imediato.

Industria Farmacêutica

A aplicabilidade da técnica na indústria farmacêutica vai desde a caracterização de formulações farmacêuticas para a elucidação dos processos cinéticos na entrega da droga à detecção rápida e identificação de medicamentos falsificados. Por ser rápida, reduz o tempo para analisar a composição de comprimidos de ingrediente ativo, aumentando a número de comprimidos testados e aumentando o nível de confiança dos produtos (STUART WILLIAMS & BONAWI-TAN, 2004).

Outras aplicabilidades

Pode ser utilizado para identificar uma grande quantidade de minerais (KIEFERT & KARAMELAS, 2011) e para determinar compostos orgânicos, sendo

um exemplo o estudo de Numata & Tanaka (2011), que descreve uma metodologia na determinação do composto quercetina (flavonóide que apresenta importante atividade antioxidante) contido em casca de cebola utilizando a técnica de Raman.

CONCLUSÃO

Concluiu-se que o método é excelente para a identificação de substâncias, fornecendo aos espectros uma única impressão digital. Sendo mais rápido e não destrutivo, gera informações e espectros de vibração física e química de praticamente qualquer matriz em qualquer estado de matéria. O interesse crescente na espectroscopia de Raman é provavelmente devido às suas grandes vantagens, uma vez que traz resultados diretos da análise, sem a necessidade de preparação da amostra e é de fácil interpretação, oferecendo uma economia tanto de tempo, quanto de custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLAKHVERDIEV, K. R.; LOVERA, D.; ALTSTADT, V.; SCHREIER, P. & KADOR, L. Confocal Raman microscopy: non-destructive materials analysis with micrometer resolution. **Reviews on advanced materials science**, v. 20, p. 77–84, 2009.

BARTICK, E. G. & BUZZINI, P. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Raman Spectroscopy in Forensic Science., by John Wiley & Sons, 2009.

DAS, R. S. & AGRAWAL, Y. K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, n. 2, p. 163-176 2011.

DAY, J.S.; EDWARDS, H.G.M. & DOBROWSKI, A. M. S. A. Voice, The Detection of Drugs of Abuse in Fingerprints Using Raman Spectroscopy II: Cyanoacrylate-fuming Fingerprints. **Spectrochim Acta**, v. 60, n. 3 p. 1725–1730, 2004.

GUICHETEAU, J.; CHRISTESEN, S.; EMGEA, D. & TRIPATHI, A. J. Bacterial mixture identification using Raman and surface-enhanced Raman chemical imaging. **Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 1632–1637, 2010.

HAKA, A. S.; VOLYNSKAYA, Z. GARDECKI, J. A. & NAZEMI, J. Diagnosing breast cancer using Raman spectroscopy: prospective analysis. **Journal of Biomedical Optics**, v. 14, n. 5, 054023, 2009.

HERRERO, A. M. Raman spectroscopy a promising technique for quality assessment of meat and fish: A review. **Food Chemistry**, v. 107, 1642–1651, 2008.

KIEFERT, L. & KARAMPELAS, S. Use of the Raman spectrometer in gemmological laboratories: Review. **Spectrochimica Acta**, v. 80, p. 119–124, 2011.

KRAFT, C.; KNETSCHKE, T.; SIEGNER, A.; FUNK, R.H.W. & SALZER, R. Mapping of single cells by near infrared Raman microspectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 32, p. 75–83, 2003.

LIN, K.; CHENG, D. L. P. & HUANG, Z. Optical diagnosis of laryngeal cancer using high wavenumber Raman spectroscopy. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 35, p. 213–217, 2012.

NOTINGHER, I. Raman Spectroscopy Cell-Based Biosensors. **Sensors**, v. 7, p. 1343–1358, 2007.

NUMATA, Y. & TANAKA, H. Quantitative analysis of quercetin using Raman spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 126, p. 751–755, 2011.

ONG, C. W.; SHEN, Z. X.; HE, Y.; LEE, T. & TANG, S. H. Raman Microspectroscopy of the brain tissues in the substantia nigra and MPRP-induced Parkinson's disease. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 30, p. 91–96, 1999.

PAPPAS, D.; SMITH, B. W. & WINEFORDNER, J. D. Raman Spectroscopy in Bioanalysis. **Talanta**, v. 51, p. 131–144, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

STUART WILLIAMS, D. A. & BONAWI-TAN, W. Online quality control with Raman spectroscopy in pharmaceutical tablet manufacturing. **Journal of Manufacturing Systems**, v. 23, p. 299–308, 2004.

WILLARD, H. H.; MERRITT, L. L.; DEAN, J. A. & SETTLE, F. A. **Instrumental Methods of Analysis**, 7 ed., Belmonte, CA: Wadsworth Publishers, 1988.

WILLIAMS, A. C.; EDWARDS, H. G. M. & BARRY, B. W. Fourier transform Raman spectroscopy. A novel application for examining human stratum corneum. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 81, p. 11–14, 1992.