UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

NATHÁLIA D'ELBOUX BERNARDINO

Degradação de corantes e aglutinantes: Efeito da composição do microambiente

Versão corrigida da Dissertação
A original se encontra disponível na secretária de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

06/12/2011

NATHÁLIA D'ELBOUX BERNARDINO

Degradação de corantes e aglutinantes: Efeito da composição do microambiente

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química

Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Dalva L. A. de Faria

São Paulo

2011

NATHÁLIA D'ELBOUX BERNARDINO

Degradação de corantes e aglutinantes:

Efeito da composição do microambiente

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Físico-Química

Aprovado em:____/____/_____

Banca examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof.Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico meu trabalho e toda minha vida

primeiramente a Deus,

e também às pessoas mais importante

que ele me ofereceu:

MINHA FAMÍLIA

A coisa mais valiosa que se tem na vida
são as pessoas queridas
que fazem os dias
serem iguais a primaveras coloridas

***Nathália D'Elboux*!!**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, meu maior orientador e guia neste projeto de vida

A minha maravilhosa orientadora Dalva por toda dedicação e zelo ao meu aprendizado, pela paciência que teve em todos os momentos do meu trabalho

Ao CNPq pela bolsa concedida durante o mestrado e a FAPESP pelo auxilio financeiro

Aos meus pais Augusta e Valmir, meus maiores incentivadores de viver, por todo apoio, carinho e amor que me dão em todos os momentos de minha vida, aos meus irmãos Débora e José Mario por sempre me darem força

A toda minha família que me fazem sentir que realmente o amor existe

Ao Rômulo pela amizade, carinho e amor que tem me dado força para sempre seguir em frente

Ao professor Oswaldo Sala pelo aprendizado mais rico, a persistência, fundamental para se chegar ao objetivo e pela atenção dedicada ao meu trabalho e meus estudos, muito obrigado.

Aos integrantes (alunos de iniciação científica e pós-graduação, professores, técnicos e demais funcionários) do Laboratório de Espectroscopia Molecular da USP por todo carinho e motivação nesta etapa importante da minha vida

Ao Kelliton José Mendonça Francisco e ao Ervin Sriubas Júnior do laboratório LEDA da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo pela grande ajuda no manuseio e manutenção das câmaras climáticas

Aos meus amigos Kássio, Augusto, Deborah, Fabiana, Celly, Gustavo, Felipe, Michele, Diego, Thiago, Tatiana, Isabela, Fernando, Marcelo, Cláudio, Daniel, Bento, Kléster e Tércio

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação e da Central Analítica especialmente Giovana e Alessandra do Instituto de Química da USP.

Às minhas eternas amigas que mesmo longe não me saem da memória Bianca, Thaís, Kelli, Camila,Carina, Josie, Jéssica e Renata

RESUMO

Bernardino, N. D. **Degradação de corantes e aglutinantes : Efeito da composição do microambiente**. 2011. 170p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho foi estudado o efeito sinérgico do microambiente e de óxidos na degradação de corantes e aglutinantes. Para avaliar o efeito de MnO_2 e α- Fe_2O_3 na degradação de aglutinantes em câmaras climáticas à temperatura de 35°C e UR de 50% foi utilizado linoleato de metila como molécula modelo e observou-se que MnO_2 atua catalisando reações de auto-oxidação, que ocorrem preferencialmente na degradação desses aglutinantes. Já α- Fe_2O_3 apresentou comportamento ambíguo, sugerindo mecanismo de ação mais complexo desse óxido. Experimentos para verificar o efeito de luz UV foram conduzidos e reafirmaram os resultados sobre falta de reprodutibilidade dos resultados na presença de α- Fe_2O_3 e sobre o efeito da presença de MnO_2 ser mais significativa para a degradação de linoleato de metila do que a luz. Para gordura vegetal e animal foram conduzidos experimentos com maior tempo de exposição (22 dias), uma vez que não foram observadas mudanças espectrais significativas com 8 dias de exposição. No caso das gorduras animal e vegetal a presença de óxidos de Mn e Fe teve um efeito menos expressivo, mas mesmo assim foi possível observar que o comportamento foi o mesmo do linoleato de metila.

No caso dos corantes foi feita uma caracterização espectroscópica de 6 corantes sintéticos semelhantes aos encontrados em têxteis pré-colombianos e avaliou-se a interação de índigo carmim com metais visando mimetizar o comportamento de mordentes proveniente de sais usados como mordentes. Para os corantes índigo carmim, purpurina e alizarina foram estudados os espectros SERS e SERRS, e observou-se que os dois últimos formam complexos com o substrato metálico usado para o obtenção do efeito tendo uma variação significativa em seus espectros Raman. A análise de fibras arqueológicas Huari permitiu identificar que se trata de lã e que o corante da fibra vermelha era carmim.

Palavras-chave: degradação, aglutinantes, corantes, pigmentos, Arqueometria, microscopia Raman

ABSTRACT

Bernardino, N. D. **Degradation dye and binders: Effect of micro-environment composition.** 2011. 170p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work aimed the investigation of the microenvironment and metal ions synergic effect on the degradation of binders and dyes. The role of MnO_2 and α- Fe_2O_3 was assessed using environment chambers at 35℃ and 50 % RH and methyl linoleate was chosen as a model binder since fats present very complex chemical composition. It was find that MnO_2 catalyses auto-oxidation reactions which are the main routes for binders degradation.

On the other hand, the results using α-Fe_2O_3 were not reproducible, suggesting that this oxide present a more complex mechanism of action.

The same behavior was observed when methyl linoleato -metal oxides mixtures were irradiated with UV light and confirms that a radical mechanism mediated the MnO_2 catalytic effect. Vegetal and animal fats, although not as sensitive as methyl linoleate to metal oxide, presented the same behavior.

The preliminary results on dyes degradation involved the spectroscopic characterization of 6 synthetic dyes, selected from those found in pre-Colombian textiles and indigo carmine metal complexes aiming to mimic mordants. Fe, Cu and Al complexes were prepared and analyzed and complexation only caused minor changes in their spectra compared to indigo carmine. SERS and SERRS were used in the investigation of indigo carmine, purpurin and alizarin and except for the former, the spectra indicated that chemical adsorption to the SERS active surface (Ag and Cu) with a significant change in their spectrum. The analysis of the archaeological Huari fibers allowed to identify that it was wool and the dyes were carmine (red fiber) and indigo carmine (blue fiber).

Keywords: degradation, binders, dye, pigment, Archaeometry, Raman microscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fardos funerários encontrados enterrados de (a) cultura Huari e (b) cultura Paracas.

Figura 2. Têxteis Paracas encontrados na grande necrópole.

Figura 3. Escala Munsell de cores

Figura 4. Esquema de classificação de corantes têxteis.

Figura 5. Processo de redução de índigo (corante *vat*) por ditionito para a forma leuco.

Figura 6. Esquema da interação entre o corante alizarina com a fibra celulósica através do íon metálico alumínio proveniente de mordentes.

Figura 7. Primeira componente principal formada a partir da maior variação dos dados

Figura 8. Foto das câmaras de envelhecimento controlado e seu sistema de funcionamento.

Figura 9. Gráfico representativo da variação de temperatura (preto) e umidade relativa (vermelha) em função do tempo de funcionamento.

Figura 10. Estrutura química dos aglutinantes, (a) gordura animal e vegetal (R', R'' e R''' são cadeias de ácidos graxos que determinam se o triglicerídeo será de origem animal ou vegetal) e (b) linoleato de metila.

Figura 11. Estrutura polimérica de (a) fibra de algodão (fibra celulósica) e (b) fibra de lã (fibra protéica).

Figura 12. Sistema de controle de ar das câmaras de envelhecimento controlado.

Figura 13. Espectro FTIR de ácido linoléico e linoleato de metila sintetizado a partir da reação de metanol e do ácido linoléico em meio de HCl.

Figura 14. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de (a) gordura animal, (b) gordura vegetal e (c) linoleato de metila não envelhecidos.

Figura 15. Espectro FTIR de (a) gordura animal, (b) gordura vegetal e (c) linoleato de metila não envelhecidos.

Figura 16. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de linoleato de metila (a) não envelhecido; (b) envelhecido por 8 dias em umidade relativa 50% e 35°C, puro sem luz; (c) puro e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Figura 17. Espectros FTIR de linoleato de metila (a) não envelhecido; (b) envelhecido por 8 dias em umidade relativa 50% e 35°C, puro sem luz; (c) puro e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Figura 18. Gráfico dos *loadings* para primeira PC (magenta), segunda PC (vermelho), terceira PC (verde), quarta PC (azul) em função do número de onda e espectro do LM puro não envelhecido (preto).

Figura 19. Gráfico dos *loadings*, gerado pelo *input* de 6 linhas para o LM não envelhecido e 1 linha para LM envelhecido com MnO_2 e luz, para primeira PC (azul), segunda PC (vermelho) em função do número de onda e espectro o LM puro não envelhecido (preto).

Figura 20. Mecanismo de auto-oxidação proposto por Meilunas *el at* mostrando a formação de ligações mistas conjugadas, hidroperóxidos e ligações cruzadas.

Figura 21. Mecanismo de hidrólise de ésteres levando a formação de grupos ácidos.

Figura 22. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de gordura animal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35°C, pura sem luz; (c) pura e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Figura 23. Espectro Infravermelho de gordura animal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35°C, pura sem luz; (c) pura e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Figura 24. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de gordura vegetal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35°C, pura sem luz; (c) pura e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Figura 25. Espectros FTIR de gordura vegetal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35°C, pura sem luz; (c) pura e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Figura 26. Espectro Raman (λ_0 = 785 nm) da região de 1550 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} de gordura vegetal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35°C, pura sem luz; (c) pura e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Figura 27. Gráfico dos *scores* do PCA de PC-1 em função de PC-2 para a análise do linoleato de metila com tempo de exposição de 8 dias**.**

Figura 28. Gráfico dos *scores* do PCA de PC-1 em função de PC-4 para a análise da gordura animal com tempo de exposição de 22 dias.

Figura 29. Gráfico dos *scores* do PCA de PC-1 em função de PC-5 para a análise da gordura vegetal com tempo de exposição de 22 dias.

Figura 30. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de LM (a) não irradiado com luz UV (b) irradiado por 20 horas puro, (c) em mistura com MnO_2.

Figura 31. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de (a) LM puro e LM + α-Fe_2O_3 irradiado por 20 horas do (b) primeiro experimento e (c) segundo experimento.

Figura 32. Espectro Raman da molécula de alizarina (λ_0 = 632,8 nm).

Figura 33. Espectros Raman da molécula de alizarina obtidos usando as radiações em (a) 514,5 e (b) 785 nm.

Figura 34. Espectros de alizarina (a) FT-Raman (1064 nm) dispersa em KBr e (b) FTIR-ATR.

Figura 35. Espectro FT-Raman (1064 nm) dos corantes (a) purpurina e (b) carmim dispersos em KBr.

Figura 36. Espectros no UV-VIS de alizarina em (a) solução em $CHCl_3$ e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$. A intensidade no espectro de reflectância difusa foi convertida para absorbância através da transformada de Kubelka-Munk.

Figura 37. Espectro de carmim (a) Raman (λ_0 = 488 nm) e (b) FTIR-ATR.

Figura 38. Espectro no UV-VIS de carmim em (a) solução em DMSO e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$. A intensidade no espectro de reflectância difusa foi convertida para absorbância através da transformada de Kubelka-Munk.

Figura 39. Espectros Raman de índigo obtidos em (a) 1064 nm, (b) 785 nm e (c) 514,5 nm. O espectro FT-Raman em 1064 nm foi obtido da mistura do corante com $BaSO_4$, sendo as bandas marcadas com asteriscos referentes às bandas do sulfato (460, 617, 648, 988, 1139 e 1166 cm^{-1}).

Figura 40. Espectro UV-VIS do índigo em (a) solução em $CHCl_3$ e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$. A intensidade no espectro de reflectância difusa foi convertida para absorbância através da transformada de Kubelka-Munk. As linhas indicam os comprimentos de onda utilizados para a obtenção dos espectros Raman.

Figura 41. Perfil Raman ressonante do índigo, construído a partir da intensidade relativa (vibração do sulfato) de cada banda Raman.

Figura 42. Espectro de FTIR-ATR de índigo.

Figura 43. Espectro de luteolina (a) Raman (λ_0 = 785 nm) e (b) FTIR a partir de partilhas de KBr.

Figura 44. Espectro no UV-VIS de luteolina em solução em etanol

Figura 45. Espectros de purpurina (a) Raman (λ_0 = 457,9 nm) (* = banda do sulfato) e (b) FTIR-ATR.

Figura 46. Espectro no UV-VIS de purpurina em (a) solução em $CHCl_3$ e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$. A intensidade no espectro de reflectância difusa foi convertida para absorbância através da transformada de Kubelka-Munk.

Figura 47. Espectros de índigo carmim (a) FT-Raman (1064 nm) obtido de sua mistura com KBr e (b) FTIR-ATR.

Figura 48. Espectro UV-VIS do índigo carmim em (a) solução em aquosa e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$, convertido em absorvância por transformada de Kubelka-Munk.

Figura 49. Espectro (a) Raman corante puro (b) SERS em colóide de Ag com concentração de índigo carmim 1.10^{-5} mol/L, (c) SERS em discos de Cu com concentração de 1.10^{-4} mol/L com excitação no 632,8 nm e (d) FT-Raman (1064 nm) do corante em mistura com KBr.

Figura 50. Espectro (a) Raman corante puro no 632,8 nm (b) FT-Raman (1064 nm) do corante em mistura com KBr e (c) SERS em discos de Cu com concentração de alizarina de 1.10^{-4} mol/L em metanol com excitação no 632,8 nm.

Figura 51. Espécies de alizarina adsorvidas em prata sugeridas por Canãmares *et al.*

Figura 52. Espectro SERRS de alizarina em colóide de Ag (λ_0 =514,5 nm e pH 6,1) extraído de Canãmares *et al.*

Figura 53. Espectros (a) Raman normal e (b) SERS da molécula de purpurina obtido em 632,8 nm e (c) Raman ressonante da mistura do corante em sulfato de bário obtido em 457,9 nm (* = banda do sulfato).

Figura 54. Geometria de adsorção proposto para a purpurina sobre a superfície de cobre e de adsorção de alizarina em superfície de prata proposto por Canãmares e colaboradores.

Figura 55. Espectros UV-VIS por reflectância difusa de mistura de $BaSO_4$ com (a) índigo carmim, (b) índigo carmim com Fe, (c) com Cu e (d) com alumínio.

Figura 56. Espectro de fluorescência com excitação em 514,5 nm de (a) complexo de índigo carmim com Fe, (b) índigo carmim e (c) complexo de índigo carmim com Cu.

Figura 57. Espectros FT-Raman de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Cu obtidos das misturas destes com KBr.

Figura 58. Espectros FTIR-ATR de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Cu.

Figura 59. Espectros FT-Raman de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Fe obtidos das misturas destes com KBr.

Figura 60. Espectros FTIR-ATR de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Fe. A figura acima dos espectros é uma ampliação da região de 1850 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} de (a) e (b).

Figura 61. Espectros FT-Raman de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Al obtidos das misturas destes com KBr.

Figura 62. Espectros FTIR-ATR de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Al.

Figura 63. Espectros FT-Raman na região de 1500 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} do corante puro (vermelho), com Cu (preto), com Fe (roxo) e Al (azul).

Figura 64. Espectros FTIR-ATR na região de 1500 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} do corante puro (vermelho), com Cu (preto), com Fe (roxo) e Al (azul).

Figura 65. Perfil Raman ressonante do índigo carmim, construído a partir da intensidade relativa (vibração do sulfato) de cada banda Raman.

Figura 66. Perfil Raman ressonante do complexo de índigo carmim com Cu, construído a partir da intensidade relativa (vibração do sulfato) de cada banda Raman.

Figura 67. Perfil Raman ressonante do complexo de índigo carmim com Fe, construído a partir da intensidade relativa (vibração do sulfato) de cada banda Raman.

Figura 68. Micrografias de algodão (a) marrom clara x 250, (b) marrom clara x 5000, (c) marrom escura x 250, (d) marrom escura x 5000, (e) branco x 250, (f) branco x 5000 e lã de alpaca (f) x 250, (g) x 2500.

Figura 69. Espectro FT-Raman (1064 nm) das fibras de algodão natural (a) branco (b) marrom claro e (c) marrom escura.

Figura 70. Espectros FT-Raman de fibras de lã de diversas fontes animais de acordo com os nomes marcados nos espectros.

Figura 71. Espectro FTIR-ATR de algodão natural (a) branco, (b) marrom claro e (c) marrom escuro.

Figura 72. Espectros FT-Raman de algodão branco (a) puro, (b) com índigo, (c) com índigo envelhecido com luz e (d) apenas do corante em mistura com KBr para comparação.

Figura 73. Espectros FT-Raman das fibras de lã de alpaca (a) pura, tingidas (b) não envelhecida e (c) envelhecido do primeiro experimento, tingidas (d) não envelhecida e (e) envelhecida dos segundo experimento e (f) apenas do corante em mistura com KBr para comparação.

Figura 74. Imagens SEM das fibras arqueológicas (a) vermelha x 250, (b) vermelha x 2500, (c) azul x 250 e (d) azul x 500.

Figura 75. Espectros FT-Raman das fibras (a) lã de alpaca, (b) arqueológica vermelha e (b) arqueológica azul (* indica possíveis bandas de corante).

Figura 76. Espectros Raman de (a) carmim (com linha base corrigida) e (b) fibra arqueológica vermelha com subtração do fundo de luminescência.

Figura 77. Espectros FTIR das fibras de (a) lã de alpaca, (b) fibra arqueológica vermelha e (c) fibra arqueológica azul.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais pigmentos e corantes encontrados em diferentes objetos arqueológicos e pinturas rupestres

Tabela 2. Corantes estudados e suas fórmulas moleculares e estruturais.

Tabela 3. Condições experimentais dos ensaios de envelhecimento controlado de aglutinantes nas câmaras climáticas.

Tabela 4. Perfil dos ácidos graxos de algumas gorduras e óleos.

Tabela 5. Posições (cm^{-1}) das bandas observadas no espectro Raman das gorduras animal e vegetal e linoleato de metila.

Tabela 6. Posição das bandas observadas no espectro FTIR das gorduras animal e vegetal e do linoleato de metila não envelhecida.

Tabela 7. Posições de bandas (Raman e FTIR) e respectivas atribuições para a molécula de alizarina. A maioria das atribuições foi feita com base nas referências.

Tabela 8. Posições das principais bandas (Raman e FTIR-ATR) observadas nos espectros vibracionais do corante carmim e respectivas atribuições.

Tabela 9. Posições das principais bandas (Raman e FTIR) observados nos espectros de índigo e respectiva atribuição.

Tabela 10. Atribuição das principais bandas observadas no espectro Raman (λ_0 =785 nm) e FTIR da luteolina.

Tabela 11. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros Raman e FTIR-ATR da purpurina.

Tabela 12. Atribuição das posições das principais bandas observadas no espectro FT-Raman e FTIR do índigo carmim.

Tabela 13. Resultados de análise elementar para o índigo carmim e seus complexos, a % calculada é apresentada apenas para índigo carmim, que possui fórmula molecular conhecida.

Tabela 14. Posições e atribuições das bandas características observadas no espectro FT-Raman e FTIR-ATR das fibras de algodão.

Tabela 15. Posições e atribuições das bandas características observadas no espectro FT-Raman das fibras de lã.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FT-Raman - Raman com transformada de Fourier

UV-VIS – Ultravioleta – Visível

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

ATR- Reflectância total atenuada

RR – Raman Ressonante

SERS- Espalhamento Raman intensificado por superfície

SERRS – Espalhamento Raman ressonante intensificado por superfície

PC – Componente Principal

LM – Linoleato de Metila

GA – Gordura animal

GV – Gordura vegetal

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

UR – Umidade relativa

IR – Infravermelho

LISTA DE SÍMBOLOS

λ – comprimento de onda

° – grau

ν_s – estiramento simétrico

ν_{as} – estiramento antissimétrico

δ – deformação angular

Δ – variação não infinitesimal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 24

1.1 Arqueometria 24

1.2 Aglutinantes 28

1.3 Degradação de aglutinantes 30

1.4 Colorantes 31

1.4.1 Pigmentos 33

1.4.2 Corantes 34

1.5 Fibras naturais 36

1.6 Mordentes 36

1.7 Degradação de corantes 38

1.8 Métodos de análise não destrutivos aplicados em arqueometria 41

1.8.1. Espectroscopia no infravermelho: FTIR-ATR 42

1.8.2. Espectroscopia Raman 43

1.8.2.1. Microscopia Raman 46

1.9 Métodos quimiométricos 47

1.10 Envelhecimento Controlado 49

2. OBJETIVOS 53

3. PARTE EXPERIMENTAL 55

3.1 Materiais 55

3.1.1. Aglutinantes 55

3.1.2. Corantes 56

3.1.3. Complexos de índigo carmim 58

3.1.4. Fibras 58

3.2 Métodos 59

3.2.1. Síntese do linoleato de metila 59

3.2.2. Envelhecimento dos aglutinantes em câmaras climáticas 59

3.2.3. Degradação fotoquímica 62

3.2.4. Caracterização espectroscópica dos corantes 63

3.2.5. Síntese dos complexos de índigo carmim 64

3.2.6. Tingimento das fibras 65

3.2.7. Envelhecimento das fibras tingidas 65

3.2.8. Instrumentação 66

3.2.9. Câmaras climáticas 68

3.2.10. Análise dos dados 69

3.2.11. Análise estatística dos dados 69

3.2.12. Simulação feita com Spartam 70

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 72

4.1. Aglutinantes 72

4.1.1. Efeito de íons metálicos e do microambiente na degradação de aglutinantes 72

4.1.2. Análise por PCA 90

4.1.3. Efeito de radiação UV 93

4.2. Corantes 96

4.2.1. Caracterização 96

A. Alizarina 96

B. Carmim 101

C. Índigo 104

D. Luteolina 110

E. Purpurina 112

F. Índigo Carmim 115

4.2.2. SERS e SERRS 118

4.2.2.1. Índigo Carmim 118

4.2.2.2. Alizarina 120

4.2.2.3. Purpurina 124

4.2.3. Modelo de mordentes 125

4.2.4. Fibras 141

4.2.4.1. Fibras contemporâneas 141

4.2.4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 141

4.2.4.1.2. FT-Raman 143

4.2.4.1.3. FTIR 145

4.2.4.2. Envelhecidas 147

4.2.4.3. Fibras contemporâneas tingidas 148

4.2.4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 148

4.2.4.3.2. FT-Raman 149

4.2.4.4. Fibras arqueológicas 151

4.2.4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) 151

4.2.4.4.2. Espectros Raman 152

4.2.4.4.3. FTIR 154

5. CONCLUSÕES 157

Referências Bibliográficas 161

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. *INTRODUÇÃO*

Este trabalho tem seu foco voltado para a questão do patrimônio histórico-cultural, que cada vez mais congrega pesquisadores de ciências exatas e de humanidades, como demonstrado pelo crescente número de trabalhos de natureza transdisciplinar que vem sendo publicados (Pollard e Heron 2008). De uma perspectiva mais genérica, talvez os pontos centrais das pesquisas que vem sendo conduzidas nessa área possam ser classificados em três grandes categorias: (i) aquelas que buscam a ampliação do conhecimento sobre as manifestações culturais e técnicas do ser humano, através da identificação de materiais empregados e técnicas utilizadas por antigas civilizações; (ii) aquelas que visam a conservação e restauração desse patrimônio cultural e (iii) aquelas que objetivam a identificação de fraudes e falsificações. A arqueometria e mais especificamente a química arqueológica está mais intimamente ligada à primeira destas categorias.

1.1 Arqueometria

A arqueometria é o ramo da arqueologia relacionado com a aplicação de métodos científicos para a investigação de materiais arqueológicos a fim de entender os recursos, práticas e os avanços tecnológicos de civilizações antigas. Estudos em arqueometria vêm sendo cada vez mais comuns e a química, de uma maneira geral, está contribuindo de forma decisiva para a proposição e averiguação de hipóteses e modelos a partir de resultados experimentais.

A aplicação de análises químicas em artefatos e vestígios arqueológicos tem uma longa e notável história, iniciada no século XVIII; tem aumentado rapidamente desde 1950, refletindo um crescimento de métodos instrumentais de análise, iniciando com espectroscopia de emissão óptica e análise por ativação com nêutrons, e culminando na aplicação de técnicas mais recentes que são capazes de

analisar pequenas quantidades de materiais de modo não destrutivo, vantagens decisivas para análise de materiais de fonte arqueológica. Neste trabalho serão mais detalhadas, em outro momento, técnicas vibracionais como a espectroscopia Raman e no Infravermelho que possuem as vantagens citadas.

Existe uma grande variedade de materiais estudados em arqueometria, desde os mais resistentes como pedras minerais e mineralóides, sílex e vidro, até os mais suscetíveis à degradação, como materiais orgânicos, pele, cabelos, ossos e sangue (Pollard e Heron 2008).

Vestígios arqueológicos são manifestações culturais ou fragmentos resultantes das atividades humanas deixadas de épocas passadas. Os mais comuns são materiais líticos (objetos lascados e polidos), cerâmicas e a arte rupestre. A arte rupestre destaca-se tanto pelo aspecto estético quanto por refletir o contexto histórico de paleopopulações, por serem evidências muito antigas, sistematicamente registradas e estudadas em arqueologia.

O termo *arte rupestre* aplica-se a “todas as inscrições (pinturas ou gravações) deixadas pelo homem em suportes fixos de pedra” (Prous 1992). No caso das pinturas, os pigmentos mais comumente encontrados são óxidos de ferro (hematita e goetita), carbonato de cálcio, carvão, óxidos de manganês (MnO_2 e $MnO(OH)$) e magnetita (Fe_3O_4) (Prous 1992). Além de pigmentos, a mistura empregada como tinta em pintura rupestre pode conter um aglutinante para facilitar a aplicação e/ou adesão do pigmento no substrato rochoso.

Analisando *crayons* (resquícios de material de arte rupestre não aplicado sobre o substrato) em um sítio arqueológico na Patagônia, Maier e Faria (Maier, Faria *et al.* 2007) mostraram que este material é composto de pigmentos inorgânicos misturados com lipídios de origem animal. Considerando o fato de lipídios serem

compostos orgânicos e, portanto, com alta suscetibilidade à degradação sua detecção sugere que pode haver uma interação sinérgica do óxido metálico empregado como pigmento e o aglutinante. Mais detalhes sobre os aglutinantes e possíveis efeitos sinérgicos serão abordados em tópicos adiante nesta dissertação.

Vestígios também importantes para a arqueologia são fragmentos têxteis que podem ajudar a elucidar tecnologias pré-históricas. O uso de diferentes técnicas analíticas na análise das fibras pode fornecer informações a respeito de origem e manufatura deste tipo de material (Martoglio, Bouffard *et al.* 1990).

Uma das mais impressionantes contribuições dos antigos povos andinos é a tecelagem. Empregando fibras de lã ou algodão, os tecidos produzidos especialmente pelos Huari e Paracas chamam a atenção pela técnica empregada na elaboração da trama e, principalmente pela vivacidade das cores aplicadas, mesmo depois de tantos séculos.

Os Huari ocupavam a região central e sul do que é hoje o Perú entre os séculos 500 d.C. a 1000 d.C, enquanto que os Paracas habitaram a península de Paracas ao sul do Perú durante os séculos 800 a.C. a 100 d.C. Os mais fascinantes têxteis do período pré-colombiano foram produzidos pelos Paracas e chamam a atenção pela permanência das cores aplicadas aos tecidos, as quais vem mantendo sua vivacidade através dos séculos. Estes tecidos são surpreendentemente complexos em termos de sua fabricação tanto no que diz respeito à trama das fibras quanto à sua pigmentação. Os motivos são representativos de tradições dessa cultura. Os têxteis tinham, além do uso comum, uma aplicação muito peculiar que era o de envolver cadáveres formando fardos nos quais os corpos eram acomodados na posição sentada, como pode ser visualizado na Figura 1.

(a)

(b)

Figura 1. Fardos funerários encontrados enterrados de (a) cultura Huari e (b) cultura Paracas (Macedo 2005).

Centenas dessas peças foram encontradas enterradas na Grande Necrópole de Paracas (Pisco, Perú). O fato de essas peças terem permanecido enterradas por muitos séculos pode ser uma das explicações para a curiosa permanência das cores (Bader 2009). A figura 2 mostra a imagem de alguns dos tecidos encontrados na necrópole de Paracas por volta no inicio do século XIX.

Figura 2. Têxteis Paracas encontrados na grande necrópole.

Os Paracas produziam o algodão que usavam e fibras de animais que eram obtidas localmente ou negociadas com culturas vizinhas. Aparentemente os tecidos mais valiosos foram produzidos utilizando lã de alpaca, a qual além de ser mais forte e resistente, era de fácil tingimento com corantes naturais (Bader 2009).

1.2 Aglutinantes

Substâncias utilizadas para facilitar a aplicação ou adesão de tintas são comumente conhecidas como aglutinantes. Tintas são constituídas por colorante (pigmento ou corante), aglutinante, veículo (solvente na qual o colorante é disperso) e aditivos variados. Acredita-se que aglutinantes orgânicos tenham sido empregados em pinturas rupestres, apesar de sua degradação ao longo do tempo impedir sua detecção.

Os aglutinantes comumente usados são diferentes tipos de materiais, os quais temos como exemplo materiais proteináceos (albumina, caseína, cola de peixe, gelatina), polissacarídeos (goma arábica), ácidos graxos (gorduras animais e vegetais, cera de abelha, óleo de linhaça, óleo de semente de popoula, óleo de

girassol) e resinas (goma-laca, damar, entre outros) (Vandenabeele, Wehling *et al.* 2000), mas acredita-se que gorduras de origem animal e vegetal tenham sido as mais amplamente empregados.

No final de 1970 começou a ser percebido que lipídios, que procediam de diferentes artefatos, eram preservados em certas condições favoráveis quando comparados com outros artefatos arqueológicos (Evershed R. P., Dudd S. N. *et al.* 2002).

Gorduras são ésteres de ácidos graxos (como ácido esteárico, palmítico e linoléico) e glicerol, conhecidos como triglicerídeos. A reatividade dessas gorduras está relacionada com o grupo éster e as insaturações presentes nas cadeias do ácido graxo. A presença de ácidos graxos contendo duas ou mais insaturações confere à molécula uma alta susceptibilidade à reação com oxigênio atmosférico, reação característica de óleos de secagem, que tem estrutura química semelhante à dos aglutinantes, porém são mais ricos em ácidos graxos poliinsaturados. A auto-oxidação ocorre de forma espontânea e é a principal reação responsável pela deterioração de gorduras (John S. M. e White R. 1994).

A presença de grupos éster significa que a molécula pode ser fragmentada em ácidos graxos e glicerol pelos processos de hidrólise ou saponificação. O termo saponificação se refere a reações dos triglicerídeos com soluções alcalinas, como soda cáustica. Já a hidrólise do éster se refere à reação em que a quebra da ligação é feita ou em presença de água apenas, o que requer altas temperaturas, ou na presença de quantidade catalíticas de ácidos minerais, ambos processos resultando em ácidos graxos livres (John S. M. e White R. 1994).

1.3 Degradação de aglutinantes

De uma maneira geral, aceita-se a possibilidade de que aglutinantes possam ter sido mais largamente empregados e que o fato de não serem detectados decorra de sua degradação relativamente rápida. Esse mesmo tipo de raciocínio aplica-se também a corantes e pigmentos orgânicos (no Brasil, particularmente urucum e genipapo) a menos que sejam estabilizados de alguma forma. Um exemplo interessante dessa estabilização é dado pelo azul Maya, um pigmento no qual índigo, um corante vegetal azul, é incorporado na estrutura de uma argila (palygorskita) e passa a apresentar elevada resistência química à degradação (Arnold D.E., Branden J. R. *et al.* 2008).

Esclarecer esses aspectos é certamente relevante, tanto do ponto de vista químico quanto arqueológico e antropológico. Naturalmente que os resultados obtidos com esse tipo de investigação não se aplicam somente a pigmentos rupestres, mas a todo material pictórico que contenha íons metálicos como pigmento e algum tipo de substância orgânica.

Aglutinantes orgânicos como gordura animal, cola de peixe, extrato vegetal, sangue, ovo etc. poderiam ser identificados por seus espectros vibracionais através de bandas características na região compreendida entre 800 e 1700 cm^{-1}. Apesar de não serem usualmente detectadas, existem evidências bastante fortes de que em diversos casos aglutinantes orgânicos ou inorgânicos foram usados para facilitar a aplicação e/ou adesão do pigmento à superfície rochosa (Loy T.H., Jones R. *et al.* 1990). Em investigação conduzida com amostras de sítios arqueológicos da Argentina como já citado (Maier M.S., Faria D.L.A. *et al.* 2005) foram encontrados resquícios de gordura animal, curiosamente preservados da degradação.

No caso de aglutinantes orgânicos usados conjuntamente com pigmentos inorgânicos não se pode descartar a ação química dos íons de metais que constituem esses pigmentos, os quais tanto podem atuar acelerando o processo de degradação da matéria orgânica (como pode ser o caso dos sítios rupestres brasileiros), quanto retardá-la, exercendo um efeito inibidor e essa pode ser a explicação do resultado da análise das amostras provenientes do sítio arqueológico argentino.

Aglutinantes inorgânicos também já foram sugeridos, como no caso do uso de águas ricas em íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} na manipulação dos pigmentos, que ao secar levam à formação de uma matriz de carbonato de cálcio que fixaria as partículas dos pigmentos (Smith, Bouchard *et al.* 1999).

1.4 Colorantes

O uso de materiais colorantes é datado desde os tempos pré-históricos, quando as civilizações expressavam suas idéias a partir de manifestações artísticas utilizando materiais coloridos, os quais eram extraídos de plantas, insetos, moluscos e outros organismos assim como de fontes minerais a partir de diferentes tipos de solo (Arroyo-Figueroa, Ruiz-Aguilar *et al.* 2011). Colorantes são materiais que dão cor a um determinado substrato e caracterizam-se por absorverem ou emitirem luz seletivamente na região visível (400-700 nm) do espectro eletromagnético. Como a percepção de cores é subjetiva, é necessário usar escalas padronizadas sendo que uma das mais difundidas entre arqueólogos é a escala de Munsell (figura 3). Tal escala identifica a cor, tonalidade e intensidade por um código de letras e números (Parkkinen, Hallikainen *et al.* 1989).

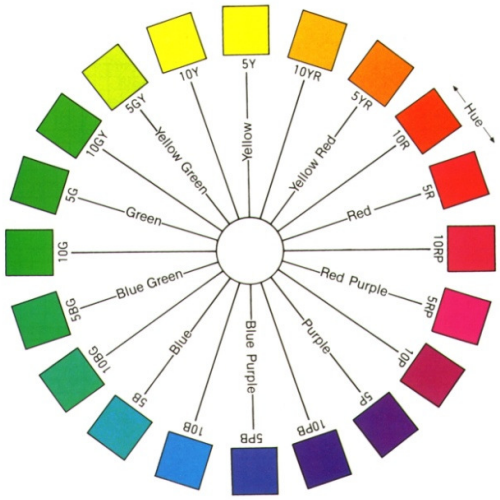


Figura 3. Escala Munsell de cores

Materiais colorantes podem ser pigmentos ou corantes. Em termos de estrutura química podem ser inorgânicos ou orgânicos, ambos divididos entre naturais e sintéticos. Pigmentos consistem de partículas pequenas que são insolúveis no meio no qual são aplicados (veículo); geralmente são inorgânicos e em sua maioria de origem natural, apesar de se ter conhecimento de pigmentos sintéticos como o Azul Egípcio ($CaCuSi_4O_{10}$). Curiosamente azul de ftalocianina foi inicialmente usado como pigmento. Os pigmentos são, portanto, fixados por meio de um ligante (um polímero, por exemplo) em metais e plásticos, entre outros substratos. Os corantes, por outro lado, são solúveis no veículo e, em sua grande maioria, são compostos orgânicos; são adequados para aplicação em vários substratos como têxteis, papéis, cabelo, couro, etc a partir de um liquido na qual eles sejam completamente, ou parcialmente solúveis. Também curiosamente azul da Prússia foi empregado originalmente como corante (Gregory 2000). Ao contrário dos pigmentos, os corantes devem possuir uma específica afinidade pelo substrato. Os exemplos dados acima da ftalocianina e do azul da Prússia mostram que um

composto químico pode ser usado como corante ou pigmento dependendo de como é processado e aplicado (Billmeyer e Saltzman 1981).

A tabela 1 apresenta uma listagem dos corantes e pigmentos comumente encontrados em arte rupestre e materiais têxteis de importância arqueológica.

Tabela 1. Principais pigmentos e corantes encontrados em diferentes objetos arqueológicos e pinturas rupestres (Wouters e Rosario-Chirinos 1992); (Prous 1992).

Corantes comumente encontrados em têxteis	Pigmentos comumente encontrados em pinturas rupestres
Índigo	α - Fe_2O_3
Ácido carmínico	MnO_2
Xantopurpurina	γ-FeO(OH)
Alizarina	Fe_3O_4
Purpurina	Outros óxidos de Mn
Luteolina	calcita
Ácidos lacaico	caulinita

1.4.1. Pigmentos

Pigmentos coloridos empregados em pinturas rupestres são geralmente óxidos ou hidróxidos de metais de transição, sendo os óxidos de ferro os mais comuns. Hematita, por exemplo, apresenta coloração vermelha, fórmula Fe_2O_3 e forma cristalina hexagonal (Cornell e Schwertmann 2003), já goetita (α- FeO(OH)) e a lepidocrocita (γ-FeO(OH)), apresentam coloração amarela e laranja, respectivamente. Pigmentos pretos podem ser divididos em dois grupos, o primeiro representado por carbono ou material carbonáceo resultante da queima de matéria orgânica sendo esse um dos mais antigos pigmentos conhecidos. O segundo grupo são óxidos inorgânicos como MnO_2 e Fe_3O_4 (Nostrand 2008).

1.4.2. Corantes

Os corantes, mais especificamente os de uso em fibras têxteis, podem ser divididos em diferentes classes de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, índigo, ácidos e pré-metalizados) ou com o método no qual é fixado ao substrato, como ilustrado no esquema da figura 4.

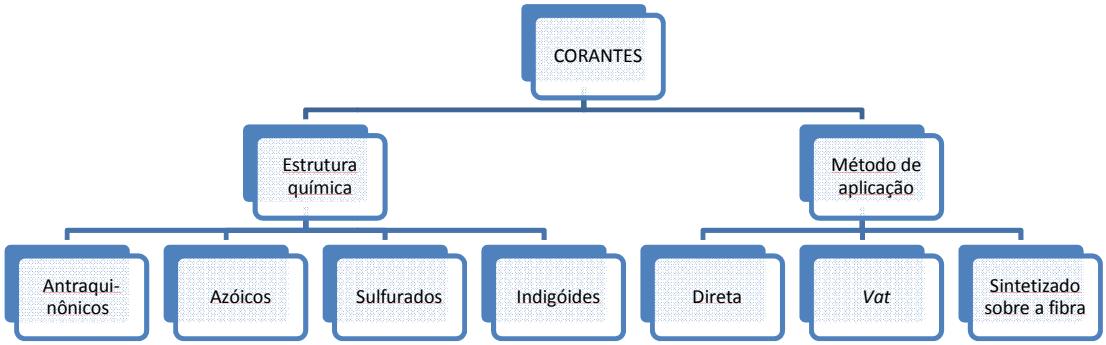


Figura 4. Esquema de classificação de corantes têxteis.

Em relação a sua estrutura química, os corantes diretos são solúveis em água, possuem mais de um grupo azo (-N=N-) e se ligam ao substrato através de interações de van der Waals. Corantes ácidos, por sua vez, possuem em sua estrutura química de um a três grupos sulfônicos, que os tornam solúvel em água. Os corantes pré-metalizados são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila na posição orto em relação a um grupo azo o que permite a formação de complexos com íons metálicos e assim ter uma maior interação com o substrato.

Em relação ao modo de fixação nas fibras, incluem-se corantes azóicos que são insolúveis em água e, portanto são sintetizados sobre o substrato a ser tingido. São denominados azóicos devido ao processo de tingimento que utiliza um sal de

diazônio (RN_2^+). Corantes *vat*, que é uma grande e importante classe baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides, são praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tingimento são reduzidos com ditionito ($S_2O_4^{2-}$), em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel que é a forma leuco. Após o processo de tingimento o corante ligado ao substrato é reoxidado ao ar, ou em peróxido de hidrogênio e recupera a sua cor original sobre o substrato. A figura 5 mostra uma representação da reação de redução do corante índigo (*vat*) no processo de tingimento.

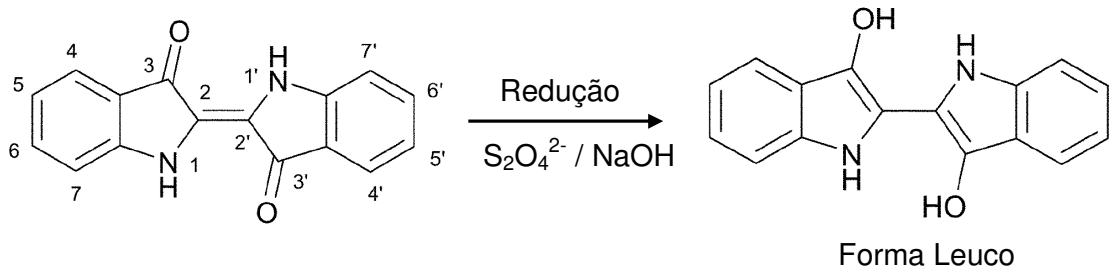


Figura 5. Processo de redução de índigo (corante *vat*) por ditionito para a forma leuco (Ferreira, Hulme *et al.* 2004).

Corantes de enxofre formam uma classe de corantes com estruturas macromoleculares ligadas por ligações de polissulfetos $(-S-)_n$ e são insolúveis em água. Semelhantemente aos corantes *vat*, os de enxofre também são reduzidos para aplicação ao substrato e posteriormente oxidados. (Guarantini e Zanoni 2000). Todos os tipos de corantes citados acima são empregados majoritariamente no setor têxtil desde os tempos mais antigos (como é o caso do índigo) e o processo de tingimento aplicado irá depender diretamente das características dos corantes.

1.5 Fibras naturais

Fibras naturais podem ser classificadas principalmente por fibras de origem vegetal e animal. As fibras vegetais são majoritariamente constituídas por carboidratos, enquanto que as animais por proteínas.

Fibras vegetais são baseadas na estrutura de celulose, ou seja, constituem-se em um polímero linear de D-glicoses unidas por ligações do tipo β-1,4-glicosídica. Exemplos de fibras vegetais são algodão, linho, rami, cânhamo, paineira e coco (Pereira 2008).

Fibras animais são constituídas de proteínas, sendo que a maioria destas é constituída por keratina. A keratina é uma proteína estrutural encontrada no cabelo, lãs, penas etc. e é usualmente associada com aminoácidos contendo alto teor de enxofre como a cistina, sendo insolúvel em água devido ao alto grau de ligações cruzadas (-S-S-) inter e intracadeias (John S. M. e White R. 1994).

Fibras de lã e algodão são amplamente usadas como substratos em tingimento têxtil desde meados do século XVIII em substituição às fibras de linho que durante muito tempo foram a fonte principal de fibras têxteis, tendo sido identificadas pela primeira vez na Europa entre o século VII e o século V antes de Cristo (Edwards, Farwell *et al.* 1997).

1.6 Mordente

Mordentes, também conhecidos como fixadores de cor, preparam as fibras (lã e algodão) e as ajudam a absorver melhor o corante. Seu uso geralmente produz cores melhores, mais vivas e permanentes. Muitas substâncias químicas podem ser usadas como mordente, sendo a maioria delas compostos inorgânicos. Os mais comuns são sais de alumínio ($KAl(SO_4)_2$), cobre ($CuSO_4$), ferro ($FeSO_4$) e cromo ($K_2Cr_2O_7$). Alguns compostos orgânicos, como tanino (polifenóis), são também

utilizados como mordentes em alguns processos de tingimento. (http://tilz.tearfund.org/webdocs/Tilz/Footsteps/Portuguese/FS21P.pdf 1995)

Durante o tingimento, a etapa principal é a fixação do corante à fibra, feita através de reações químicas que envolvem principalmente ligações iônicas e covalentes, mas como visto acima, interações químicas mais fracas como ligações de hidrogênio e forças de van der Waals (Guarantini e Zanoni 2000) também podem contribuir. Em alguns tipos de fibra, como a de celulose, não há grupos iônicos, dificultando a interação do corante e nesses casos o uso de mordentes é fundamental para que se tenha uma adequada interação do corante com a fibra e conseqüentemente uma boa fixação no processo de tingimento. Os íons dos sais metálicos presentes nos mordentes formam complexos com os grupos polares da fibra, criando sítios mais polarizados que permitem uma melhor interação com o corante. Assim um corante que não tem atração natural pela fibra pode interagir com ela através do íon metálico. A figura 6 mostra uma representação esquemática da molécula de alizarina interagindo com um íon de alumínio ligado aos grupos hidroxila da glicose do polímero celulósico (Pereira 2008).

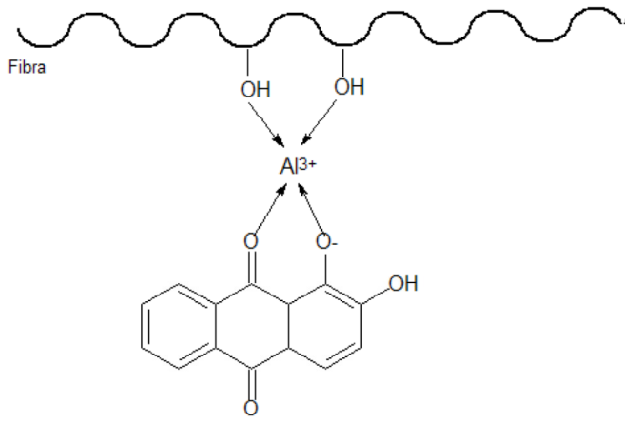


Figura 6. Esquema da interação entre o corante alizarina com a fibra celulósica através do íon metálico alumínio proveniente de mordentes.

A composição química do mordente apresenta um efeito significativo sobre a cor resultante e também afeta sua interação com o corante. Em estudos sobre a influência de mordentes na resistência à luz, corantes amarelos mostraram que mordentes contendo os íons metálicos de alumínio e estanho apresentaram maior variação da cor, enquanto que mordentes a partir de sais de cobre, ferro e cromo modificaram menos a cor original do corante (Crews 1982).

1.7 Degradação de corantes

Fascinantes do ponto de vista estético e químico, os corantes possuem uma faixa de aplicações extremamente ampla que inclui uso terapêutico (Detty, Gibson *et al.* 2004) e possibilidade de uso em nanotecnologia (Kinnan, Kachan *et al.* 2009), somente para dar alguns exemplos. Diversos desses corantes naturais além de serem empregados em alimentos e tecidos, também eram utilizados como medicamentos, juntamente com outros produtos naturais.

A partir da descoberta da mauveína por William Perkin em 1856, os corantes naturais foram rapidamente substituídos pelos corantes sintéticos, que dominaram o mercado causando importante impacto cultural e ambiental, neste último caso não somente por sua presença em efluentes de indústrias, mas também pelo uso de mordentes (fixadores) à base de metais pesados. A extensiva contaminação do ambiente vem ampliando recentemente a preocupação com o desenvolvimento de métodos de degradação de corantes, sejam físico-químicos ou biológicos, que visam a remoção ou mineralização da matéria orgânica (Jay V. 2001; Costa 2007; Mourão, Mendonça *et al.* 2009). Esses fatores fazem com que hoje esteja ocorrendo um renascimento no interesse por corantes naturais.

A degradação de tecidos envolve a degradação da fibra em si, um assunto que está fora do escopo do presente trabalho, entretanto, é importante frisar que

diversos fatores podem causar essa degradação quais sejam a temperatura, umidade, luz, microorganismos e insetos, os quais podem causar perda de propriedades mecânicas, descoloração ou alteração de sua cor. Outro aspecto que merece atenção é a dependência com o tipo de fibra: lã parece ser mais resistente à degradação do que linho, por exemplo (Couto, Dominguez *et al.* 2002). Todos esses fatores dizem, entretanto, respeito ao substrato (fibra) e não ao corante empregado. Uma revisão bastante completa sobre tecidos arqueológicos pode ser encontrada na literatura, a qual destaca esses aspectos (Konstantinou e Albanis 2004).

Como foi dito anteriormente, os tecidos feitos pelos Paracas ainda hoje chamam a atenção pela vivacidade das cores, o que denota uma estabilidade química pouco usual que pode ser fornecida pelas condições climáticas do local (Nogueira e Jardim 1998). Apesar disso, a produção têxtil de outras sociedades na região dos Andes peruanos em condições climáticas semelhantes não foram preservadas como a dos Paracas o que indica que esse ponto deve ser melhor avaliado, a fim de verificar se não existem outros fatores que podem ter contribuído decisivamente para essa melhor preservação além do fator climático.

O objetivo das investigações dos têxteis é avaliar o efeito causado pelo microambiente com o qual o corante interage na fibra e avaliar o efeito causado pela eventual presença de íons metálicos e é nesse sentido que as fibras são consideradas. É aqui importante frisar que não há registros da técnica empregada pelos antigos povos andinos no tingimento de tecidos uma vez que eles desconheciam linguagem escrita e a tradição de tecer e tingir dos povos que se destacaram por essas práticas (como os Huari e os Paracas, por exemplo) não foi preservada.

Estudo publicado a respeito dos corantes disponíveis na região andina apresentam a identificação de mais de 50 espécies de plantas (Kunz, Peralta-Zamora *et al.* 2002) enquanto que em outro trabalho são apresentados procedimentos de tingimento de tecidos (Cybulska e Maik 2007). Estudos espectroscópicos dos corantes começaram na década de 1940 (Good 2001), investigando a absorção no visível e, posteriormente, foram empregadas técnicas de cromatografia (Miller 1994) e espectroscopia de absorção no infravermelho (Mayolo 1989). Recentemente, microfluorimetria foi empregada na identificação de corantes vermelhos encontrados em tecido paracas (Zumbühl 1979).

Além da coloração que as fibras naturais empregadas pelas antigas sociedades andinas apresentavam (que iam da cor marfim ao marrom) acredita-se que os corantes empregados pelos antigos peruanos tenham sido produzidos por insetos (como é o caso do ácido carmínico presente no *Dactylopius confusus*) (Geiss-Mooney e Needles 1981) e por plantas como as das espécies rubia, relbunium e galium (vermelho), Indigofera *tinctoria* (indigotin) além de taninos obtidos de plantas diversas para as cores escuras e de flavonóides como luteolina, encontrada também em várias plantas.

A análise dos corantes em amostras arqueológicas como os têxteis peruanos pode ser de difícil consecução por causa eventualmente da ação de mordentes ou porque essas amostras sofreram envelhecimento através da ação do ambiente e de microorganismos que alteram tanto o corante como a fibra. Além do mais, as fontes originais dos corantes podem ter desaparecido no tempo, como algumas espécies de plantas, insetos e moluscos.

A análise realizada por Wouters e Rosário-Chirinos (Wouters e Rosario-Chirinos 1992) em 42 fragmentos de tecido peruano antigo permitiram detectar,

principalmente, a presença de ácido carmínico, flavoquermésico e quermésico, indigotina, purpurina (da planta relbunium) e xantopurpurina, luteolina e ácido elágico (derivado da hidrólise do tanino). No caso dos Paracas, os corantes identificados que parecem ter sido caracteristicamente usados são a luteolina, a xantopurpurina e o índigo (Wouters e Rosario-Chirinos 1992),(Mayolo 1989). Do ponto de vista químico esses corantes não divergem substancialmente dos empregados por outras culturas andinas razão pela qual é interessante investigar fatores que podem aumentar substancialmente a estabilidade de corantes naturais em condições compatíveis com as empregadas pelos Paracas.

Todos esses aspectos remontam à necessidade de investigações visando compreender a natureza das interações corante/substrato, da influência do microambiente nos processos de degradação dos corantes e o papel sinérgico exercido pela presença de íons metálicos.

1.8 Métodos de análise não destrutivos aplicados em arqueometria

Muitas vezes o objeto de investigação não pode ser danificado para obtenção de amostras para análise. Muitas vezes também mesmo que não seja necessário remover fragmentos da peça é impraticável deslocá-la do local onde se encontra seja por razões associadas aos custos de transporte e seguro, seja pelas possibilidades de dano ao objeto em função de alterações das condições do ambiente como temperatura e umidade relativa.

De qualquer forma buscam-se hoje métodos de análise que não sejam destrutivas ou invasivas e, de preferência, que possam ser realizados no local de sua exibição ou armazenamento. Neste último caso são essenciais os equipamentos portáteis ou transportáveis.

O método de análise não destrutivo a ser empregado depende do tipo de pergunta para a qual buscam-se respostas. Há situações nas quais apenas o uso de um microscópio óptico pode fornecer a resposta desejada, como quando se pretende saber se um dado pigmento está puro ou é uma mistura de partícula micrométricas ou sub-micrométricas.

Com mais freqüência, entretanto, é necessário obter informações sobre a composição química do objeto como um todo ou de amostras de interesse. Nesse caso os recursos mais utilizados são técnicas espectroscópicas, mais particularmente as espectroscopias de fluorescência de raios X e vibracional (Raman e absorção no infravermelho).

A fluorescência de raios X é uma técnica importante de análise elementar, entretanto, não permite a identificação das substâncias presentes. A espectroscopia vibracional, por outro lado possibilita a identificação inequívoca de pigmentos, corantes, resinas, substratos produtos de degradação etc., sejam eles orgânicos ou inorgânicos.

No contexto de método analítico não destrutivo, a técnica de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) vem se destacando, apesar de nem sempre poderem ser considerada uma técnica não invasiva.

1.8.1. Espectroscopia no infravermelho: FTIR-ATR

A técnica FTIR-ATR é uma ferramenta direta e sensível para análise de amostras *in situ*, além de ser não destrutiva, como é o caso das pastilhas de KBr e dispersão em óleos. Os acessórios de ATR empregam um cristal com alto índice de refração, geralmente seleneto de zinco (ZnSe), Germânio, Diamante ou Silício. Na reflexão atenuada a radiação infravermelha é refletida na superfície desses cristais devido ao seu alto índice de refração, entretanto uma pequena quantidade dessa

radiação (onda evanescente) penetra na amostra em contato com o cristal e pode ser absorvida ou não por ela. Como este efeito é fraco, não é necessário diluir a amostra, mas sim triturá-las, no caso de substâncias sólidas, para que estejam finamente divididas a fim de garantir um bom contato físico entre o cristal e a amostra. Outro método que pode ser utilizado para obtenção de espectros no infravermelho é o DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) através de medidas de reflectância difusa. A demanda por métodos espectroscópicos sem contato físico (como é o caso do FTIR-ATR) ou destrutivo (como é o DRIFTS) na investigação de bens culturais fez com que fabricantes de equipamentos desenvolvessem acessórios de reflexão externa do equipamento FTIR transportável da Bruker (ALPHA).

1.8.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman oferece algumas vantagens em relação à espectroscopia no infravermelho, como permitir o registro do espectro da região abaixo de 400 cm^{-1}, ausência de interferência da água, uma vez que esta molécula é fraca espalhadora, ausência de sobretons e bandas de combinação fora de condição de ressonância e, além disso, não requer qualquer tipo de manipulação da amostra. A principal restrição desta técnica é a baixa secção de choque do espalhamento inelástico, na ordem de 10^{-30} cm^{-2}. Sr^{-1} $molécula^{-1}$ (Faria, Temperini *et al.* 1999).

A baixa secção de choque do sinal Raman fez com que efeitos de intensificação do sinal fossem explorados, como o efeito Raman ressonante e o efeito de intensificação do espalhamento Raman por superfície, o efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*).

O efeito Raman ressonante ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente é próximo ou igual ao comprimento de absorção eletrônica de

uma determinada substância, sendo que esta transição deve ser altamente permitida para que ocorra a intensificação do sinal. Esta intensificação é seletiva e ocorre apenas para os modos vibracionais relacionados com o grupo cromóforo da molécula, ou seja, o grupo envolvido na transição eletrônica. Este efeito é particularmente importante no estudo de pigmentos e corantes, pois estes apresentam intensa absorção de luz no visível, onde se encontra a maioria das linhas lasers usadas para obtenção de espectros Raman e, além disso, por mais que estas substâncias estejam inseridas em matrizes complexas, utilizando comprimentos de onda de excitação adequados, é possível observar apenas as bandas vibracionais dos corantes (Efremov, Ariese *et al.* 2008).

O efeito SERS consiste da intensificação do sinal Raman de espécies adsorvidas em superfícies metálicas, geralmente ouro, prata e cobre, com formatos e tamanhos definidos (escala nanométrica) e, em determinadas condições, pode atingir 6 ordens de grandeza em intensificação da secção de choque do espalhamento Raman. Para explicar a origem desta intensificação, dois modelos são normalmente utilizados, o modelo químico e o eletromagnético. O mecanismo químico leva em consideração a formação de novos estados de energia com a adsorção da molécula na superfície metálica, o que leva à alteração na polarizabilidade molecular, e conseqüentemente o espalhamento Raman da molécula será alterado. O modelo eletromagnético leva em consideração a resposta óptica das nanopartículas metálicas em relação ao campo elétrico da radiação incidente. A resposta óptica de metais como Au, Ag e Cu é devida às suas propriedades ópticas na região do visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR) que são regidos pela resposta coletiva dos elétrons de condução do metal. Estes formam uma núvem de elétrons que responde ao campo elétrico de uma radiação

eletromagnética incidente. Isto resulta em um movimento de oscilação coletivo dos elétrons caracterizado por uma banda de ressonância, no VIS-NIR no caso do Au, o então chamado plasmon de excitação (Ru e Etchegoin 2009). Neste contexto, existe uma condição de ressonância com a freqüência da radiação excitante que depende do tipo de metal e dos parâmetros geométricos do mesmo. Esta ressonância é conhecida como ressonância de plasmon de superfície e ocorre na região do visível do espectro eletromagnético para partículas metálicas de dimensões de 10-100 nm (Santos, Andrade *et al.* 2010). Como no caso do efeito Raman ressonante, o efeito SERS também apresenta intensificação seletiva dos modos vibracionais, que neste caso irá depender da interação da molécula com o substrato metálico ou de sua orientação e proximidade com a superfície.

Um aumento ainda mais significativo do sinal Raman pode ser obtido caso sejam empregados os efeitos Raman ressonante e SERS, isto é, quando a radiação laser coincide com uma banda de absorção eletrônica intensa do adsorbato, no chamado efeito SERRS (*Surface Enhanced Resonance Raman Scattering).* Essa é uma condição que vem sendo muito explorada na investigação de corantes em bens culturais, como será visto adiante.

Vários estudos em arte e arqueometria têm sido feitos utilizando o efeito SERS e em muitas situações este método é considerado uma ferramenta de análise não destrutiva, o que rigorosamente não é o que ocorre. Casadio *et al* utilizaram SERS em patrimônio cultural e desenvolveram protocolos analíticos com o intuito de construir uma base de dados de espectros SERS nesta área, através da investigação de diversos materiais pictóricos como têxteis, materiais arqueológicos e pastas usadas em pinturas. Nesse trabalho Casadio e colaboradores identificaram a presença de corantes, como alizarina, em têxteis aplicando tratamento a vapor e

posteriormente adicionando uma gota de dispersão de colóide de Ag (preparada de acordo com Lee- Meisel) em uma pequena área da fibra (Casadio, Leona *et al.* 2010). De fato, a análise dos espectros por SERS é bastante facilitada, porém há perda de amostra e um cuidado extremo deve ser tomado na interpretação dos espectros uma vez que corantes diferentes com estruturas parecidas podem gerar espectros SERRS indistinguíveis, porque o cromóforo é essencialmente o mesmo.

1.8.2.1. Microscopia Raman

O acoplamento de um microscópio a um espectrômetro permite que à especificidade química de técnica seja adicionada a especificidade espacial uma vez que é possível obter resolução lateral da ordem de 1 µm e axial (em amostras transparentes) de 2 µm. Essa possibilidade foi concretizada no início da década de 1990 com a comercialização dos primeiros microscópios Raman dedicados. Com isso abriu-se uma nova perspectiva em espectroscopia Raman que é a investigação de heterogeneidades e interfaces, além da possibilidade de elaboração de imagens Raman com resolução micrométrica. A microscopia Raman é bastante vantajosa para estudos de materiais biológicos e principalmente no caso de materiais arqueológicos. As características do microscópio Raman que o tornam uma ferramenta bastante poderosa para a análise deste tipo de material incluem sua especificidade molecular, ser um método não destrutivo, possibilitar a análise *in situ*, ser aplicável para amostras grandes ou não uniformes, como pinturas em quadros e, por fim sua relativa imunidade a interferências (Smith e Clark 2004).

Assim, muitos trabalhos reportam o uso de microscópio Raman em análise de materiais pictóricos como em arte rupestre e pinturas em tumbas, materiais cerâmicos, vidros e faiança (uma forma de cerâmica branca menos rica em caulim do que a porcelana e é associada a argilas mais plásticas), materiais líticos

(ferramentas antigas feitas de pedra), metais, têxteis e fibras vegetais, resinas, ceras e biomateriais, como ossos humanos, cabelos, pele, dentes etc. A aplicação da microscopia Raman para estes materiais é muito importante por não requerer preparo de amostras uma vez que estes materiais possuem um alto valor, tanto monetário como histórico.

1.9. Métodos Quimiométricos

A quimiometria envolve a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para investigar, interpretar, classificar e fazer previsão de conjuntos de dados de interesse químico (Souza e Poppi 2011). O uso deste tipo de ferramenta pode fazer com que informações sejam evidenciadas a partir de um grande conjunto de dados, como é o caso de dados espectrais.

Os métodos quimiométricos envolvem modelos de planejamento de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada. O importante a se destacar neste trabalho é o modelo de reconhecimento de padrões, onde se pretende encontrar agrupamentos de amostras que são similares entre si e assim detectar tendências nos dados, a partir de um grande número de informações sobre estas amostras. A análise exploratória de dados em quimiometria pode ser feita a partir de diversos métodos que se classificam como métodos supervisionados como, por exemplo, *Linear Discriminant Analysis* (LDA), *Partial Least Square Discriminant Analysis* (PLS) e *Principal Component Regression* (PCR) ou métodos não supervisionados como *Principal Component Analysis* (PCA) e *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA).

A análise das componentes principais (PCA) é um dos métodos mais importantes utilizados na quimiometria e é a base para diversos procedimentos de reconhecimento de padrões. A PCA é utilizada com o objetivo de visualizar a

estrutura dos dados, encontrar similaridades entre as amostras, detectar amostras anômalas e reduzir a dimensionalidade dos dados (Souza e Poppi 2011). A redução da dimensionalidade é feita através da representação do conjunto de dados em um novo sistema de eixos, os denominados componentes principais (PCs, *Principal Components*).

As amostras, então localizadas em um espaço n-dimensional (espaço original com n variáveis) passam a ser localizadas em espaços de dimensões reduzidas definidas pelas PCs, por exemplo, bi ou tri-dimensionais. Matematicamente a matriz de dados originais é decomposta em um produto de duas matrizes, denominados *scores* e *loadings*. A Figura 7 mostra a constituição da primeira componente principal gerada, considerando as amostras registradas em um espaço bidimensional (x_1 e x_2, duas variáveis) e como são obtidos os valores de *scores* e *loadings* para uma determinada amostra *i.* A primeira PC é obtida a partir da orientação de maior correlação dos pontos das amostras geradas no espaço bidimensional. Uma segunda PC seria traçada perpendicular a primeira, para minimizar a tendência gerada pela primeira e assim consecutivamente nas outras componentes principais.

O valor dos *scores* é a distância entre a projeção do ponto da amostra na componente principal e a origem e representam as coordenadas das amostras no sistema de eixos formados pelas componentes principais. Cada componente principal é constituído pela combinação linear das variáveis originais e os coeficientes da combinação são os *loadings,* que matematicamente corresponde ao cosseno do ângulo entre o eixo da componente principal e o eixo da variável. O residual (*e*) é a distância perpendicular do ponto da amostra no espaço original e sua projeção na componente principal (Trygg 2003).

A análise dos resultados gerados pelo PCA é essencialmente a análise do *scores* e dos *loadings*. Os *scores* representam a relação de similaridade entre as amostras e a avaliação dos *loadings* permite entender quais variáveis mais contribuem para o agrupamento observado no gráfico dos *scores* (Souza e Poppi 2011).

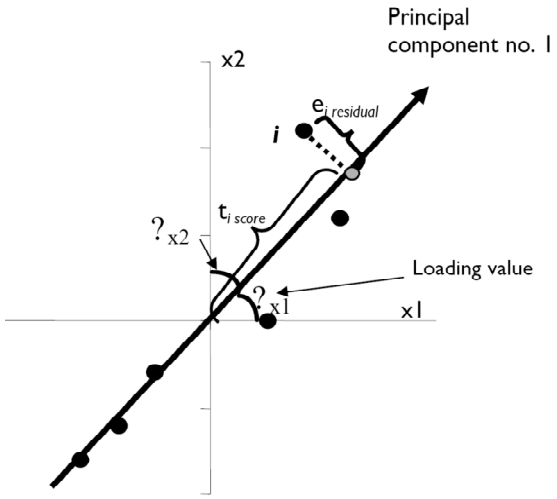


Figura 7. Primeira componente principal formada a partir da maior variação dos dados (Trygg 2003).

1.10. Envelhecimento Controlado

A degradação de materiais em geral é devida principalmente a fatores ambientais, como temperatura, umidade relativa, presença de gases poluentes e luminosidade. Todos os tipos de materiais pictóricos podem sofrer a ação destes fatores, que podem atuar acelerando a sua degradação. Porém estes tipos de materiais apresentam a particularidade de serem objetos únicos, de valor inestimável em relação ao patrimônio histórico-cultural e entender como ocorre a deterioração destes e as condições que acentuam seus processos de degradação são cruciais. Assim, estudar o envelhecimento em condições ambientais e físico-químicas controladas de materiais

pictóricos pode fornecer informações importantes, principalmente na preservação destes.

Para isso, câmaras climáticas foram desenvolvidas (Paiva, Rocha *et al.* 2010) para induzir o envelhecimento controlado de diversos materiais a fim de entender os mecanismos de degradação, controlando os quatro principais fatores ambientais que influenciam as transformações físico-químicas: radiação luminosa, temperatura (T), umidade relativa (UR) e composição do ar (AR). A idéia é simular ambientes externos e internos, no qual os objetos estão realmente expostos e entender como os diversos fatores interagem entre si (sinergismo) na degradação dos materiais.

A câmara foi construída com material de aço inox AISI 304 e apresenta em seu interior sensores que controlam a temperatura e válvulas que controlam a entrada de ar na câmara, sendo que o controle da umidade relativa é feito ajustando a entrada de ar seco e ar úmido (figura 8). A iluminação é feita por uma fonte externa e o fluxo luminoso alcança o interior da câmara através de janelas apropriadas de vidro borossilicato ou quartzo, instaladas em um alojamento recortado na base superior na câmara. A fonte de luz emite radiação tanto no visível como na região do ultravioleta (Paiva, Rocha *et al.* 2010). O controle da temperatura e da umidade relativa dentro das câmaras é alcançado rapidamente e tem uma variação de umidade relativa em cerca de 0,5 % e de temperatura de 0,4°C (Figura 9).

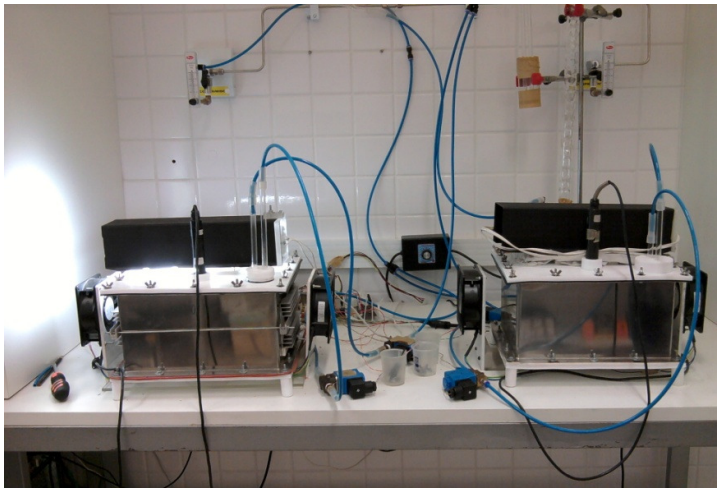


Figura 8. Foto das câmaras de envelhecimento controlado e seu sistema de funcionamento

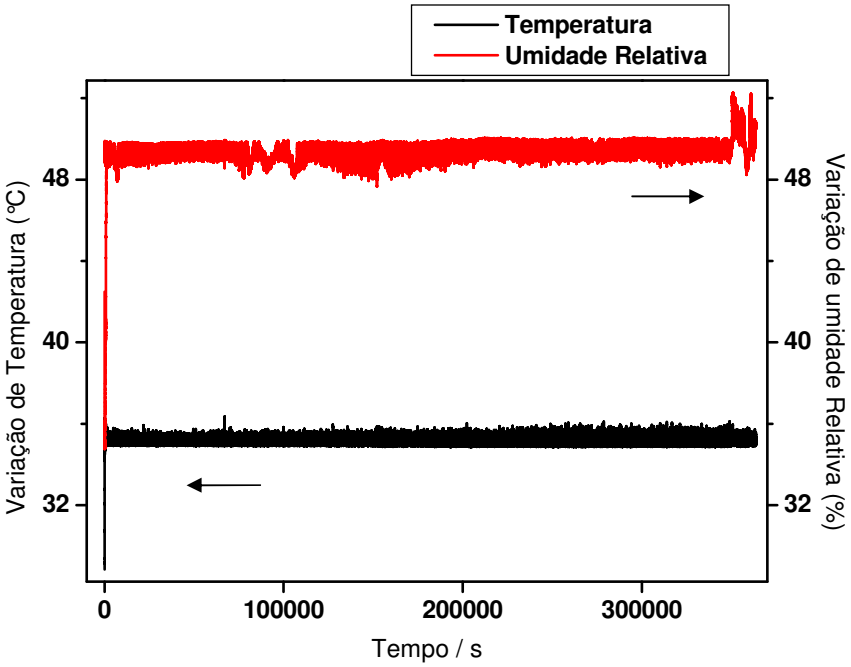


Figura 9. Gráfico representativo da variação de temperatura (preto) e umidade relativa (vermelha) em função do tempo de funcionamento.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Esta dissertação de mestrado está inserida em uma linha mais ampla de investigação que trata de efeitos sinérgicos na degradação de materiais pictóricos e bens culturais. Este trabalho está especificamente voltado ao estudo da degradação de aglutinantes assim como de corantes têxteis e tem, portanto, por objetivos:

- Investigar o efeito do íon metálico, encontrado no pigmento, e do microambiente na degradação de aglutinantes de materiais pictóricos utilizando câmaras de envelhecimento controlado

- Investigar o efeito de íons metálicos e do microambientes na degradação de corantes sobre fibras (lã e algodão). Neste caso também foi usada câmara de envelhecimento que controlam umidade relativa, temperatura e o tipo e a intensidade de iluminação

CAPÍTULO 3

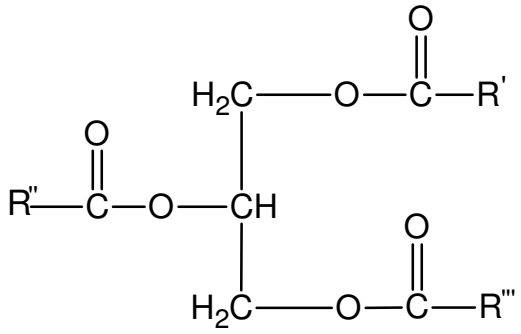
PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

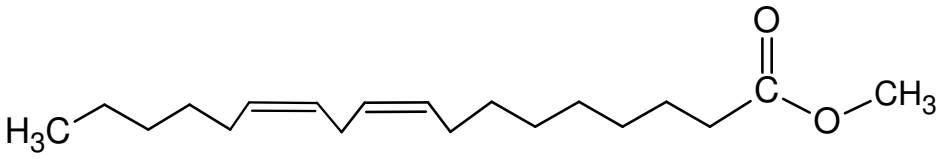
3.1. Materiais

3.1.1. Aglutinantes

Os materiais utilizados como aglutinantes foram gordura animal e gordura vegetal (figura 10 (a)), ambas disponíveis comercialmente (Sadia e Mesa, respectivamente). Foi utilizado como modelo para o estudo dos aglutinantes um éster metílico derivado do ácido linoleico (figura 10 (b)) sintetizado a partir de um procedimento que será descrito a seguir. Os materiais utilizados na síntese foram: ácido linoleico 99% (Sigma-Aldrich), solução 2% de HCl (F. Maia, 37% P.A.) em metanol (Synth, P.A.) e clorofórmio (Merck, P.A.). Óxido de manganês (MnO_2, Merck 90%) e óxido de ferro (α-Fe_2O_3, Companhia de Aminas) foram utilizados em mistura com os aglutinantes.



(a)



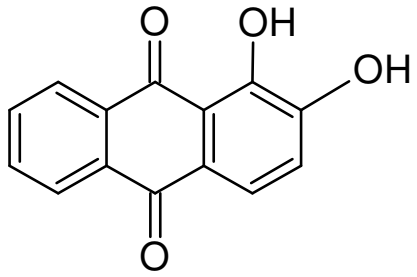
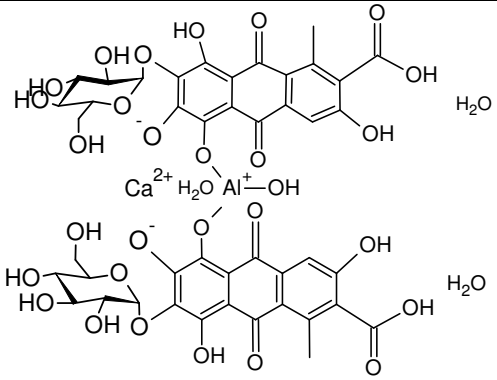
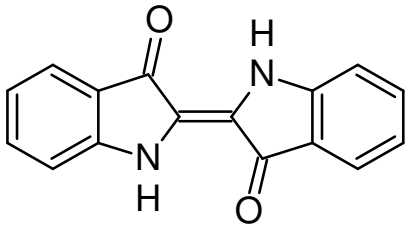
(b)

Figura 10. Estrutura química dos aglutinantes, (a) gordura animal e vegetal (R’, R’’ e R’’’ são cadeias de ácidos graxos que determinam se o triglicerídeo será de origem animal ou vegetal) e (b) linoleato de metila.

3.1.2. Corantes

Os corantes utilizados neste projeto (adquiridos da Sigma-Aldrich exceto o índigo carmim, da Neelikon, Perú) estão listados na tabela abaixo, bem como seu grau de pureza, fórmula e estrutura molecular. Esses corantes foram utilizados como recebidos, sem qualquer purificação.

Tabela 2. Corantes estudados e suas fórmulas moleculares e estruturais

Corante	Pureza (%)	Fórmula molecular	Estrutura molecular
Alizarina	97	$C_{14}H_8O_4$	
Carmim	-	$Ca^{+2}(Al.\ C_{44}H_{37}O_{32})^{-}$	 De acordo com referência (Sabnis 2010)
Índigo	95	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	

Índigo Carmim	85	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	
Luteolina	98	$C_{15}H_{10}O_6$	
Purpurina	90	$C_{14}H_8O_5$	

Para o preparo de soluções dos corantes foram utilizados clorofórmio (Merck, P.A.), metanol (Merck, UVASOL), acetona (Merck, P.A.) dimetilsulfóxido (Reagen, P.A.), etanol (Nuclear, 95%) e água deionizada (Maxima USF/ELGA). Os espectros de absorção no UV-VIS foram obtidos a partir das soluções ou por reflectância difusa dos sólidos. No caso da medida por reflectância difusa utilizou-se esfera integradora e sulfato de bário (Allied Signal) como padrão de reflectância. Nujol® (óleo parafínico pesado de fórmula $C_nH_{(2n+2)}$) e Fluorolube® ($C_nF_{(2n+2)}$) foram usados como dispersantes para a obtenção dos espectros FTIR. KBr (Merck, 99,5%) foi também utilizado para preparar pastilhas para aquisição de espectros FTIR. Para obtenção do espectro SERS de alguns corantes foi utilizado ácido nítrico (F. Maia, 65% P.A.) concentrado e discos de cobre de 1 cm de diâmetro e 1 mm de

espessura. No processo de tingimento de fibras com o índigo foi utilizado ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$, Merck) e hidróxido de sódio (NaOH, Synth 97,0%).

3.1.3. Complexos de índigo carmim

Para o corante índigo carmim, além do estudo da molécula livre, foi feito o estudo de seus complexos com cobre, ferro e alumínio preparados pelo grupo de pesquisa da Ana Cecília Valderrama Negrón, Laboratorio de Biopolímeros y Metalofármacos da Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, como será discutido oportunamente.

3.1.4. Fibras

As fibras de algodão (figura 11(a)), cedidas pela Professora Dora Cortijo Herrera da Faculdad de Ingenieria Industrial de la Universidad de Lima, Perú, foram analisadas através de técnicas não destrutivas (espectroscopia Raman, FTIR e microscopia eletrônica de varredura). Tais fibras são naturalmente coloridas de marrom claro e marrom escuro. Fibras de algodão branco natural (São Paulo, Brasil) sem nenhum processamento foram também estudadas. As fibras de lã (figura 11(b)) também provenientes do Perú são das seguintes fontes animais: alpaca e lhama da família dos camelídeos, carneiro, cordiel, finch, hanchiri e merino (raças de carneiro) e blackbelly (raça de ovelha).

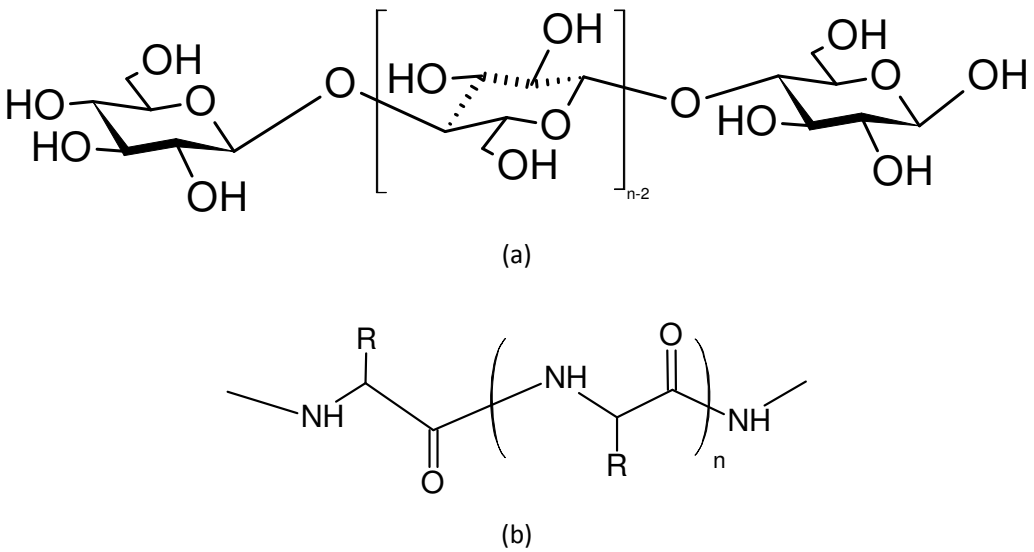


Figura 11. Estrutura polimérica de (a) fibra de algodão (fibra celulósica) (Chung, Lee *et al*. 2004) e (b) fibra de lã (fibra protéica).

3.2. Métodos

3.2.1. Síntese do linoleato de metila

Linoleato de metila foi preparado de acordo com a literatura (Maier, Faria *et al.* 2007), pesando-se cerca de 1,0 g de ácido linoleico em um balão de fundo redondo, adicionando-se 5 mL da solução de HCl 2% em metanol. Esse sistema foi aquecido em banho-maria sob agitação a 60℃ por 2 h, após o que foi resfriado até a temperatura ambiente, adicionando-se depois disso 5 mL de água destilada. O éster metílico do ácido graxo foi extraído com clorofórmio (3 x 5 mL), o qual foi posteriormente evaporado sob fluxo de nitrogênio. O produto final foi caracterizado por FTIR e por espectroscopia Raman (λ_0 = 785 nm) e armazenado em geladeira até ser colocado nas câmaras para envelhecimento.

3.2.2. Envelhecimento dos aglutinantes em câmaras climáticas

Para o preparo das amostras para as câmaras climáticas pesou-se aproximadamente 0,1 g dos aglutinantes (gordura animal, gordura vegetal e linoleato

de metila) que foram misturados com 0,033 g de MnO_2 e α-Fe_2O_3. Cada mistura foi preparada duas vezes, pois o envelhecimento em condições controladas é feito utilizando duas câmaras climáticas idênticas, uma na qual há incidência de luz e outra na qual não há. Como controle foram colocados nas câmaras também os aglutinantes puros, a fim de avaliar o efeito dos óxidos no processo de degradação. Os aglutinantes e as misturas com os óxidos foram colocados em suporte de teflon, o qual é inerte nas condições experimentais.

As câmaras climáticas foram ajustadas para operar em umidade relativa de 50% e temperatura de 35°C, permanecendo nessas condições por períodos de 8 dias ou 22 dias (Tabela 3). As câmaras são feitas de aço inoxidável, hermeticamente fechadas e permitem o controle de UR através do acionamento de válvulas com ar seco ou úmido e o controle de temperatura através de uma resistência elétrica interna, as fontes de luz são lâmpadas fluorescentes que podem ser adaptadas sobre uma janela de vidro ou quartzo. (Paiva, Rocha *et al.* 2010)

Tabela 3. Condições experimentais dos ensaios de envelhecimento controlado de aglutinantes nas câmaras climáticas.

UR	T	Luz	Composição da mistura	Exposição
50%	35 °C	SIM	0,100 g de linoleato de metila	8 dias / 22 dias
			0,100 g de linoleato de metila + 0,033 g de MnO_2	
			0,100 g de linoleato de metila + 0,033 g de α-Fe_2O_3	
			0,100 g de gordura vegetal	
			0,100 g de gordura vegetal + 0,033 g de MnO_2	
			0,100 g de gordura vegetal + 0,033 g de α-Fe_2O_3	
			0,100 g de gordura animal	
			0,100 g de gordura animal + 0,033 g de MnO_2	
			0,100 g de gordura animal + 0,033 g de α-Fe_2O_3	
50%	35 °C	NÃO	0,100 g de linoleato de metila	
			0,100 g de linoleato de metila + 0,033 g de MnO_2	
			0,100 g de linoleato de metila + 0,033 g de α-Fe_2O_3	
			0,100 g de gordura vegetal	
			0,100 g de gordura vegetal + 0,033 g de MnO_2	
			0,100 g de gordura vegetal + 0,033 g de α-Fe_2O_3	
			0,100 g de gordura animal	
			0,100 g de gordura animal + 0,033 g de MnO_2	
			0,100 g de gordura animal + 0,033 g de α-Fe_2O_3	

Após a exposição, as amostras foram retiradas das câmaras e, no caso das misturas com MnO_2 e α-Fe_2O_3, fez-se a extração do aglutinante adicionando-se aproximadamente 2 mL de uma mistura clorofórmio/metanol 2:1. A mistura foi decantada e depois filtrada utilizando filtro Millipore de celulose com poros de 0,45 µm. O filtrado foi então submetido a fluxo de nitrogênio para remoção do solvente, obtendo-se assim o aglutinante após o envelhecimento. O espectro FTIR da mistura extratora foi feito para posterior comparação com os espectros dos aglutinantes extraídos, a fim de verificar a eficiência na extração do solvente. As amostras dos aglutinantes envelhecidas na ausência de óxido foram tiradas diretamente do suporte de teflon e colocadas em um tubo de ensaio para o armazenamento em geladeira e posterior análise espectroscópica. Os espectros FTIR foram obtidos utilizando janelas de KRS5 e KBr, e os espectros Raman (λ_0 = 785 nm) foram registrados diretamente da amostra do aglutinante. O procedimento experimental de envelhecimento para o período de 8 dias foi realizado em triplicata, exceto paras as misturas com α-Fe_2O_3 realizado em quadruplicata. As exposições de 22 dias foram feitas em duplicata em todos os casos. O linoleato de metila usado em todos os experimentos foi recém sintetizado.

3.2.3. Degradação fotoquímica

Linoleato de metila puro e em mistura com MnO_2 e α-Fe_2O_3, foi colocado em suporte de teflon com um orifício central de 15 mm de diâmetro e submetido à irradiação com luz UV durante 20 horas, a fim de verificar o efeito de luz com maior energia. Os experimentos foram conduzidos em uma câmara fechada, feita de madeira com exaustão para não haver aumento significativo da temperatura e para remover o ozônio gerado em seu interior. Com a exaustão ligada todo o período do experimento, a temperatura dentro a câmara não ultrapassou 30°C. Após o período

de exposição extraiu-se o linoleato de metila das misturas utilizando a mistura clorofórmio : metanol 2:1. A mistura foi decantada e depois filtrada utilizando filtro Millipore de celulose com poros de 0,45 µm. O filtrado foi então submetido a fluxo de nitrogênio para remoção do solvente, obtendo-se assim o aglutinante puro para obtenção dos espectros Raman e FTIR.

3.2.4. Caracterização espectroscópica dos corantes

Os corantes foram analisados por espectroscopia no UV-VIS (absorção e reflectância), FTIR e Raman.

Os espectros no UV-VIS por absorção foram obtidos a partir das soluções dos corantes ou por reflectância difusa em dispersões em $BaSO_4$ no caso dos sólidos. Os espectros FTIR dos corantes foram feitos de dispersões em Nujol® (região abaixo de 1350 cm^{-1}) e Fluorolube® (acima de 1350 cm^{-1}) nos dois casos usou-se janela de KRS5 (mistura de iodeto e brometo de tálio). Foi também empregado acessório de reflexão total atenuada (cristal de diamante) para obtenção dos espectros FTIR-ATR dos sólidos puros. No caso dos espectros Raman uma pequena quantidade do corante puro foi colocado sobre uma lâmina de vidro e no caso dos espectros Raman ressonante os corantes foram analisados em misturas com $BaSO_4$, utilizando a banda do sulfato (980 cm^{-1}) como padrão interno e analisados em diversos comprimentos de onda (406,7 nm, 457,9 nm, 488 nm, 514,5 nm, 530,9 nm, 568,2 nm, 632,8 nm, 647,1 nm, 785 nm e 1064 nm). Alguns corantes, como a purpurina, apresentaram luminescência tamanha, que a obtenção do espectro Raman normal tornou-se inviável, por isso, utilizou-se o efeito Raman intensificado por superfície - efeito SERS - para obter os espectros da purpurina. Para tanto, foi utilizada superfície de cobre, que apesar de não apresentar o melhor desempenho SERS é um material de baixo custo e de fácil preparo. Para obtenção

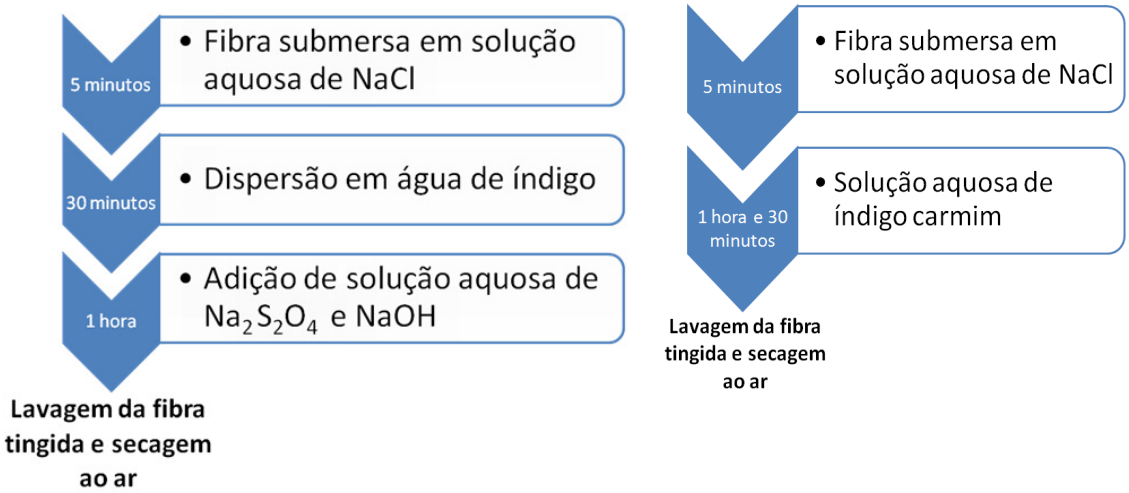
da superfície SERS-ativa os discos de cobre foram polidos com lixa fina (600 mesh) e colocados em uma solução aquosa de ácido nítrico 1:1. O disco de cobre foi deixado nessa solução até que ela apresentasse leve coloração azul, característica do complexo $[Cu(H_20)_6]^{+2}$. Como a reatividade do metal em cada região da superfície é diferente devido à presença de grãos do metal e morfologia da superfície em escala sub-micrométrica ele sofrerá oxidação de forma não homogênea, gerando uma rugosidade na superfície que permite a excitação dos plasmons de superfície pela radiação incidente, a partir da qual ocorre uma grande intensificação do campo elétrico local. Para a obtenção dos espectros FT-Raman (1064 nm) foram utilizados suportes de alumínio com orifício central no qual o corante sólido, diluído em KBr ou em $BaSO_4$, foi compactado.

3.2.5. Síntese dos complexos de Índigo Carmim

Os complexos de índigo carmim foram sintetizados pelo grupo de pesquisa da Ana Cecília Valderrama Negrón, Laboratorio de Biopolímeros y Metalofármacos da Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, a partir da dissolução de 3,0 g, de índigo carmim em mínima quantidade de água, seguida da mistura com solução feita com 2,89 g de $FeCl_3$ dissolvidos em mínima quantidade de água. O mesmo procedimento foi realizado para o índigo carmim com $CuSO_4$ (proporção 0,71 g do corante / 15,04 g do sal metálico) e $Al_2(SO_4)_3$ (proporção de 1 g do corante/ 1g do sal metálico). As soluções foram misturadas em uma cápsula de porcelana e levados a evaporação. Em seguida foi realizada filtração à quente e lavagem com água destilada gelada, o produto foi seco em estufa e recristalizado em metanol.

3.2.6. Tingimento das fibras

O tingimento foi feito utilizando (i) fibras de algodão coloridas (marrom clara e escura), naturais do Perú, (ii) fibras de algodão branco natural do Brasil e (iii) fibras de lã de alpaca, do Perú com os corantes índigo e índigo carmim. O processo de tingimento com cada corante foi diferente, uma vez que o índigo carmim não necessita ser reduzido para fixar-se na fibra. O processo de tingimento foi conduzido em banho termostatizado (Quimis – Q214M2) a 30°C e com agitação constante, conforme procedimento mostrado no esquema abaixo.



Após esse processo as fibras tingidas foram caracterizadas por espectroscopia Raman utilizando comprimento de onda de 514,5 nm e FT-Raman (1064 nm).

3.2.7. Envelhecimento das fibras tingidas

As fibras tingidas e não tingidas, suportadas em teflon, foram colocadas nas câmaras de envelhecimento controlado à temperatura de 35°C e umidade relativa de 50% na presença e na ausência de luz durante 8 dias.

3.2.8. Instrumentação

Os espectros FTIR, foram coletados em um equipamento Bomem MB100 equipado com detector DTGS e componentes ópticos de KBr e equipamento Bruker – modelo ALPHA também com ótica de KBr e detector DTGS também foi empregado. Os espectros foram obtidos entre janelas de KRS5 e KBr e a resolução foi de 4 cm^{-1}. As análises por FTIR-ATR foram feitas em acessório da Bruker (Platinium - ATR com cristal de diamante) de única reflexão. Todos os espectros obtidos tem resolução de 4 cm^{-1} e resultaram da co-adição de 128 varreduras.

Os espectros Raman foram obtidos em equipamento Renishaw inVia Reflex, equipado com câmera CCD (Renishaw, 600x400 *pixels*) refrigerado termoeletricamente e acoplado a um microscópio Leica modelo DM2500 M. As linhas laser (632,8 nm (He-Ne, Renishaw) e 785 nm (laser de diodo Renishaw) foram focalizadas na amostra por uma objetiva Leica x50 (abertura numérica 0,75). Utilizou-se também equipamento Renishaw System 3000 com linhas em 488 nm e 514,5 nm (ambas de laser de íons Ar^+) para análise de alguns corantes. Nos estudos dos corantes a potência do laser foi variada, porém sempre mantida abaixo de 1 mW na amostra, enquanto que para os estudos das gorduras a potência foi mantida abaixo de 15 mW (785 nm). Foi utilizado também equipamento FT-Raman Bruker modelo RFS 100/S, dotado de detector de Ge (resfriado com N_2 líquido) e laser de Nd^{3+}/YAG (1064 nm) e Jobin Yvon T64000 que possui triplo monocromador, detector CCD e opera com lasers de íons Ar^+, Kr^+ e misto de Ar^+ / Kr^+ (Coherent) cujas radiações excitantes vão de 363,8 a 676,1 nm.

Os espectros de absorção no UV-VIS -NIR foram feitos em espectrôfotometro Shimadzu UV-3101PC. Os espectros de amostras sólidas foram feitas por reflectância difusa no visível e para isto utilizou-se esfera integradora UV-VIS -NIR,

(Shimadzu, modelo ISR-3100) e os espectros foram submetidos à transformada de Kubelka-Munk (KM). Esta transformada relaciona reflectância difusa absoluta R com os coeficientes de espalhamento *s* e de absorção molar *k* e o espectro em função da absorção (A) e da concentração (c) é obtido, através da seguinte equação (Loyalka e Riggs 1995):

$$f(KM) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} = \frac{A.c}{s}$$

As análises de CG-MS foram feitas na Central Analítica do IQ-USP utilizando equipamento Shimadzu 14B/QP5050A com analisador tipo quadrupolo. A cromatografia utilizou coluna BPX5 (não polar com 5% de fenilpolisilfenileno) de 30,0 m de comprimento e diâmetro de 0,25 mm. A pressão na coluna foi de 150 kPa com fluxo de 2,5 mL/min. A temperatura do forno foi de 60,0° com tempo de equilibro de 1 minuto e a temperatura do injetor de gás foi de 280℃ e temperatura da interface também de 280℃.

A análise elementar foi feita também na Central Analítica do IQ-USP utilizando equipamento Perkin-Elmer CHN 2400 e realizadas em duplicata pelo menos.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura foram feitas na Central Analítica do IQ-USP, utilizando um equipamento Jeol JSM – 7401 F *Field Emission Gun Scanning Electron Microscope* (FEG-SEM) usando um detector LEI (*Lower secondary Electron Image*), voltagem de aceleração de 1,0 kV e distância de trabalho variando de 8,1 a 7,7 mm.

3.2.9. Câmaras climáticas

As câmaras de envelhecimento controlado utilizadas neste trabalho foram desenvolvidas (Paiva, Rocha *et al.* 2010) a fim de estudar o envelhecimento acelerado de bens culturais em condições controladas de temperatura, umidade relativa, luminosidade e composição do ar. O controle de temperatura é feito através de sensores colocados em cada uma das câmaras e conectados a um microcomputador. O controle de umidade relativa ocorre por mistura de dois fluxos de ar, um seco e outro praticamente saturado com vapor de água. A mistura completa dos dois fluxos de ar ocorre em uma pré-câmara, inserida dentro da câmara climática em equilíbrio térmico, a fim de evitar a condensação da água dentro da câmara. As amostras são expostas à radiação luminosa (320 a 800 nm) gerada por uma fonte externa. O fluxo luminoso alcança o interior do sistema através de janelas apropriadas e intercambiáveis de vidro borossilicato ou quartzo (10 x 15 cm), instaladas em um alojamento recortado na base superior das câmaras, dotado de sistema de vedação ao ar. O esquema da câmara de envelhecimento controlado mostrando o sistema de ar compostas por válvulas e dispositivos, está indicada na Figura 12.

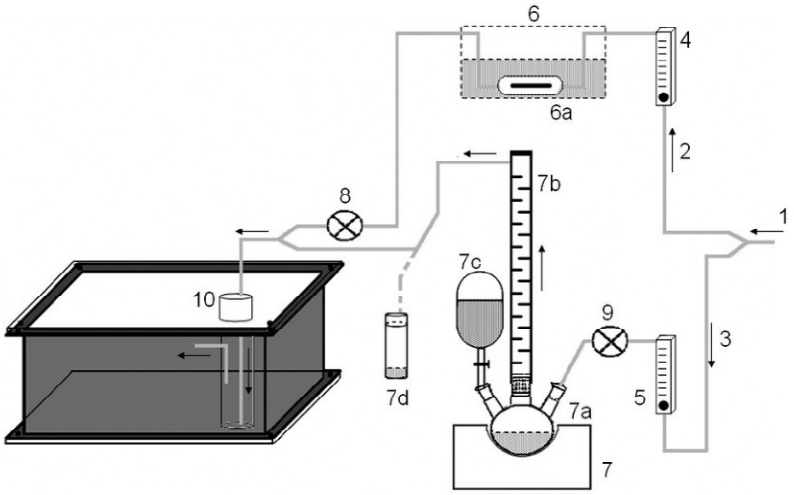


Figura 12. Sistema de controle de ar das câmaras de envelhecimento controlado.

O sistema e ar é composto por: 1- entrada de ar seco e purificado; 2 – linhas de ar seco; 3 – linha de ar úmido; 4 – rotâmetro da linha de ar seco; 5 – rotâmetro da linha de ar úmido; 6 – Dispositivo termostatizado para enriquecimento de gases; 6a – alojamento dos tubos de permeação; 7 – dispositivo de umidificação; 7a – balão de fundo redondo parcialmente preenchido com água deionizada e mantido a 40°C por uma manta térmica; 7b – condensador; 7c – reservatório de água para reposição; 7d – dreno de água de condensação; 8 – válvula solenóide de duas vias para a linha de ar seco; 9 – válvula solenóide de duas vias para a linha de ar úmido; 10 – pré-câmara de acondicionamento do ar.

3.2.10. Análise dos dados

Os espectros Raman, FTIR e no UV-VIS foram analisados usando-se pacote computacional Grams/ AI (7,00) (Galactica).

3.2.11. Análise estatística dos dados

Os resultados obtidos no experimento dos aglutinantes foram analisados estatisticamente utilizando o pacote Unscrambler X (Versão 10.1, Camo). Foi feita a análise por PCA (*Principal Component Analysis*) a partir dos espectros Raman (785 nm) de gordura animal, gordura vegetal e linoleato de metila de todos os experimentos realizados, considerando separadamente MnO_2 e Fe_2O_3. A análise da PCA foi feita utilizando algoritmo NIPALS e rotação Varimax. Os espectros foram pré-processados empregando correção de linha base, derivada primeira, normalização por SNV (*Standard Normal Variate*) e centralização dos dados na média, conforme necessário para ajuste dos espectros.

3.2.12. Simulação computacional

Cálculo teórico foi feito utilizando PC Spartan Pro release 6.0.3, pelo método de DFT utilizando pBP86/DN** como algoritmo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. AGLUTINANTES

4.1.1. Efeito de íons metálicos e do microambiente na degradação de aglutinantes.

Após o período de exposição nas câmaras climáticas os aglutinantes foram analisados por espectroscopia Raman, FTIR e CG-MS (no caso do linoleato de metila) e os resultados foram comparados com os espectros dos aglutinantes puros não envelhecidos. Sabe-se que a composição de gorduras animais e vegetais é bastante complexa, pois apresentam uma grande mistura de ácidos graxos, como pode ser observado na tabela 4, que apresenta um perfil no número de ácidos graxos em óleos e gorduras.

Tabela 4. Perfil dos ácidos graxos de algumas gorduras e óleos (composição percentual em massa) (Bellaver e Zanotto 2004).

Gordura e Óleos	Ácidos Graxos Saturados									Ácidos Graxos Insaturados					
	C4: Butírico	C6: Capróico	C8: Caprílico	C10: Cáprico	C12: Láurico	C14: Mirístico	C16: Palmítico	C18: Esteárico	C20: Araquídico	C16:1 Palmitoleico	C18:1 Oleico	C20:1 Eicosenico	C22:1 Erúcico	C18:2 Linoleico	C18:3 Linolenico
Banha suína [2]						1,7	26,2	13,5			42,9			9	0,3
Gord. de coco [1]		1	6	7	48	18	9	2			8			1	
Gordura dura de baleia[1]						4	10	4		18	33			.	
Graxa suína [1]						2	24	11			52			10	
Manteiga [1]	4	2	1	2	4	12	28	10	2	4	27	0,5	0,5	3	
Óleo de algodão [1]						2	20	2	1		25			50	
Óleo de amendoim [1]							6	4	3		47			40	
Óleo de frango [2]						0,5	26,6	5,5			43,5			14,5	0,8
Óleo de girassol [1]							4	2	1		33			60	
Óleo de palma [1]						2	36	5			47			10	
Óleo de palma, caroço[1]		0,2	3	7	46	15	7,8	2			18			1	
Óleo de peixes [2,3]						6	10	2			24			2	25
Óleo de soja [1]						0,4	9	2	2		20			54,6	
Óleo de linhaça [3]							9 *				9			6	57
Sebo bovino [1]						4	32	23			38			3	

Uma vez que plantas superiores e animais apresentam ácido linoleico como um dos mais abundantes ácidos graxos (Voet e Voet 2006), utilizou-se então linoleato de metila como um modelo das alterações que os aglutinantes podem sofrer, considerando o efeito da umidade relativa, temperatura e principalmente a presença de íons metálicos.

Para isso o linoleato de metila foi sintetizado a partir do ácido linoléico e a conversão deste ácido em linoleato de metila foi acompanhada por FTIR, sendo observado principalmente o deslocamento da banda em 1710 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=O característico de ácidos graxos para 1745 cm^{-1}, estiramento C=O característico do grupo funcional éster (Vlachos, Skopelitis *et al.* 2006). Além disso, é observada uma banda larga em 3450 cm^{-1}, no espectro do ácido linoléico, atribuído ao estiramento O-H em ácidos. Em algumas sínteses foi observado através do espectro FTIR que ainda havia ácido linoléico no produto final, detectado principalmente pela presença da banda em 1710 cm^{-1} no espectro do linoleato de metila do final da síntese. Este fato não deve influenciar significativamente os resultados, uma vez que a presença de ácidos graxos é comum na maioria das gorduras que potencialmente são empregadas como aglutinantes. A figura 13 mostra o espectro FTIR de linoleato de metila e ácido linoleico.

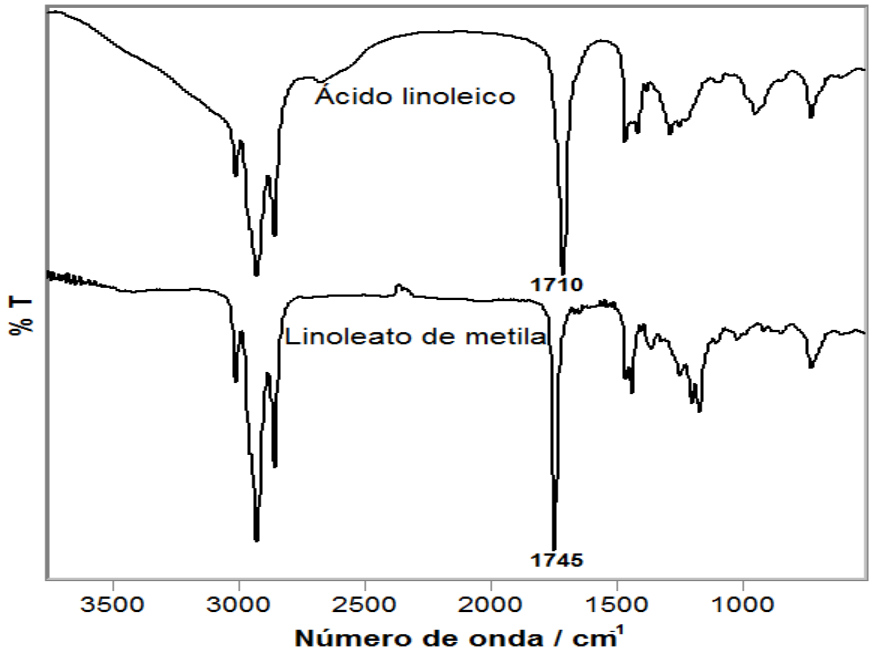


Figura 13. Espectro FTIR de ácido linoleico e linoleato de metila sintetizado a partir da reação de metanol e do ácido linoleico em meio de HCl.

Foram analisados os espectros Raman (λ_0 = 785 nm) e FTIR das gorduras animal e vegetal e do linoleato de metila não envelhecidos (usados como referência). Os espectros Raman estão mostrados na figura 14.

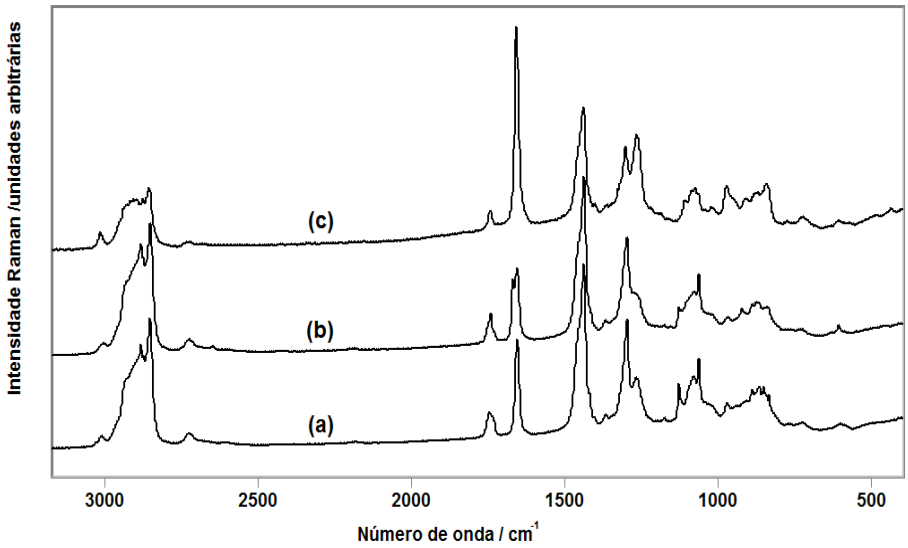


Figura 14. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de (a) gordura animal, (b) gordura vegetal e (c) linoleato de metila não envelhecidos.

Foi feita a atribuição das principais bandas observadas no espectro Raman dos aglutinantes não envelhecidos, a fim de identificar os grupos funcionais envolvidos nos processos de degradação induzidos pelo envelhecimento. A tabela 5 apresenta as posições das bandas observadas no espectro Raman e respectiva atribuição dos modos vibracionais.

Tabela 5. Posições (cm^{-1}) das bandas observadas no espectro Raman das gorduras animal e vegetal e linoleato de metila. (Vandenabeele, Wehling *et al.* 2000; Tfayli, Guillard *et al.* 2010; Dollish, Fateley *et al.* 1974; Silva, Vandenabeele *et al.* 2008).

Gordura animal	Gordura vegetal	Linoleato de metila	Atribuição
3009 (vw)	3007 (vw)	3012 (w)	ν (=C-H)
2963 (vw)	2960 (vw)	2955 (vw)	ν_{as} ($-CH_3$)
2932 (w)	2933 (w)	2933 (w)	ν_{as} ($-CH_2$)
2902 (w)	2902 (w)	2904 (m)	ν_s ($-CH_3$)
2881 (w)	2881 (w)	2898 (w)	ν_s ($-CH_2$)
2855 (m)	2855 (m)	2855 (w)	ν_s ($-CH_2$)
1745 (m)	1739 (m)	1743 (m)	ν(C=O) éster de ácido graxo
-	1668 (m)	-	ν (C=C) de ácidos graxos insaturados-atribuídos ao isômero *trans*
1654 (s)	1655 (s)	1656 (vs)	ν (C=C) de ácidos graxos insaturados-atribuídos ao isômero *cis*
1457 (ombro)	1457 (ombro)	1459 (ombro)	δ(CH_2, CH_3) deformações
1438 (vs)	1438 (vs)	1441 (s)	δ(CH_2)

1402 (vw)	-	1400 (vw)	$\delta(CH_2)$
1367 (vw)	1367(vw)	-	$\delta(CH_2)$
1295 (s)	1296 (s)	1301 (m)	δ_{trans} (=C-H) no plano na ligação *trans*
1265 (m)	1265 (m)	1264(s)	δ_{cis} (=C-H) no plano na ligação *cis*
1127 (m)	1127 (m)	-	ν (C-C)
-	-	1109 (w)	ν (C-O-H)
1061 (m)	1061 (m)	-	
1020 (w)	1020(w)	1022(w)	
972 (w)	970 (w)	970 (m)	ρ (CH2) /ν (C-O-H)
-	921(w)	-	ν (C-O-C)
-	-	909 (w)	ν (C-O-C)
889 (w)	889 (w)	-	ρ (CH3)
-	838 (w)	840 (m)	ρ (CH3)

Os espectros FTIR dos aglutinantes puros sem envelhecimento foram obtidos utilizando janelas de KBr e são mostrados na figura 14.

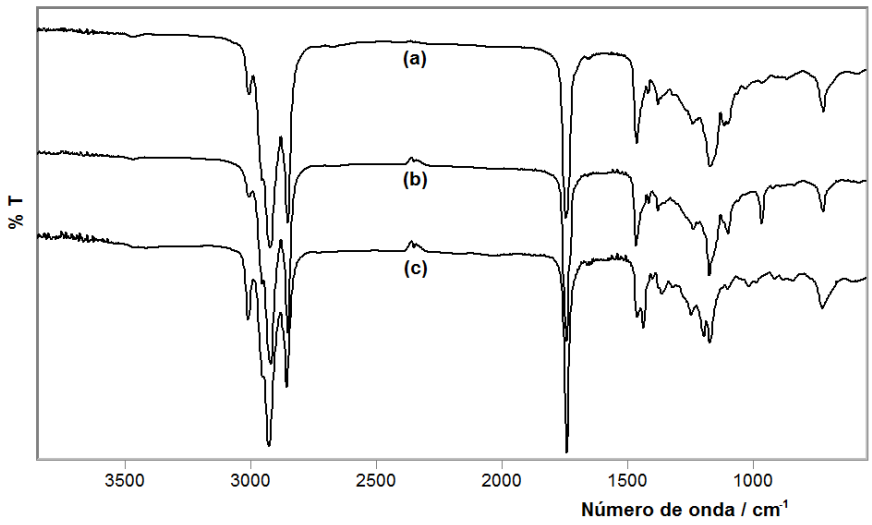


Figura 15. Espectros FTIR de (a) gordura animal, (b) gordura vegetal e (c) linoleato de metila não envelhecidos.

Foi feita então a atribuição das bandas observadas no espectro de absorção no infravermelho dos modos vibracionais dos aglutinantes, mostrada na tabela 6.

Tabela 6. Posição das bandas (cm^{-1}) observadas no espectro FTIR das gorduras animais e vegetais e do linoleato de metila não envelhecida (Vlachos, Skopelitis *et al.* 2006; Dreissig, Machill *et al.* 2009; Schulz e Baranska 2007).

Gordura animal	Gordura vegetal	Linoleato de metila	Atribuição
3008 (m)	3008 (m)	3006 (m)	ν (=C-H)
2954 (w)	2954 (w)	2955 (vw)	ν_{as} ($-CH_3$)
2922 (vs)	2922 (vs)	2929 (vs)	ν_{as} ($-CH_2$)
2850 (s)	2850 (s)	2855 (s)	ν_s ($-CH_2$)
1738 (vs)	1743 (vs)	1742 (vs)	ν(C=O) éster de ácido graxo
1729 (vw)	1727 (vw)	1718 (vw)	ν(C=O) de ácidos graxos
1654 (vw)	1655 (vw)	1655 (vw)	ν (C=C) de ácidos graxos insaturados
1463 (s)	1465 (s)	1465 (s)	δ ($-CH_3$ e $-CH_2$)
-	-	1457 (m)	δ(CH_2)
1444 (ombro)	1440 (ombro)	1437 (m)	δ(CH_2)
1378 (w)	1378 (w)	1373 (w)	δ(CH_3)
1365(w)	-	1363 (w)	δ(CH_2)
1196(w)	1196 (w)	1201 (w)	ν (C-C)
1173(s)	1173 (s)	1173 (m)	ν (C-C)
1150(w)	-	-	ν (C-C)
1112(w)	1107 (w)	-	ν (C-O)
1096(w)	1097 (w)	-	ν (C-O-C)
1064(w)	1060 (w)	-	ν (C-C)
		965 (m)	δ (CH_2) *trans*
729(m)	729 (m)	726 (m)	Sobreposição de

			δ (CH_2) e δ $_{\text{fora do plano}}$ (=C-H) do isômero *cis*

Foram então avaliados os espectros do linoleato de metila, utilizado como modelo na degradação de aglutinantes, após o envelhecimento controlado por 8 dias em diferentes condições de luminosidade e presença de íons metálicos a uma temperatura (T) de 35 °C e umidade relativa (UR) de 50%. Na figura 16 estão apresentados os espectros Raman e na figura 17 os espectro no infravermelho, obtidos do linoleato de metila não envelhecido e envelhecido na ausência e na presença de luz visível assim como na ausência e na presença do óxido de manganês (MnO_2).

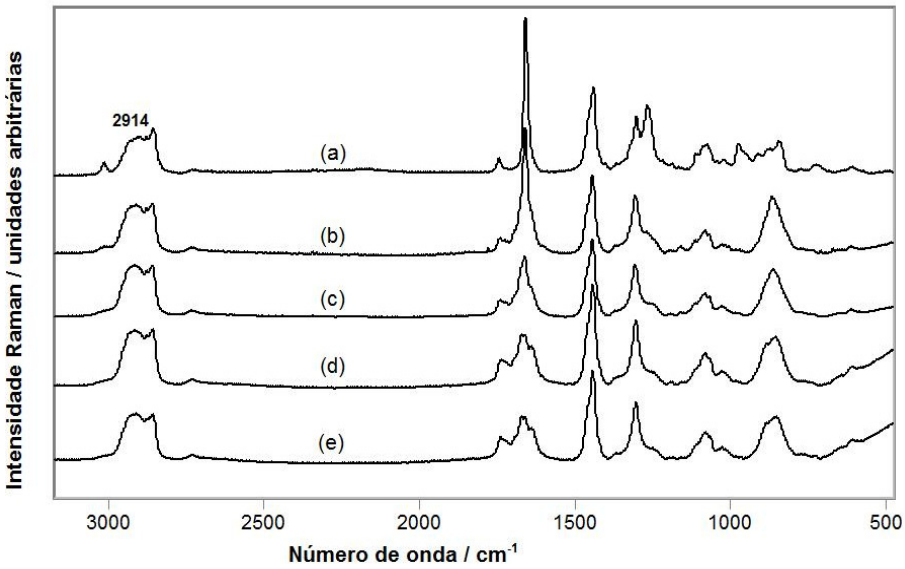


Figura 16. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de linoleato de metila (a) não envelhecido; (b) envelhecido por 8 dias em umidade relativa 50% e 35°C, puro sem luz; (c) puro e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

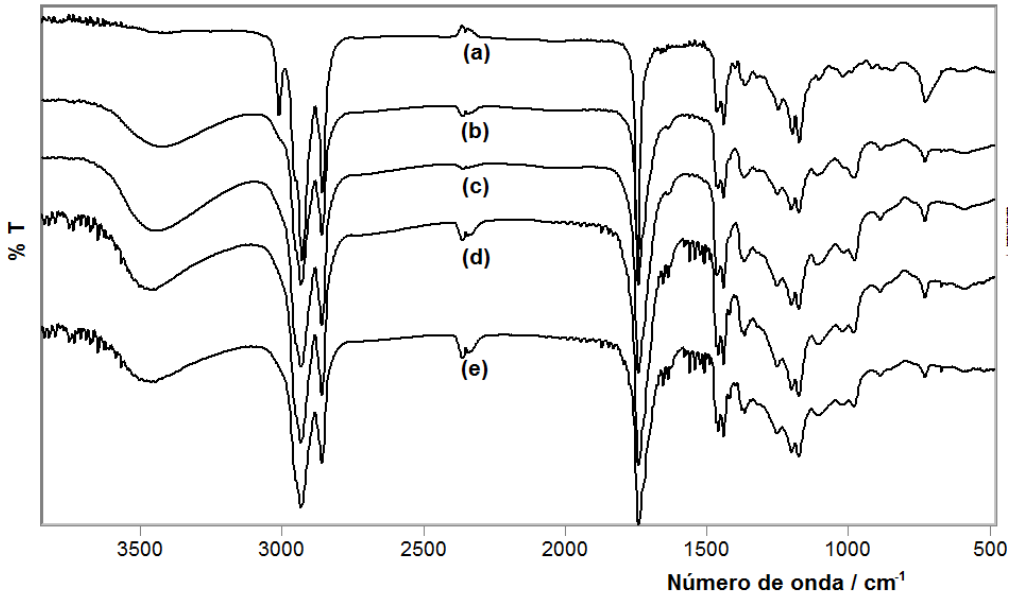


Figura 17. Espectros FTIR de linoleato de metila (a) não envelhecido; (b) envelhecido por 8 dias em umidade relativa 50% e 35°C, puro sem luz; (c) puro e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Para a análise e discussão das variações dos espectros Raman das gorduras envelhecidas é necessário um padrão interno a fim de permitir a comparação das intensidades relativas das bandas e, assim, a confirmação de sua formação ou desaparecimento. Para isso utilizou-se os resultados encontrados pela análise de PCA (*Principal Component Analysis*)

Nas análises de PCA, os espectros Raman utilizados podem ser reescritos por uma combinação dos valores de *scores* e *loadings* obtidos na análise, de modo que todas as PCs contribuem para essa combinação. Sabendo que nas análises as PCs não mostram independência entre si, ou seja, a primeira PC não descreve um composto, a segunda outro e assim por diante, como exemplificado na figura 18, a observação de uma banda que não sofre variação de intensidade fica bastante complexa, uma vez que será necessário analisar todos os pesos para todos

números de onda, o que foge do escopo da própria técnica que é diminuir o número de variáveis para facilitar a análise.

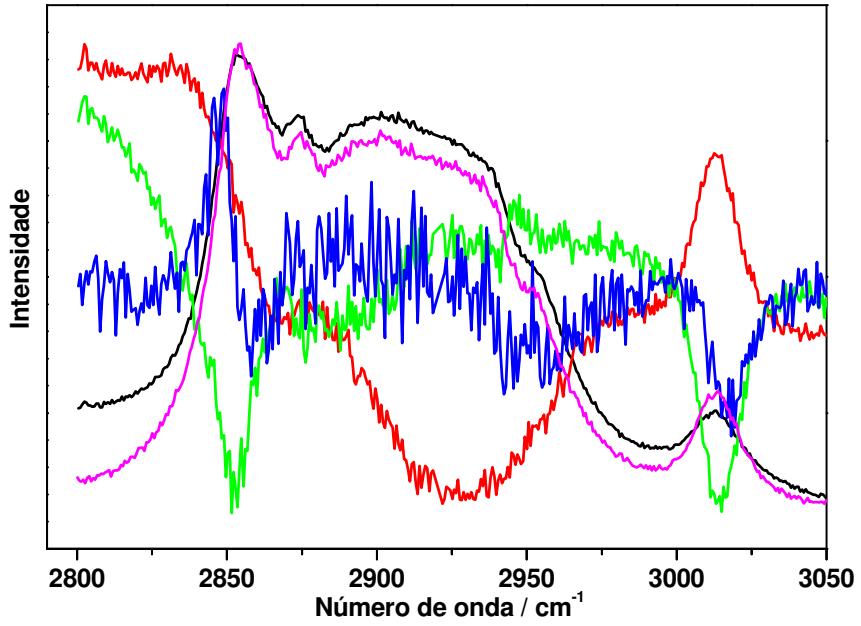


Figura 18.Gráfico dos *loadings* para primeira PC (magenta), segunda PC (vermelho), terceira PC (verde), quarta PC (azul) em função do número de onda e espectro do LM puro não envelhecido (preto).

Como alternativa para determinar o padrão interno, a PCA foi realizada obtendo-se apenas 2 componentes principais e utilizando-se somente espectros de LM não envelhecido e LM envelhecido por 8 dias na presença de luz e MnO_2. Nesse procedimento, o número de espectros do LM não envelhecido foi seis vezes maior que o número de espectros de LM envelhecido, fazendo com que a primeira componente representasse essencialmente LM não envelhecido, como mostra a figura 19.

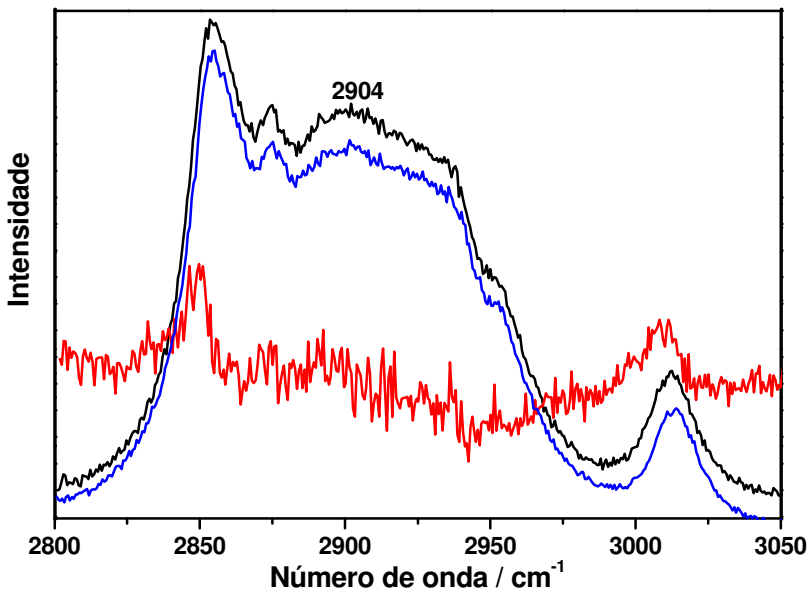


Figura 19. Gráfico dos *loadings*, gerado pelo *input* de 6 linhas para o LM não envelhecido e 1 linha para LM envelhecido com MnO_2 e luz, para primeira PC (azul), segunda PC (vermelho) em função do número de onda e espectro o LM puro não envelhecido (preto).

Dessa maneira, a segunda componente principal representa apenas as variações espectrais no processo de envelhecimento. Como observado na figura 18, uma vez que na PC2 não se tem alteração nenhuma na região ca. de 2904 cm^{-1}, pode-se considerar que a banda em 2904 cm^{-1}, atribuída ao estiramento simétrico de CH_3, não sofre alteração de intensidade no processo de degradação e pode ser utilizada como padrão interno.

Esse procedimento se justifica também pelo fato de não ser esperado que os processos de envelhecimento empregados tenham afetado significativamente os grupos -CH_3.

Assim foi possível observar alterações nas bandas em 3013 cm^{-1} e 1267 cm^{-1} que correspondem, respectivamente, ao estiramento simétrico C-H e à deformação C-H, do grupo C=CH (Silva, Vandenabeele *et al.* 2008) que pode sugerir que

estejam ocorrendo ligações cruzadas entre as cadeias do ácido graxo, levando à reticulação. Estas alterações são observadas no espectro do linoleato de metila envelhecido e é acentuado mesmo na ausência de luz e óxido, o que sugere que seja um efeito da umidade relativa e temperatura principalmente. Na região de 1600 cm^{-1} foi possível atribuir as alterações observadas como conversão das ligações *cis* para ligações *trans* e mistas conjugadas, através da diminuição da intensidade da banda em 1657 cm^{-1} característica de ν(C=C) de isômeros *cis* e pelo aparecimento de uma banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} característica do estiramento de ligações C=C de mistas conjugadas e outra em 1670 cm^{-1} característica do estiramento C=C do isômero *trans*. (Agbenyega, Claybourn *et al.* 1991). Além disso, pode ser observado também o aparecimento de bandas características de estiramento de grupo C=O entre 1720 e 1695 cm^{-1}, indicando a formação de diferentes compostos carbonílicos. Alterações na região de freqüência abaixo de 1000 cm^{-1}, como o aparecimento de uma banda em 863 cm^{-1} com intensidade relativamente alta foram notadas. Nesta região ocorrem vibrações moleculares que podem ser atribuídas principalmente a deformações de C-H e estiramento C-C, considerando o sistema estudado. Porém, como será detalhado a seguir, reações de auto-oxidação de óleos e gorduras levam à formação de hidroperóxidos (-R-O-O-H), que apresentam espectro Raman com banda em torno de 830 cm^{-1}. Uma simulação feita usando DFT (Spartam Pro) em uma molécula modelo (1-hidroperoxi-2,3-vinilciclopentano) mostrou que a vibração com maior contribuição do estiramento O-O ocorria em 829 cm^{-1}, de acordo, portanto com a atribuição da banda observada em 863 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-O em hidroperóxidos.

Os espectros FTIR confirmam os resultados observados através da espectroscopia Raman, pela diminuição da intensidade relativa da banda em 3006

cm^{-1} (estiramento =C-H) e também aparecimento de um ombro em ca. 1710 cm^{-1}, indicando a formação de diferentes compostos carbonilicos. É observado também o aparecimento de uma banda larga próximo a 3440 cm^{-1}, sugerindo a formação de grupos hidroxilas (O-H).

As mudanças observadas nos espectros Raman e FTIR do linoleato de metila colocado na câmara tanto na ausência como na presença de luz foram atribuídas a reações de auto-oxidação e hidrólise preferencialmente.

Como citado acima, as alterações espectrais levam à formação principalmente de ligações mistas conjugadas ($-C=C_{cis}-C=C_{trans}$), ligações C=C do isômero *trans* com concomitante diminuição das ligações C=C do isômero *cis*, formação de ligações cruzadas e de grupos hidroperóxidos. De fato, a auto-oxidação de linoleato de metila produz de 90 a 95% de *cis-trans* conjugadas e hidroperóxidos (Colditz, Kunkel *et al.* 1987). Esses produtos podem ser identificados no mecanismo de auto-oxidação, via radical livre, proposto por Meilunas, Bentsen *et al* (Meilunas, Bentsen *et al.* 1990), mostrado na figura 20.

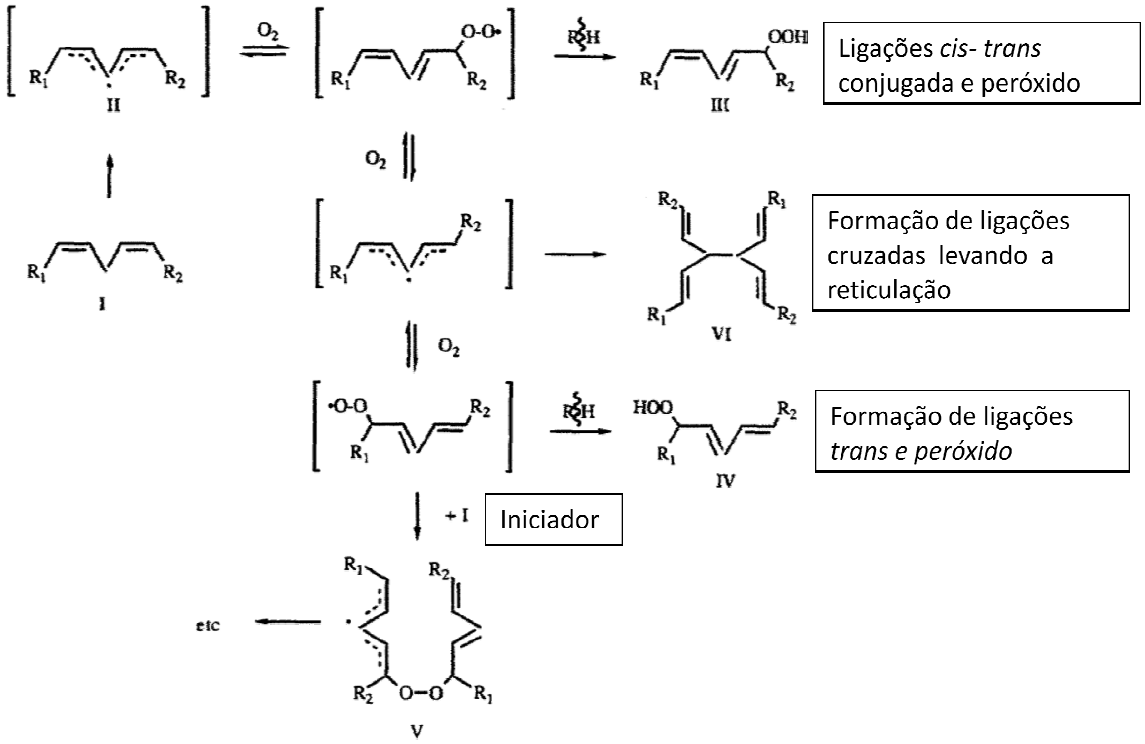


Figura 20. Mecanismo de auto-oxidação proposto por Meilunas *et al* mostrando a formação de ligações mistas conjugadas, hidroperóxidos e ligações cruzadas.

A presença de bandas de distintos compostos carbonílicos, como grupos C=O de ácidos, observadas nos espectro Raman e FTIR, e a banda em 3440 cm^{-1} de compostos contendo grupos hidroxilas sugere que reações de hidrólise também ocorreram no processo de envelhecimento do linoleato de metila. O mecanismo de hidrólise leva principalmente à formação de ácidos derivados de éster e um mecanismo geral para esta reação é mostrada na figura 20.

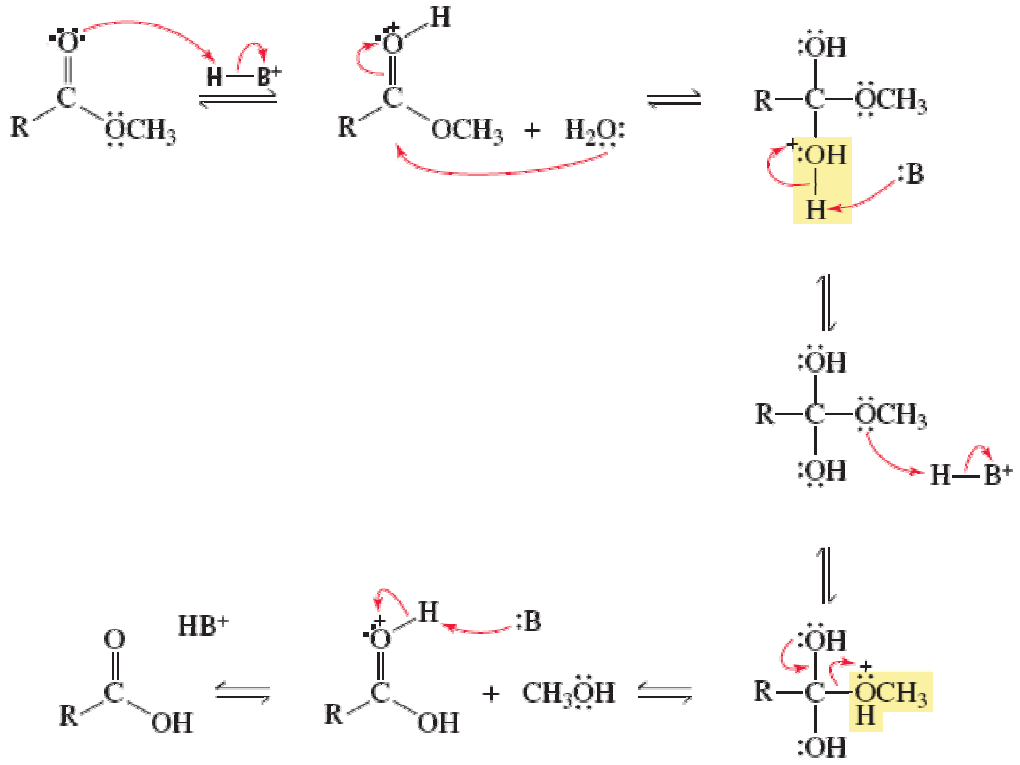


Figura 21. Mecanismo de hidrólise de ésteres levando à formação de grupos ácidos (Bruice 2001).

É possível observar, ainda no caso do linoleato de metila, que na presença de luz visível as alterações observadas no espectro Raman são mais acentuadas, principalmente a intensidade relativa da banda correspondente as ligações C=C do isômero *cis* que diminui mais acentuadamente com conseqüente aumento das bandas características das ligações *trans* e mistas conjugadas, e essas alterações espectrais são ainda mais acentuadas na presença de MnO_2. Isso sugere que esse óxido atue acelerando o processo de degradação dos aglutinantes, atuando como um catalisador da reação de auto-oxidação. Segundo Colditz (Colditz, Kunkel *et al.* 1987) a etapa de indução do processo radicalar de auto-oxidação ocorre com a captação de oxigênio e é baixo no início, mas aumenta durante o processo (auto-catálise) e a taxa depende das condições de reação como temperatura, presença de

luz e traços de metais pesados ou inibidores. MnO_2 é comumente utilizado na oxidação seletiva de alcoóis para formar aldeídos, de modo que o processo de oxidação seja finalizado no aldeído, sem posterior oxidação. O uso deste óxido é bastante atrativo uma vez que possui baixa toxicidade, baixo custo e fácil manuseio o que o torna amplamente empregado como agente oxidante em química orgânica. (Taylor, Reid *et al.* 2005) Assim é possível concluir que MnO_2 atua aumentando a taxa da etapa de iniciação das reações de auto-oxidação do linoleato de metila.

Estes resultados foram observados para todos os experimentos realizados, mostrando que os perfis espectrais são reprodutíveis.

Os resultados obtidos no estudo do envelhecimento com α-Fe_2O_3 não foram conclusivos, uma vez que, mesmo obtidos em quadriplicada, apresentaram divergência nas variações espectrais, com o óxido metálico algumas vezes atuando como catalisador da reação de auto-oxidação e outras como inibidor. Este fato sugere que o mecanismo de ação da hematita seja mais complexo e sensível a fatores que não estavam sendo controlados. Comportamento semelhante foi apresentado quando foi estudada a degradação do LM com MnO_2 e α-Fe_2O_3 na presença de luz no ultravioleta, que será detalhado a seguir.

As alterações nos espectros Raman e FTIR observadas para a gordura animal e gordura vegetal com tempo de exposição de 8 dias nas câmaras climáticas foram menos acentuadas do que as observadas para o linoleato de metila, o que pode ser atribuído à complexidade da composição química dessas gorduras. Por esse motivo foi feito o experimento com tempo de exposição nas câmaras de 22 dias, para avaliar alterações mais significativas e se estas alterações seguiam as observadas para o LM usado como modelo de aglutinante.

Os espectros, Raman e no FTIR, obtidos da gordura animal estão mostrados nas figuras 22 e 23 que apresentam respectivamente, os espectros de gordura animal puro sem envelhecimento e envelhecido na ausência e na presença de luz por 22 dias a 35 °C e UR de 50%, assim como na ausência e na presença de óxido de manganês.

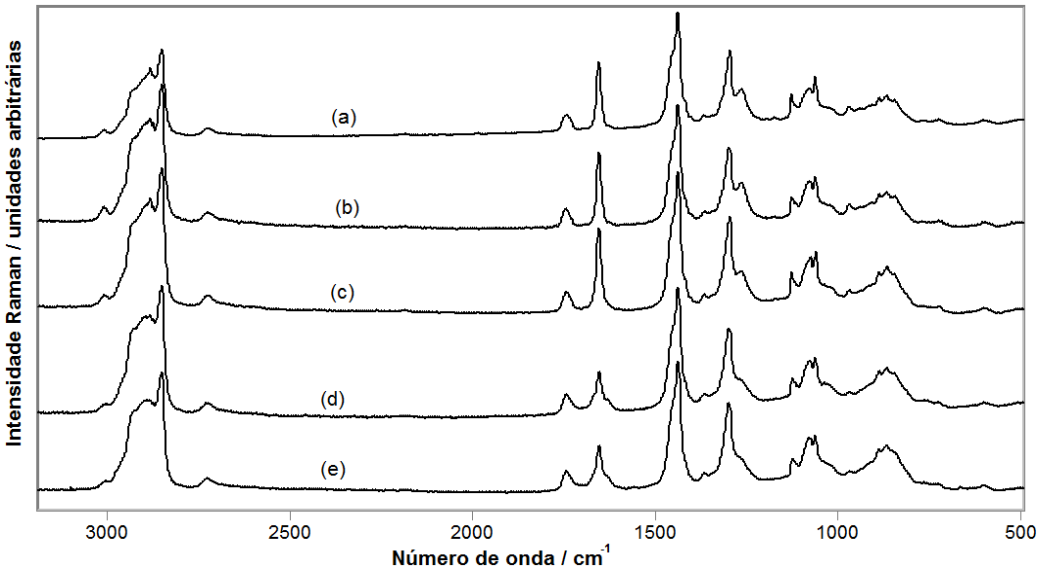


Figura 22. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de gordura animal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35℃, pura sem luz; (c) pura e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

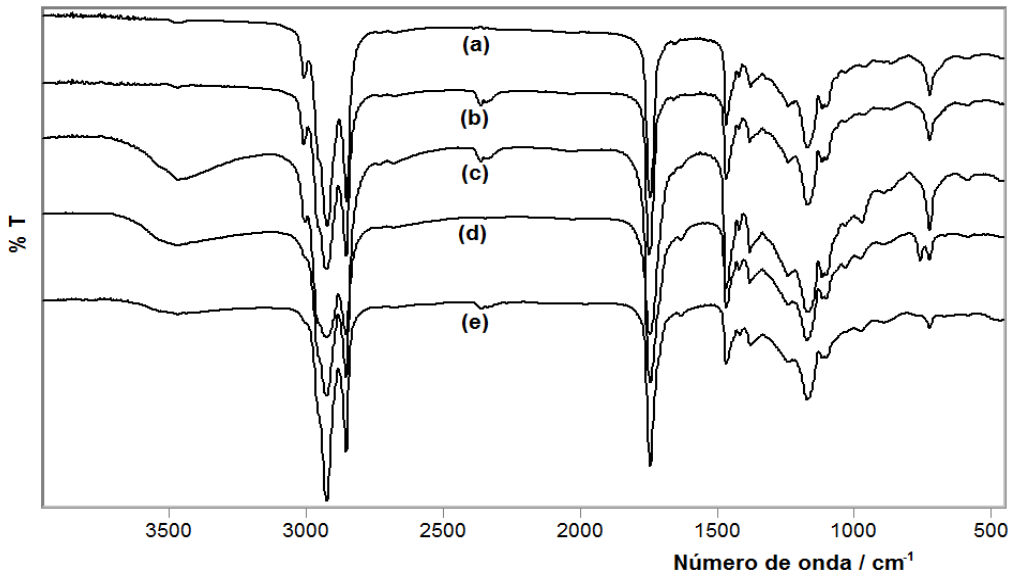


Figura 23. Espectro FTIR de gordura animal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35°C, puro sem luz; (c) puro e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

É possível observar nos espectros Raman e FTIR que há uma diminuição da intensidade relativa das bandas em 3013 e 1267 cm^{-1} e também o aparecimento das bandas em 1638 e 1670 cm^{-1} com concomitante diminuição da intensidade relativa da banda em 1660 cm^{-1}, como observado para o linoleato de metila. Estas alterações aparecem mais acentuadas na presença de MnO_2. No espectro FTIR, a banda em 3007 cm^{-1} diminui de intensidade relativa e desaparece na presença de MnO_2, a banda em 1745 cm^{-1} (ν C=O de éster) sofre um alargamento, indicando a formação de diferentes compostos carbonílicos.

Estes resultados sugerem que as reações de degradação da gordura animal segue o mesmo mecanismo observado para o linoleato de metila, e indica que este serviu como um bom modelo para o estudo da degradação de aglutinantes reais.

Foi investigado também o envelhecimento controlado de gordura vegetal, com 22 dias de exposição, por espectroscopia Raman e FTIR (figuras 24 e 25).

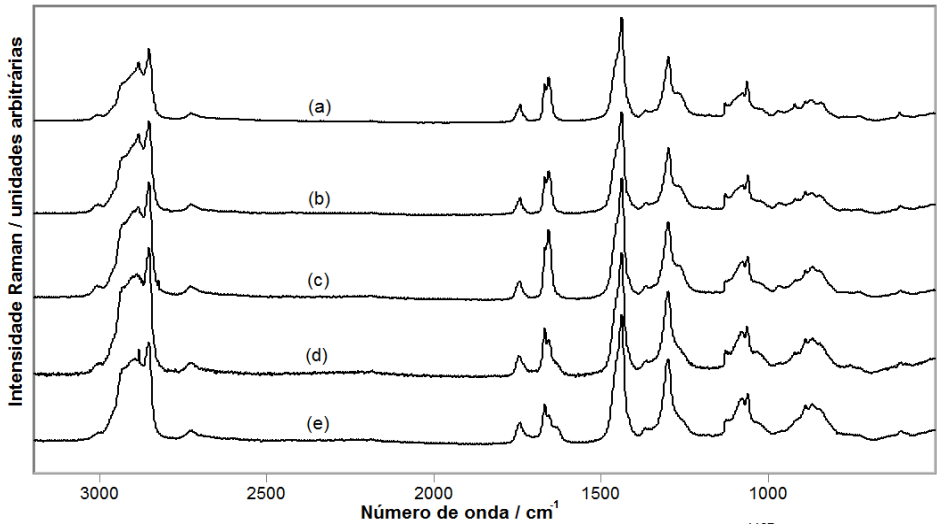


Figura 24. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de gordura vegetal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35°C, pura sem luz; (c) pura e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

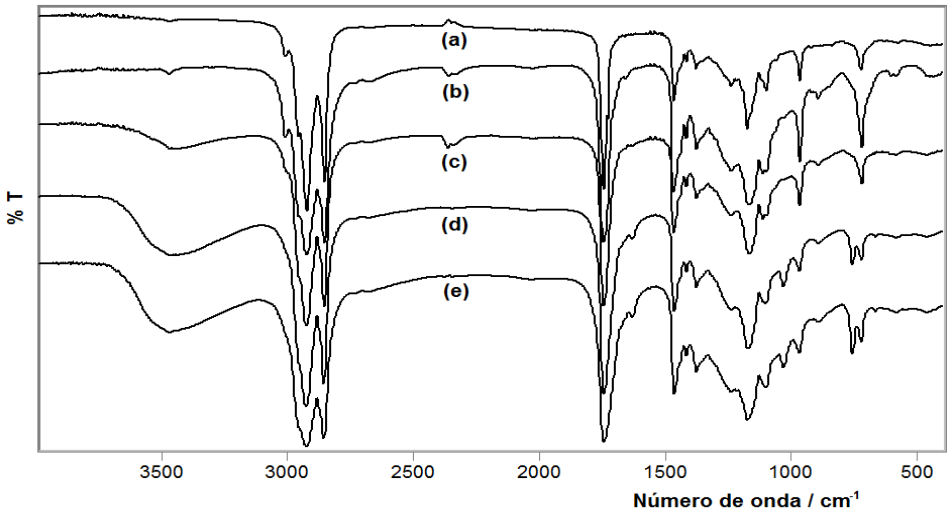


Figura 25. Espectros FTIR de gordura vegetal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35°C, pura sem luz; (c) pura e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Os resultados observados para gordura vegetal, apesar de esta apresentar maior grau de ligações insaturadas do isômero *trans* (banda Raman mais intensa em 1670 cm^{-1}), são também concordantes com as alterações espectrais, tanto Raman

como FTIR, do linoleato de metila. As alterações observadas na região de C=C do espectro Raman são ressaltadas ampliando a região de 1550 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} (figura 26).

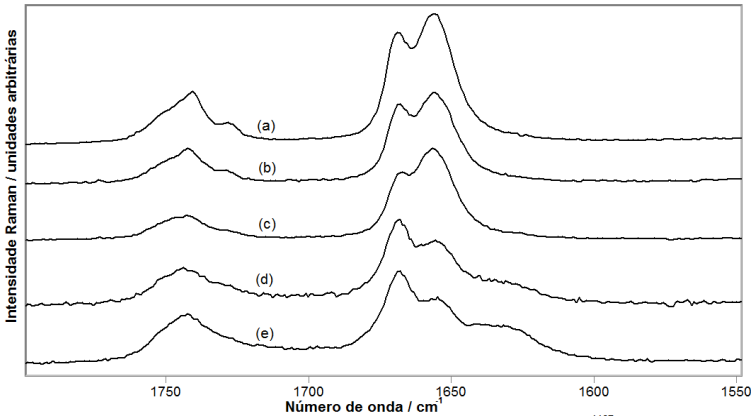


Figura 26. Espectro Raman (λ_0 = 785 nm) da região de 1550 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} de gordura vegetal (a) não envelhecida; (b) envelhecida por 22 dias em umidade relativa 50% e 35°C, pura sem luz; (c) pura e com luz; (d) com MnO_2 e sem luz; (e) com MnO_2 e com luz.

Os experimentos de 22 dias de exposição para gordura animal e vegetal foram feitos em duplicata e apresentaram reprodutibilidade nos resultados observados através dos espectros Raman e FTIR.

4.1.2. Análise por PCA

Com o objetivo de avaliar melhor as alterações nos espectros Raman, e verificar as tendências dos resultados bem como agrupar conjuntos semelhantes de amostras foi feita a análise estatística dos dados por PCA.

A análise por PCA (*Principal Component Analysis*) das amostras envelhecidas de linoleato de metila, gordura animal e vegetal foi conduzida utilizando programa Unscrambler X.10, a partir do conjunto de variáveis geradas pelos espectros Raman na região de 700 cm^{-1} a 1800 cm^{-1}, onde foram observadas as maiores alterações no

espectro. Para o caso do LM os dados foram pré-tratados por correção de linha base e derivada 1ª pelo método Savitzky-Golay com 13 pontos e a PCA foi realizada utilizando rotação Varimax e 4 componentes principais. O resultado é mostrado através gráfico dos *scores* da PC-1 x PC-2 (figura 27) e mostra a formação de 4 grupos distintos.

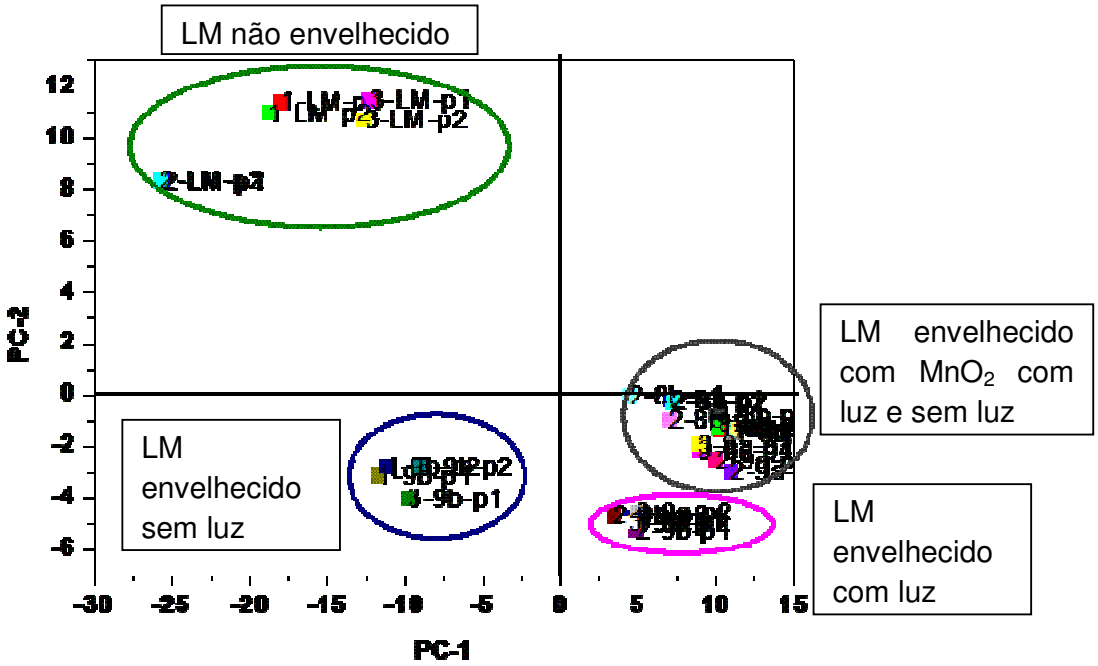


Figura 27**.** Gráfico dos *scores* do PCA de PC-1 em função de PC-2 para a análise do linoleato de metila com tempo de exposição de 8 dias**.**

A análise por PCA agrupou as amostras em 4 diferentes conjuntos, um contendo as amostras de LM não envelhecido, outro com LM envelhecido na ausência de luz, outro na presença de luz e um último composto pelas amostras de LM em mistura com MnO_2 tanto na ausência como na presença de luz. Este agrupamento sugere diferentes comportamentos do aglutinante frente às condições de exposição com luz e óxido. O fato de as amostras de LM com MnO_2 não serem separadas em grupos distintos em relação à presença ou não de luz, sugere que o efeito deste óxido é mais acentuado do que a ação da luz.

Para a gordura animal os dados foram pré-tratamento com correção de linha base e normalização centrada na média. O gráfico dos scores da PC-1 x PC-4 é apresentado na figura 28.

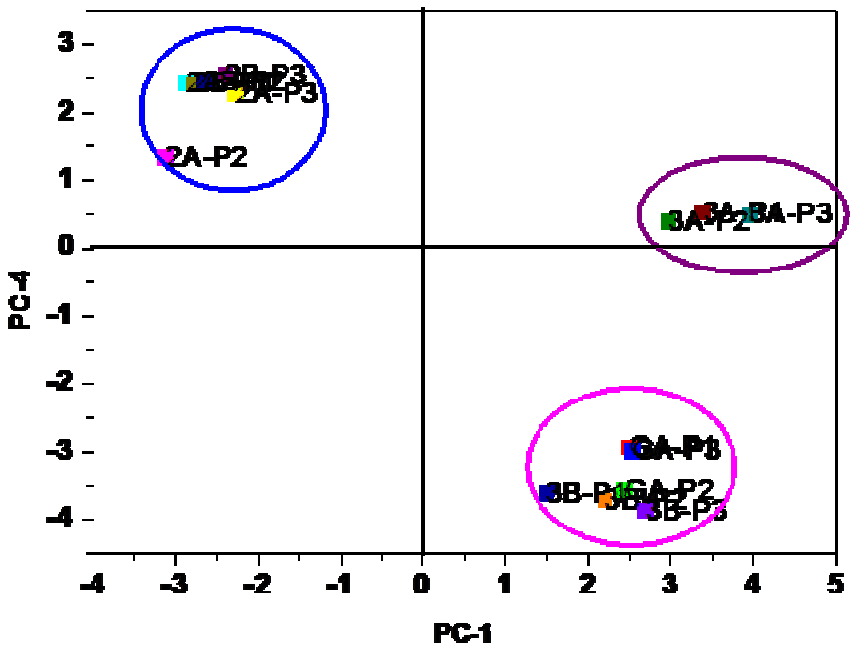


Figura 28. Gráfico dos *scores* do PCA de PC-1 em função de PC-4 para a análise da gordura animal com tempo de exposição de 22 dias.

No caso da gordura animal, 3 grupos distintos são formados e, diferentemente do LM classificado em 4 grupos, GA envelhecida na ausência de luz não é separada da GA não envelhecida, indicando que não houve um efeito significativo da umidade relativa e temperatura.

A análise por PCA da gordura vegetal também foi feita, sendo o cálculo feito sem rotação Varimax com 7 componentes principais e o pré-tratamento foi feito com correção de linha base e normalização por SNV (*Standard Normal Variation*) e o gráfico dos *scores* da PC-1 x PC-5 é apresentado na figura 29.

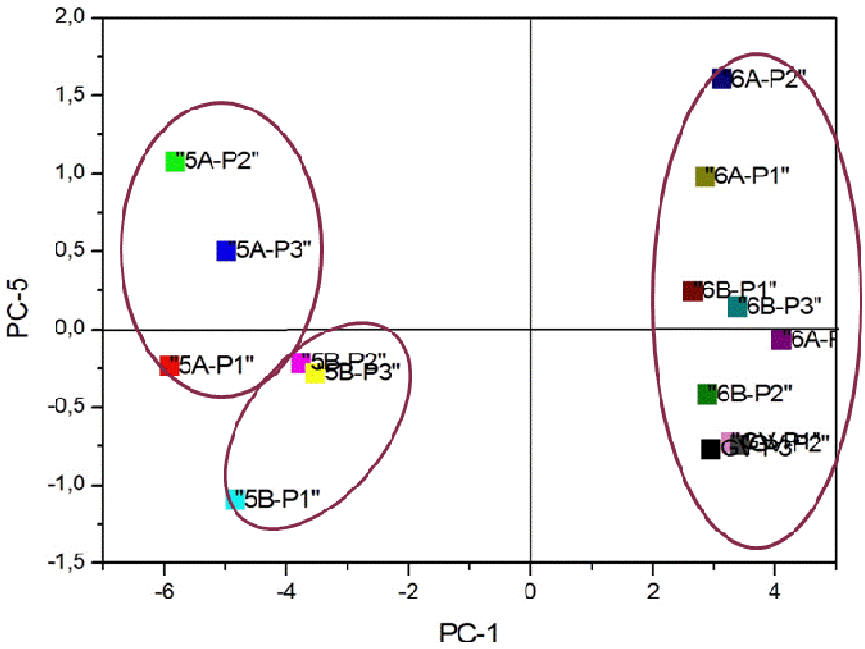


Figura 29. Gráfico dos *scores* do PCA de PC-1 em função de PC-5 para a análise da gordura vegetal com tempo de exposição de 22 dias.

No caso da gordura vegetal a separação foi menos eficiente e apresentou maior diferença em relação ao LM. Os três grupos são formados por gordura vegetal não envelhecida e envelhecida na ausência e presença de luz e outros com MnO_2 um na presença de luz e outro na ausência de luz, evidenciando que a luz atua de modo diferente do que o observado para o LM.

4.1.3. Efeito de radiação UV

Com o objetivo de avaliar o efeito de luz de maior energia, foi utilizada uma câmara fechada com ventilação para não alterar a temperatura interna que continha uma fonte de emissão no ultravioleta onde as amostras de LM puro, LM + MnO_2 e LM + α-Fe_2O_3 foram irradiadas por 20 horas. O experimento foi realizado em duplicata e mostrou que as alterações foram diferentes das alterações observadas no envelhecimento das câmaras climáticas. Neste caso, o linoleato de metila com α-Fe_2O_3 também apresentou divergências nos resultados, sendo que no primeiro

experimento esse óxido apresentou efeito catalisador em relação ao LM puro e no segundo experimento, não causou alterações significativas. Já o MnO_2 não apresentou nenhum efeito aparente em nenhum dos dois experimentos realizados, como observado no espectro Raman (λ_0 = 785 nm) na figura 30.

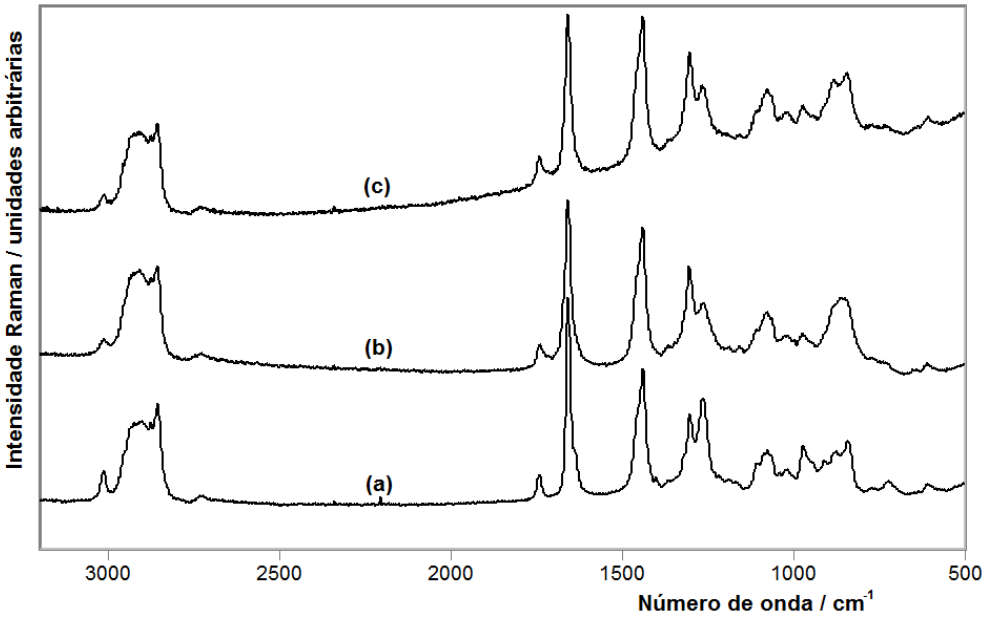


Figura 30. Espectros Raman (λ_0 = 785 nm) de LM (a) não irradiado com luz UV (b) irradiado por 20 horas puro, (c) em mistura com MnO_2.

As alterações observadas no espectro são principalmente, a diminuição da intensidade relativa da banda em 3013 cm^{-1}, 1267 cm^{-1} atribuído respectivamente ao estiramento e deformação de =C-H, alteração também observada no envelhecimento nas câmaras climáticas.

A figura 31 ilustra o comportamento não reprodutível de α-Fe_2O_3 através dos espectros Raman das amostras no primeiro e no segundo experimento.

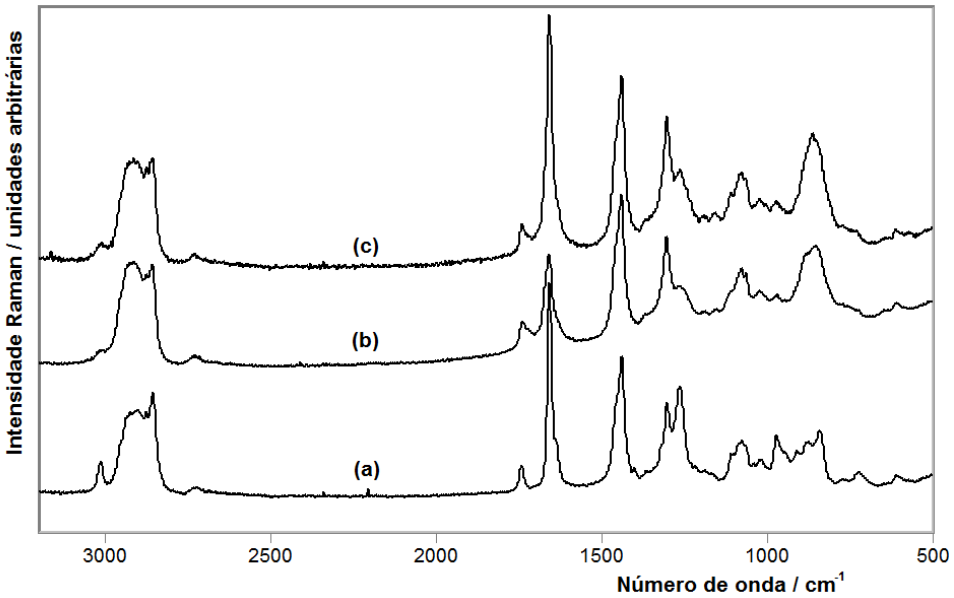


Figura 31. Espectro Raman (λ_0 = 785 nm) de (a) LM puro e LM + α-Fe_2O_3 irradiado por 20 horas do (b) primeiro experimento e (c) segundo experimento.

É observado que as alterações espectrais são mais significativas no primeiro experimento, sendo notado que além das alterações em 3013 cm^{-1} e 1267 cm^{-1} serem mais significativas, houve também diminuição da banda em 1658 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C do isômero *cis*, o que não ocorre no espectro obtido do segundo experimento realizado.

Os resultados para as amostras expostas à luz confirmam os resultados observados para o α-Fe_2O_3 no envelhecimento nas câmaras climáticas com relação à complexidade do efeito desse óxido.

4.2. CORANTES

4.2.1. Caracterização

A. Alizarina

Alizarina é um corante orgânico vermelho, de estrutura molecular derivada da antraquinona (1,2-diidroxi-9,10-antracenediona) originalmente obtida da raiz da garança, uma planta trepadeira da família das Rubiáceas. Os espectros Raman e FTIR apresentam bandas características de sua estrutura policíclica e dos grupos funcionais substituintes (hidroxila e carbonila) (Manso, Valadas *et al.* 2010).

Os espectros Raman de alizarina foram obtidos em 632,8 nm sendo possível visualizar apenas um grande fundo de luminescência, mostrado na figura 32.

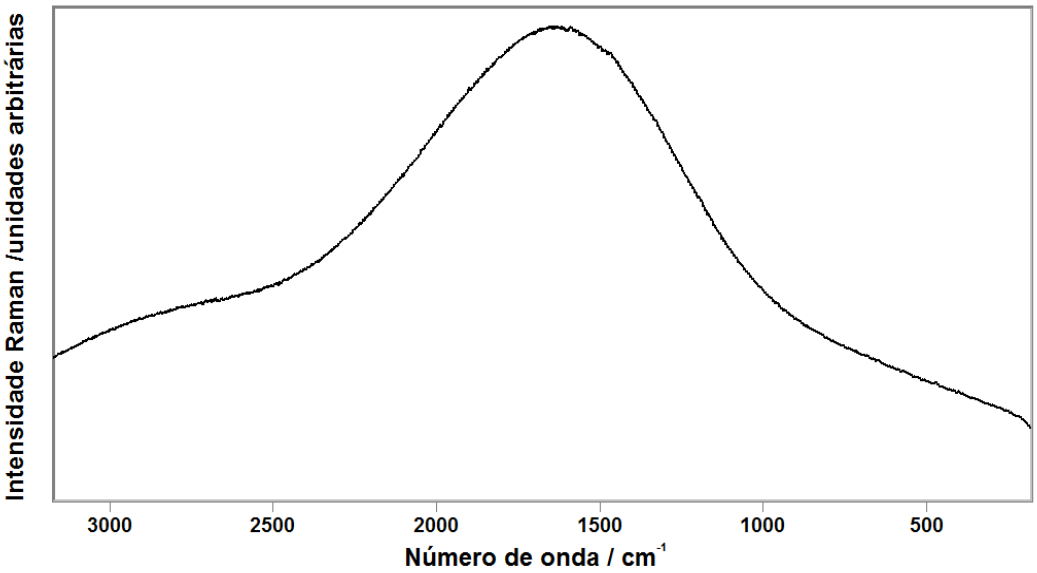


Figura 32. Espectro Raman da molécula de alizarina (λ_0 = 632,8 nm).

Foram obtidos também os espectros em 514,5 nm, e 785 nm, sendo possível observar que a alta luminescência mascara as bandas Raman (figura 33), mas é possível identificar algumas bandas em 472, 661, 679, 1013, 1192, 1215, 1460,

1567, 1587 e 1658 cm^{-1}. As intensidades dessas bandas, porém, são muito baixas quando comparadas com o fundo de emissão.

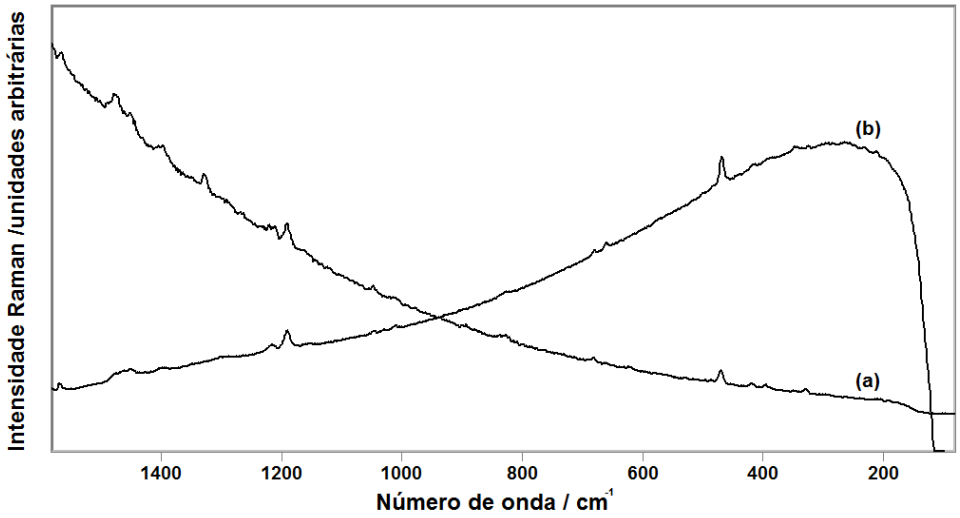


Figura 33. Espectros Raman de alizarina obtidos usando as radiações em (a) 514,5 e (b) 785 nm.

Foi utilizado então equipamento FT-Raman (1064 nm) para obter o espectro Raman da alizarina, mostrado na figura 34 juntamente com o espectro FTIR-ATR, adquirido para complementar a caracterização vibracional. A estrutura da alizarina é mostrada para melhor compreensão dos espectros.

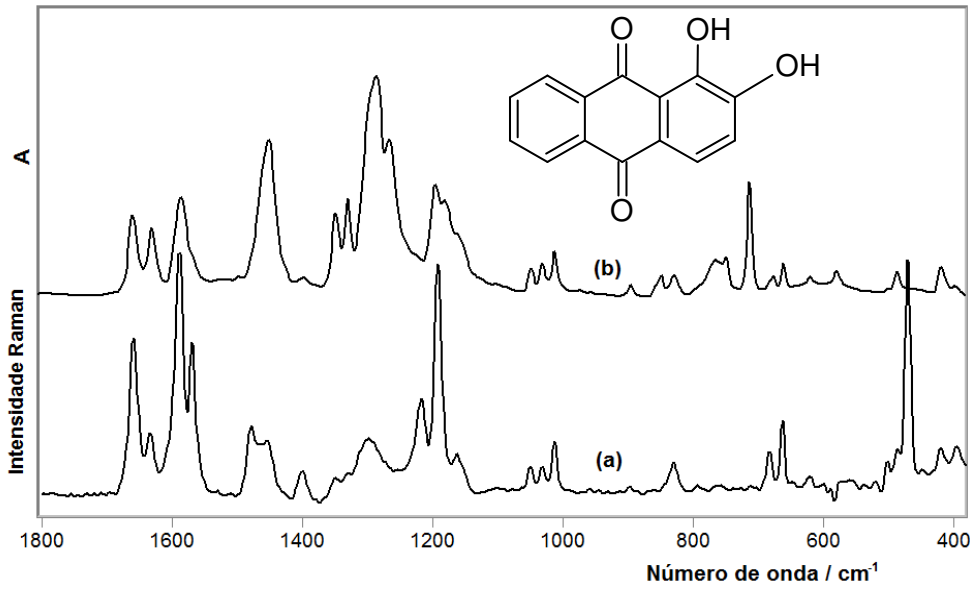


Figura 34. Espectros de alizarina (a) FT-Raman (1064 nm) dispersa em KBr e (b) FTIR-ATR.

Nessa radiação a energia do fóton não é suficiente para popular estados excitados, a partir dos quais ocorre emissão de luz. Com isso a contribuição da luminescência no espectro é minimizada ou eliminada, conforme mostrado na figura 34. O mesmo comportamento foi observado para o índigo, mas, infelizmente carmim e purpurina ainda apresentam luminescência no NIR, sendo possível observar apenas duas bandas no caso do carmim (figura 35).

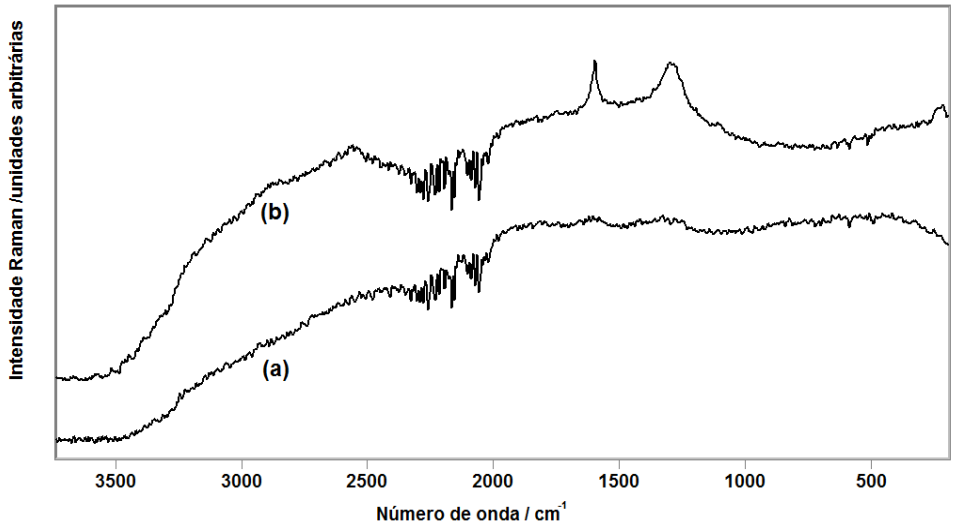


Figura 35. Espectro FT-Raman (1064 nm) dos corantes (a) purpurina e (b) carmim dispersos em KBr.

Os espectros FT-Raman mostrados na figura 34 e 35 foram obtidos a partir de uma dispersão do corante em KBr devido à necessidade de minimizar o aquecimento das amostras que são escuras, o que ocasiona o aparecimento de um fundo referente à emissão do corpo negro (o detector de Ge é sensível à emissão térmica).

A tabela 7 apresenta as bandas observadas nos espectros Raman e FTIR com as respectivas atribuições dos modos vibracionais da molécula de alizarina.

Tabela 7. Posições de bandas (Raman e FTIR) e respectivas atribuições para a molécula de alizarina. A maioria das atribuições foi feita com base nas referências (Cañamares, Garcia-Ramos *et al.* 2004; Baran, Wrzosek *et al.* 2009).

Raman / cm^{-1}	FTIR / cm^{-1}	Atribuição
1659 (s)	1662 (m)	ν (C=O), δ (C-C-C)
1634 (w)	1630 (m)	ν (C=O)
1588 (vs)	1587 (m)	ν (C=C do anel)

1569 (m)	-	ν (C=C do anel)
1477 (w)	-	ν (C-O)/δ (=CH)
1454 (w)	1453 (s)	ν (C=C do anel)/ δ (C-O-H)/ δ (=CH)
1402 (w)	1399 (vw)	ν (C-C)/δ (=CH)
1350 (vw)	1347 (m)	ν (C-C)/ δ (C-O-H)
-	1329 (m)	ν (C-C)
1299 (m)	1288 (vs)	ν (C-O)/ ν (C-C)/ δ (C-C-C)
-	1267 (w)	ν (C-O)/ ν (C-C)
1216 (m)	-	δ (C-H)/ δ (C-C-C)
1193 (vs)	1195 (m)	δ (C-H)/ δ (C-C-C)
1163 (vw)	1163 (vw)	ν (C-C)/ δ (C-H)
1051 (w)	1050 (w)	δ (C-C-C)
1035 (vw)	1031 (w)	ν (C-C)/ δ (C-H)
1014 (w)	1012 (w)	ν (C-C)/ δ (C-C-C)
-	845 (w)	δ (C=O)/ δ (C-C-C)
831,2 (w)	828 (w)	γ (C-H)/ γ (C-O)
-	712 (s)	γ (C=O)/ γ (C-O)
683,7 (w)	676 (w)	-
662,6 (m)	660 (w)	γ (C=O)/δ (C-C-C)

O espectro Raman de alizarina utilizando radiação excitante no visível pode ser alternativamente obtido utilizando o efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) o qual emprega superfícies metálicas com rugosidade adequada para suprimir a luminescência e amplificar o sinal Raman. Exemplos do uso do efeito SERS com alizarina podem ser encontrados na literatura (Baran, Wrzosek *et al.* 2009; Shadi, Chowdhry *et al.* 2004; Whitney, Van Duyne *et al.* 2006). Este ponto será discutido adiante.

O espectro no UV-VIS foi obtido em solução de clorofórmio e através de reflectância difusa usando $BaSO_4$ como dispersante (figura 36).

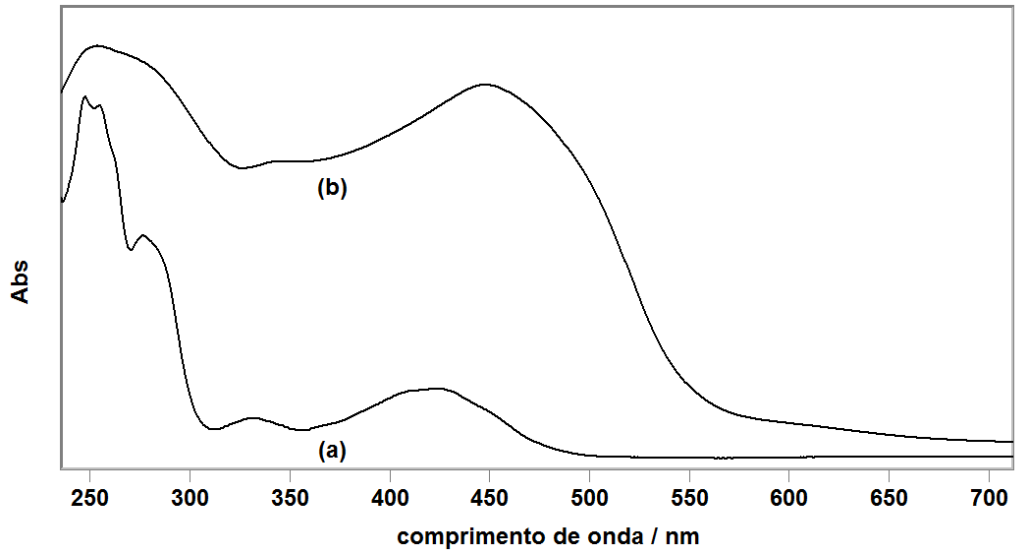


Figura 36. Espectro no UV-VIS de alizarina em (a) solução em $CHCl_3$ e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$. A intensidade no espectro de reflectância difusa foi convertida para absorbância através da transformada de Kubelka-Munk.

Os resultados mostram que há um deslocamento e um alargamento das bandas do espectro de reflectância quando comparado com o espectro feito em solução de clorofórmio, decorrente da interação entre as moléculas do corante no estado sólido. Esta observação pode ser atribuída ao acoplamento dos momentos de transição de diferentes anéis do corante.

B. Carmim

Carmim é um corante orgânico vermelho extraído das asas secas da fêmea do inseto Cochonilha *(Dactylopius coccus).* Este corante é também conhecido pelo nome Cochineal e possui estrutura química bastante complexa, derivada do acido carmínico (figura 37). A obtenção dos espectros Raman desse corante é bastante difícil devido à luminescência e à alta complexidade de sua estrutura, sendo que

foram observadas bandas Raman apenas com excitação em 488 nm (figura 37). Outros comprimentos de onda apenas produziram fundo de luminescência incluindo a excitação em 1064 nm (mostrado anteriormente na figura 35).

Para complementar a caracterização vibracional, foi analisado também o espectro FTIR-ATR desse corante, mostrado juntamente com o espectro Raman.

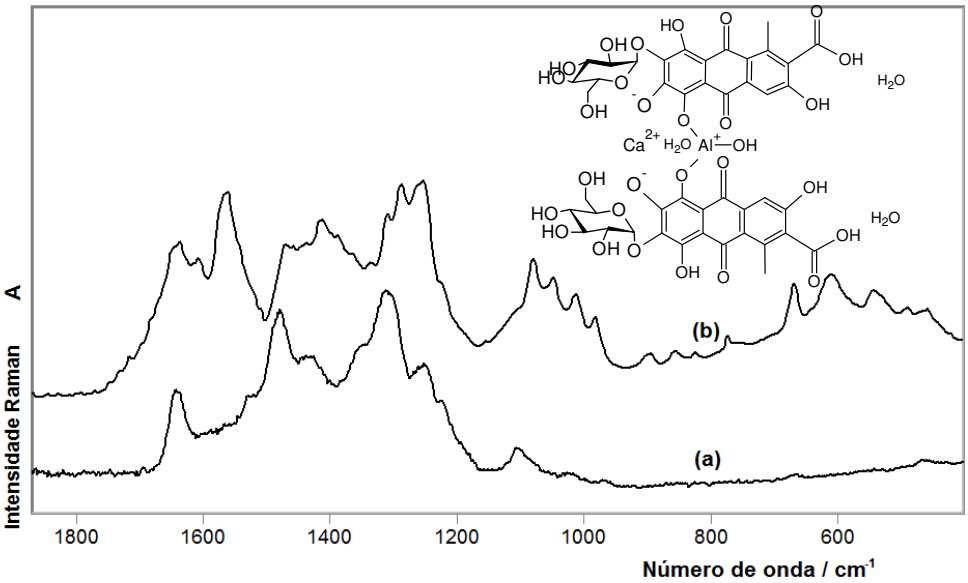


Figura 37. Espectro de carmim (a) Raman (λ_0 = 488 nm) e (b) FTIR-ATR.

A atribuição das freqüências das bandas observadas nos espectro Raman e infravermelho é mostrada na tabela 8.

Tabela 8. Posições das principais bandas (Raman e FTIR-ATR) observadas nos espectros vibracionais do corante carmim respectivas atribuições. (Whitney, Van Duyne *et al.* 2006)

Raman / cm^{-1}	FTIR / cm^{-1}	Atribuição
1640 (s)	1640 (m)	ν (C=O)
-	1605 (w)	ν $(C=O)_{quinona}$
-	1563 (s)	ν (C=C)

1479 (s)	1470 (w)	δ (=CH)
1433 (w)	1410 (m)	ν (C=C) $_{anel}$ / δ (C-O-H)/ δ (=CH)
1350 (vw)	-	ν (C=C) $_{anel}$ /δ (=CH)
1312 (s)	1311 (w)	ν (C=C) $_{anel}$ / δ (COH)
-	1286 (m)	ν (C-C) $_{anel}$
1254 (m)	1254 (m)	ν (C-C)/ δ (C-H)
1104 (m)	1080 (m)	ν (C-C)/ δ (C-C-C)
-	1076 (m)	ν (C-C)/ δ (C-H)
-	723 (m)	γ (C=O)/ γ (C-O)
-	667 (m)	γ (C=O)/δ (C-C-C)
-	608 (m)	ν (C-C)/ δ (C-H)

A atribuição das bandas observadas não é trivial considerando a complexidade da estrutura química da molécula de carmim. A única atribuição vibracional encontrada na literatura utilizou-se do efeito SERS (Whitney, Van Duyne *et al.* 2006), entretanto, esse efeito é seletivo (nem todos os modos são intensificados) e com freqüência ocorrem mudanças tanto em posições quanto em intensidade relativas das bandas, tornando impraticável a utilização direta da atribuição reportada.

Foram feitos também os espectros no UV-VIS em solução de DMSO e por reflectância difusa do corante sólido disperso em $BaSO_4$, mostrados na figura 38.

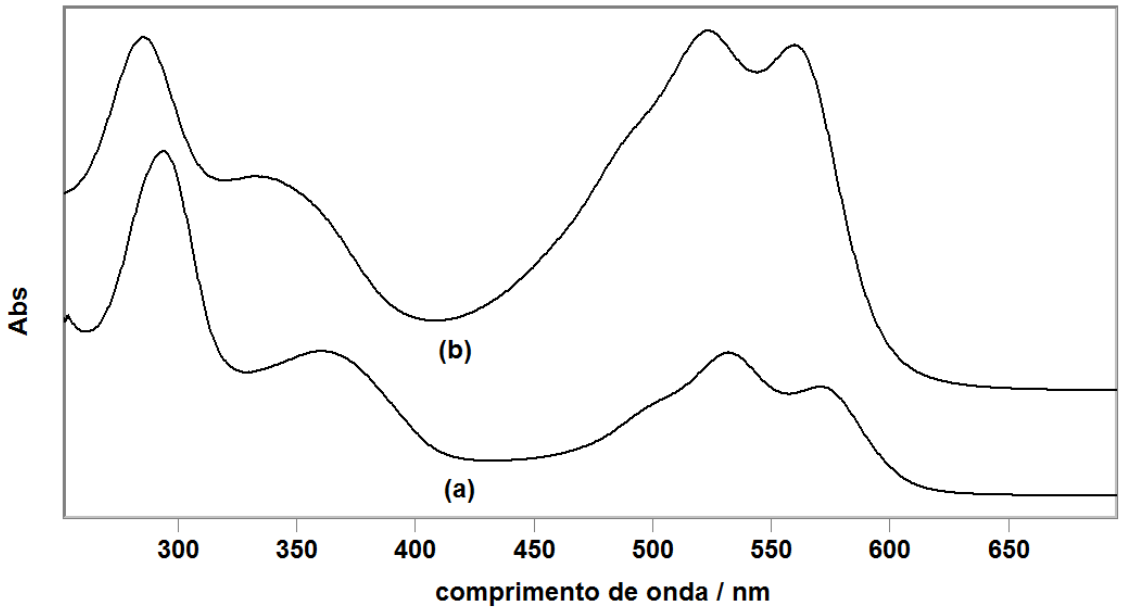


Figura 38. Espectro no UV-VIS de carmim em (a) solução em DMSO e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$. A intensidade no espectro de reflectância difusa foi convertida para absorbância através da transformada de Kubelka-Munk.

É possível observar um deslocamento hipsocrômico ($\Delta\lambda$ = 15 nm) no espectro do corante sólido quando comparado com este em solução de DMSO, ao contrário do que ocorre para a alizarina.

C. Índigo

Índigo é um corante azul natural, um dos mais utilizados na indústria têxtil e como pigmento em obras de arte deste a antiguidade. Ele é obtido da planta do gênero *Indigofera,* que é nativa dos trópicos. O primeiro azul comercial, chamado índigo verdadeiro, foi o índigo extraído da planta *Indigofera tinctoria* natural da Ásia *(Baran, Fiedler et al. 2010)*. Dada a sua importância comercial passou a ser sintetizado em 1880 (a partir da reação de ácido cloro-acético e anilina) e hoje quase todo índigo disponível comercialmente é sintético. Há um número significativamente grande de trabalhos sobre esse corante usando espectroscopia vibracional (Coupry,

Sagon *et al.* 1997) (Baran, Fiedler *et al.* 2010; Vandenabeele e Moens 2003). Neste estudo, o espectro Raman de índigo foi obtido utilizando as linhas em 514,5 nm, 785 nm e 1064 nm, mostrados na figura 39. Com excitação em 632,8 nm, observou-se apenas luminescência (espectro não mostrado).

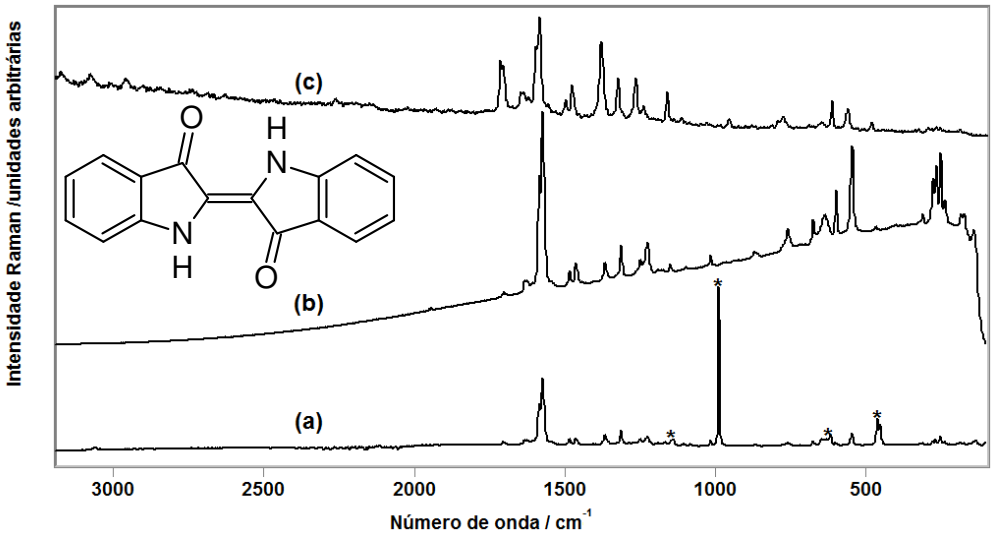


Figura 39. Espectros Raman de índigo obtidos em (a) 1064 nm, (b) 785 nm e (c) 514,5 nm. O espectro FT-Raman em 1064 nm foi obtido da mistura do corante com $BaSO_4$, sendo as bandas marcadas com asteriscos referentes às bandas do sulfato (460, 617, 648, 988, 1139 e 1166 cm^{-1}).

O espectro FT-Raman foi obtido, neste caso, em mistura com $BaSO_4$ para evitar que o corante sofra decomposição térmica. A diferença de intensidade relativa das bandas observadas na figura 39 nos diferentes comprimentos de onda é devida ao efeito Raman ressonante. Quando o comprimento de onda da radiação utilizada é igual ou próximo à absorção eletrônica da molécula ocorre uma intensificação seletiva dos modos vibracionais associados ao grupo cromofórico. Isto permite a obtenção de informações sobre a transição eletrônica, responsável pela cor característica da substância. O espectro Raman obtido em 514,5 nm, em ressonância com uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ como será visto a seguir, mostra uma

intensificação das bandas em 1702 cm^{-1} (estiramento C=O), 1583 cm^{-1} (estiramento C=C), 1366 cm^{-1} (deformação N-H + estiramento C-N) e em 1253 cm^{-1} (deformação C-H + estiramento C-N) compatível com a deslocalização dos elétrons π por toda a molécula.

Os espectros no UV-VIS, em solução de $CHCl_3$ e sólido disperso em $BaSO_4$ são mostrados na figura 40, na qual estão também indicados os comprimentos de onda usados na obtenção dos espectros Raman.

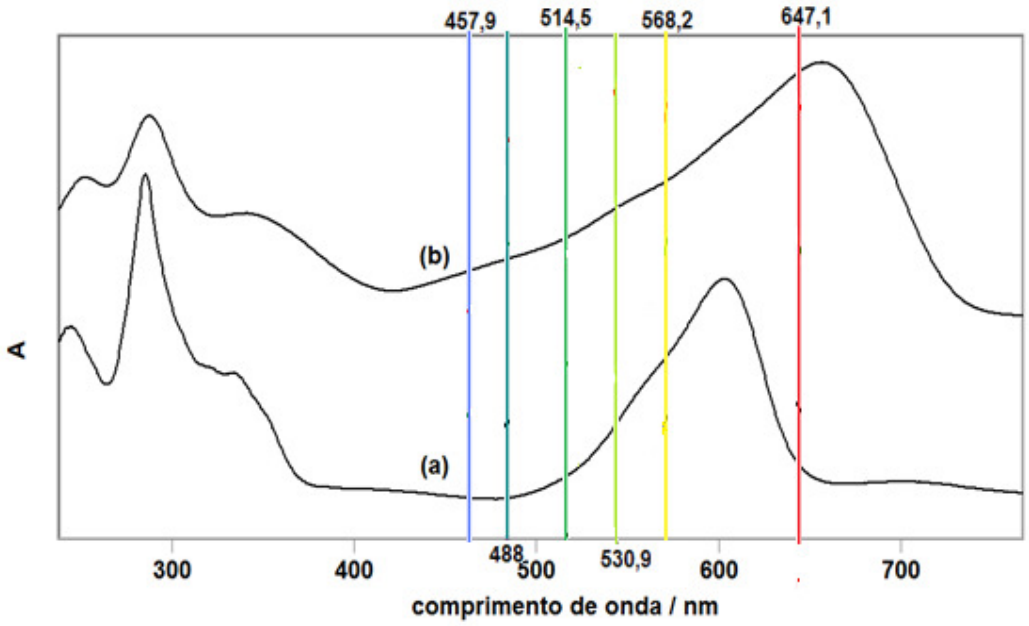


Figura 40. Espectro UV-VIS do índigo em (a) solução em $CHCl_3$ e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$. A intensidade no espectro de reflectância difusa foi convertida para absorbância através da transformada de Kubelka-Munk. As linhas indicam os comprimentos de onda utilizados para a obtenção dos espectros Raman.

No caso do índigo também é observado um deslocamento para maiores comprimentos de onda quando o espectro da amostra sólida é comparado com o da solução em $CHCl_3$ que, como discutido para os outros corantes, pode ser devido à interação das moléculas no estado sólido (acoplamento de momentos de transição).

As intensidades das bandas observadas no espectro Raman excitadas em 457,9 nm, 488nm, 515,4 nm, 530,9 nm e 568,2 nm foram usadas para construir o perfil de intensificação por ressonância.

Para isso utilizou-se como padrão de intensidade a vibração de estiramento simétrico S-O do íon sulfato em 980 cm^{-1} ($BaSO_4$). A preparação da amostra foi feita como discutido na parte experimental. A mesma mistura de corante e $BaSO_4$ foi usada para todos os comprimentos de onda e as intensidades medidas como altura de banda, foram normalizadas em relação à intensidade da banda do sulfato. O gráfico representando o valor de tais intensidades relativas em função do comprimento de onda da radiação utilizada é chamado de perfil Raman ressonante e serve para avaliar quais grupos de átomos da molécula estão envolvidos na transição eletrônica. O perfil Raman ressonante pra o índigo está mostrado na figura 41.

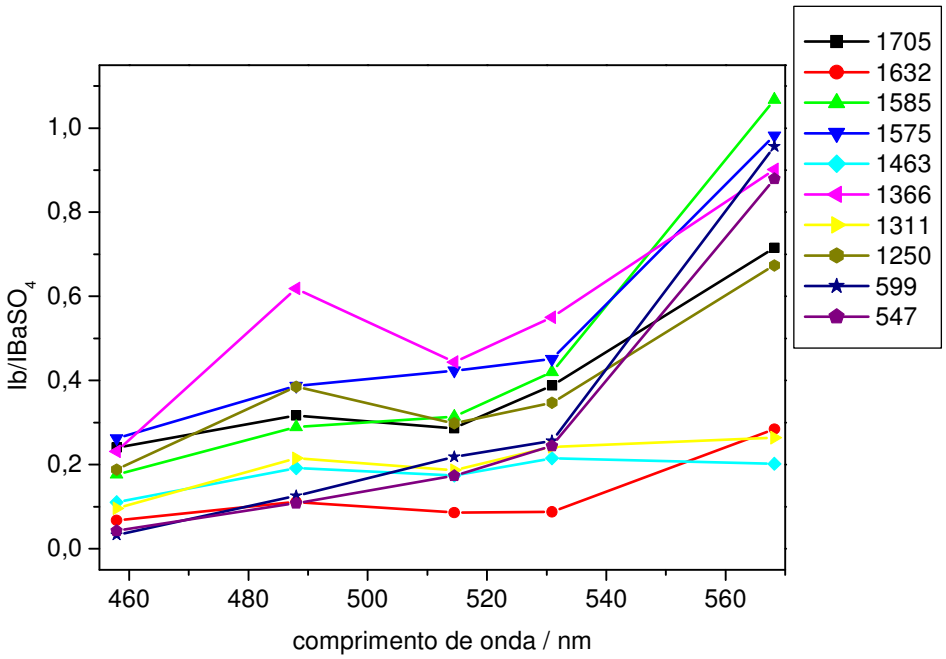


Figura 41. Perfil Raman ressonante do índigo, construído a partir da intensidade relativa (ν_{sim} do sulfato) de cada banda Raman.

É possível observar no perfil Raman ressonante a intensificação das bandas anteriormente citadas, quando o comprimento de onda da radiação aumenta.

A caracterização vibracional foi complementada com a obtenção do espectro FTIR-ATR (figura 42).

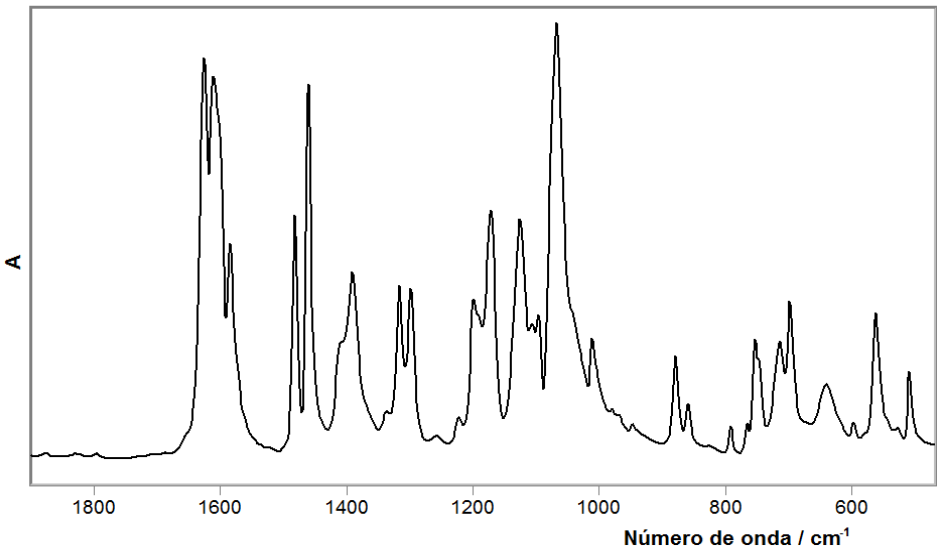


Figura 42. Espectro de FTIR-ATR de índigo.

A atribuição das freqüências observadas no espectro FT-Raman (1064 nm) e FTIR-ATR de índigo são mostradas na tabela 9.

Tabela 9. Posições das principais bandas (Raman e FTIR) observadas nos espectros de índigo e respectiva atribuição. (Baran, Fiedler *et al.* 2010; Koperska, Łojewski *et al.* 2010).

FTIR / cm^{-1}	Raman / cm^{-1}	Atribuição
-	1702 (w)	ν (C=O)
1627 (vs)	-	ν (C=O)
-	1632 (vw)	ν $(C=C)_{anel}$
-	1621 (vw)	ν (C=C)
1613 (m)	-	ν (C=C)

1584 (m)	1583 (s)	ν (C=C) $_{\text{ligação trans}}$
-	1572 (vs)	ν (C=C)
1482 (s)	1483 (m)	ν (C-C) $_{\text{anel}}$
1461 (vs)	1463 (m)	ν (C-C) $_{\text{anel}}$
1391 (m)	-	γ (N-H)
	1366 (m)	δ N-H/ ν C-N
1316 (s)	1315 (m)	ν (C-C) $_{\text{anel}}$
-	1253 (w)	ν (C-N)
-	1224 (m)	δ C-H/ ν C-N
1199 (w)	1191 (w)	ν (C-C) anel/ $\delta_{\text{anti-simétrica}}$ C-H
1174 (w)	-	γ (C-H)
1128 (w)	-	δ N-H/ ν C-N
1071 (m)	-	ν (C-C) anel/ ρ (C-O)
-	1018 (w)	ν (C-C) respiração do anel simétrico
878 (vw)	870 (vw)	ω (N-H), ω (C-H)
-	757 (m)	Deformação β do anel no plano
720 (vw)	-	Deformação β do anel no plano
-	676 (m)	Deformação β do anel no plano/ ρ C-O/ ρ C=C
-	598 (w)	-
656 (vw)	-	Deformação β do anel fora do plano/ ρ C-O/ ρ C=C
-	547 (m)	ν (C=C-C-O-C)

D. Luteolina

Corantes naturais amarelos são principalmente flavonóides, os quais são encontrados amplamente no mundo vegetal. A luteolina é um dos mais utilizados dessa classe de corantes, componente responsável pela cor característica de um pigmento derivado das folhas e do caule da planta *Reseda luteola L.*.(John S Mills e White 1994) Foi o pigmento amarelo encontrado nos têxteis Paracas (Wouters e Rosario-Chirinos 1992).

O estudo vibracional da luteolina foi feita por espectroscopia Raman (785 nm), FTIR de pastilhas de KBr e os espectros estão mostrados na figura 43 com a respectiva atribuição tentativa das bandas na tabela 10.

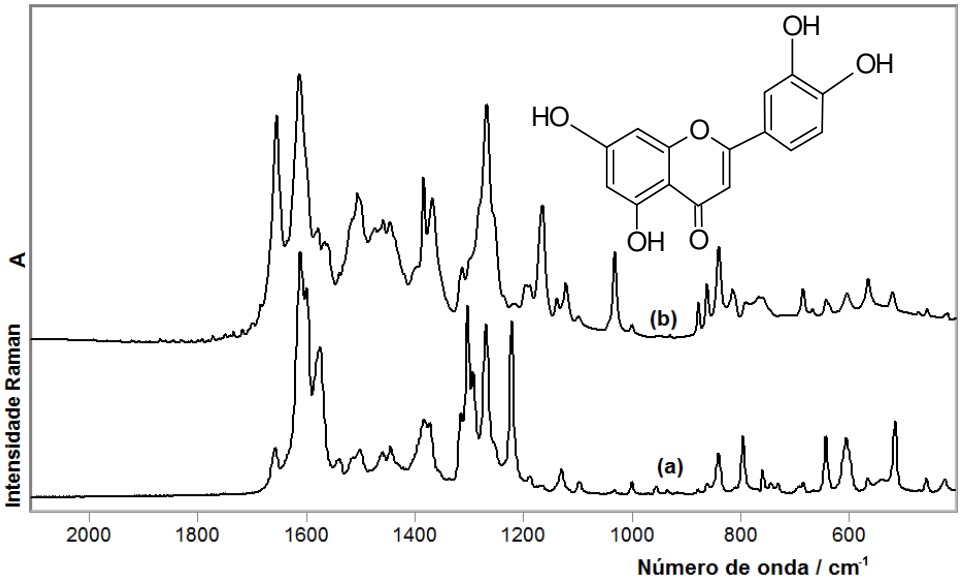


Figura 43. Espectro de luteolina (a) Raman (λ_0 = 785 nm) e (b) FTIR a partir de pastilhas de KBr.

Tabela 10. Atribuição das principais bandas observadas no espectro Raman (785 nm) e FTIR da luteolina.

Raman / cm^{-1}	FTIR/ cm^{-1}	Atribuição

1657 (w)	1655 (s)	ν (C=O)
1611 (vs)	1610 (vs)	ν (C=O)
1574 (s)	1578 (w)	ν (C=C)
1500 (w)	1502 (m)	ν (C=C)
1459 (w)	1458 (w)	ν (C-O)
1384 (w)	1384 (m)	δ C-H + ν (C-C)
1367 (w)	1367 (m)	ν (C-C)
1299 (vs)	1299 (vw)	ν (C-C)
1292 (m)	-	δ C-H
1268 (s)	1267 (s)	ν (C-C) anel/ $\delta_{anti\text{-}simétrica}$ C-H
1221 (vs)	1223 (vw)	γ (C-H)
1166 (vw)	1166 (s)	ν (C-O)
1096 (w)		ν (C-C) respiração do anel simétrico
1030 (w)-	1031 (m)	ν $(C\text{-}C)_{anel}$/ ρ (C-O)
839 (m)	837 (m)	ω (C-H)
794 (m)	792 (vw)	Deformação β do anel no plano
642 (m)	642 (w)	Deformação β do anel no plano
604 (m)	604 (w)	Deformação β do anel no plano/ ρ C-O/ ρ C=C

A luteolina foi estudada também por espectroscopia de absorção no UV-VIS, de sua solução em etanol (figura 44).

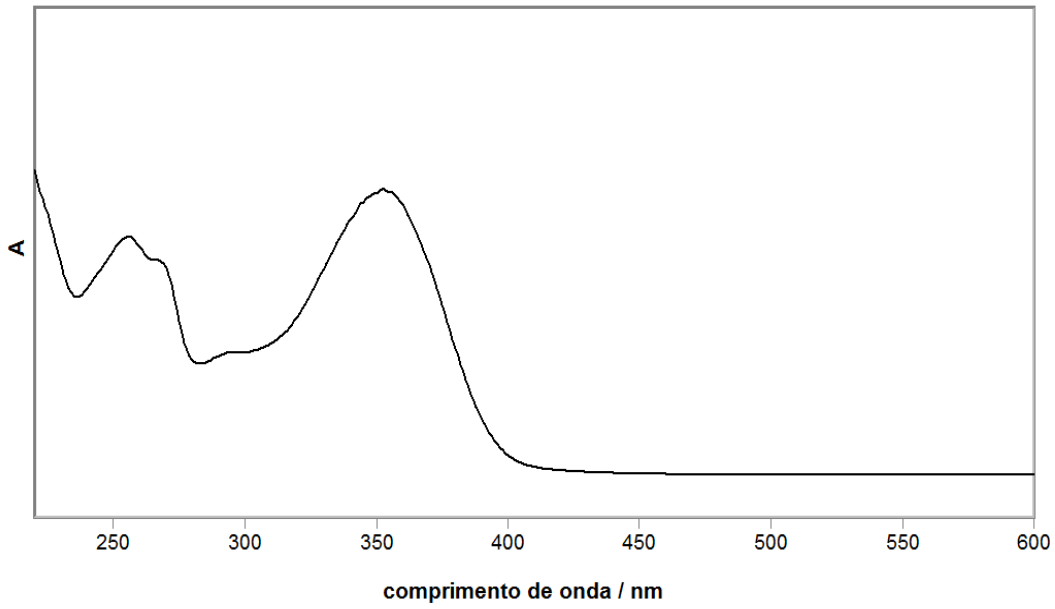


Figura 44**.** Espectro no UV-VIS de luteolina em solução em etanol.

A transição eletrônica observada na região do ultravioleta, 352 nm, no espectro da luteolina é atribuída a uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (Carreira, Candeias *et al.* 2008).

E. Purpurina

Purpurina é uma antraquinona (*1,2,4-triidroxiantraquinona*) com estrutura molecular muito semelhante à da alizarina e também à da xantopurpurina, outra antraquinona encontrada em têxteis Paracas. Purpurina é de origem vegetal e é preparada a partir das raízes de *Rubia Tinctorum* e outras espécies (John S Mills e White 1994). É um dos corantes vermelhos mais utilizados em têxteis desde a antiguidade. Sua estrutura rígida contribui para a alta luminescência observada nos diversos comprimentos de onda utilizados para a obtenção dos espectros Raman, o qual foi observado apenas no comprimento de onda de 457,9 nm, em condição de ressonância. A figura 45 mostra o espectro da purpurina em mistura com $BaSO_4$ obtido em 457,9 nm. Além do espectro Raman, o estudo vibracional foi complementado com o espectro de absorção no infravermelho medido por ATR.

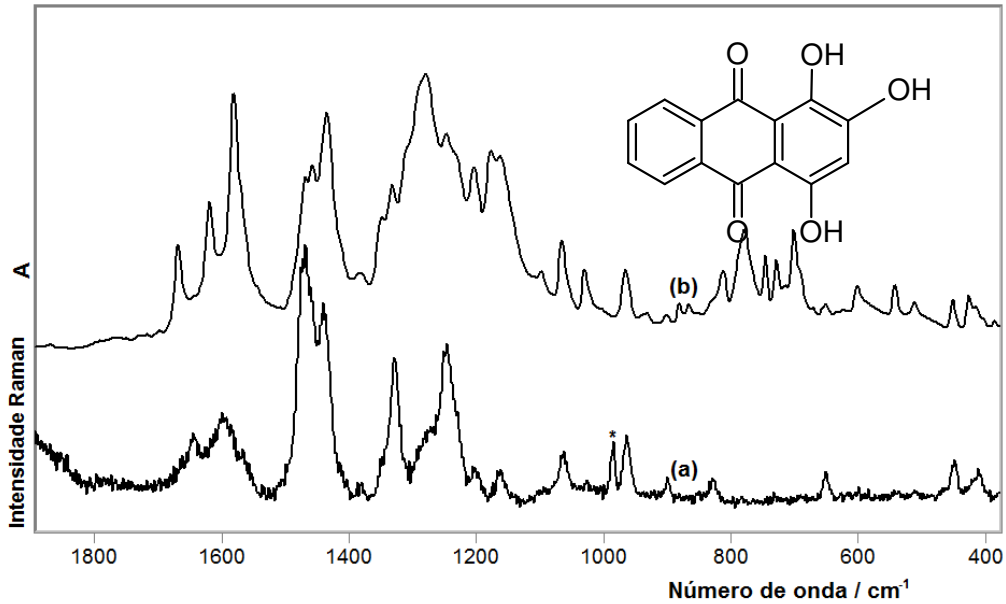


Figura 45. Espectros de purpurina (a) Raman (λ_0 = 457,9 nm) (* = banda do sulfato) e (b) FTIR-ATR.

A atribuição dos modos vibracionais da purpurina observados no espectro Raman e no espectro FTIR é mostrada na tabela 11.

Tabela 11. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros Raman e FTIR-ATR da purpurina (Whitney, Van Duyne *et al.* 2006).

Raman/ cm^{-1}	FTIR / cm^{-1}	Atribuição
1645 (w)	1668 (m)	ν (C=O)
-	1620 (m)	ν (C=O)
1598 (w)	1579 (s)	ν (C=C)
1470 (s)	1470 (w)	ν (C-O)/δ (=CH)
1441 (m)	1437 (s)	δ (C-O-H) / δ (=CH)
1330 (m)	1330 (w)	ν $(C\text{-}C)_{anel}$/ δ (=CH)
1282 (vw)	1282 (s)	ν (C-O) / ν (C-C)
1248 (m)	1248 (w)	δ (C-H) / δ (CCC)
1174 (w)	1167 (m)	ν (C-C) / δ (C-H) / δ (C-C-C)

1162 (w)	1162 (m)	ν (C-C) / δ (C-H)
1065 (m)	1065 (m)	δ (C-C-C)
964 (m)	967 (m)	Γ (C-H)
650 (w)	650 (w)	γ (C=O)
-	602 (m)	Deformação Esqueleto do anel
-	541 (m)	Deformação Esqueleto do anel

Apesar de apresentarem os mesmos grupos funcionais, há diferenças nos espectros de alizarina (Raman e FTIR) e purpurina (Raman e FTIR). A atribuição aqui foi feita usando dados da literatura de estudos SERS de purpurina, devido à ausência de estudo Raman ressonante.

Obteve-se também o espectro no UV-VIS da purpurina em solução de clorofórmio e por reflectância difusa em $BaSO_4$, mostrados na figura 46.

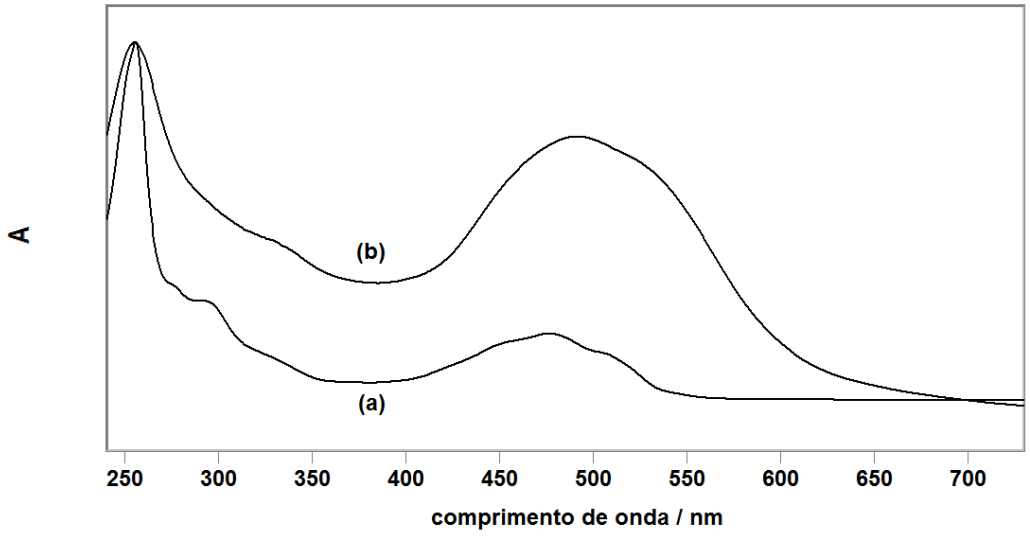


Figura 46. Espectro no UV-VIS de purpurina em (a) solução em $CHCl_3$ e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$. A intensidade no espectro de reflectância difusa foi convertida para absorbância através da transformada de Kubelka-Munk.

Os espectros mostrados na figura 46 apresentam um pequeno deslocamento batocrômico da absorção no visível quando o espectro do sólido é comparado com o da solução e como nos outros casos, isto é atribuído ao acoplamento do momento de transição, observada nos outros corantes de estrutura plana. A transição de maior intensidade observada no visível é atribuída a uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$(Carreira, Candeias *et al.* 2008).

F. Índigo carmim

Corantes *vat* como o índigo além de apresentarem interesse histórico, fazem grande parte do mercado de tintas atual, como já citado anteriormente. Neste contexto, estudos recentes envolvem métodos contemporâneos de síntese dos análogos de índigo, como o índigo carmim. Esse corante é aplicado extensivamente na indústria alimentar e como ferramenta para um grande número de aplicações médicas (Shadi, Chowdhry *et al.* 2004). Sua maior vantagem de aplicação em relação ao índigo é o fato de ser altamente solúvel em água.

O estudo vibracional deste corante foi feito por espectroscopia Raman e FTIR e os respectivos estão mostrados na figura 47.

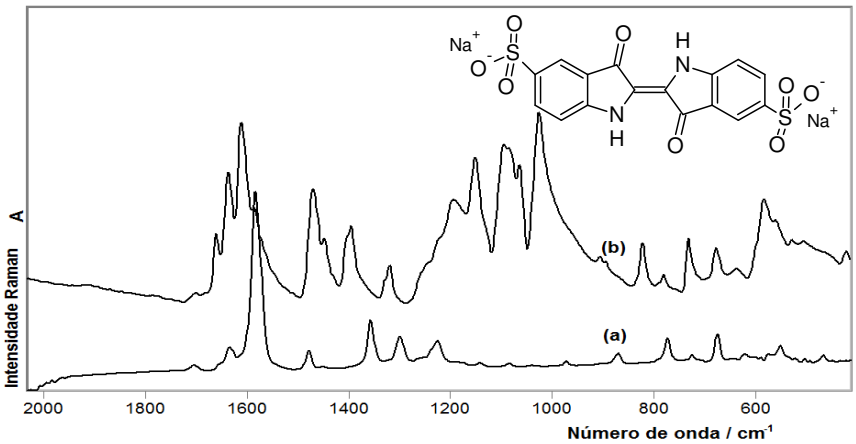


Figura 47. Espectros de índigo carmim (a) FT-Raman (1064 nm) obtido de sua mistura com KBr e (b) FTIR-ATR.

Os espectros FT-Raman e FTIR estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (Younes, Bouallagui *et al.* 2011) (Peica e Kiefer 2008) (Edwards, Brown *et al.* 2001) e a atribuição da posição das principais bandas observada nos espectros é mostrada na tabela 12.

Tabela 12. Atribuição das principais bandas observadas no espectro FT-Raman e FTIR do índigo carmim (Younes, Bouallagui *et al.* 2011) (Peica e Kiefer 2008) (Edwards, Brown *et al.* 2001).

Raman/ cm^{-1}	FTIR/ cm^{-1}	Atribuição [a]
1702 (w)	1702 (w)	ν (C=O)
1635 (w)	1638 (m)	ν (C=O) + δ (C-H) $_{anel}$ + ν (C=C) $_{anel}$
-	1608 (s)	ν (C=O)
1583 (vs)	1583 (vw)	ν (C=C)$_{trans}$+ ν (C=O) + ν (C=C) $_{anel}$
1478 (w)	1469 (s)	ν (C=C) $_{anel}$ + δ (C-H) $_{anel}$
-	1397 (m)	δ N-H + δ C-H $_{anel}$ + ν (C=C) $_{anel}$
1357 (m)	-	δ N-H + δ C-H $_{anel}$
-	1319 (m)	δ (C-H) $_{anel}$ +ν (C-C)$_{anel}$
1299 (m)	-	ν (C-N)
1088 (vw)	1088 (s)	δ (C-H) + δ (C-C) fora do plano
-	1025 (s)	ν_s (-SO_3)
-	823 (m)	δ (C=O) + ν (C-S)
775 (w)	780 (w)	δ (C-C)+ δ C-H $_{anel}$
726 (w)	726 (m)	δ (C-N-C)
674 (m)	674 (m)	δ (N-H) + δ (C-C) fora do plano

Obteve-se também o espectro no UV-VIS do índigo carmim em solução aquosa e por reflectância difusa em $BaSO_4$, mostrados na figura 48.

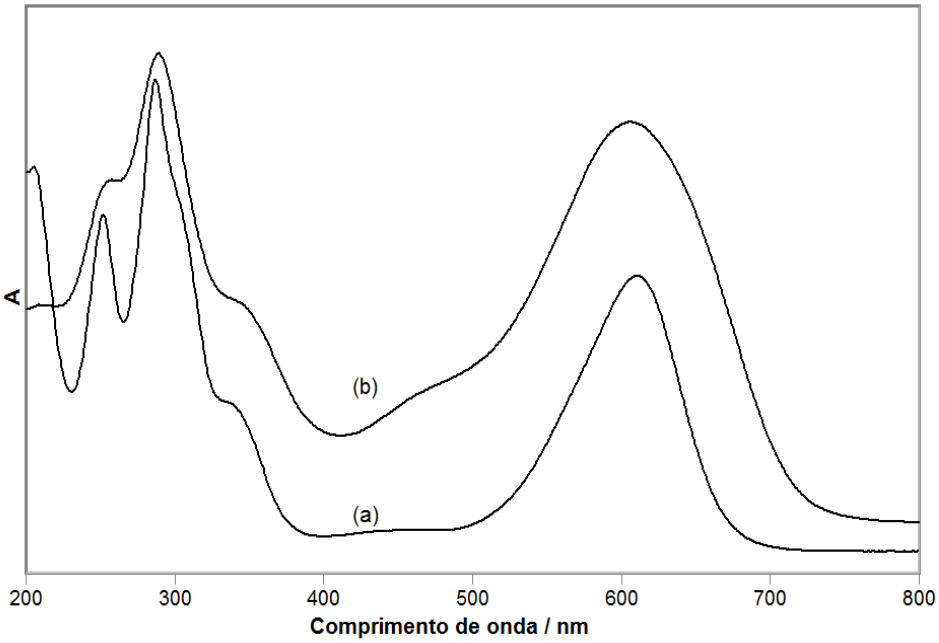


Figura 48. Espectro UV-VIS do índigo carmim em (a) solução em aquosa e (b) reflectância difusa em $BaSO_4$, convertido em absorvância por transformada de Kubelka-Munk.

No caso do índigo carmim não é observado deslocamento significativo do comprimento de onda de absorção, quando o espectro da solução aquosa é comparado com o do sólido. Isto pode ser explicado pela presença dos íons sulfonatos que impedem a interação entre as moléculas do corante no sólido. A transição de maior intensidade no visível em 605 nm é atribuída a uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e será mais bem entendida adiante.

O índigo carmim foi utilizado neste trabalho para sintetizar complexos de cobre, ferro e alumínio, com o objetivo de avaliar o efeito de íons metálicos derivado de mordentes, através de sua interação com corantes utilizados em tingimento de têxteis.

4.2.2. SERS e SERRS

Como visto na introdução, o efeito de amplificação do sinal Raman por superfície pode ocorrer isoladamente ou em combinação com o efeito Raman ressonante. Neste último caso tem-se o efeito SERRS, no qual o fator de intensificação é dado pelo somatório das intensificações dos 2 efeitos podendo chegar a 10^8 – 10^{12} (Kneipp, Kneipp *et al.* 1999). Além da intensificação do sinal Raman uma característica muito útil do efeito SERS (e também SERRS) é a supressão da fluorescência apresentada pela amostra ou por algum contaminante. Para contornar o problema de luminescência e obter uma boa intensidade do sinal Raman para os corantes que apresentaram fluorescência, como o índigo carmim, purpurina e alizarina foi feito o estudo por SERS (S*urface Enhanced Raman Scattering*) e por SERRS (S*urface Enhanced Resonance Raman Scattering)*. Em cobre o efeito SERS foi registrado para alizarina e purpurina, ao passo que índigo e índigo carmim originam também intensificação por ressonância (SERRS). A superfície metálica utilizada na maioria dos casos foi cobre tratado com HNO_3 para gerar rugosidade como descrito na parte experimental (item 2.2.4) e usou-se λ_0 = 632,8 nm. No caso do índigo carmim foi também obtido o espectro SERS utilizando colóide de Ag, preparado empregando citrato como agente redutor.

4.2.2.1. Índigo carmim

No caso do índigo carmim, utilizou-se para a obtenção dos espectros SERRS, além dos discos de cobre, colóide de Ag reduzido com citrato, ambos apresentados na figura 49, em colóide de Ag com concentração do corante de 1.10^{-5} mol/L e SERS em discos de Cu com concentração de 1.10^{-4} mol/L obtidos em λ_0 = 632,8 nm juntamente com o espectro Raman normal em λ_0 = 632,8 nm e o espectros FT-Raman (λ_0 =1064 nm).

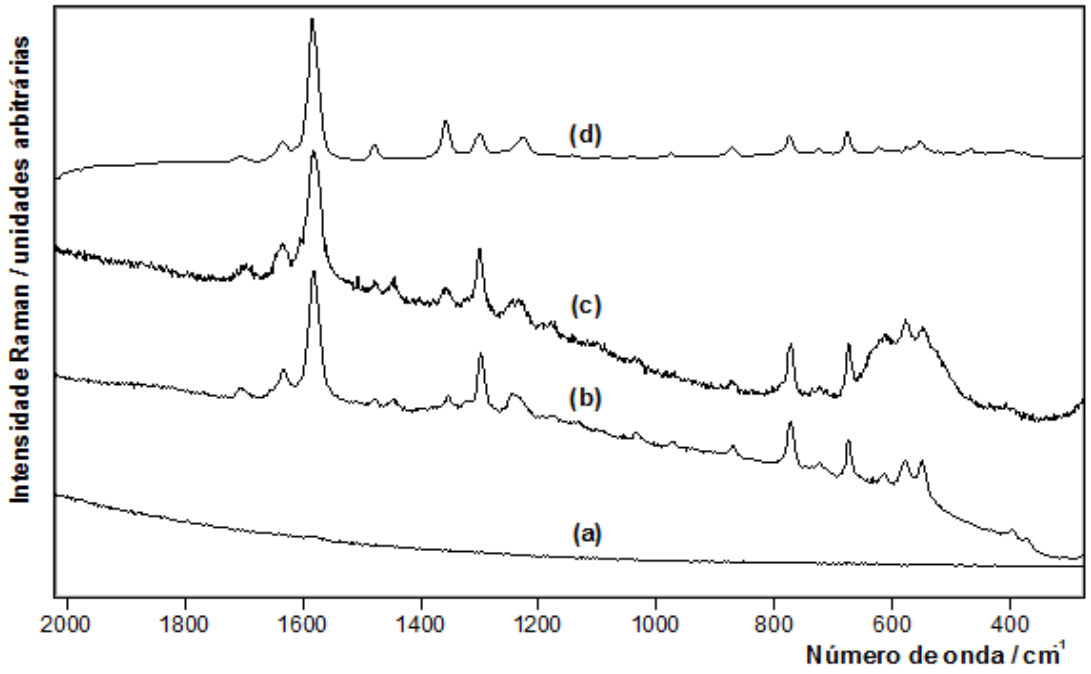


Figura 49. Espectro (a) Raman corante puro (b) SERS em colóide de Ag e concentração de índigo carmim 1.10^{-5} mol/L, (c) SERS em discos de Cu e concentração de 1.10^{-4} mol/L com excitação no 632,8 nm e (d) FT-Raman (1064 nm) do corante em mistura com KBr.

As principais bandas observadas nos espectros SERRS (em colóide de Ag e discos de Cu), são em 1580 cm^{-1}, 1298 cm^{-1}, 770 cm^{-1}, 675 cm^{-1} que também aparecem nos espectros FT-Raman.

Em ambos os casos (Ag e Cu), foi possível observar que a fluorescência foi completamente suprimida com excitação em 632,8 nm, o que indica que houve interação entre a molécula do corante e a superfície do metal, porém os espectros SERRS são bastante semelhantes ao espectro Raman normal, indicando que estas interações são fracas. Considerando que os espectros SERRS em Cu e em Ag são iguais e que na prata a presença de poli (L-lisina) impede a interação química entre o corante e o metal pode-se entender que a supressão de fluorescência ocorra por

transferência de energia (que não exige contato físico) e, dessa forma, a interação índigo carmim – superfície metálica é do tipo física. Aqui é interessante lembrar que os dois tipos de mecanismos que explicam o efeito SERS, o químico e o eletromagnético, envolvem processos diferentes de supressão de fluorescência. No mecanismo eletromagnético há transferência de energia da molécula, que foi excitada pela radiação incidente, para o metal, ou seja, a molécula irá relaxar para o estado fundamental sem emitir luz, razão pela qual a fluorescência é minimizada. Já no mecanismo químico a interação específica da molécula com o metal faz com que haja uma perturbação dos níveis eletrônicos da molécula, surgindo novos níveis eletrônicos agora do sistema químico metal-corante.

Vale a pena lembrar que caso a interação específica (química) da molécula com o metal seja através dos elétrons não ligantes do nitrogênio, não se espera também alterações significativas nos espectros Raman. A similaridade entre os espectros SERRS feitos em Ag e em Cu indica fortemente que esse não é o caso do índigo carmim.

A utilização de discos de Cu para a obtenção dos espectros SERS é uma opção bastante vantajosa, tendo em vista o baixo custo do material, sua fácil preparação e manuseio e obtenção de ótimos resultados com relação ao colóide de Ag com citrato que, apesar de apresentar melhor relação sinal ruído (S/R = 48) que o disco de Cu (S/R = 25), é mais difícil de preparar e requer uso de substâncias com custo elevado (poli (L-lisina)).

4.2.2.2. Alizarina

Foi feito o estudo dos espectros SERS da alizarina utilizando superfície de Cu rugosa, como no caso no índigo carmim. Porém no caso da alizarina, as mudanças no

espectro são significativas, o que implica em uma alteração expressiva quando os espectros FT-Raman e SERS (632,8 nm) são comparados (figura 50).

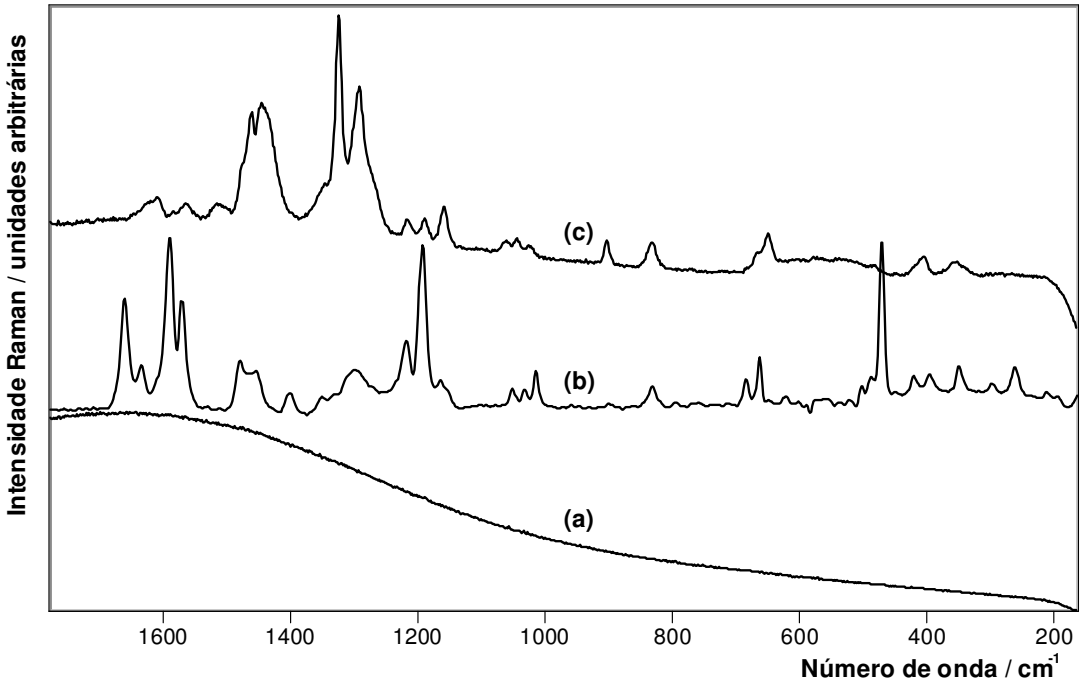


Figura 50. Espectro (a) Raman corante puro (λ_0 = 632,8 nm) (b) FT-Raman (1064 nm) do corante em mistura com KBr e (c) SERS em discos de Cu e concentração de alizarina de 1.10^{-4} mol/L em metanol com excitação no 632,8 nm.

É possível observar que, semelhante ao índigo carmim, há aqui também uma supressão da fluorescência quando comparamos os espectros Raman e SERS no comprimento de onda de 632,8 nm. Analisando o espectro FT-Raman e o espectro SERS em Cu é possível observar diferenças significativas na posição e intensidade das bandas. Isto pode ser justificado pela interação da molécula do corante com a superfície metálica, como estudado antes por Canãmares *et al* (Cañamares, Garcia-Ramos *et al.* 2004) que mostraram que a alizarina se liga ao substrato metálico de prata de diferentes formas, dependendo do pH do meio. A figura 51 extraída de

(Cañamares, Garcia-Ramos *et al.* 2004) ilustra essa dependência e indica que a interação ocorre através do grupo hidroxila e do grupo carbonila.

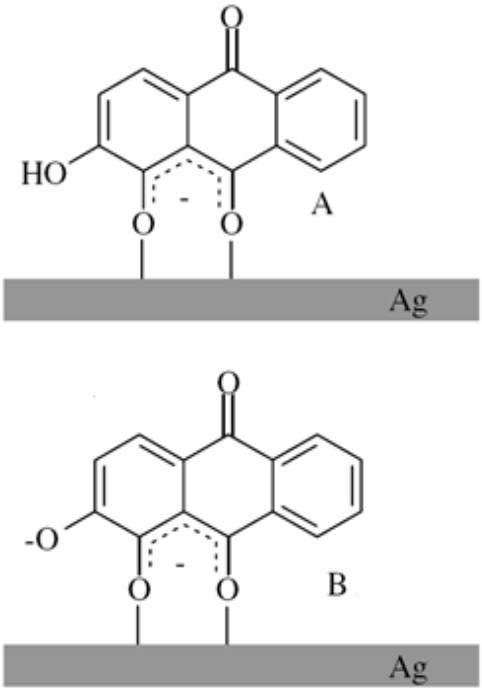


Figura 51. Espécies de alizarina adsorvidas em prata sugeridas por Canãmares *et al.* *(Cañamares, Garcia-Ramos et al. 2004)* para pH 6,1 (A) e 11,6 (B).

De acordo com esse estudo feito utilizando também diferentes comprimentos de onda de excitação em pH 6,1 (figura 52) a excitação em 514,5 nm gera um espectro que é representativo da forma com apenas um grupo hidroxila desprotonado da alizarina interagindo diretamente com a prata (forma A da figura 51).

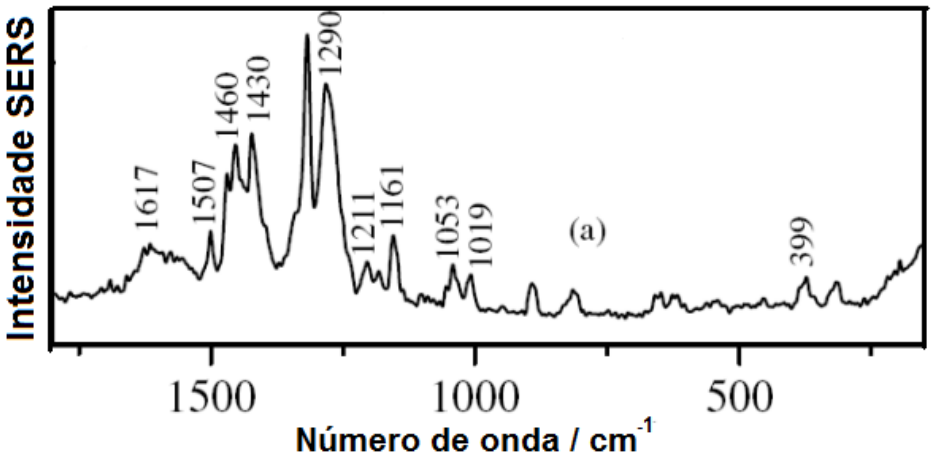


Figura 52. Espectro SERRS de alizarina em colóide de Ag (λ_0 =514,5 e pH 6,1) extraído de Canamares, Garcia-Ramos *et al*. 2004 (Cañamares, Garcia-Ramos *et al.* 2004).

Comparando o espectro SERS da alizarina mostrado na figura 50 com o de Cañamares, Garcia-Ramos *et al*. 2004 (Cañamares, Garcia-Ramos *et al.* 2004) (figura 52) observa-se grande concordância tanto em posições de bandas quanto em intensidades relativas, indicando fortemente que em cobre a interação corresponda à forma A. Isso é razoável considerando que o comportamento ácido-base da solução em metanol não deve ser distinto do de solução aquosa em pH 7 e considerando ainda que o metal é diferente, apresentando maior intensificação no vermelho enquanto que a prata tem maior intensificação SERS em 514,5 nm. Logo pode-se concluir que as diferenças observadas entre o espectro FT-Raman e o espectro SERS em discos de Cu pode ser atribuída à adsorção química da forma desprotonada da alizarina na superfície do Cu.

4.2.2.3. Purpurina

O espectro SERS e o espectro Raman normal (ambos em 632,8 nm) e o espectro Raman ressonante em 457,9 nm da molécula de purpurina são mostrados na figura 53.

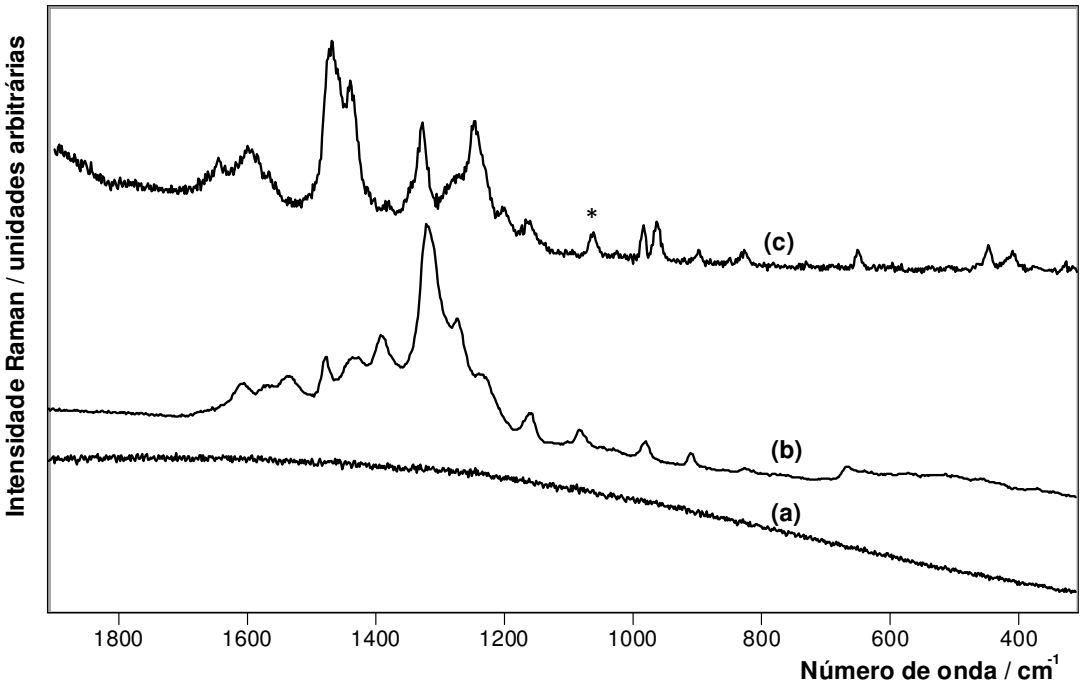


Figura 53. Espectros (a) Raman normal e (b) SERS da molécula de purpurina obtido em 632,8 nm e (c) Raman ressonante da mistura do corante em sulfato de bário obtido em 457,9 nm (* = banda do sulfato).

Há estudos na literatura sobre SERRS de purpurina em colóides de Ag em pH = 1,6 (Shadi, Chowdhry *et al.* 2004), e também SERRS com filme de Ag de aproximadamente 6-8 nm de espessura produzidos pela técnica de *electron-beam* (Whitney, Van Duyne *et al.* 2006). Os espectros obtidos por essas duas metodologias apresentam diferenças significativas tanto em termos de posição de bandas quanto de intensidades relativas. Os espectros SERS em cobre apresentados nesta Dissertação apresentam padrões diferentes dos reportados na

literatura por Shadi (Shadi, Chowdhry *et al.* 2004) e Whitney (Whitney, Van Duyne *et al.* 2006).

É possível observar que os espectros SERS de alizarina e purpurina apresentam o mesmo padrão espectral com pequenas diferenças como a banda em 1290 cm^{-1} (ν (C-O)) que se desloca para 1272 cm^{-1} na alizarina, e as bandas próximas de 1450 cm^{-1} (δ COH) que aparecem intensificadas apenas no espectro da alizarina. Essas pequenas diferenças nos espectros SERS podem ser explicadas considerando que, apesar de a geometria de adsorção ser a mesma, a proximidade do grupo –OH com a superfície metálica observada para a alizarina, não acontece para a purpurina, como ilustrado na figura 54.

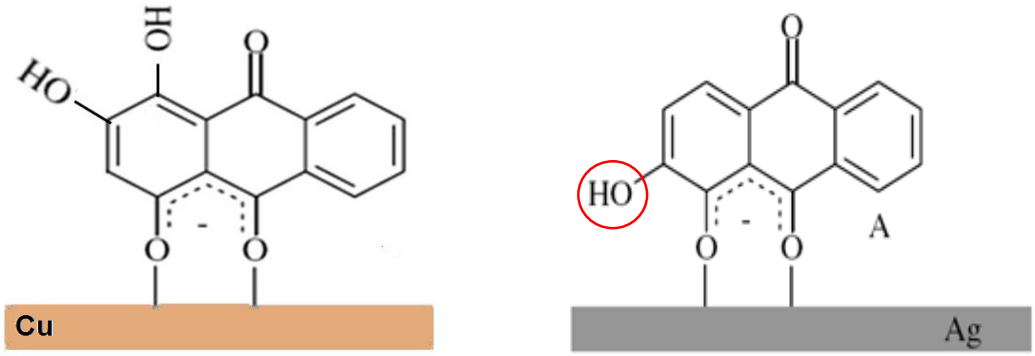


Figura 54. Geometria de adsorção proposto para a purpurina sobre a superficie de cobre e de adsorção de alizaria em superficie de prata proposto por (Cañamares, Garcia-Ramos *et al.* 2004).

4.2.3. Modelo de mordentes

Mordentes, como discorrido na Introdução, são sais metálicos capazes de aumentar a fixação do corante à fibra. Os mais comuns aplicados em tingimento de tecidos são sais de alumínio ($KAl(SO_4)_2$), sais de cobre ($CuSO_4$), sais de ferro ($FeSO_4$) e cromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

Com o objetivo de avaliar a interação de corantes com íons metálicos derivados destes mordentes, foram estudados como um modelo para esta interação, complexos de índigo carmim com Cu, Fe e Al, sintetizados pelo grupo da Prof. Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón da Universidad Nacional de Ingeniería, Perú. Uma parte dos estudos de caracterização destes complexos, como determinação da constante de estabilidade faz parte do trabalho de mestrado do aluno da Prof. Dra. Ana Cecilia e nesta dissertação serão apresentadas as caracterizações espectroscópicas e análise elementar.

A partir da análise elementar (C, H e N) foram encontradas as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio do índigo carmim puro, índigo carmim com Fe, com Cu e Al. Os resultados estão apresentados na tabela 13 e o resultado teórico para o índigo carmim também é apresentado.

Tabela 13. Resultados de análise elementar para o índigo carmim e seus complexos, a % calculada é apresentado apenas para índigo carmim, que possui fórmula molecular conhecida.

Composto	% de C	% de H	% de N
Índigo carmim	Calculada = 41,21	Calculada = 1,73	Calculada = 6,01
	Experimental = 34,5	Experimental = 2,4	Experimental = 4,86
Índigo carmim com Cu	29,72	3,2	4,34
Índigo carmim com Fe	32,5	3,4	4,7

Índigo carmim com Al	28,36	3,6	4,2

Os resultados indicam que mesmo no índigo carmim não complexado, moléculas de água estão presentes na estrutura do corante, devido a maior porcentagem de hidrogênio e menor porcentagem de carbono quando os dados experimentais são comparados com os dados teóricos. Isto ocorre também no caso dos complexos, pois considerando que ocorra uma troca dos íons de sódio (presentes originalmente como contra íons na estrutura do índigo carmim) pelos átomos dos metais analisados, a porcentagem de hidrogênio continua sendo maior do que a esperada. Portanto pode-se entender que há moléculas de água na estrutura cristalina destes complexos. Isto dificulta o entendimento de como estes metais estão se coordenando com as moléculas de corante. Estes resultados são importantes para a atribuição do comportamento observado para os espectros FTIR, que serão estudados a seguir.

Foi feito o estudo dos complexos de índigo carmim também por absorção no UV-VIS dos corantes e seus complexos através de reflectância difusa das amostras sólidas em mistura com $BaSO_4$ (padrão de reflectância) que estão mostrados na figura 55.

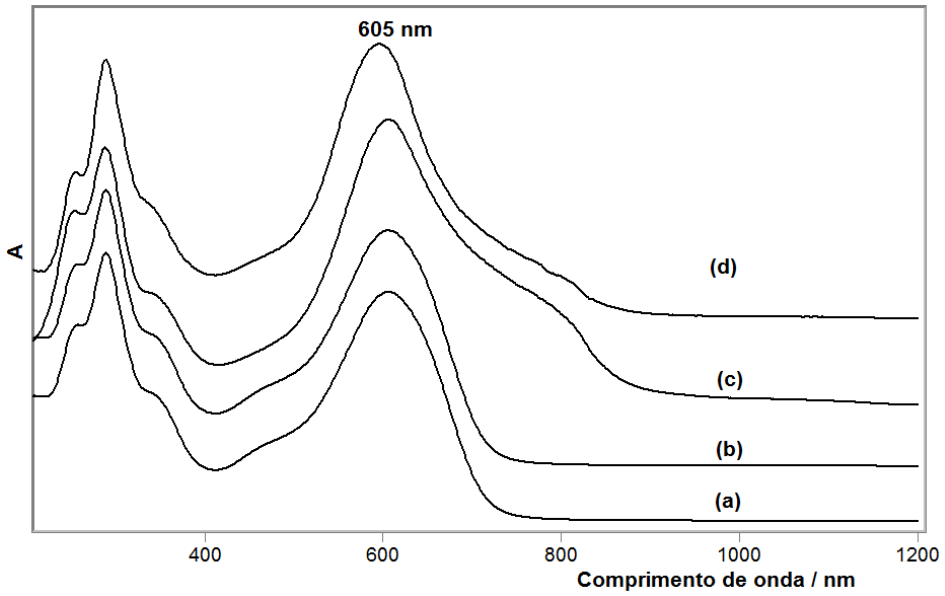


Figura 55. Espectros UV-VIS por reflectância difusa de mistura de $BaSO_4$ com (a) índigo carmim, (b) índigo carmim com Fe, (c) com Cu e (d) com alumínio.

Os espectros mostrados foram de reflectância difusa para posterior relação com os resultados obtidos para o estudo Raman ressonante, onde as análises foram feitas a partir das amostras sólidas.

A pesquisa bibliográfica não mostrou nenhum artigo sobre a síntese e caracterização destes complexos. Um dos únicos estudos encontrados na literatura é de 1925 e analisa a formação de complexos de Cu com índigo, não índigo carmim, e mostra que a complexação se dá através dos átomos de nitrogênio (estrutura tabela 2), porém nesse estudo é proposto que a molécula de índigo esteja em sua forma de isômero *cis* diferente do estudado nesta dissertação (*trans*) (Kunz e Stühlinger 1925).

Como as intensidades observadas nos espectros de absorção no UV-VIS não se alteram muito a banda larga observada no complexo de Cu não pode ser atribuída a transições internas do metal (transição do tipo d-d do metal), além disso, essa banda também aparece no espectro do complexo de Al, onde tais transições

internas não ocorrem. As transições de maior energia do índigo carmim não são afetadas pela presença do metal.

As alterações observadas no espectro do índigo carmim com Cu e Al indica que a interação do metal com o corante não é eletrostática através dos grupos sulfonato. A principal diferença observada entre o espectro UV-VIS do complexo de Cu e Al é a intensidade da banda em 790 nm, que aparece maior no complexo de Cu.

O complexo de Fe apresenta comportamento diferente do observado para Cu e Al, mas a estrutura do perfil da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada em 605 nm indica também perturbação nos níveis de energia do índigo carmim.

Estes resultados são confirmados através de espectros de emissão, obtidos a partir de equipamentos Raman usado como microespectrofluorímetro com excitação em 514,5 nm (figura 56) dos complexos de Fe e Cu.

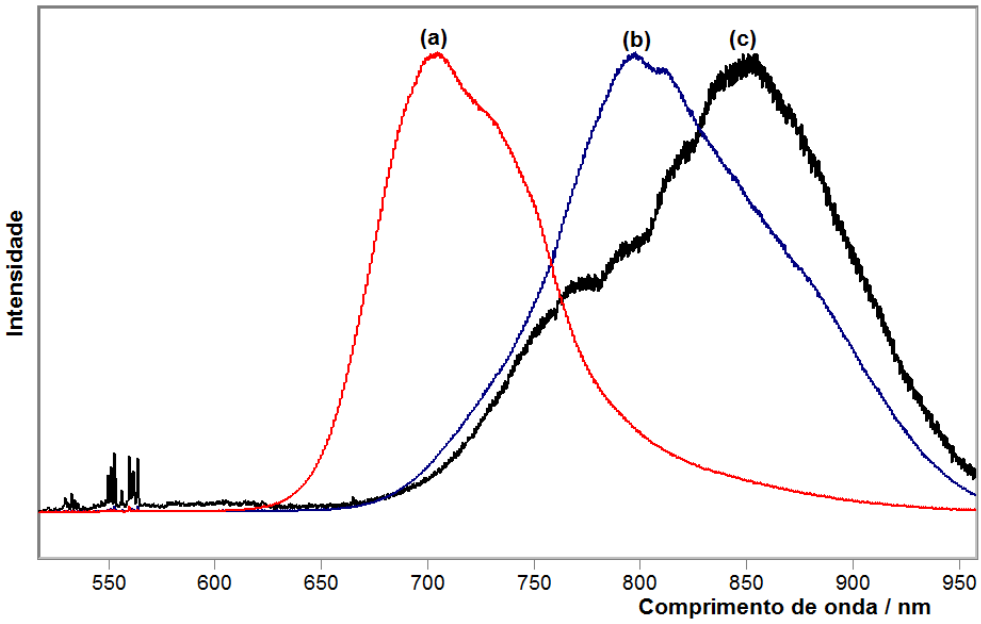


Figura 56. Espectro de fluorescência com excitação em 514,5 nm de (a) complexo de índigo carmim com Fe, (b) índigo carmim e (c) complexo de índigo carmim com Cu.

É possível observar que o perfil de emissão muda quando é comparado o espectro do índigo carmim puro e os espectros dos complexos de Cu e Fe, confirmando que há uma perturbação dos níveis eletrônicos da molécula com a presença do metal, o que não é compatível com uma interação iônica, sendo evidente a coordenação do metal à molécula de índigo carmim.

A natureza dessas interações não é esclarecida somente pela espectroscopia de absorção no UV-VIS e emissão por fluorescência, razão pela qual serão investigadas através do efeito Raman ressonante para o qual é necessária uma compreensão mais detalhada dos espectros vibracionais fora de ressonância.

Os espectros vibracionais foram obtidos por FT-Raman (1064 nm) e FTIR do corante puro e dos complexos metálicos. Como já mostrado (item 4.2.1.F) os espectros vibracionais do índigo carmim estão de acordo com a literatura e este será comparado com os espectros vibracionais obtidos para os complexos de Cu, Fe e Al para avaliar as modificações dos espectros na presença do metal. A figura 57 mostra o espectro FT-Raman de índigo carmim e de seu complexo com Cu.

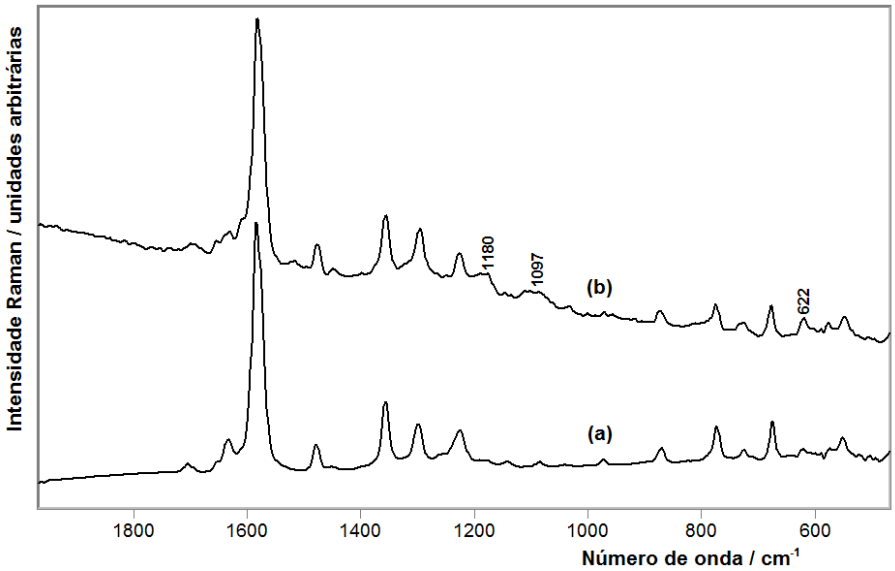


Figura 57. Espectros FT-Raman de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Cu obtidos das misturas destes com KBr.

Não foi possível observar grandes mudanças para o espectro do corante na presença do metal, sendo observado apenas um pequeno aumento das intensidades relativas de bandas fracas em 1180 cm^{-1} (ν N-C), 1097 cm^{-1} (δ C-C) e 662 cm^{-1} (δ_{fp} N-H), não sendo possível obter informações relevantes em relação a essas alterações.

Foi analisado também o espectro FTIR-ATR (figura 58) do índigo carmim comparado com o complexo de Cu de índigo carmim.

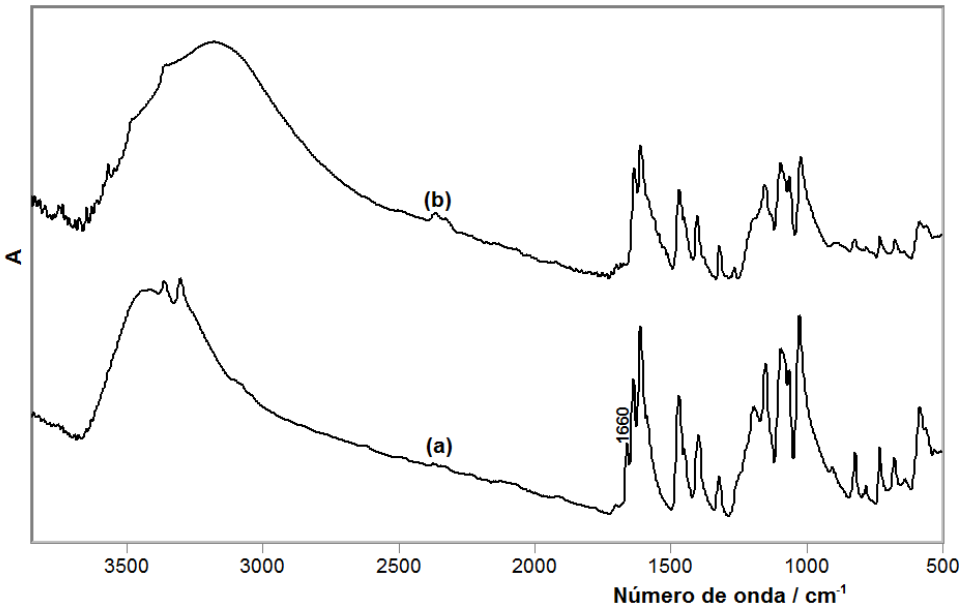


Figura 58. Espectros FTIR-ATR de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Cu.

Os espectros FTIR-ATR dos complexos de Cu também apresentaram alterações muito discretas em relação ao espectro do corante puro, sendo observado apenas o desaparecimento da banda em 1660 cm^{-1} (ν C=O + δ N-H) no espectro do complexo do corante com Cu. A presença de uma banda extremamente larga centrada em ca. 3173 cm^{-1} impede que sejam tiradas conclusões da região de alta freqüência, exceto indicar a presença de ligações de hidrogênio e água, o que comprova os resultados de análise elementar tanto nos complexos como no corante índigo carmim puro que sugeriam a presença de água.

A figura 59 mostra os espectros FT-Raman de índigo carmim e o complexo com Fe.

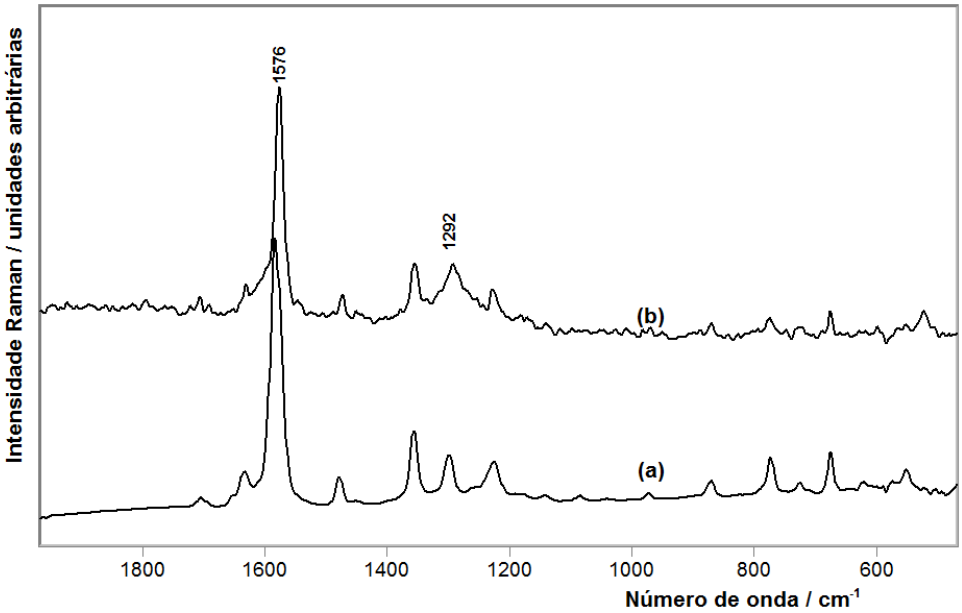


Figura 59. Espectros FT-Raman de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Fe obtidos das misturas destes com KBr.

No caso do complexo de Fe as mudanças espectrais foram ainda menos evidenciadas quando comparadas com o corante puro, apresentando apenas um alargamento das bandas em 1583 cm^{-1} e 1299 cm^{-1} com concomitante deslocamento da posição para 1576 cm^{-1} (ν C=C + δ N-H + ν C=O) e 1292 cm^{-1} (ν C-N) respectivamente, no espectro do complexo de Fe. A região 1576 cm^{-1} é atribuída aos modos acoplados de ν C=C + δ N-H + ν C=O, portanto estas alterações sugerem que a coordenação no caso do Fe esteja ocorrendo através dos átomos de nitrogênio e oxigênio do índigo carmim. No caso do complexo de Cu foi observado também o aparecimento de um ombro em 1610 cm^{-1} e um menor deslocamento para menores comprimentos de onda da banda em 1583 cm^{-1} para 1581 cm^{-1}, indicando que o átomo de Cu pode se coordenar de maneira semelhante ao Fe.

Os espectros FTIR-ATR dos complexos de Fe e do corante puro estão apresentados na figura 60.

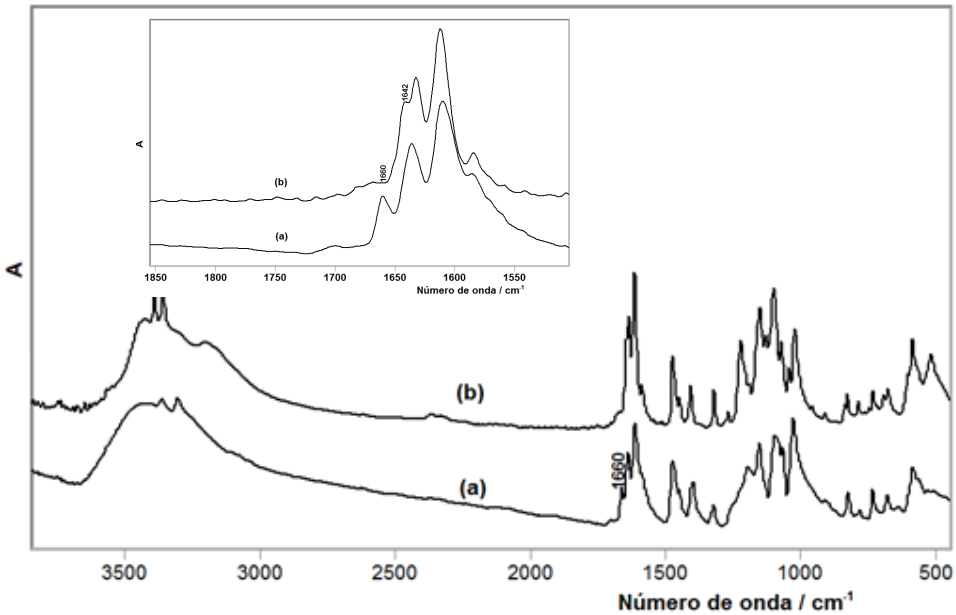


Figura 60. Espectros FTIR-ATR de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Fe. A figura acima dos espectros é uma ampliação da região de 1850 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} de (a) e (b).

Como observado para o complexo de Cu, no complexo de Fe também há o desaparecimento da banda em 1660 cm^{-1} (ν C=O + δ N-H), porém no Fe um ombro em 1642 cm^{-1} aparece, como pode ser observado na figura ampliada na região de interesse da figura 60, que pode ser atribuída a um *splitting* da banda em 1636 cm^{-1} (ν (C=O) + δ (C-H) $_{anel}$) ou ao deslocamento da banda em 1660 cm^{-1} presente no espectro do índigo carmim puro. Este fato novamente indica que a coordenação esteja ocorrendo através dos átomos de nitrogênio e oxigênio da molécula do corante. Na região de alta freqüência é possível observar uma diminuição da intensidade da banda larga em 3390 cm^{-1} (ν O-H) e o deslocamento das bandas em ca. 3350 cm^{-1} (ν N-H) do espectro do índigo carmim para maiores números de onda no espectro do complexo de Fe. Estas observações podem indicar que a quantidade

de água presente no complexo diminui ou que as ligações de hidrogênio intra e intermolecular estejam diminuindo.

O espectro FT-Raman do índigo carmim e do complexo de Al é mostrado na figura 61.

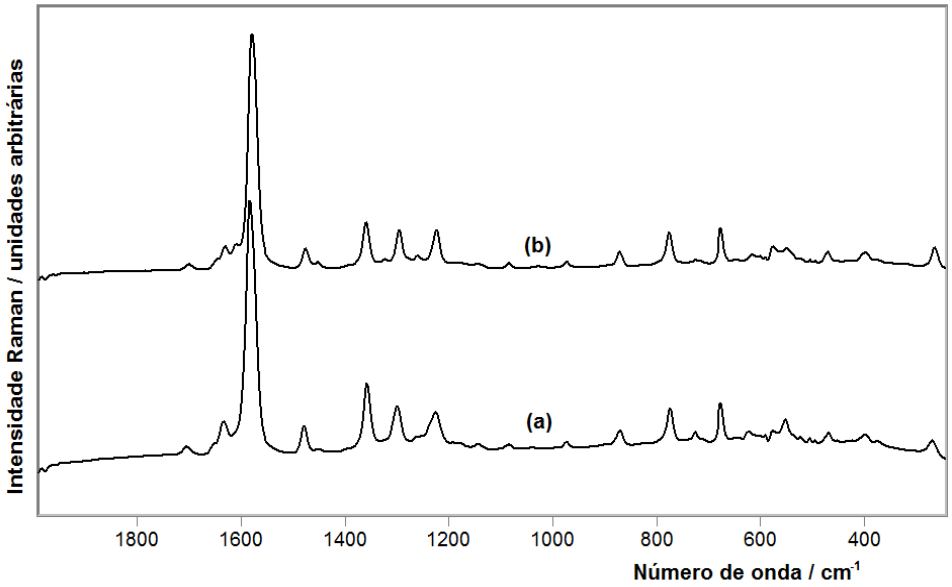


Figura 61. Espectros FT-Raman de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Al obtidos da mistura destes com KBr.

No caso do complexo de Al foram também observadas mudanças no espectro FT-Raman apenas na região de 1600 cm^{-1}, onde aparece o ombro em 1610 cm^{-1}, semelhante aos espectros dos complexos de Cu e Fe, e o deslocamento da banda em 1583 cm^{-1} para 1579 cm^{-1}, não sendo observadas mais mudanças significativas.

O espectro FTIR-ATR do Al, figura 62, foi também comparado com o espectro do índigo carmim puro.

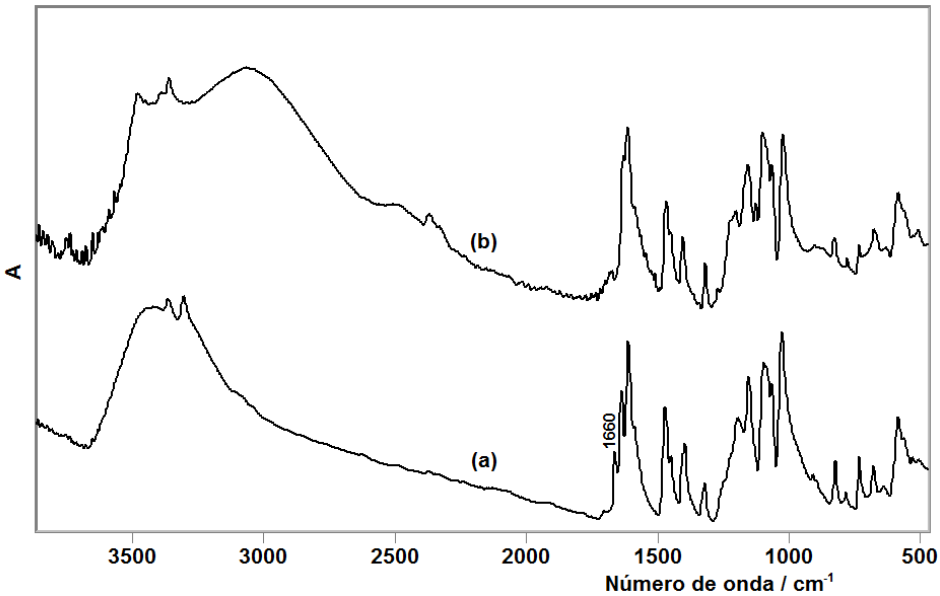


Figura 62. Espectros FTIR-ATR de (a) índigo carmim e (b) índigo carmim com Al.

Como observado para os espectros FTIR-ATR dos complexos de Cu e Fe, no complexo de Al a banda em 1660 cm^{-1} também desaparece. Isto significa que a complexação ocorre de maneira semelhante.

Em todos os complexos estudados foi observado que houve pequenos deslocamentos em relação à banda em 1583 cm^{-1} do índigo carmim observada no espectro FT-Raman. A figura 63 mostra o espectro FT-Raman do índigo carmim e de seus complexos na região de 1500 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}.

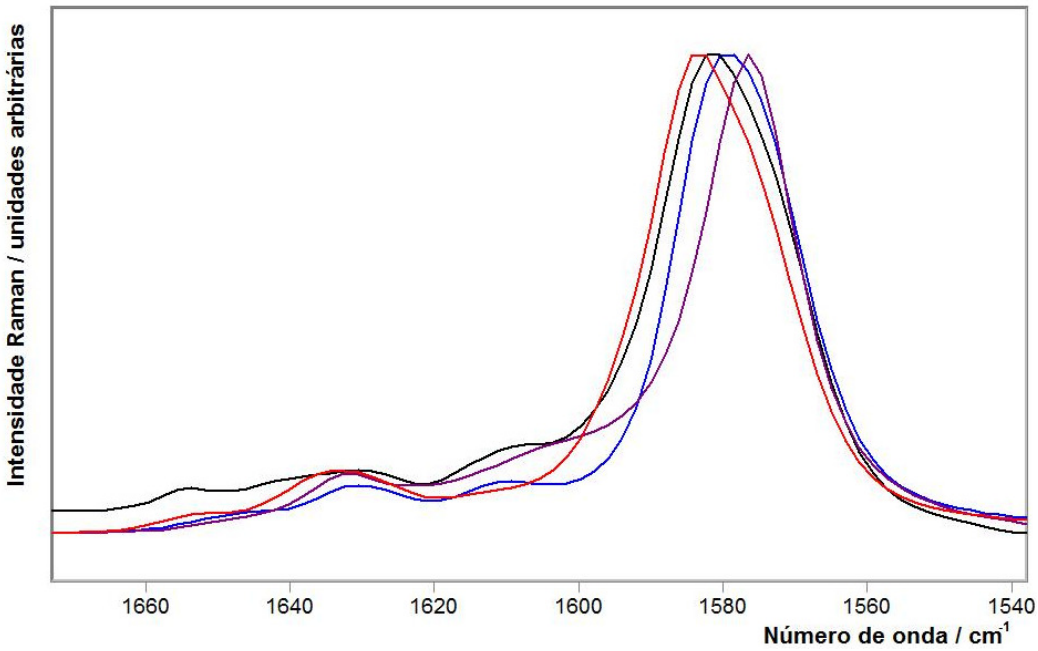


Figura 63. Espectros FT-Raman na região de 1500 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} do corante puro (vermelho), com Cu (preto), com Fe (roxo) e Al (azul).

É possível observar que há um pequeno deslocamento na banda em 1583 cm^{-1}, em todos os complexos para menor número de onda. Concomitantemente a banda em 1636 cm^{-1} do corante puro também se desloca nos complexos, mas no caso do Raman esta banda é fraca, não sendo possível visualizar de forma clara as alterações. Lembrando que as regras de seleção para a espectroscopia Raman e absorção no IR são diferentes e que geralmente bandas intensas em um espectro FTIR são pouco intensas em um espectro Raman e vice-versa, a banda em 1636 cm^{-1} é mais facilmente visualizada no espectro FTIR-ATR, mostrado na figura 64 da região de 1500 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} para o corante puro e os complexos de Cu, Fe e Al.

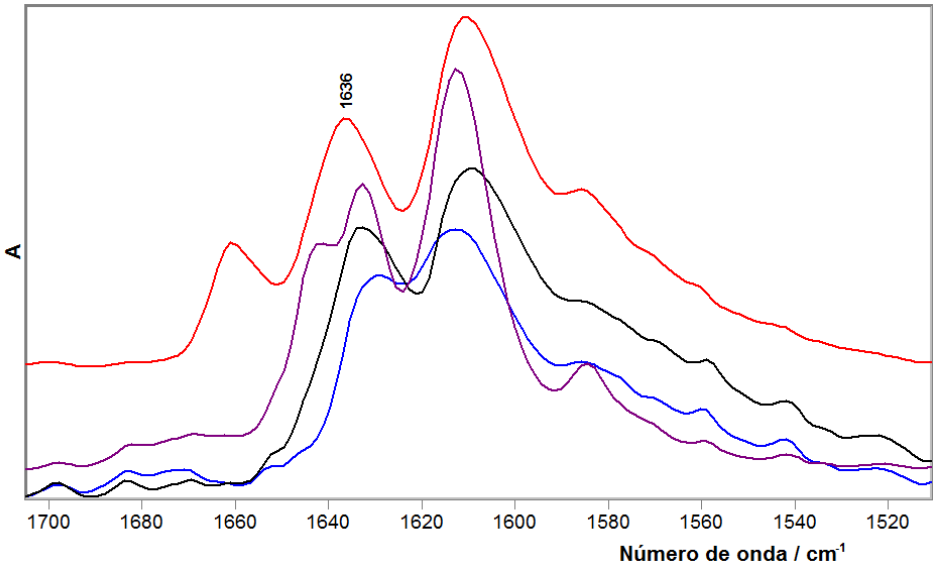


Figura 64. Espectros FTIR-ATR na região de 1500 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} do corante puro (vermelho), com Cu (preto), com Fe (roxo) e Al (azul).

A diminuição do número de onda, e conseqüentemente da freqüência, sugere que a constante de força das ligações envolvidas nessas vibrações (C=O, C=C, N-H) esteja diminuindo, supondo que não haja alteração do modo normal de vibração. Caso ocorra mudança na composição do modo normal de vibração, o deslocamento pode representar o aumento da contribuição de uma determinada vibração (como C=C, por exemplo). Estas observações reforçam o fato que a interação do complexo com o metal esteja ocorrendo através dos átomos do nitrogênio e oxigênio na molécula de índigo carmim.

Isso pode ser talvez mais bem esclarecido analisando os espectros Raman Ressonante do índigo carmim e seus complexos.

Os espectros Raman Ressonante foram obtidos das amostras sólidas em mistura com $BaSO_4$, para diluir a amostra e utilizar a banda em 980 cm^{-1} (ν_s S-O do sulfato) como padrão de referência interna e linhas lasers de 457,9 nm, 488 nm, 514,5 nm, 530,9 nm, 568,2 nm e 647,1 nm. Na maioria dos casos, em λ_0 = 647,1 nm

foi observado apenas luminescência. O perfil Raman ressonante foi obtido da mesma maneira do índigo, como mostrado no item 4.2.1.C. A figura 65 mostra o perfil Raman ressonante para o índigo carmim puro.

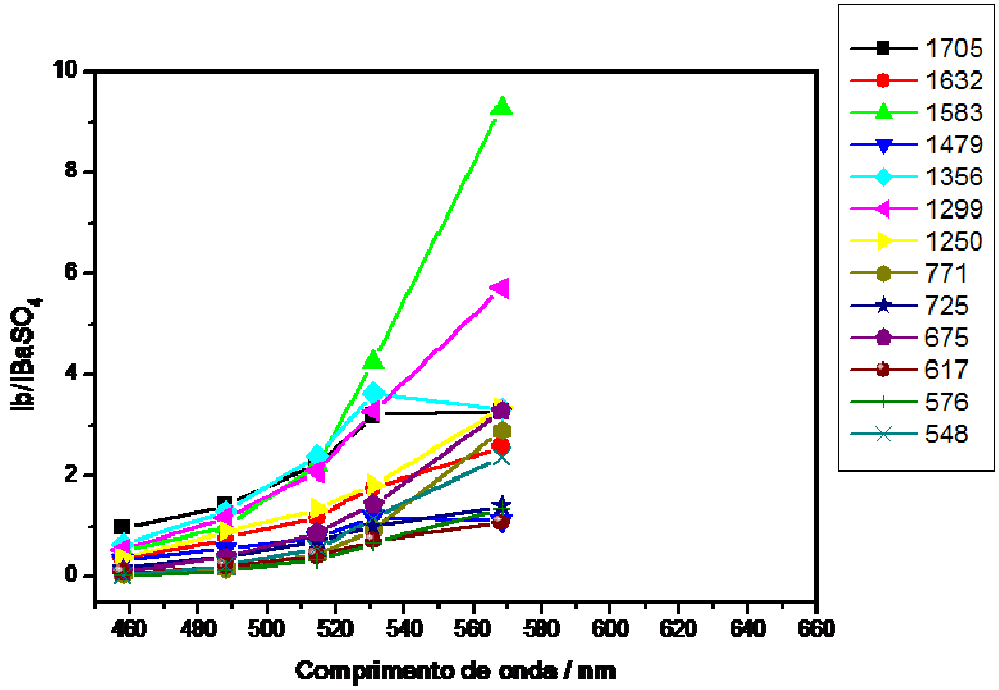


Figura 65. Perfil Raman ressonante do índigo carmim, construído a partir da intensidade relativa (ν_{sim} do sulfato) de cada banda Raman.

A análise do perfil Raman ressonante indica três diferentes comportamentos para as bandas observadas nos espectros: bandas que intensificam muito (1583 cm^{-1} e 1299 cm^{-1}), bandas que tem um máximo de intensificação em λ_0 =530,9 nm (1705 cm^{-1} e 1356 cm^{-1}) e bandas que intensificam pouco com o aumento do comprimento de onda. Esta observação confirma que a transição eletrônica mais intensa observada para o índigo carmim é uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e o perfil de intensificação das bandas em 1705 cm^{-1} e 1356 cm^{-1}, com máximo em 530,9 nm, atribuídas aos modos vibracionais que envolvem o grupo C=O indica a possibilidade de uma transição eletrônica de maior energia envolvendo elétrons não ligantes do oxigênio. Isto é razoável quanto observamos o espectro de absorção no UV-VIS

(figura 48) do índigo carmim, que apresenta um ombro em relação à banda de absorção mais intensa ($\pi \rightarrow \pi^*$). Foi analisado então o perfil Raman ressonante para os complexos de Cu e Fe.

A figura 66 apresenta o perfil Raman ressonante para o complexo de Cu.

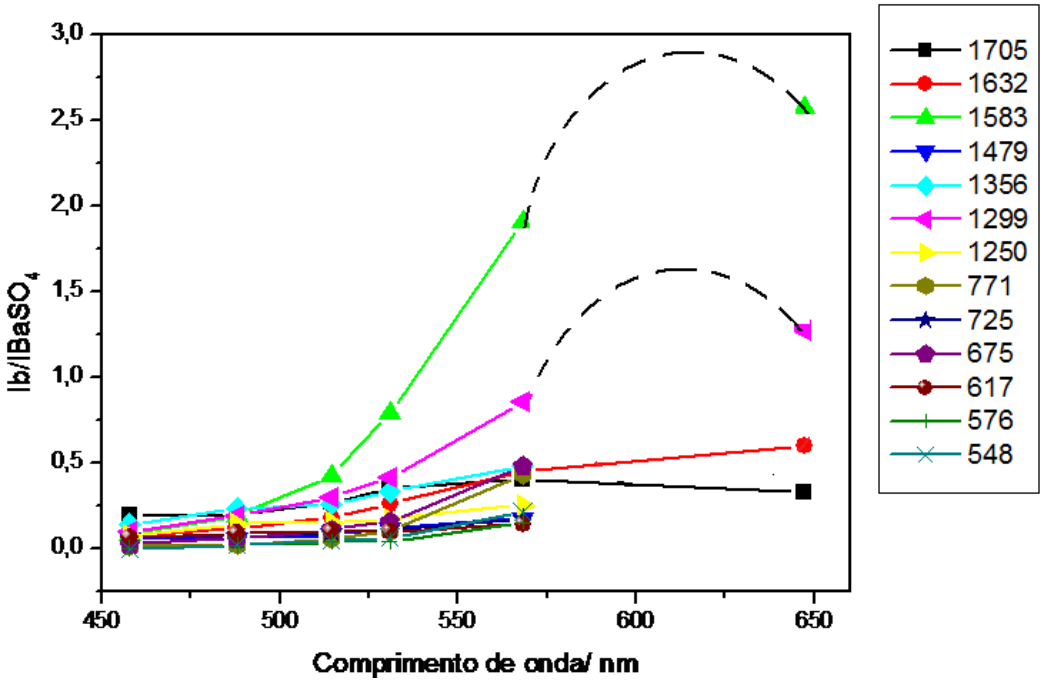


Figura 66. Perfil Raman ressonante do complexo de índigo carmim com Cu, construído a partir da intensidade relativa (ν_{sim} do sulfato) de cada banda Raman.

Neste caso é possível observar que há pequenas mudanças no perfil do complexo de Cu, quando comparado com o do índigo carmim. No complexo com Cu, foi possível observar algumas bandas em λ_0 = 647,1 nm e o perfil destas bandas parecem seguir o espectro de absorção no UV-VIS. A ausência de linhas lasers entre o comprimento de onda de 568,2 nm e 647,1 nm impediu que fosse observado um ponto de máxima intensificação. As linhas pontilhadas na figura 66 sugerem que o comportamento de intensificação destas bandas poderia ser semelhante. Essas bandas que são mais intensificadas são as mesmas observadas para o índigo carmim puro, o que indica que não houve uma mudança significativa na transição

eletrônica que envolve estes grupos de átomos na qual as bandas vibracionais são atribuídas. É observado também que no caso do complexo de Cu, há uma mudança no comportamento das bandas que apresentavam um máximo de intensificação em λ_0 =530,9 nm no perfil do índigo carmim puro (1705 cm^{-1} e 1356 cm^{-1}). Essa mudança pode indicar que houve alterações no comportamento da transição eletrônica envolvendo o grupo C=O, que pode ser justificado pela presença do metal próximo ou coordenado a esse sítio.

A figura 67 mostra o perfil Raman ressonante para o complexo de Fe.

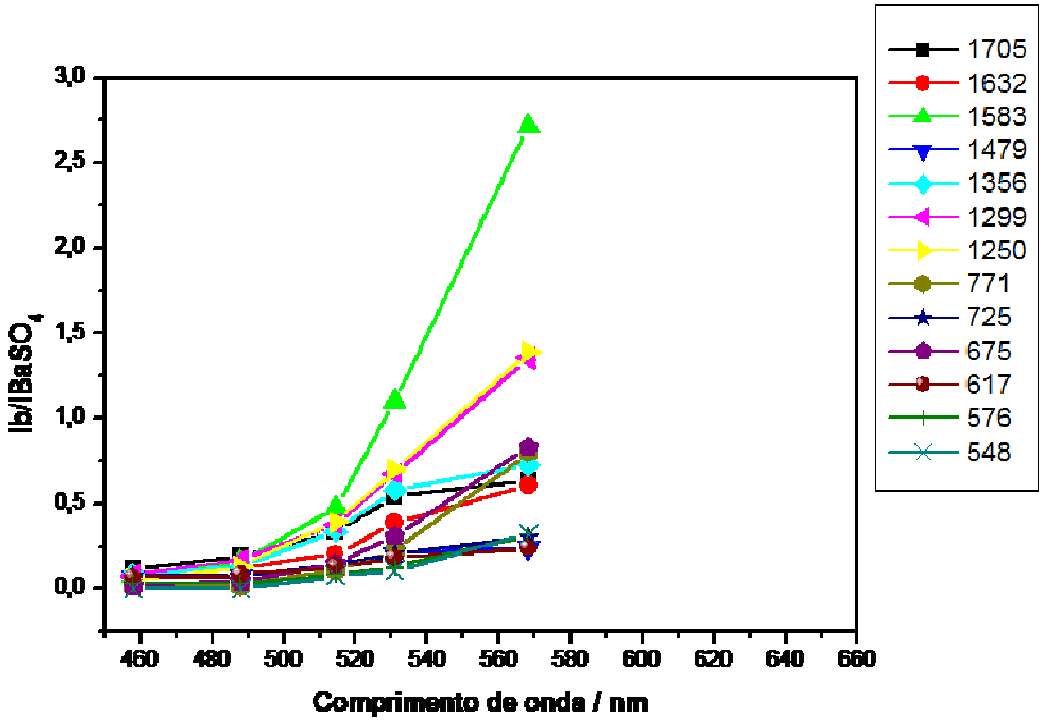


Figura 67. Perfil Raman ressonante do complexo de índigo carmim com Fe, construído a partir da intensidade relativa (ν_{sim} do sulfato) de cada banda Raman.

O mesmo comportamento das bandas mais intensificadas do caso do índigo carmim e do complexo de Cu é também observado no perfil Raman ressonante do complexo de Fe, exceto pela banda em 1250 cm^{-1} que aparece nesse caso também com grande intensificação. As bandas em 1705 cm^{-1} e 1356 cm^{-1} apresentam o mesmo comportamento observado para o complexo de Cu.

A análise espectroscópica dos complexos de Cu, Fe e Al de índigo carmim mostrou que as alterações dos espectros no UV-VIS, FTIR. FT-Raman são bastante sutis e mostra que a investigação de fibras que poderiam ter sido tingidas na presença de mordentes é bastante complexa, sendo necessário o uso de outras técnicas, como fluorescência de raios X e ICP, para a obtenção de informações mais precisas. O problema de algumas técnicas é o fato de serem destrutivas, impossibilitando a sua aplicação em fibras têxteis de valor histórico.

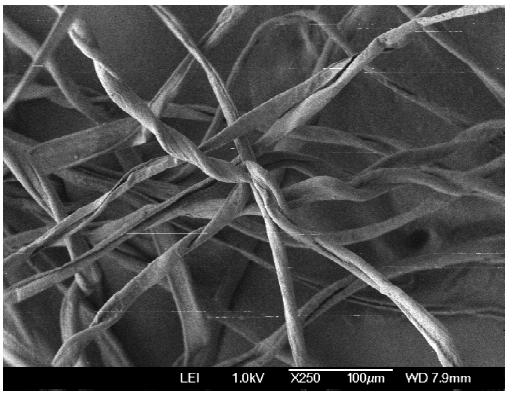
4.2.4. Fibras

4.2.4.1. Fibras Contemporâneas

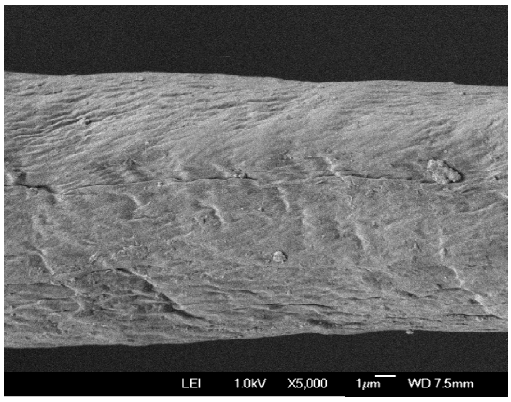
A caracterização das fibras de lã e de algodão contemporâneas foi feita através da espectroscopia FT-Raman, FTIR-ATR e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura. Apenas neste último caso a fibra foi modificada devido ao recobrimento com Au, já que a fibra não é condutora.

4.2.4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

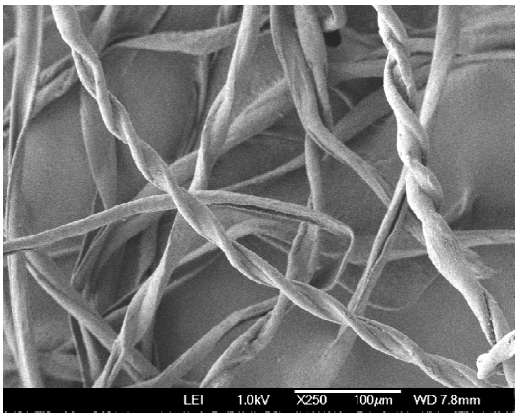
A técnica SEM foi utilizada com o objetivo de avaliar a morfologia das amostras de fibras de lã e algodão. As amostras foram recobertas com Au com espessura de 1 nm preparadas utilizando *sputtering*. As micrografias obtidas de algodão branco e naturalmente coloridas de marrom claro e marrom escuro e lã de alpaca estão apresentadas na figura 68 com magnificação variando em x 250, x 2500 e x 5000.


LEI 1.0kV X250 100μm WD 7.9mm

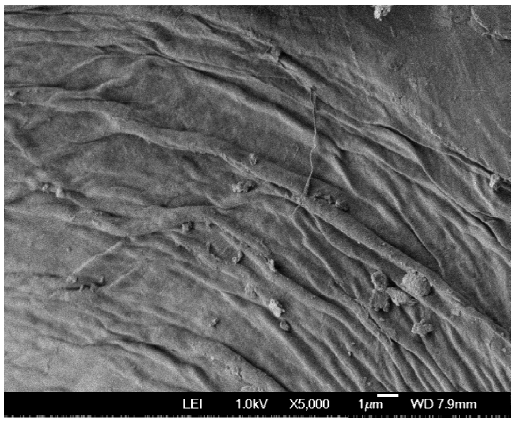
(a)


LEI 1.0kV X5,000 1μm WD 7.5mm

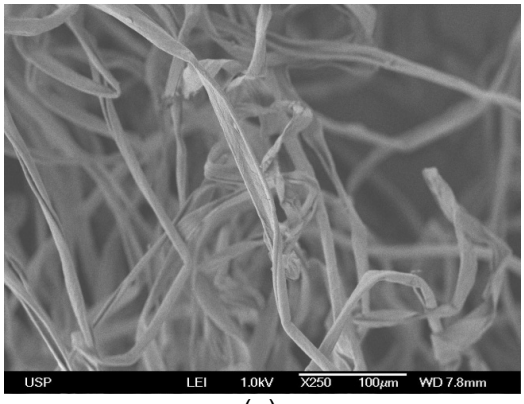
(b)


LEI 1.0kV X250 100μm WD 7.8mm

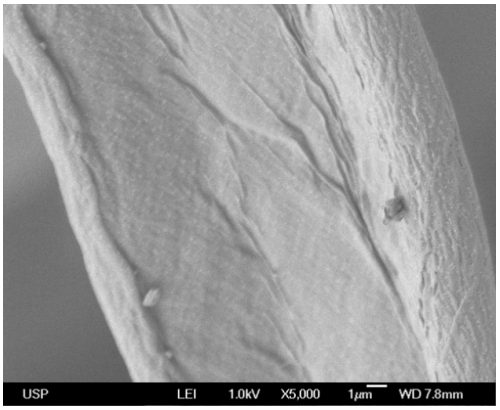
(c)


LEI 1.0kV X5,000 1μm WD 7.9mm

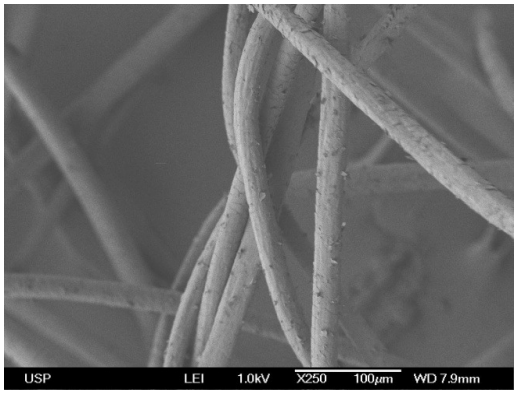
(d)


USP LEI 1.0kV X250 100μm WD 7.8mm

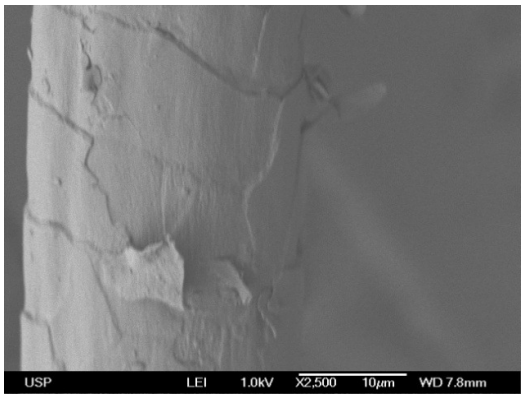
(e)


USP LEI 1.0kV X5,000 1μm WD 7.8mm

(f)



(g)



(h)

Figura 68. Micrografias de algodão (a) marrom clara x 250, (b) marrom clara x 5000, (c) marrom escura x 250, (d) marrom escura x 5000, (e) branco x 250, (f) branco x 5000 e lã de alpaca (f) x 250, (g) x 2500.

As fibras de lã de alpaca e as de todos os tipos de algodão estudados apresentam morfologias diferentes e características peculiares. As fibras de algodão são bastante semelhantes entre si e apresentam um aspecto de fita, onde pode ser observado até que elas formam segmentos torcidos como observado também na literatura por Belli e colaboradores (Belli, Miotello *et al.* 2006). Já as fibras de lã apresentam formas tubulares e com escamas, como observado na literatura (Li, Gong *et al.* 2011). As imagens SEM obtidas neste trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura (Malkov e Fisher 2010).

4.2.4.1.2. FT – Raman

Foram obtidos os espectros FT-Raman de fibras de algodão naturais não tratadas de cor marrom clara, marrom escura e branco (figura 69) e de lã de diversos tipos de animais (figura 70). Os resultados obtidos serão comparados com os resultados das fibras após o tingimento com o corante, também já caracterizado.

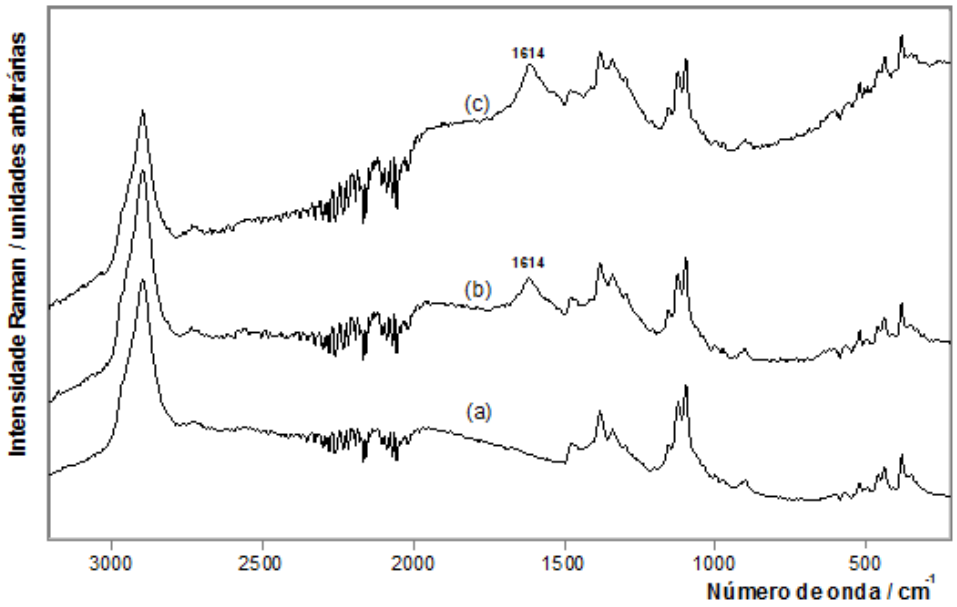


Figura 69. Espectro FT-Raman (1064 nm) das fibras de algodão natural (a) branco (b) marrom claro e (c) marrom escura.

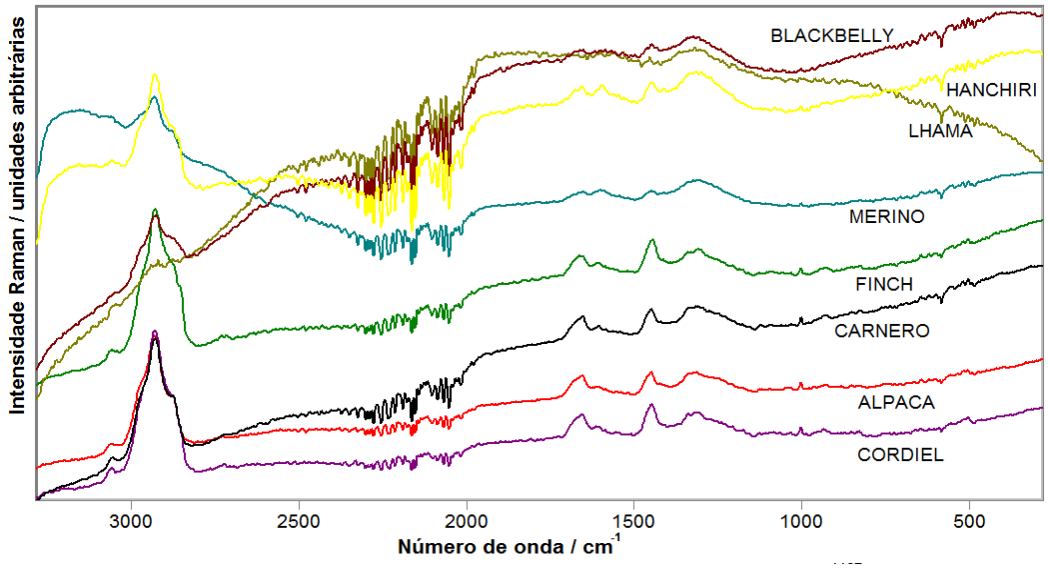


Figura 70. Espectros FT-Raman de fibras de lã de diversas fontes animais de acordo com os nomes marcados nos espectros.

O espectro do algodão natural branco difere dos coloridos apenas pela presença da banda em 1614 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C de polifenóis. O

espectro FT-Raman das fibras marrom clara e marrom escuras são bastante semelhantes devido ao fato da matriz de celulose ser a mesma, não sendo possível diferenciá-las através da metodologia aqui empregada.

As fibras de lã apresentaram grande semelhança mesmo sendo de fontes animais distintas. Algumas apresentaram maior fundo de luminescência, como é o caso de hanchiri e blackbelly.

4.2.4.1.3. FTIR

Foram obtidos os espectros FTIR- ATR apenas das fibras de algodão natural branco, algodão naturalmente colorido de marrom claro e marrom escuro (figura 71) analisados para complementar os resultados de espectroscopia Raman.

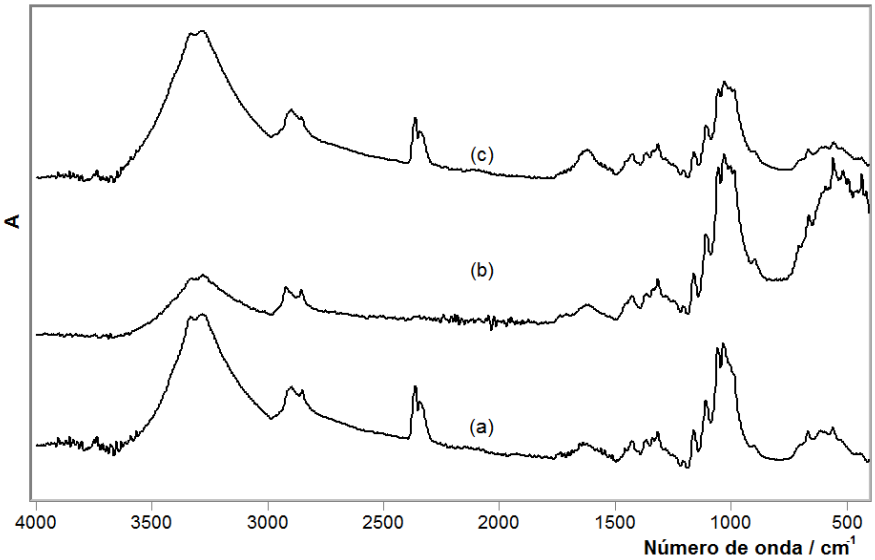


Figura 71. Espectros FTIR-ATR de algodão natural (a) branco, (b) marrom claro e (c) marrom escuro.

Devido ao fato da matriz de celulose ser a mesma, não é possível observar grandes diferenças nos espectros FTIR-ATR, como ocorre nos espectros FT-Raman.

As atribuições das principais bandas observadas no espectro FT-Raman e FTIR-ATR de algodão são mostradas na tabela 14 e as atribuições dos espectros FT-Raman de lã estão na tabela 15.

Tabela 14. Posições e atribuições das bandas características observadas no espectro FT-Raman e FTIR-ATR das fibras de algodão (Edwards, Farwell *et al.* 1997; Chung, Lee *et al.* 2004).

Raman / cm^{-1}	FTIR / cm^{-1}	Atribuição
-	3310 (s)	ν (O-H)
-	2910 (m)	ν (C-H) anti-simétrico do grupo CH_2
2893 (s)	-	ν (C-H) simétrico do grupo CH_2
-	2852 (w)	ν (C-H) simétrico do grupo CH_2
2730 (w)	-	ν (C-H)
2710 (w)	-	ν (C-H)
1618 (m)	1618 (w)	ν C=C (polifenóis)
1478 (w)	-	δ (CH_2)
-	1418 (w)	
1382 (m)	-	δ (CH_2)
1340 (w)	-	δ (CH_2)
	1313 (	
1293 (vw)	-	δ (CH_2)
-	1160 (m)	ν (C-O-C) anti-simétrico
1154 (vw)	-	ν (C-C) respiração do anel
1125 (w)		ν (C-O-C) glicosídica simétrica
-		
1100 (w)	1109 (m)	ν (C-O-C) glicosídica anti-

		simétrica
-	1060 (s)	ν anti-simétrico do anel no plano
-	1030 (s)	ν (C-O)
-	900 (w)	ν (C-O-C) fora do plano da ligação β glicosídica
525 (vw)	-	δ (C-O-C) no plano
440 (w)	-	δ (C-C-O) o anel
383 (w)	-	δ (C-C-C) o anel simétrico

Tabela 15. Posições e atribuições das principais bandas características observadas no espectro FT-Raman das fibras de lã.

Raman / cm^{-1}	Atribuição
3060	ν_{as} (=C-H)
2931	ν_{as} (C-H)
2870	ν_{s} (C-H)
1656	ν $(C=O)_{amida}$

4.2.4.2. Envelhecimento

A fim de simular algumas das alterações que fibras naturais podem sofrem com o passar do tempo em determinadas condições ambientais, foi estudado o envelhecimento controlado das fibras puras em câmaras climáticas à temperatura de 35℃ e umidade relativa de 50% durante 8 dias tanto na presença como na ausência de luz. A análise do envelhecimento foi feita por FT-Raman, examinando as alterações das bandas Raman, porém os resultados analisados, obtidos em duplicata, apresentaram divergência em relação às alterações espectrais, exceto o

algodão branco que não sofreu nenhuma alteração espectral em nenhum dos experimentos. Porém como o objetivo principal é analisar as possíveis alterações na degradação do corante sobre a fibra, estes resultados não devem influenciar as conclusões.

4.2.4.3. Fibras contemporâneas tingidas

As fibras de algodão e lã foram tingidas com o índigo, pois é um dos corantes mais comuns presentes na natureza (Amat, Rosi *et al.* 2011) e é freqüentemente encontrado em fibras têxteis arqueológicas (Degano, Biesaga *et al.* 2011). Ainda hoje é bastante utilizado em indústrias têxteis, porém quase todo índigo atualmente empregado é sintético. Seu processo de tingimento ocorre através da redução do corante para a forma leuco, que interage com a fibra e é posteriormente reoxidado ao ar (Coupry, Sagon *et al.* 1997).

O mesmo procedimento de envelhecimento realizado para as fibras puras foram também conduzidos para as fibras tingidas. Aqui o objeto é obter informações sobre o processo de degradação que os corantes possivelmente possam sofrer sobre o substrato (fibras). As fibras tingidas não envelhecidas e envelhecidas tingidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em espectroscopia Raman (λ_0 = 514,5 nm) e FT-Raman (λ_0 = 1064 nm).

4.2.4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A micrografia das fibras tingidas foi comparada com a das fibras puras a fim de evidenciar diferenças entre as amostras. Os resultados analisados foram para o tingimento com índigo das fibras não envelhecidas e envelhecidas na presença de luz, porém nenhuma alteração significativa foi observada nas imagens SEM, apenas

continua sendo possível diferenciar fibras de algodão e lã, como foi mostrado no item 4.2.4.1.1.

4.2.4.3.2. FT-Raman

A análise dos espectros FT-Raman para o algodão branco puro, tingido não envelhecido e tingido envelhecido na presença de luz mostrou que não ocorreram alterações significativas no espectro de índigo, como pode ser observado na figura 72. Nota-se apenas nos espectros nas fibras tingidas que tanto bandas do corante quanto da fibra são registradas.

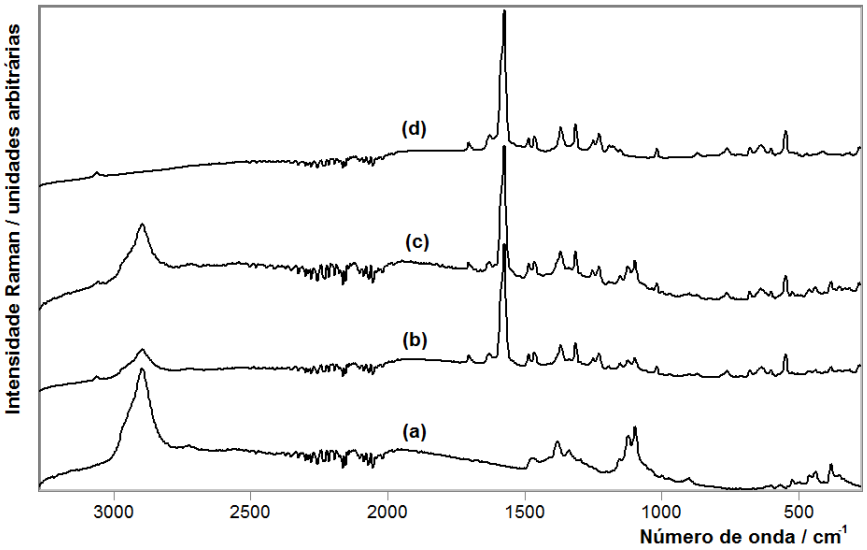


Figura 72. Espectros FT-Raman de algodão branco (a) puro, (b) com índigo, (c) com índigo envelhecido com luz e (d) apenas do corante em mistura com KBr para comparação.

As fibras de algodão naturalmente coloridas, marrom clara e marrom escura foram também analisadas e foi possível observar, que semelhante ao algodão brando natural, nenhuma modificação espectral significativa foi notada quando os espectros das fibras tingidas não envelhecidas e envelhecidas são comparados e foi reprodutível para os dois experimentos realizados.

Estes resultados sugerem que o tempo de exposição nas câmaras bem como as condições de temperatura e umidade relativa não foi suficiente para que houvesse alterações na estrutura do índigo. O que pode indicar também que estes corantes foram fixados de maneira satisfatória e possuem certa estabilidade sobre a fibra de algodão.

No caso da lã de alpaca foi observado que houve uma diminuição da intensidade relativa do corante em 1575 cm^{-1} (ν C=C) após o envelhecimento das fibras tingidas, isto pode sugerir que a fixação deste corante em lã seja menor do que no caso do algodão. A figura 73 mostra os espectros FT-Raman de lã de alpaca tingida não envelhecida e envelhecida na presença de luz para os dois experimentos realizados. No primeiro experimento pode ser observado que a diminuição da intensidade relativa da banda do corante foi menos acentuada do que no segundo experimento.

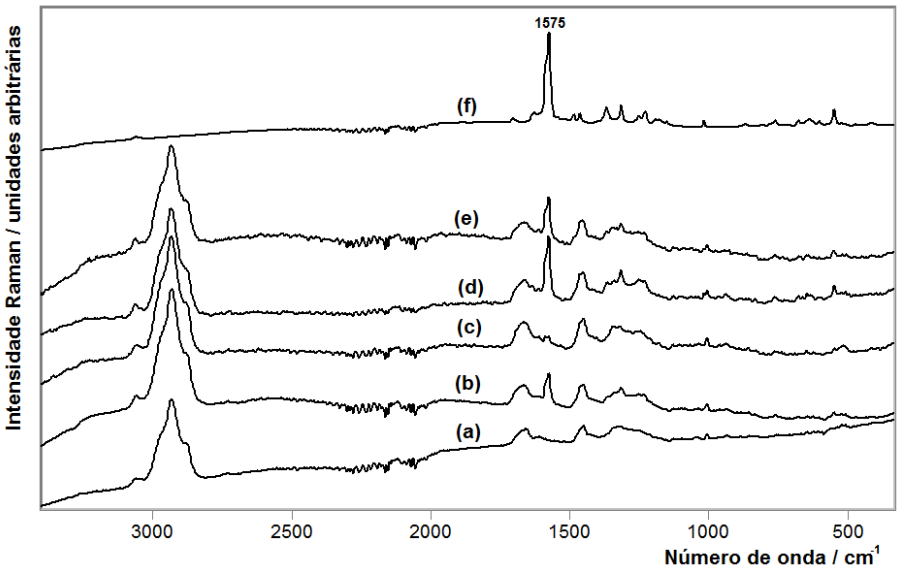


Figura 73. Espectros FT-Raman das fibras de lã de alpaca (a) pura, tingidas (b) não envelhecida e (c) envelhecido do primeiro experimento, tingidas (d) não

envelhecidas e (e) envelhecidas dos segundo experimento e (f) apenas do corante em mistura com KBr para comparação.

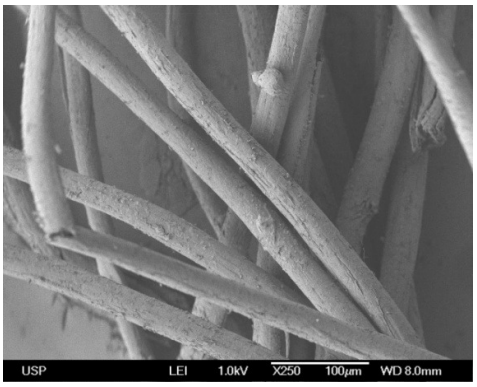
4.2.4.4. Fibras arqueológicas

As fibras arqueológicas analisadas são de uma cultura chamada Huari, umas das culturas mais importantes do antigo Perú. Esta cultura habitou o Perú durante séculos atrás e deixou diversos resquícios como peças de metal, de ouro, materiais cerâmicos e têxteis, que como no caso da cultura Paracas foram encontrados também em fardos funerários enterrados. Então podemos pensar que as condições do ambiente dos têxteis dessas culturas eram relativamente similares.

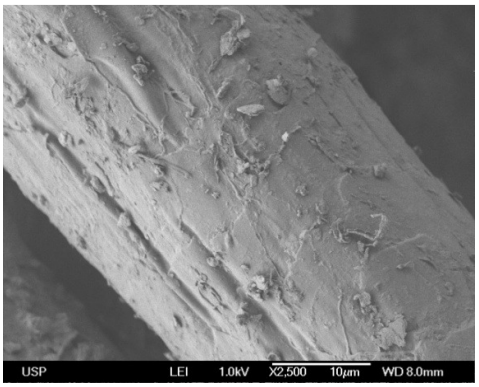
Foi feita a caracterização de duas fibras têxteis Huari, uma tingida de vermelho e outra de azul. As fibras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia Raman e FTIR a fim de verificar sua natureza.

4.2.4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

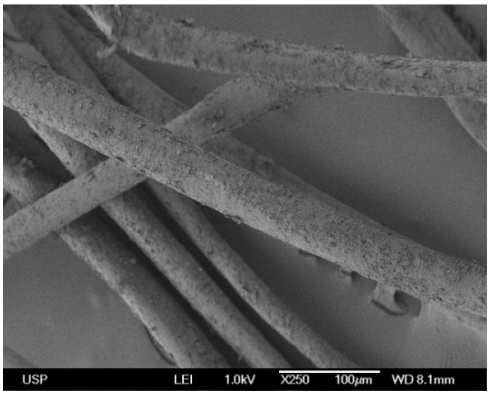
As imagens SEM das fibras arqueológicas da cultura Huari azul e vermelha (figura 74) mostraram que estas fibras apresentam morfologia do tipo tubular com aspecto de escamas.



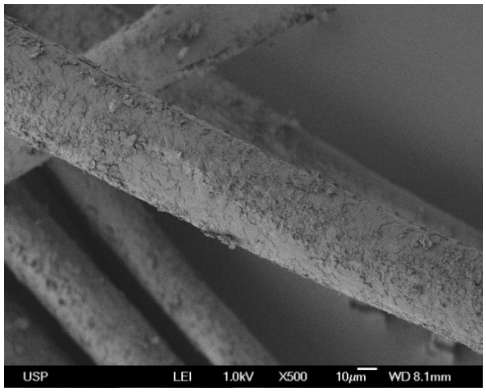
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 74. Imagens SEM das fibras arqueológicas (a) vermelha x 250, (b) vermelha x 2500, (c) azul x 250 e (d) azul x 500.

Comparando as imagens observadas para as fibras encontradas no Perú, com as fibras de algodão e lã estudadas neste trabalho, pode-se concluir que estas fibras arqueológicas são de origem animal, algum tipo de lã, pois apresentam morfologia bastante semelhante. Considerando a natureza das fibras não se pode dizer se estas são de alpaca, como as estudados por SEM, pois como a estrutura química é bastante semelhante, como observado pelos espectros FT-Raman das fibras de lã analisadas no item 4.2.4.1.2, não se esperariam grandes diferenças na morfologia.

4.2.4.4.2. Espectros Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando comprimento de onda de 488 nm, 514,5 nm e 1064 nm. Os espectros FT-Raman (figura 75), da fibra azul e vermelha, confirmaram as conclusões observado pelas imagens SEM.

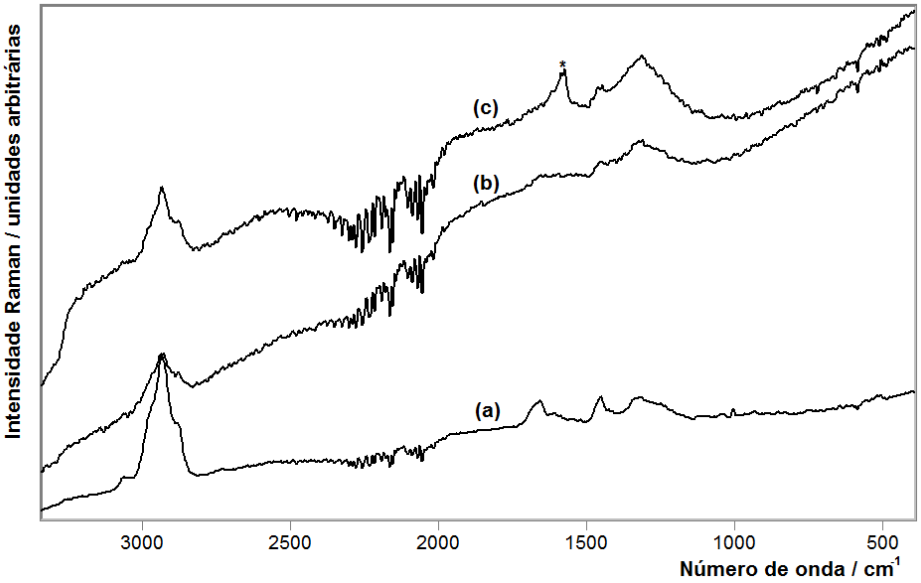


Figura 75. Espectros FT-Raman das fibras (a) lã de alpaca, (b) arqueológica vermelha e (c) arqueológica azul (* indica possível banda do corante).

É possível notar que os espectros da lã de alpaca e das fibras arqueológicas possuem bandas semelhantes, porém as arqueológicas apresentam um fundo de luminescência que pode ser atribuída à diversos fatores, como a degradação das fibras, contaminantes e presença do corante. O asterisco no espectro da fibra azul indica uma possível banda do corante.

O espectro Raman da fibra vermelha obtido em λ_0 = 488 nm mostrou que este é bastante semelhante ao espectro do corante carmim, estudado neste trabalho com o mesmo comprimento de onda. Considerando a natureza da amostra, as bandas são de difícil visualização e apresentam um fundo grande devido à luminescência característica de fibras animais. Para a visualização das bandas Raman do corante na fibra ser mais nítida, subtraiu-se o espectro Raman do fundo de luminescência da fibra do espectro Raman obtido onde as bandas do corante apareciam. A figura 76 mostra o espectro Raman (488 nm) do corante carmim e da fibra arqueológica após a subtração do fundo.

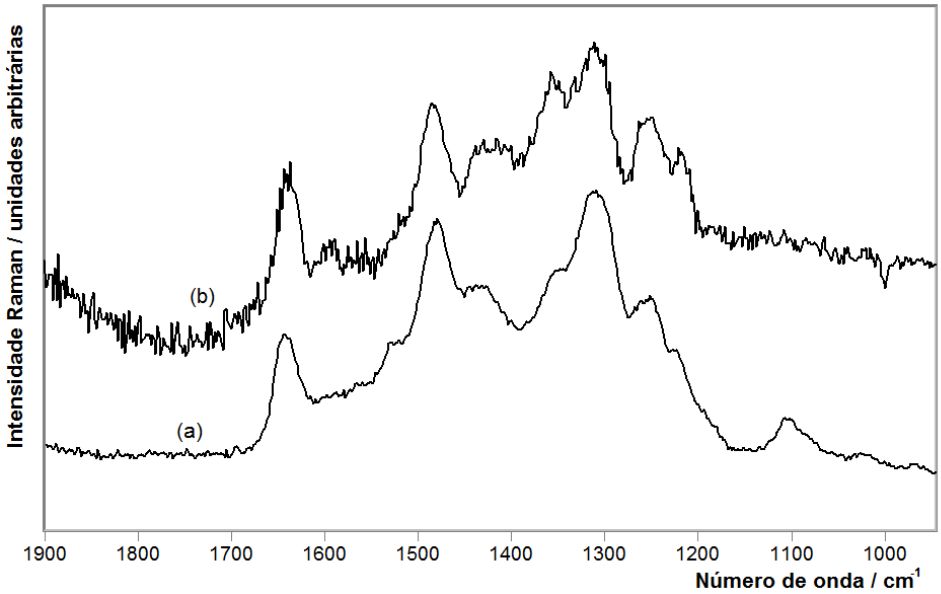


Figura 76. Espectros Raman de (a) carmim (com linha base corrigida) e (b) fibra arqueológica vermelha com subtração do fundo de luminescência.

É possível observar grande semelhança entre espectros do corante com o da fibra de origem da cultura Huari, indicando que estes usaram fontes animais, como do inseto *Cochonilha* em seu processo de tingimento.

4.2.4.4.3 FTIR

Os espectros FTIR das fibras arqueológicas foram comparados com o espectro FTIR da fibra de lã de alpaca e indicaram grande similaridade, como esperado, uma vez que os espectros FT-Raman e as imagens SEM também mostraram semelhanças. A figura 77 mostra os espectros FTIR destas fibras.

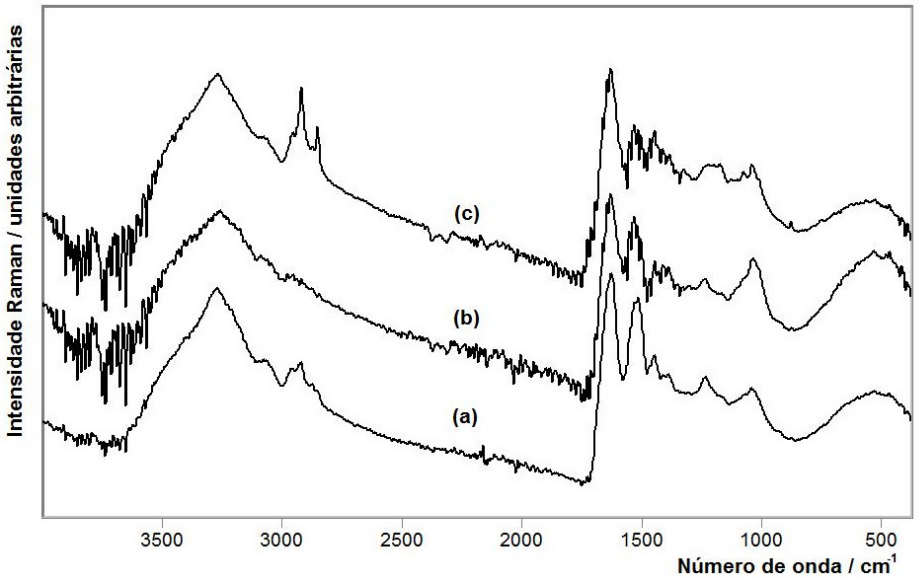


Figura 77. Espectros FTIR das fibras de (a) lã de alpaca, (b) fibra arqueológica vermelha e (c) fibra arqueológica azul.

É evidente, pelos espectros FT-Raman, FTIR e pelas imagens SEM, que estas fibras são de origem animal e não vegetal, tendo, portanto uma importante implicação no estudo arqueológico desta cultura, assim como a identificação do corante carmim, um corante originado do inseto Cochonilha.

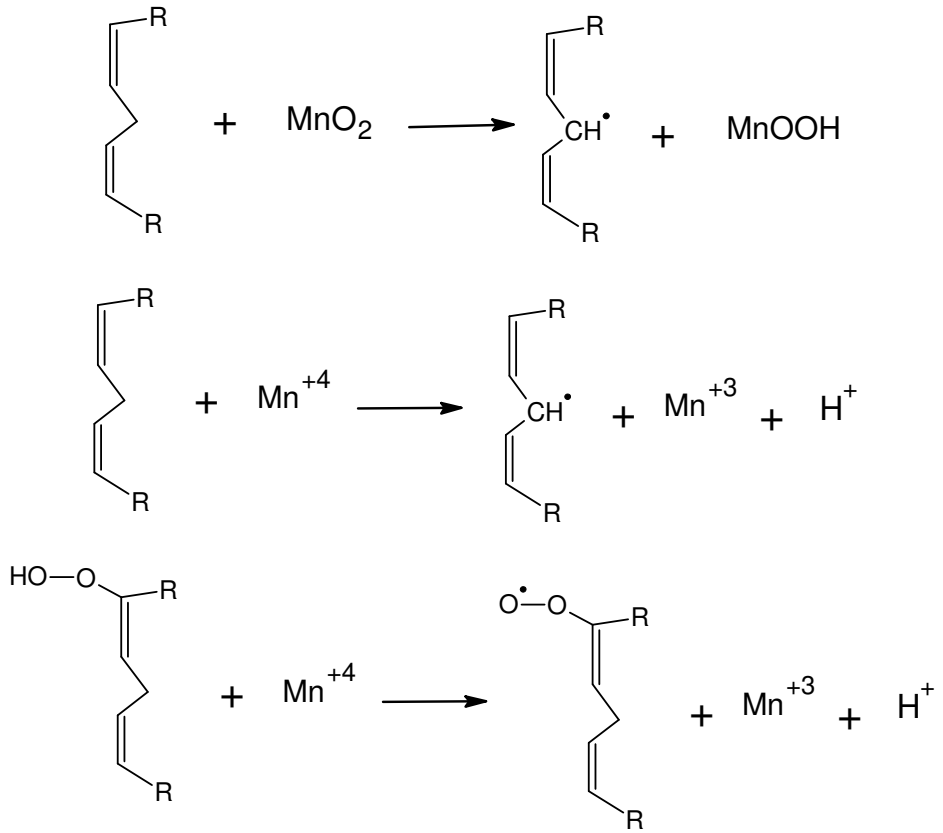
CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no Capítulo 4 desta Dissertação permitiram chegar a diversas conclusões, atendendo aos objetivos iniciais propostos.

Na degradação de LM ocorrem principalmente reações de auto-oxidação e também, em menores proporções, hidrólise; essas reações são responsáveis pelo ranço que caracteriza gorduras degradadas. Luz e MnO_2 catalisam a reação de auto-oxidação sendo que o óxido metálico tem papel preponderante uma vez que favorece a formação de espécies radicalares conforme os mecanismos abaixo.



A ação de α-Fe_2O_3 é menos explicita porque o padrão espectral dos aglutinantes após a exposição a esse óxido não é reprodutível, apresentando em alguns casos acentuada redução na intensidade da banda em 1657 cm^{-1} (ν C=C_{cis}) e em outros não.

Em experimentos empregando radiação no UV observou-se que os produtos de degradação não são os mesmos, que a ação de MnO_2 independe da presença da radiação e que α- Fe_2O_3 não apresenta comportamento reprodutível, como no caso dos estudos conduzidos na câmaras de envelhecimento controlado. Nos experimentos feitos utilizando radiação no visível, uma pequena fração dessa radiação tinha energia suficiente apenas para promover as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações duplas, a partir dos quais podem ocorrer reações de isomerização, principalmente. Quando radiação UV de maior energia foi usada outras transições eletrônicas ocorrem, algumas ligações químicas podem ser rompidas, assim como não se pode descartar a ação de ozônio formado pela ação da radiação UV no oxigênio do ar, mesmo considerando a existência de sistema de ventilação na câmara usada. É interessante observar que a ação da radiação no UV leva à formação de peróxidos (863 cm^{-1}), não elimina as duplas ligações (banda em 3013 cm^{-1} no espectro Raman do linoleato de metila ainda é observada) e causa o alargamento da banda em 1657 cm^{-1} (ν $C{=}C_{cis}$); a banda em 1267 cm^{-1} (δ $=C\text{-}H_{cis}$) diminui de intensidade mas não é eliminada como quando se usa radiação no visível, na presença ou não MnO_2. É nítido, portanto, que com iluminação feita com radiação no visível, o papel do MnO_2 é preponderante ao passo que quando radiação no UV é utilizada, desencadeia-se uma série de reações fotoquímicas que são de magnitude muito maior do que as mediadas por MnO_2. Nos dois casos, portanto, a ação da radiação é independente da do óxido e demonstrou-se que o dióxido de manganês atua acelerando a degradação das gorduras estudadas. Esse é um aspecto importante quando se considera que esse óxido é um pigmento comumente encontrado em pinturas rupestres nas quais se supõem que gorduras tenham sido freqüentemente usadas como aglutinantes. Curiosamente α-Fe_2O_3 não

mostrou comportamento reprodutível, independente da presença ou não de radiação indicando que existem fatores que afetam sua reatividade e que não estão sendo controlados. A ação α-Fe_2O_3 será investigada com maior detalhe no futuro.

A análise de fibras arqueológicas tingidas requer a capacidade de identificação de corantes e fibras têxteis assim como de sua degradação.

O estudo da degradação de corantes envolveu uma etapa de caracterização das substâncias de interesse, com particular atenção à espectroscopia vibracional. O uso do efeito SERS em índigo carmim, purpurina e alizarina foi feito usando discos de cobre ativados quimicamente pela oxidação com ácido nítrico 1:1 em água. Os espectros assim obtidos foram semelhantes aos reportados na literatura usando colóide de prata. No caso da alizarina e da purpurina a literatura mostrou que ocorre interação especifica do corante com o metal causando mudanças substanciais no espectro, o que não acontece com o índigo carmim, cujo espectro SERRS é semelhante ao FT-Raman.

As fibras arqueológicas Huari analisadas eram de lã e a etapa de caracterização dos corantes permitiu identificar que tais fibras estavam tingidas com corante carmim (vermelho) e índigo ou índigo carmim (azul).

A elevada estabilidade das cores em têxteis Paracas e Huari é um ponto que ainda está em aberto. Existe a possibilidade de que o uso de mordentes seja importante para essa característica e isso motivou o estudo da interação entre Cu^{+2} Fe^{+3} e Al^{+3} com índigo carmim. Curiosamente os estudos realizados (absorção no UV-VIS, FTIR, Raman e microfluorimetria) indicavam a formação de complexos com esses metais, porém, a pequena concentração de sódio mostrou que se tratava dos respectivos sais. Este ponto precisa, portanto ser esclarecido em investigações futuras.

Resumindo, foi demonstrado que óxidos metálicos provenientes de pigmentos interagem com o aglutinante presente em pinturas rupestres e atuam, como no caso do MnO_2, acelerando as reações de degradação. Apesar do estudo da degradação de corantes não ter fornecido resultados tão contundentes quanto à dos aglutinantes, permitiu o uso de diversas ferramentas como o efeito SERS e Raman ressonante, que possibilitou a identificação não destrutiva de corantes e fibras provenientes de têxteis arqueológicos

Referêcias Bibliográficas

Pollard, A. M.; Heron, C. Archaeological Chemistry Second ed.; Royal Society of Chemistry Publishing: Cambridge, 2008; p 438.

Prous, A. “Arqueologia Brasileira”. Ed. Universidade de Brasília, 1992.

Maier, M. S.; Faria, D. L. A.; Boschín, M. T.; Parera, S. D.; del Castillo Bernal, M. F. Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia. Vibrational Spectroscopy 2007**,** 44 (1), 182-186.

Martoglio, P. A.; Bouffard, S. P.; Sommer, A. J.; Katon, J. E.; Jakes, K. A. Unlocking the secrets of the past: the analysis of archaeological textiles and dyes. Analytical Chemistry 1990**,** 62 (21), 1123A-1128A.

Macedo, J. C. Tejidos del Perí Prehispánico. 1 Edición ed.; Lima, 2005.

Bader, T. Paracas Textile. Art 321 2009, 14.

Vandenabeele, P.; Wehling, B.; Moens, L.; Edwards, H.; De Reu, M.; Van Hooydonk, G. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. Analytica Chimica Acta 2000**,** 407 (1-2), 261-274.

Evershed R. P.; Dudd S. N.; Copley M. S.; Berstan R.; Stott A. W.; Mottram H.; Buckley S. A.; Crossman, Z. Chemistry of Archaeological Animal Fats. Accounts of Chemical Research 2002**,** 35 (8), 660.

John S. M.; White R. The organic chemistry osf museum objects second edition ed.; Butterworth Heinemann Series in Conservation and Museology: London, 1994; p 206.

Arnold D.E.; Branden J. R.; Williams P.R.; Feinman G. M.; J.P., B. Antiquity 2008**,** 82, 151.

Loy T.H.; Jones R.; Nelson D.E.; Meehan B.; J., V. Antiquity. 1990; Vol. 64, p 100.

Maier M.S.; Faria D.L.A.; Boschín M.T.; Parera S.D. Characterization of reference lipids and their degradation products by Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance and gas chromatografy-mass spectroscopy. Arkivoc 2005**,** XII, 311.

Smith, D. C.; Bouchard, M.; Lorblanchet, M. An initial Raman microscopic investigation of prehistoric rock art in caves of the Quercy District, S.W. France. Journal of Raman Spectroscopy 1999**,** 30 (4), 347-354.

Arroyo-Figueroa, G.; Ruiz-Aguilar, G. M. L.; Cuevas-Rodriguez, G.; Gonzalez-Sanchez, G. Cotton fabric dyeing with cochineal extract: influence of mordant concentration. Coloration Technology 2011**,** 127 (1), 39-46.

Parkkinen, J. P. S.; Hallikainen, J.; Jaaskelainen, T. Characteristic spectra of Munsell colors. Journal of the Optical Society of America A 1989**,** 6 (2), 318-322.

Gregory, P. Industrial applications of phthalocyanines. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines 2000**,** 4, 432-437.

Billmeyer, F. W.; Saltzman, M. Priciples os Color Technology. 2. ed. ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, 1981; p 240.

Wouters, J.; Rosario-Chirinos, N. Dye Analysis of Pre-Columbian Peruvian Textiles with High-Performance Liquid Chromatography and Diode-Array Detection. Journal of the American Institute for Conservation 1992**,** 31 (2), 237-255.

Prous, A. Arqueologia Brasileira. Editora Universidade de Brasília 1992; p 613.

Cornell, R. M.; Schwertmann, U. The Iron oxides Structure, Propreties, Reactions, Occurrences and Uses. Second ed.; Verlag GmbH & Co KGaA: Alemanha, 2003.

Nostrand, V., Scientific Encyclopedia. 10. ed. ed.; Considine, G. D., Ed. John Wiley & Sons, Inc., Publication: Hoboken, 2008; Vol. Vol. 1, p 6188.

Ferreira, E. S. B.; Hulme, A. N.; McNab, H.; Quye, A. The natural constituents of historical textile dyes. Chemical Society Reviews 2004**,** 33 (6), 329-336.

Guarantini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. Corantes têxteis. Química Nova 2000**,** 23 (1), 8.

Pereira, C. L. N. A História da Ciência e a Experimentação no Ensino de Química Orgânica. Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

Edwards, H. G. M.; Farwell, D. W.; Webster, D. FT Raman microscopy of untreated natural plant fibres. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 1997**,** 53 (13), 2383-2392.

http://tilz.tearfund.org/webdocs/Tilz/Footsteps/Portuguese/FS21P.pdf Corantes caseiros de plantas. (accessado 10/09/2011).

Crews, P. C. The influence of mordent on the lightfastness of yellow natural dyes. Journal of the American Institute for Conservation 1982**,** 21 (2), 43-58.

Detty, M. R.; Gibson, S. L.; Wagner, S. J. Current Clinical and Preclinical Photosensitizers for Use in Photodynamic Therapy. Journal of Medicinal Chemistry 2004**,** 47 (16), 3897-3915.

Kinnan, M. K.; Kachan, S.; Simmons, C. K.; Chumanov, G. Plasmon Coupling in Two-Dimensional Arrays of Silver Nanoparticles: I. Effect of the Dielectric Medium. The Journal of Physical Chemistry C 2009**,** 113 (17), 7079-7084.

Jay V. Paul Ehrlich. Archives of Pathology & Laboratory Medicine 2001**,** 125 (725).

Costa, A. M. M. Boletim Sociedade Portuguesa de Química. 2007; Vol. 31.

Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C. Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanomética. Química Nova 2009**,** 32, 2181.

Couto, S. R.; Dominguez, A.; Sanromán, A. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor. Chemosphere 2002**,** 46, 83.

Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. Applied Catalysis B: Environmental 2004**,** 49 (1), 1.

Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova 1998**,** 21 (1), 69.

Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. New tendencies on textile effluent treatment. Química Nova 2002**,** 25, 78.

Cybulska, M.; Maik, J. Archaeological Textiles – A Need for New Methods of Analysis and Reconstruction. Fibres e Textile in Eastern Europe January / December 2007**,** 15 (5-6), 64.

Good, I. Archaeological textile: A review of current research. Annual Review of Anthropology 2001**,** 30 (18), 209.

Miller, R. S. To weave for the Sun: ancient andean textiles. Ed: Thames & Hudson 1994.

Mayolo, K. K. A. Peruvian Natural Dye Plants. Economic Botany 1989**,** 43, 181.

Zumbühl, H. Tintes naturalis para la lana de oveja, Kamaq Maki, S.E.P.A.S.

Perú. 1979.

Geiss-Mooney, M. E.; Needles, H. L. Dye analysis of a group of late intermediate period textiles from Inca, Perú. In Preservation paper and textiles of historic and artistic value II. J.C. Williams ed. : 1981.

Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; Sala, O. Vinte anos de efeito SERS. Química Nova 1999**,** 22, 541-552.

Efremov, E. V.; Ariese, F.; Gooijer, C. Achievements in resonance Raman spectroscopy Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. Analytica Chimica Acta 2008**,** 606, 119-134.

Ru, E. C. L.; Etchegoin, P. G. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects. ELSEVIER: 2009; Vol. 655.

Santos, D. P.; Andrade, G. F. S.; Sant'Ana, A. C.; Temperini, M. L. A. Produção de substratos SERS eficientes através da deposição de ouro sobre um molde de microesferas de poliestireno Química Nova 2010**,** 33 (10), 2093-2097.

Casadio, F.; Leona, M.; Lombardi, J. R.; Van Duyne, R. Identification of Organic Colorants in Fibers, Paints, and Glazes by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. Accounts of Chemical Research 2010**,** 43 (6), 782-791.

Smith, G. D.; Clark, R. J. H. Raman microscopy in archaeological science. Journal of Archaeological Science 2004**,** 31 (8), 1137-1160.

Souza, A. M.; Poppi, R. J. Experimento didático de quimiometria para a análise exploratória de óles vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, Parte I. Química Nova 2011**,** http://quimicanova.sbq.org.br/qn/No%20Prelo/ED/ED11139.pdf.

Trygg, O. Chemometrics made easy. Homepage of Chemiometrics 2003.

Paiva, R. I.; Rocha, J. R. C.; Cavicchioli, A.; Lopes, F. S.; Faria, D. L. A. Câmaras climáticas para o envelhecimento acelerado: ação de microambientes sobre bens culturais. Química Nova 2010**,** 33, 189-194.

Sabnis, R. W. Handbook of biological dyes and stains. John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2010; p 544.

Loyalka, S. K.; Riggs, C. A. Inverse Problem in Diffuse Reflectance Spectroscopy: Accuracy of the Kubelka-Munk Equations. Applied Spectroscopy 1995**,** 49 (8), 1107-1110.

Bellaver, C.; Zanotto, D. L., Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal In *Palestra apresentada na Conferencia APINCO* Santos ,SP., 2004.

Voet, D.; Voet, J. G. Bioquímica. 3. ed. ed.; Artmed Editora S.A.: Porto Alegre-RS, 2006.

Vlachos, N.; Skopelitis, Y.; Psaroudaki, M.; Konstantinidou, V.; Chatzilazarou, A.; Tegou, E. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. Analytica Chimica Acta 2006**,** 573-574, 459-465.

Tfayli, A.; Guillard, E.; Manfait, M.; Baillet-Guffroy, A. Thermal dependence of Raman descriptors of ceramides. Part I: effect of double bonds in hydrocarbon chains. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2010**,** 397 (3), 1281-1296.

Dollish, F. R.; Fateley, W. G.; Bentley, F. F. Characteristic Raman frequencies of organic compounds. John Wiley & Sons: New York, 1974; p 443.

Silva, C.; Vandenabeele, P.; Edwards, H.; Oliveira, L. F. C. NIR-FT-Raman spectroscopic analytical characterization of the fruits, seeds, and phytotherapeutic oils from rosehips. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2008**,** 392 (7), 1489-1496.

Dreissig, I.; Machill, S.; Salzer, R.; Krafft, C. Quantification of brain lipids by FTIR spectroscopy and partial least squares regression. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2009**,** 71 (5), 2069-2075.

Schulz, H.; Baranska, M. Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. Vibrational Spectroscopy 2007**,** 43 (1), 13-25.

Agbenyega, J. K.; Claybourn, M.; Ellis, G. A study of the autoxidation of some unsaturated fatty acid methyl esters using Fourier transform Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 1991**,** 47 (9-10), 1375-1388.

Colditz, M.; Kunkel, E.; Bohne, K.-H. Drawing and Writing Materials. 5ª edição ed.; Weinheim: Verlagsgesellschaft, 1987; Vol. A9.

Meilunas, R. J.; Bentsen, J. G.; Steinberg, A. Analysis of Aged Paint Binders by FTIR Spectroscopy. Studies in Conservation 1990**,** 35 (1), 33-51.

Bruice, P. Y. Organic chemistry. Prentice Hall: New Jersey, 2001; p 1247.

Taylor, R. J. K.; Reid, M.; Foot, J.; Raw, S. A. Tandem Oxidation Processes Using Manganese Dioxide: Discovery, Applications, and Current Studies. Accounts of Chemical Research 2005**,** 38 (11), 851-869.

Manso, M.; Valadas, S.; Pessanha, S.; Guilherme, A.; Queralt, I.; Candeias, A. E.; Carvalho, M. L. Characterization of Japanese color sticks by energy dispersive X-ray

fluorescence, X-ray diffraction and Fourier transform infrared analysis. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy 2010**,** 65 (4), 321-327.

Cañamares, M. V.; Garcia-Ramos, J. V.; Domingo, C.; Sanchez-Cortes, S. Surface-enhanced Raman scattering study of the adsorption of the anthraquinone pigment alizarin on Ag nanoparticles. Journal of Raman Spectroscopy 2004**,** 35 (11), 921-927.

Baran, A.; Wrzosek, B.; Bukowska, J.; Proniewicz, L. M.; Baranska, M. Analysis of alizarin by surface-enhanced and FT-Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy 2009**,** 40 (4), 436-441.

Shadi, Q. T.; Chowdhry, B. Z.; Snowden, M. J.; Withnall, R. Semi-quantitative analysis of alizarin and purpurin by surface-enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS) using silver colloids. Journal of Raman Spectroscopy 2004**,** 35 (8-9), 800-807.

Whitney, A. V.; Van Duyne, R. P.; Casadio, F. An innovative surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) method for the identification of six historical red lakes and dyestuffs. Journal of Raman Spectroscopy 2006**,** 37 (10), 993-1002.

Baran, A.; Fiedler, A.; Schulz, H.; Baranska, M. In situ Raman and IR spectroscopic analysis of indigo dye. Analytical Methods 2010**,** 2 (9), 1372-1376.

Coupry, C.; Sagon, G.; Gorguet-Ballesteros, P. Raman Spectroscopic Investigation of Blue Contemporary Textiles. Journal of Raman Spectroscopy 1997**,** 28 (2-3), 85-89.

Vandenabeele, P.; Moens, L. Micro-Raman spectroscopy of natural and synthetic indigo samples. Analyst 2003**,** 128 (2), 187-193.

Koperska, M.; Łojewski, T.; Łojewska, J. Vibrational spectroscopy to study degradation of natural dyes. Assessment of oxygen-free cassette for safe exposition of artefacts. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2010, 1-13.

John S Mills; White, R. The organic chemistry osf museum objects second edition ed.; Butterworth Heinemann Series in Conservation and Museology: London, 1994; p 206.

Carreira, M.; Candeias, A. E.; Manhita, A.; Costa, C. T.; Mendes, P. J.; Carvalho, A. J. P.; Ramalho, J. P. P. Theoretical study on the influence of iron mordant in the optical properties of natural dyes. Materials Science Forum 2008**,** 587-588, 608-612.

Shadi, I. T.; Chowdhry, B. Z.; Snowden, M. J.; Withnall, R. Analysis of the conversion of indigo into indigo carmine dye using SERRS. Chemical communications 2004, 1436-1437.

Younes, S.; Bouallagui, Z.; Gargoubi, A.; Sayadi, S. Investigation of dyes degradation intermediates with Scytalidium thermophilum laccase. European Food Research and Technology 2011**,** 233 (5), 751-758.

Peica, N.; Kiefer, W. Characterization of indigo carmine with surface-enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS) using silver colloids and island films, and theoretical calculations. Journal of Raman Spectroscopy 2008**,** 39 (1), 47-60.

Edwards, H. G. M.; Brown, D. R.; Dale, J. R.; Plant, S. Raman spectroscopic studies of acid dissociation in sulfonated polystyrene resins. Journal of Molecular Structure 2001**,** 595 (1-3), 111-125.

Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy. Chemical Reviews 1999**,** 99 (10), 2957-2976.

Kunz, K.; Stühlinger, W. Über komplexe Metallverbindungen des Indigblaus (III.). Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) 1925**,** 58 (8), 1860-1868.

Belli, R.; Miotello, A.; Mosaner, P.; Toniutti, L. Laser cleaning of artificially aged textiles. Applied Physics A: Materials Science & Processing 2006**,** 83, 651-655.

Li, H.; Gong, J.; Zhang, Y. Characterization of protein powder from waste rabbit hair. Advanced Materials Research 2011**,** 194-196, 407-410.

Malkov, G. S.; Fisher, E. R. Pulsed Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Poly(allyl alcohol) onto Natural Fibers. Plasma Processes and Polymers 2010**,** 7, 695-707.

Chung, C.; Lee, M.; Choe, E. K. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. Carbohydrate Polymers 2004**,** 58 (4), 417-420.

Amat, A.; Rosi, F.; Miliani, C.; Sgamellotti, A.; Fantacci, S. Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye. Journal of Molecular Structure 2011**,** 993 (1-3), 43-51.

Degano, I.; Biesaga, M.; Colombini, M. P.; Trojanowicz, M. Historical and archaeological textiles: An insight on degradation products of wool and silk yarns. Journal of Chromatography A 2011**,** 1218 (34), 5837-5847.

SÚMULA CURRICULAR

Dados Pessoais

Nome Nathália D Elboux Bernardino

Filiação Valmir José Bernardino e Maria Augusta D Elboux Bernardino

Nascimento 18/02/1988 - Maceio/AL - Brasil

Carteira de Identidade 487469471 ssp - SP - 15/08/2001

CPF 23168680885

Endereço residencial Rua Valson Lopes, n°70 apto 44 torre 1

Vila Universitária - Sao Paulo

05360-020, SP - Brasil

Telefone: 11 86051314

Endereço profissional Universidade de São Paulo, Instituto de Química

Av. Professor Lineu Prestes 748 Bloco 04

Butantã - Sao Paulo

05508-000, SP - Brasil

Telefone: 11 30913853

Endereço eletrônico

e-mail para contato : nathaliadelboux@hotmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

2010 - 2012 Mestrado em Química (Físico-Química).

Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil

Título: Degradação de corantes e aglutinantes: Efeito da composição do microambiente

Orientador: Dalva Lúcia Araújo de Faria

2006 - 2010 Graduação em Quimica Tecnológica.

Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina, Brasil

2006 - 2010 Graduação em Bacharelado Em Quimica.

Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina, Brasil

Título: Estudo Cinético da biodegradação de efluentes textêis utilizando a regressão dos minimos quadrados parciais.

Orientador: Wagner José Barreto

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Atuação profissional

1. Universidade de São Paulo - USP

Vínculo institucional

2010 - 2012 Vínculo: Mestrado, Carga horária: 20, Regime: Dedicação Exclusiva

Projetos de pesquisa (Instituto de Química)

Degradação de corantes e aglutinantes: efeito da composição do microambiente

Participação em Projetos

2010 - 2012 Degradação de corantes e aglutinantes: efeitos do microambiente e implicações forense

Descrição: Estudo da degradação de corantes em antigos têxteis paracas e aglutinantes orgânicos encontrados em objetos rupestres verificando o efeito de temperatura, umidade relativa e presença de componentes químicos.

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Integrantes: Nathalia D Elboux Bernardino; Dalva Lucia Araújo de Faria (Responsável)

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

2009 - 2010 Acompanhamento cinético de processo de degradação biológica de corantes têxteis através de métodos óticos e quimiométricos

Descrição: Desenvolvimento de processo para a biodegradação de corantes têxteis em efluentes industriais com o estudo da cinética da degradação atraves de medidas espectrofotometrica de absorção UV-Vis associado ao método de calibração multivariada.

Situação: Concluído Natureza: Pesquisa

Integrantes: Nathalia D Elboux Bernardino (Responsável); Wagner José Barreto

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

2008 - 2009 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

Descrição: Desenvolvimento de metodos quantitativos para analise de efluentes industriais

Situação: Concluído Natureza: Pesquisa

Integrantes: Nathalia D Elboux Bernardino (Responsável); Wagner José Barreto; Ieda Sparcinio Scamínio; Sonia Regina Giancoli Barreto; Bianca Martins Estevão; Kassio Papi da Silva Zanoni; Fabiana Inoue

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Barreto,W.J., Bernardino, Nathalia D Elboux, Afonso, R., Doi, S. M. O.
BIODEGRADAÇÃO DE UMA MISTURA DE CORANTES TÊXTEIS USANDO O FUNGO *Ganoderma sp*: UM ESTUDO CINÉTICO. Química Nova, v.34, p.568/ - 572, 2011.

Apresentação de Trabalho em Congressos

1. FARIA, D. L. A., IZUMI, C. M. S., BERNARDINO, N. D.
Análise direta de pedras preciosas por microscopia Raman: Identificação de simulantes de turquesa, Apresentação na forma oral no 16° Encontro Nacional de Química Analítica, 23 a 26 de outubro de 2011, Campos do Jordão-SP

2. BERNARDINO, N. D., PUGLIERI, T. S., FARIA, D. L. A.
Degradação de aglutinantes: efeito de luz e de óxidos metálicos, 2011. Apresentação de trabalho na forma de painel na 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 23 a 26 de maio de 2011, Florianópolis-SC.

3. FARIA, D. L. A., BERNARDINO, N. D., CONSTANTINO, V. R. L.

Limpando moedas de cobre: um laboratório químico na cozinha de casa., 2011. Apresentação de trabalho na forma de painel na 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 23 a 26 de maio de 2011, Florianópolis-SC.

4. BERNARDINO, N. D., AFONSO, R., DOI, S. M. O., BARRETO,W.J.
Biodegradação de corantes têxteis em efluentes industriais pelo fungo Pleurotus ostreatus: um estudo cinético., 2010. Apresentação de trabalho a forma de painel na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 28 a 31 de maio de 2010, Águas de Lindóia-SP.

4. AFONSO, R., DOI, S. M. O., BERNARDINO, N. D., BARRETO,W.J.
Cinética de degradação simultânea de corantes têxteis em efluente pelo fungo Ganoderma spp usando o método PLS., 2010. Apresentação de trabalho a forma de painel na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 28 a 31 de maio de 2010, Águas de Lindóia-SP.

6. FARIA, D. L. A., MIANI, P. C., BERNARDINO, N. D.
Química forense como recurso didático: A química na ponta dos dedos., 2010. Apresentação de trabalho a forma de painel no 2º Encontro Nacional de Química Forense, 8 a 11 de dezembro de 2010, Ribeirão Preto-SP.

7. FARIA, D. L. A., BERNARDINO, N. D.
SERS em química forense: prós e contras, 2010. Apresentação de trabalho a forma de painel no 2º Encontro Nacional de Química Forense, 8 a 11 de dezembro de 2010, Ribeirão Preto-SP.

8. BERNARDINO, N. D., AFONSO, R., BARRETO,W.J., DOI, S. M. O., SCARMÍNIO, I. S., BARRETO, S. R. G.
Acompanhamento cinético da biodegradação de corantes têxteis usando o método de calibração multivariada, 2009. Apresentação de trabalho a forma de painel no XLIX Congresso Brasileiro de Química, 4 a 8 de outubro de 2009, Porto Alegre-RS

9. BERNARDINO, N. D., BARRETO,W.J.
Cinética de biodegradação de efluentes têxteis com Pleurotus ostreatus usando a regressão dos minimos quadrados parciais, 2009. Apresentação de trabalho na forma oral no XVIII Encontro anual de iniciação científica, 30 de setembro a 2 de outubro de 2009, Londrina-PR

10. BERNARDINO, N. D., BARRETO,W.J., BARRETO, S. R. G., DOI, S. M. O., AFONSO, R., SCARMÍNIO, I. S.
Estudo cinético da degradação de Efluentes têxteis com Pleurotus ostreatus, 2009. Apresentação de trabalho a forma de painel no XLIX Congresso Brasileiro de Química, 4 a 8 de outubro de 2009, Porto Alegre-RS

11. BERNARDINO, N. D., BARRETO,W.J.
Quantificação e biodegradação de corantes têxteis em efluentes industriais, 2009. Apresentação de trabalho na forma oral no 3° Ciclo de de apresentações de TCC do curso de química, 3 a 16 de novembro de 2009, Londrina-PR

12. BERNARDINO, N. D., BARRETO,W.J.
Analise quantitativa de corantes em efluentes industriais utilizando a espectrofotometria UV-VIS associada ao modelo da regressão dos minimos quadrados parciais., 2008. Apresentação de trabalho na forma oral na XXIV Semana da Química e I Jornada de Pós-Graduação em Química, 19 a 22 de agosto de 2008, Londrina-PR

13. BARRETO,W.J., BERNARDINO, N. D.
Analise quantitativa de corantes em efluentes industriais utilizando a espectroscopia UV-Vis associado ao modelo de Regressão dos minimos quadrados, 2008. Apresentação de trabalho a forma oral no XVII Encontro anual de iniciação científica, 19 a 22 de novembro de 2008, Foz do Iguaçu-PR

Eventos
Participação em eventos

1. **16° Encontro Nacional de Química Analítica**, 2011

2. **34° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Quimica**, 2011

3. **2° Encontro Nacional de Química Forense**, 2010.

4. **XLIX Congresso Brasileiro de Química**, 2009.

5.**XXIV Semana da Quimica e I Jornada de Pós-graduação em química**, 2008.

6. **XXIII Semana da Quimica - Interdisciplinariedade na caracterização Quimica**, 2007.
7. **XXII Semana da Quimica - Gerenciamento de Residuos - 2006**, 2006