



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Kleiton Oliveira Santos

# **ESTUDOS DE BIOMOLÉCULAS POR PAS E TDDFT EM AÇAÍ IN NATURA**

Campina Grande

2019

Kleiton Oliveira Santos

# **ESTUDOS DE BIOMOLÉCULAS POR PAS E TDDFT EM AÇAÍ IN NATURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito final à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Kennedy Leite Agra  
Coorientador: Prof. Dr. José Suassuna Filho

Campina Grande

2019

S237e Santos, Kleiton Oliveira.  
Estudos de biomoléculas por PAS e TDDFT em açaí in natura /  
Kleiton Oliveira Santos. – Campina Grande, 2020.  
122 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de  
Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.  
"Orientação: Prof. Dr. Kennedy Leite Agra, Prof. Dr. José Suassuna  
Filho".  
Referências.

1. Física Atômica e Molecular. 2. Antocianinas. 3. Espectroscopia  
Fotoacústica. 4. Teoria Funcional Dependente do Tempo (TDDFT).  
5. UV-Visível. I. Agra, Kennedy Leite. II. Suassuna Filho, José.  
III. Título.

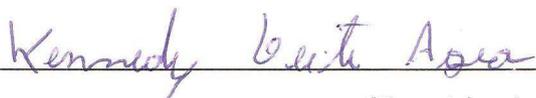
CDU 539.18(043)

**KLEITON OLIVEIRA SANTOS**

**ESTUDO DE BIOMOLÉCULAS POR PAS E TDDFT EM AÇAÍ *IN NATURA***

Dissertação aprovada em 30/07/2019

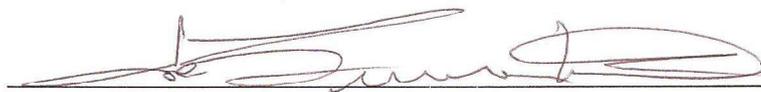
**BANCA EXAMINADORA**



---

(Presidente)

Prof. Dr. Kennedy Leite Agra  
Unidade Acadêmica de Física – UFCG



---

(Coorientador)

Prof. Dr. José Suassuna Filho  
Unidade Acadêmica de Física – UFCG



---

(Membro interno)

Prof. Dr. Rodrigo José da Silva Lima  
Unidade Acadêmica de Física – UFCG



---

(Membro externo)

Prof. Dr. Ubiratan Correia Silva  
Escola Agrícola de Jundiá - UFRN

*Aos Meus pais Inaldete e Adilson e à minha noiva Andrezza.*

# AGRADECIMENTOS

- A Deus, Senhor da vida, por tudo que eu pude vivenciar até hoje, pelas pessoas que conheci e por tudo que ainda está por vir.
- Aos meus pais, Inaldete e Adilson, por todo amor, educação, carinho e paciência para comigo. À minha noiva, Andrezza Lima, pelo incentivo, companheirismo e pela paciência com meus momentos de ausência. E, aos meus irmãos, Mikaelle e Kleilton, por todo apoio.
- Ao Professor Kennedy Leite Agra, meu Orientador, um agradecimento carinhoso, por todos os momentos de paciência, dedicando parte do seu tempo, para compartilhar comigo seus valiosos conhecimentos, não apenas na área acadêmica, mas também pelos conselhos e ensinamentos de valores humanos.
- Ao Professor José Suassuna Filho, um agradecimento especial, por sempre ter acreditado em mim, aceitando tal papel nesta pesquisa, bem como pelas experiências e orientações, em sala de aula; sobretudo, pelas conversas e pelos conselhos dados.
- Ao Professor Ubiratan Correia Silva e ao Prof. Dr. Rodrigo José da Silva Lima, membros da Banca, por aceitarem avaliar este trabalho, de forma a compartilhar os seus valiosos conhecimentos e acrescentar mais valor a esta pesquisa.
- À CAPES, pelo suporte financeiro.
- Aos colegas do mestrado, pela torcida, pelo conhecimento compartilhado, pelas conversas e palavras de motivação. Em especial, a todos os professores do Programa.

*O amor é paciente, o amor é bondoso. Não inveja, não se vangloria, não se orgulha.  
Não maltrata, não procura seus interesses, não se ira facilmente, não guarda rancor.*

*O amor não se alegra com a injustiça, mas se alegra com a verdade.*

*Tudo sofre, tudo crê, tudo espera, tudo suporta.*

*(Bíblia Sagrada, 1 Coríntios 13:4-7)*

# RESUMO

Devido à notoriedade de o açaí ser rico em biomoléculas funcionais, este trabalho é motivado pela necessidade de investigar esse fruto como uma boa fonte de antocianinas. A presente dissertação é desenvolvida mediante a busca de respostas para estes problemas de pesquisa: Quais as principais biomoléculas de antocianinas no fruto tropical – açaí? Como a Espectroscopia Fotoacústica, juntamente com os cálculos de transições eletrônicas via TDDFT explica os RED SHIFT, em razão dos grupos funcionais dessas moléculas e de suas posições na estrutura? Para que respostas sejam apresentadas a essas questões, o objetivo geral desta investigação é verificar as biomoléculas funcionais de antocianinas no açaí in natura. De modo específico, os objetivos são: 1) associar o uso da Espectroscopia Fotoacústica aos cálculos de transições eletrônicas, via TDDFT; 2) analisar os RED SHIFT observados, nas seis principais antocianinas identificadas, em razão dos grupos funcionais e das suas posições na estrutura. Para a eficácia da referida comprovação, amostras de açaí foram adquiridas frescas, diretamente da região amazônica, e analisadas por meio do espectrômetro fotoacústico pertencente ao Laboratório de Fotoacústica, da Unidade Acadêmica de Física, da Universidade Federal de Campina Grande; juntamente com cálculos da Teoria Funcional Dependente do Tempo (TDDFT) e espectros de UV-Visível, encontrados na literatura. As análises e discussões produzidas elucidaram que a técnica fotoacústica permitiu fazer a identificação sem a necessidade da utilização de um solvente, o qual deslocaria os picos para comprimentos mais longos. Em síntese, a meticulosa revisão de literatura e a sistemática análise desenvolvidas revelam o ineditismo deste trabalho, de usar a técnica de fotoacústica, aliada aos cálculos de TDDFT, ambos aplicados em açaí in natura, para analisar o grupo das antocianinas.

**Palavras-chave:** Antocianinas. Espectroscopia fotoacústica. TDDFT. UV-Visível.

# ABSTRACT

Due to the notoriety of açai being rich in functional biomolecules, this work is motivated by the need to investigate this fruit as a good source of anthocyanins. THE This dissertation is developed by searching for answers to these research problems: What are the main anthocyanin biomolecules in tropical fruit - açai? As Photoacoustic Spectroscopy, together with the calculation of electronic transitions via TDDFT explains RED SHIFT, due to the functional groups of these molecules and their positions in the structure? In order for answers to be presented to these questions, the general objective of this investigation is to verify the functional anthocyanins biomolecules in açai in natura. Specifically, the objectives are: 1) to associate the use of Photoacoustic Spectroscopy together with the calculations of electronic transitions via TDDFT; 2) analyze the observed RED SHIFT in the six main identified anthocyanins, according to the functional groups and their positions in the structure. For the effectiveness of this verification, açai samples were obtained fresh from the Amazon region and analyzed by means of the photoacoustic spectrometer belonging to the Laboratory of Photoacoustics, Academic Unit of Physics, Federal University of Campina Grande; together with Time Dependent Functional Theory (TDDFT) calculations and UV-Visible spectra found in the literature. The analysis and discussions produced showed that the photoacoustic technique allowed the aforementioned identification without the use of a solvent, which would shift the peaks to longer lengths. In summary, the meticulous literature review and systematic analysis developed reveal the unprecedentedness of this work, using the photoacoustics technique, combined with TDDFT calculations, both applied in fresh açai, to analyze the anthocyanin group.

**Keywords:** Anthocyanins. Photoacoustic spectroscopy. TDDFT. UV-Visible.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estruturas químicas do benzeno. . . . .	21
Figura 2 – Composto formado a partir da adição do grupo -OH na molécula de benzeno. . . . .	21
Figura 3 – Estrutura química de um fenol simples. . . . .	22
Figura 4 – Estrutura base dos flavonóides. . . . .	23
Figura 5 – Cátion 2-fenilbenzopirilium (flavilium). . . . .	25
Figura 6 – Antocianidina +3 -O- glucosídeo. . . . .	25
Figura 7 – Fórmulas estruturais das principais antocianinas encontradas em frutas. . . . .	26
Figura 8 – Estrutura molecular da delphinidina na forma de aglicona . . . . .	26
Figura 9 – Delphinidina-3-O-glucoside. . . . .	26
Figura 10 – Estrutura molecular da petunidina na forma de aglicona . . . . .	27
Figura 11 – Petunidina 3-glucoside. . . . .	27
Figura 12 – Estrutura molecular da malvidina na forma de aglicona . . . . .	28
Figura 13 – Malvidina 3-glucoside. . . . .	28
Figura 14 – Estrutura molecular da cianidina na forma de aglicona . . . . .	29
Figura 15 – Cianidina-3-O-glucoside. . . . .	29
Figura 16 – Estrutura molecular da peonidina na forma de aglicona . . . . .	30
Figura 17 – Peonidina-3-O-glucoside. . . . .	30
Figura 18 – Estrutura molecular da pelargonidina na forma de aglicona . . . . .	30
Figura 19 – Pelargonidina-3-O-glucoside. . . . .	30
Figura 20 – Interação eletrostática de atração entre os núcleos e os elétrons e de repulsão entre os elétrons. . . . .	32
Figura 21 – Amostragem de Maxwell: a luz como um componente do espectro eletromagnético . . . . .	43
Figura 22 – Dois estados de energia de uma molécula . . . . .	44
Figura 23 – Diminuição da intensidade de uma radiação monocromática após atravessar uma cubeta . . . . .	46
Figura 24 – Luz incidente passando por uma camada de espessura infinitesimal de uma solução cuja espessura é $dx$ . . . . .	46
Figura 25 – Alexander Graham Bell . . . . .	48
Figura 26 – Fotofone . . . . .	48
Figura 27 – Formas de decaimento radioativo e não-radioativo. . . . .	49
Figura 28 – Processos de decaimento para a geração de calor na amostra . . . . .	49
Figura 29 – Fenômeno fototérmico: uma consequência de a iluminação superficial utilizar uma fonte de luz modulada . . . . .	50

Figura 30 – Esquema ilustrativo da geração de ondas de pressão, dentro da câmara fechada, onde o microfone as detecta. . . . .	51
Figura 31 – Difusão Térmica. . . . .	51
Figura 32 – Expansão Térmica. . . . .	52
Figura 33 – Flexão Termoelástica. . . . .	52
Figura 34 – Contribuição Fotobárica. . . . .	52
Figura 35 – Esquema ilustrativo de uma câmara fotoacústica utilizada no modelo RG.	53
Figura 36 – Condução de calor em uma sólido. . . . .	54
Figura 37 – Amostra absorvedora quanto à luz incidente $l_\beta \approx l_s$ . . . . .	61
Figura 38 – Amostra transparente à luz incidente $l_\beta \gg l_s$ . . . . .	61
Figura 39 – Amostra opaca à luz incidente $l_\beta \ll l_s$ . . . . .	61
Figura 40 – Variação do comprimento de difusão térmica com a frequência. . . . .	62
Figura 41 – Casos especiais do Sinal PA para o modelo de Rosencwaig-Gersho. . . . .	63
Figura 42 – Fruto Tropical Açaí . . . . .	65
Figura 43 – Euterpe oleracea $l_\beta \gg l_s$ . . . . .	65
Figura 44 – Diagrama do Espectrômetro Fotoacústico . . . . .	68
Figura 45 – Detalhes da Célula Fotoacústica e do Sinal Fotoacústico . . . . .	69
Figura 46 – Diagrama do Espectrômetro Fotoacústico . . . . .	70
Figura 47 – Espectros PAS acumulados do negro fumo . . . . .	71
Figura 48 – Porta amostras da célula PAS . . . . .	72
Figura 49 – Célula fotoacústica. . . . .	72
Figura 50 – Amostra de Negro Fumo . . . . .	73
Figura 51 – Os picos do espectro fotoacústico do açaí. . . . .	74
Figura 52 – Espectro Fotoacústico do açaí com a região espectral visível 350 - 600 nm.	76
Figura 53 – Espectro TDDFT da cianina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09. . . . .	77
Figura 54 – Espectro TDDFT da delfinina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09. . . . .	78
Figura 55 – Espectro TDDFT da petunina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09. . . . .	78
Figura 56 – Espectro TDDFT da malvinina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09. . . . .	79
Figura 57 – Espectro TDDFT da peonina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09. . . . .	80
Figura 58 – Espectro TDDFT da pelargonina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09. . . . .	80
Figura 59 – Hibridização do carbono no estado fundamental . . . . .	97
Figura 60 – Hibridização do carbono com um elétron promovido . . . . .	97
Figura 61 – Carbono no estado hibridizado $sp^3$ . . . . .	97

Figura 62 – Carbono no estado hibridizado $sp^2$ . . . . .	97
Figura 63 – Carbono no estado hibridizado $sp$ . . . . .	98
Figura 64 – Molécula de benzeno e a deslocalização de elétrons $\pi$ . . . . .	99
Figura 65 – Combinação de Orbitais Atômicos: a resultante diminuição de energia - Orbital ligante. . . . .	101
Figura 66 – Combinação de Orbitais Atômicos: o resultante aumento de energia - Orbital antiligante. . . . .	101
Figura 67 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, formados a partir de dois orbitais $S$ atômicos. . . . .	101
Figura 68 – Formato do orbital do tipo $1s$ . . . . .	102
Figura 69 – Formato do orbital do tipo $2s$ . . . . .	102
Figura 70 – Representação esquemática do orbital $2p$ na direção $x$ do plano cartesiano.	103
Figura 71 – Representação esquemática do orbital $2p$ na direção $y$ do plano cartesiano.	103
Figura 72 – Representação esquemática do orbital $2p$ na direção $z$ do plano cartesiano.	103
Figura 73 – Equivalência entre as regiões positiva e negativa da função de onda radial e a distribuição de probabilidade . . . . .	104
Figura 74 – Distribuição radial . . . . .	104
Figura 75 – Formação de um orbital $\sigma$ ligante e um $\sigma$ antiligante . . . . .	105
Figura 76 – Formação de um orbital $\pi$ ligante . . . . .	105
Figura 77 – Formação de um orbital $\pi$ antiligante . . . . .	105
Figura 78 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, formados a partir da molécula de oxigênio . . . . .	105
Figura 79 – Níveis de energia molecular eletrônica e principais transições dos orbitais.	107
Figura 80 – Molécula do benzeno. . . . .	111
Figura 81 – Diagrama de energia para a molécula de benzeno. . . . .	113
Figura 82 – Formação de um orbital molecular: a partir da combinação linear em fase de todos os orbitais atômicos $p_z$ . . . . .	114
Figura 83 – Formação de um orbital molecular: a partir de um plano nodal através dos átomos. . . . .	116
Figura 84 – Formação de um orbital molecular: a partir de um plano nodal através das ligações. . . . .	116
Figura 85 – Formação de um orbital molecular: a partir de dois planos nodais através dos átomos. . . . .	117
Figura 86 – Formação de um orbital molecular: a partir de dois planos nodais através das ligações. . . . .	117
Figura 87 – Formação de um orbital molecular: a partir da combinação linear fora de fase de todos os orbitais atômicos $p_z$ . . . . .	118
Figura 88 – Representação gráfica dos orbitais moleculares do benzeno. . . . .	119

Figura 89 – Previsão teórica para a molécula de Benzeno, através de cálculo de TDDFT. . . . .	120
Figura 90 – Gráfico do espectro de absorção da molécula de benzeno em fase gasosa.	121
Figura 91 – Estado fundamental $^1A_{1g}$ , para a molécula de benzeno. . . . .	121
Figura 92 – Estado excitado $^1B_{1u}$ . . . . .	121
Figura 93 – Estados de energia . . . . .	121
Figura 94 – Espectro UV-Visível de polienos: forma $CH_3(CH = CH)_nCH_3$ com $n = 3, 4$ e $5$ . . . . .	122
Figura 95 – Efeito da conjugação nas transições $\pi \longrightarrow \pi^*$ . . . . .	122

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos compostos fenólicos de acordo com o esqueleto básico.	22
Tabela 2 – Grupo de flavonoides, seus componentes bioativos e fontes alimentares.	24
Tabela 3 – Grupos substituintes de antocianidinas mais frequentes na natureza.	25
Tabela 4 – Medição da delphinidina por espectroscopia UV-Visível.	27
Tabela 5 – Medição da petunidina por espectroscopia UV-Visível.	27
Tabela 6 – Medição da malvidina por espectroscopia UV-Visível.	28
Tabela 7 – Medição da cianidina por espectroscopia UV-Visível.	29
Tabela 8 – Medição da peonidina por espectroscopia UV-Visível.	30
Tabela 9 – Medição da pelargonidina por espectroscopia UV-Visível.	31
Tabela 10 – Regiões espectrais do visível com seus respectivos comprimentos de onda.	43
Tabela 11 – As transições e suas respectivas quantizações.	45
Tabela 12 – Parâmetros fototérmicos utilizados.	50
Tabela 13 – Coeficiente de Difusividade Térmica do açaí.	64
Tabela 14 – Principais benefícios atrelados ao consumo de açaí	66
Tabela 15 – Dados de espectroscopia UV-Vis de Biomoléculas Funcionais previstas nas frutas a serem estudadas.	66
Tabela 16 – Dados obtidos do espectro fotoacústico do açaí na região de 230 - 347: número do pico, comprimentos da onda e intensidades do sinal.	75
Tabela 17 – Dados obtidos do espectro fotoacústico do açaí na região de 389 - 495: número do pico, comprimentos da onda e intensidades do sinal.	76
Tabela 18 – Picos de bandas de TDDFT e PAS (em nm) das antocianinas investigadas, neste trabalho.	81
Tabela 19 – Níveis possíveis do número quântico principal $n$ .	94
Tabela 20 – Tipo de orbital correspondente a cada valor de $l$ .	95
Tabela 21 – Quantidade de orbitais e os possíveis valores para o $m_l$ .	95
Tabela 22 – Tipos de transição, faixas e cromóforos	108
Tabela 23 – Autovalores em ordem crescente de energia.	113

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>Cyd</i>	Cianidina
<i>DFT</i>	Density Functional Theory
<i>Dpd</i>	Delfinidina
<i>GGA</i>	Generalized Gradient Approximation
<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>HFR</i>	Hartree-Fock-Roothaan
<i>HF – SCF</i>	Self-Consistent Field Method Hartree-Fock
<i>HK</i>	Hohenberg-Kohn
<i>HPLC</i>	High Performance Liquid Chromatography
<i>KS</i>	Kohn-Sham
<i>LCAO</i>	Linear Combination of Atomic Orbitals
<i>LDA</i>	Local Density Approximation
<i>Mvd</i>	Malvidina
<i>MO</i>	Hartree-Fock-Roothaan
<i>PAS</i>	Photoacoustic Spectroscopy
<i>PCM</i>	Polarizable continuum model
<i>Pg</i>	Pelargonidina
<i>Pn</i>	Peonidina
<i>Pt</i>	Petundina
<i>RG</i>	Rosencwaig e Gersho
<i>SCF</i>	Self-consistent field
<i>TDDFT</i>	Time-dependent DFT
<i>TLV</i>	Bond Valence Theory
<i>TOM</i>	Molecular Orbital Theory
<i>UV</i>	Ultraviolet

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>21</b>
2.1.1	Grupos Funcionais	21
<b>2.2</b>	<b>Funções Orgânicas Oxigenadas</b>	<b>22</b>
2.2.1	Fenol $C_6H_5OH$	22
<b>2.3</b>	<b>Flavonoides</b>	<b>23</b>
2.3.1	Antocianidinas	26
2.3.1.1	Delfinidina $C_{15}H_{11}O_{7+}$	26
2.3.1.2	Petunidina $C_{16}H_{13}O_{7+}$	27
2.3.1.3	Malvidina $C_{17}H_{15}O_{7+}$	28
2.3.1.4	Cianidina $C_{15}H_{11}O_{6+}$	28
2.3.1.5	Peonidina $C_{16}H_{13}O_{6+}$	29
2.3.1.6	Pelargonidina $C_{15}H_{11}O_{5+}$	30
<b>2.4</b>	<b>Sistemas multieletrônicos</b>	<b>31</b>
<b>2.5</b>	<b>Método Hartree Fock</b>	<b>32</b>
2.5.1	Funções de Base	36
2.5.1.1	Base Mínima (SZ)	36
2.5.1.2	Base Double Zeta (DZ)	37
2.5.1.3	Base Triple Zeta (TZ)	37
2.5.1.4	Base Split Valence (SV)	37
2.5.1.5	Funções Polarizadas	37
2.5.1.6	Funções Difusas	37
<b>2.6</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>38</b>
2.6.1	Aproximação do Gradiente Generalizado	40
<b>2.7</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo</b>	<b>41</b>
<b>2.8</b>	<b>Fundamentos da Espectroscopia</b>	<b>41</b>
2.8.1	Propriedades da Radiação Eletromagnética	42
2.8.2	Espectro Eletromagnético	42
2.8.3	Relações das Propriedades da Luz	43
2.8.4	Interação Luz $\Leftrightarrow$ Matéria	44
<b>2.9</b>	<b>Técnicas de Espectroscopias</b>	<b>45</b>
2.9.1	A Lei de Lambert-Beer	45
<b>2.10</b>	<b>A Teoria Fotoacústica</b>	<b>47</b>

2.10.1	Introdução Histórica . . . . .	47
2.10.2	Efeito Fototérmico . . . . .	48
2.10.3	Efeito Fotoacústico . . . . .	50
2.10.4	Equação da Difusão Térmica . . . . .	53
2.10.5	Produção do Sinal Fotoacústico: Equação Geral . . . . .	57
2.10.5.1	Casos Limites . . . . .	63
<b>3</b>	<b>MATERIAIS, MÉTODOS E MONTAGENS EXPERIMENTAIS . . .</b>	<b>65</b>
<b>3.1</b>	<b>Açaí: Conceituação, Propriedades e Benefícios . . . . .</b>	<b>65</b>
<b>3.2</b>	<b>Estruturas Moleculares Previstas . . . . .</b>	<b>66</b>
<b>3.3</b>	<b>Espectroscopia Fotoacústica . . . . .</b>	<b>67</b>
3.3.1	Elementos de Espectroscopia Fotoacústica . . . . .	67
3.3.2	Princípios de Funcionamento do Espectrômetro Fotoacústico . . . . .	68
3.3.3	Acumulação Espectral e Normalização . . . . .	70
<b>3.4</b>	<b>Preparação das Amostras . . . . .</b>	<b>71</b>
<b>3.5</b>	<b>Detalhes Computacionais . . . . .</b>	<b>73</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>74</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS . . . . .</b>	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>85</b>
	<b>ANEXOS . . . . .</b>	<b>93</b>
	<b>ANEXO A – ORBITAIS HÍBRIDOS EM COMPOSTOS DE CARBONO</b>	<b>94</b>
<b>A.1</b>	<b>Números Quânticos . . . . .</b>	<b>94</b>
A.1.1	Número Quântico Principal ( $n$ ) . . . . .	94
A.1.2	Número Quântico Secundário ou Azimutal ( $l$ ) . . . . .	94
A.1.3	Número Quântico Magnético ( $m$ ou $m_l$ ) . . . . .	95
A.1.4	Número Quântico de Spin ( $s$ ou $m_s$ ) . . . . .	95
<b>A.2</b>	<b>Teoria da Ligação de Valência - TLV . . . . .</b>	<b>96</b>
A.2.1	Hibridização de Orbitais Atômicos . . . . .	96
A.2.2	Compostos Aromáticos . . . . .	98
	<b>ANEXO B – TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES . . . . .</b>	<b>100</b>
<b>B.1</b>	<b>Orbitais Moleculares . . . . .</b>	<b>100</b>
<b>B.2</b>	<b>Representação dos Orbitais Moleculares . . . . .</b>	<b>102</b>
B.2.1	Estrutura Eletrônica de Moléculas Diatômicas Homonucleadas . . . . .	104
<b>B.3</b>	<b>Estrutura Eletrônica de Moléculas Poliatômicas . . . . .</b>	<b>106</b>

B.3.1	Tipos de Transições . . . . .	106
	<b>ANEXO C – APROXIMAÇÕES DE HÜCKEL . . . . .</b>	<b>109</b>
C.1	Efeitos da Conjugação . . . . .	122

# 1 INTRODUÇÃO

A identificação de moléculas em materiais biológicos tem se tornado um tema recorrente para o conhecimento da biodiversidade brasileira [1]. Em especial, o estudo de biomoléculas em frutos da Amazônia brasileira tem contribuído para diversas aplicações na indústria de fármacos, cosméticos e corantes naturais em alimentos. Apesar de outras áreas poderem servir de nicho para a aplicação dessas biomoléculas, principalmente as de matérias biodegradáveis e agrícolas, um estudo com base em princípios físico-quânticos tem potencial de identificar e entender particularidades das biomoléculas que ainda precisam ser investigadas.

Desse contexto, investigamos o açaí, não apenas devido à sua natureza de ser um fruto tipicamente brasileiro da região amazônica, mas porque tem despontado, na indústria em geral, como rico em inúmeras biomoléculas funcionais. Inclusive, suas importantes aplicações, na área de saúde, é consequência de seu poder terapêutico e antioxidante.

Na constituição do açaí, os compostos fenólicos compreendem um grande grupo de substâncias orgânicas funcionais e os flavonóides são um subgrupo de destaque. As antocianinas pertencem ao grupo dos flavonóides, o qual possui uma pluralidade de pigmentos amplamente distribuídos no mundo das plantas, sendo responsáveis por sua diversidade de cores, incluindo azul, roxo, violeta, magenta, vermelho e laranja [2]. Além dessa função para as plantas, as antocianinas também trazem benefícios para nós humanos. Embora não possuamos capacidade de produção dessa molécula, podemos obtê-la através da ingestão das plantas [3].

Aliás, há técnicas, como a Espectroscopia Fotoacústica (Photoacoustic Spectroscopy - PAS), que simulam os espectros das moléculas. Por um lado, a PAS se destaca por conseguir medir sinais em amostras opacas e também em amostras com efeito de espalhamento da luz. Por outro lado, para a obtenção de um espectro em um equipamento usual, a amostra precisa ser preparada, de modo que, normalmente, seja diluída em algum solvente (etanol, acetona, água, entre outros) [4]. Esse preparo tanto exige algum tempo para que as reações químicas ocorram, quanto desloca os níveis de energia nas transições eletrônicas, o que provoca o deslocamento dos picos no espectro e, em alguns casos mais extremos, as transições ficam difíceis de serem identificadas [5]. Contudo, para a PAS isso não é um problema, uma vez que a amostra pode ser utilizada in natura (o que dispensa preparo especial). Por conseguinte, essas características tornam a PAS uma excelente escolha para analisar materiais biológicos. Dado esse motivo, esta é uma das técnicas experimentais escolhidas para a realização das medidas, desta dissertação.

Para certificar os dados experimentais, utilizamos de cálculos teóricos da Teoria

Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT), que possibilitaram a identificação das moléculas de antocianinas em estudo. O uso dessa teoria é comumente requisitado em trabalhos que visam analisar moléculas, além de outros métodos que também podem ser utilizados, como é caso da Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM).

Dada a complexidade em torno de nosso objeto empírico de pesquisa, o presente trabalho se justifica por três razões. Em primeiro lugar, a identificação de biomoléculas funcionais em todos os tipos de, por exemplo, frutas, vegetais e cereais é de grande interesse científico. Posto que o grupo flavonoides é composto de diversos subgrupos, dentre os quais, destacam-se as antocianinas. Esta família de flavonoides aparece na literatura científica como sendo moléculas potencialmente antioxidantes, anti-inflamatórias e anticancerígenas, conferindo a elas propriedades farmacológicas, além de nutricionais.

Perante esse necessário e referido contínuo de investigações, em segundo lugar, seguimos o mesmo enfoque científico do grupo de fotoacústica, ao estabelecermos uma relação entre dados experimentais (PAS) e dados teóricos (TDDFT). Assim, esse cruzamento de dados favorece a compreensão do fenômeno físico na sua quase totalidade. Nesse particular, em terceiro lugar, trazemos contribuições para um âmbito de exiguidade de dados de PAS, na literatura, em conjunto com dados teóricos de TDDFT, para identificar as antocianinas. Logo, este é sobremaneira um trabalho singular e pioneiro.

Com base nos supracitados benefícios do açaí e embora haja esse mencionado interesse investigativo, ainda carecemos de pesquisas que permitam saber: Quais as principais biomoléculas de antocianinas presentes no fruto tropical – açaí? Como a Espectroscopia Fotoacústica, juntamente com os cálculos de transições eletrônicas via TDDFT, explica os RED SHIFT, em razão dos grupos funcionais dessas moléculas e de suas posições na estrutura?

Assim, o presente trabalho tem como objetivo verificar as biomoléculas funcionais de antocianinas no fruto do açaí in natura. De modo específico, os objetivos são: 1) associar o uso da Espectroscopia Fotoacústica aos cálculos de transições eletrônicas, via TDDFT; 2) analisar os RED SHIFT observados, nas seis principais antocianinas identificadas, em razão dos grupos funcionais e das suas posições na estrutura.

A fim de que as questões de pesquisa sejam respondidas e os objetivos cumpridos, esta dissertação segue um plano organizacional em cinco capítulos. O primeiro é composto por esta introdução, que reúne aspectos relevantes de investigação: problemas, objetivos e justificativas, situando-os nos estudos de dados experimentais (PAS) e teóricos (TDDFT). O segundo, de fundamentação teórica, evidencia explicações sobre as antocianinas, o método Hartree Fock, os cálculos de TDDFT, as técnicas de espectroscopias e a teoria fotoacústica. O terceiro, de metodologia, relata o detalhamento sobre os materiais e métodos utilizados, o aparato experimental, a configuração e o funcionamento dos espectrômetros. O quarto, de resultados e discussões, contém a análise dos resultados experimentais de PAS e UV-VIS

---

e os teóricos TDDFT. Por fim, o quinto capítulo é composto pela conclusão e pelas perspectivas futuras, o qual ratifica o ineditismo do uso da técnica de fotoacústica, aliada aos cálculos de TDDFT, ambos aplicados em açaí in natura, para analisar o grupo das antocianinas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Compostos Orgânicos

A vida, como a conhecemos, não poderia existir sem a presença dos compostos de carbono. O principal motivo para a quantidade abundante desses compostos é o fato de o carbono fazer ligações covalentes muito fortes entre si, levando à formação de cadeias dos mais diferentes tipos e tamanhos, além de ligar-se fortemente com outros elementos do tipo oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre [6].

Dessas cadeias, a que se apresenta como um hexágono perfeito, com as seis ligações C-C, que exigem a mesma distância, é o benzeno ( $C_6H_6$ ). Essa molécula *embrião* forma a molécula em estudo (antocianina) e possui estrutura classificada como uma cadeia carbônica cíclica, aromática (constituída por compostos que apresentam o anel benzênico em sua estrutura), insaturada (apresenta pelo menos uma ligação dupla) e homogênea (não apresenta nenhum elemento diferente do carbono, entre dois carbonos). Tal cadeia pode ser representada através das estruturas mostradas na Figura 1.

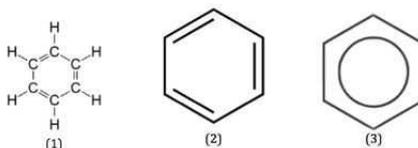


Figura 1 – Estruturas químicas do benzeno.

#### 2.1.1 Grupos Funcionais

Os denominados grupos funcionais são agrupamentos com características peculiares que, por seu caráter singular, possibilitam classificar uma substância [6]. Um dos principais grupos funcionais encontrados na estrutura das antocianinas é o hidroxila  $-OH$ , já que sua presença na cadeia carbônica acaba determinando um tipo de substância. Conforme ilustrado, a Figura 2 apresenta um novo composto formado a partir da adição do grupo hidroxila  $-OH$ , na estrutura do benzeno, conhecido como **fenol**.

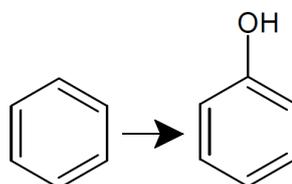


Figura 2 – Composto formado a partir da adição do grupo  $-OH$  na molécula de benzeno.

## 2.2 Funções Orgânicas Oxigenadas

### 2.2.1 Fenol $C_6H_5OH$

No fenol, o grupo hidroxila está ligado diretamente a um anel aromático. Os fenóis diferem dos álcoois (compostos formados por hidroxilas ligadas a átomos de carbono saturados [7], por serem ácidos fracos, pois possuem uma estrutura de ressonância representada por duas ou mais estruturas. Essas diferem apenas no arranjo dos elétrons, resultado da deslocalização e estabilização da base conjugada [8]. A Figura 3 apresenta a forma estrutural do fenol simples.

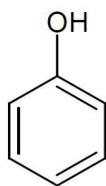


Figura 3 – Estrutura química de um fenol simples.

Muitos compostos fenólicos simples apresentam funções importantes nos vegetais, agindo como compostos de defesa contra patógenos e herbívoras [9]. Os vegetais podem modificar os esqueletos carbônicos básicos de compostos fenólicos simples, para formar produtos mais complexos. Compostos fenólicos podem ser agrupados em diferentes classes, de acordo com a sua estrutura química básica (tais como o tipo e o número de anéis fenóis), bem como em diferentes subclasses, conforme substituições específicas na estrutura básica [10]. A tabela 1 apresenta algumas das principais classes de compostos fenólicos em plantas, segundo o número de carbono.

Tabela 1 – Classificação dos compostos fenólicos de acordo com o esqueleto básico [11].

Estrutura	Classe
$C_6$	Fenóis simples
$C_6 - C_1$	Ácidos fenólicos
$C_6 - C_2$	Acetofenonas e ácidos fenilacéticos
$C_6 - C_3$	Ácido hidroxicinâmico, fenilpropanoides
$C_6 - C_4$	Naftoquinonas
$C_6 - C_1 - C_6$	Xantonas
$C_6 - C_2 - C_6$	Estilbenos
$C_6 - C_3 - C_6$	<b>Flavonoides</b>
$(C_6 - C_3 - C_6)_2$	Lignanais
$(C_6 - C_3)_2$	Diflavonoides
$(C_6)_n$	Melaninas vegetais
$(C_6 - C_3)_n$	Ligninas
$(C_6 - C_1)_n$	Taninos hidrolisáveis
$(C_6 - C_3 - C_6)_n$	Taninos condensados

Desses compostos, a classe dos flavonoides está em destaque negrito, na Tabela 1, porque nela se encontra a subclasse das antocianinas, estudada neste trabalho. Em virtude desse interesse investigativo, a seguir, detalhamos especificidades dos flavonoides.

## 2.3 Flavonoides

Os flavonoides representam um dos grupos mais importantes, diversificados e amplamente distribuídos entre os produtos de origem vegetal. Dentre as muitas atividades atribuídas aos flavonoides nas plantas, podemos mencionar a proteção contra os raios ultravioleta e os microrganismos patogênicos, bem como a ação antioxidante, ação alelopática e inibição enzimática [12].

Devido aos seus efeitos biológicos observados *in vitro* (fora do organismo vivo, em tubo de ensaio), os flavonoides são objetos investigativos recorrentes. São autores de limpeza de radicais livres, modulação da atividade enzimática e inibição de proliferação celular. Ademais, possuem utilidade potencial como antibióticos, antialérgicos, agentes antidiarreicos, antiúlcera e anti-inflamatória [13].

Como se pode averiguar pela descrição de mais de 6.000 diferentes flavonoides, sua estrutura química está baseada no núcleo flavilium, o qual consiste de 15 átomos de carbono, contendo um esqueleto comum de difenilpiramos ( $C_6 - C_3 - C_6$ ) [14]. A estrutura consiste de dois anéis aromáticos A e B, unidos por uma ponte de três carbonos, geralmente na forma de um anel heterocíclico C (Cf. Figura 4). O anel aromático A é derivado do acetato/ malonato, enquanto o anel B é derivado da fenilalanina, através do chiquimato [15]. O anel C pode ser um pirano heterocíclico, gerando as estruturas básicas das leucoantocianinas e das antocianidinas, denominado de núcleo flavana [16]. Substituições aos anéis A e B dão origem aos diferentes compostos dentro de cada classe de flavonoides, como antocianidinas, flavonóis, flavanas, isoflavonas, flavononas e flavonas [17].

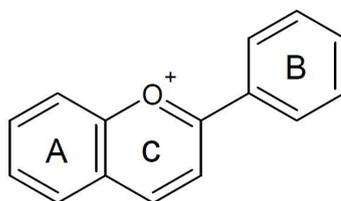


Figura 4 – Estrutura base dos flavonóides.

Os quatro maiores grupos, seus componentes e suas fontes alimentares estão descritos na Tabela 2. Dentre essas importantes classes de flavonoides, encontram-se as antocianidinas, objeto de estudo desta dissertação.

Tabela 2 – Grupo de flavonoides, seus componentes bioativos e fontes alimentares. Fonte: [18].

<b>Grupos</b>	<b>Componentes</b>	<b>Fonte alimentar</b>
<b>Flavonas</b>	Apigenina Chrisina kaempferol Luteolina Miricetina Rufina Sibelina Quercetina	Cascas de maçãs Cerejas Brócolis Peles de frutas Cranberries Uvas Alface Oliva, Alho
<b>Flavanonas</b>	Fisetina Hesperetina Narigina Naringenina Taxifolina	Frutas Cítricas Peles de frutas cítricas
<b>Catequinas</b>	Catequina Epicatequina Epigallocatequina galate	Vinho tinto Chá
<b>Antocianidinas</b>	Cianidina Delfinidina Malvidina Pelargonidina Peonidina Petunidina	Cerejas, açaí, uvas, cupuaçu framboesas, caqui jabuticaba, uvas vermelhas Castanha do pará, morangos e castanha do brasil.

As duas classes de flavonóides consideradas como mais importantes são os flavonóis e as antocianidinas [19]. Estas apresentam, como estrutura fundamental, o cátion flavílico (2-fenilbenzopirílium), representado na Figura 5.

Estruturalmente, as antocianinas são glicosídeos derivados de poliidroxi e polimetoxi de 2-fenilbenzopirílium (cátion) ou sais de flavílium. Apresentam, em sua estrutura química, um resíduo de açúcar na posição 3 (Figura 6), facilmente hidrolisado por aquecimento com HCl 2N. Como produtos dessa hidrólise, obtém-se o componente glicídico e a aglicona, denominadas antocianidinas [20]. Antocianinas que ocorrem na natureza contêm várias antocianidinas, mas apenas seis ocorrem comumente nos alimentos (cianidina, pelargonidina, peonidina, delfinidina, petunidina e malvidina) [13, 21]. As antocianidinas são menos solúveis em água do que seus correspondentes glicosídeos (antocianinas), por isso não são encontradas facilmente livres na natureza [2].

Compostos fenólicos de um esqueleto de flavonoides mostram máximos de absorção típicos, nas faixas de 240 a 280 nm (devido ao sistema benzoíla do anel A) e 300 a 560 nm (devido ao sistema hidroxicinamoil do anel B) (Figura 6). Antocianinas puras (e antocianidinas), geralmente determinadas em solução metanólica de HCl a 0,01% (v/v), mostram esses máximos de absorção nas faixas de 270 a 280 nm e 500 a 550 nm, variando

de 30 a 70 nm, a depender dos padrões de substituição [22].

O termo *antocianina* é de origem grega: *anthos*, em grego, significa flor; *kyanos*, meio azul. Pertencentes à classe generalizada de compostos fenólicos, nomeados de bloco dos flavonoides, as antocianinas são os pigmentos mais importantes nas plantas visíveis ao olho humano. São um grupo de pigmentos vegetais hidrossolúveis, amplamente distribuídos no reino vegetal. Seu espectro de cor varia do vermelho ao azul e, atualmente, sabe-se que são responsáveis pelas colorações violeta, amarela e púrpura. Também, apresentam-se como uma mistura de ambas as cores, resultando em tons de púrpura [13, 21].

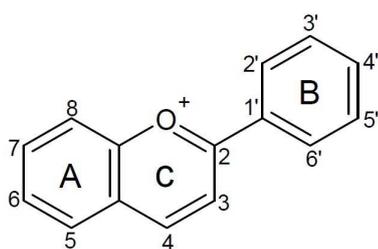


Figura 5 – Cátion 2-fenilbenzopirilium (flavilium).<sup>1</sup>

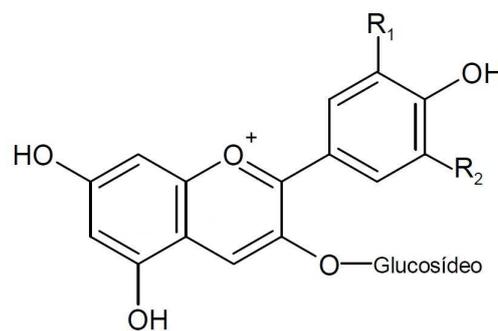


Figura 6 – Antocianidina +3 -O- glucosídeo.

O que difere as formas de antocianidinas existentes é o número de grupos hidroxílicos e/ou metoxílicos presentes na aglicona Tabela 3; assim como o número e a posição dos açúcares e ácidos alifáticos, ou aromáticos, ligados à molécula de açúcar [23].

Tabela 3 – Grupos substituintes de antocianidinas mais frequentes na natureza [2].

Antocianidinas	$R_1$	$R_2$
Delfinidina	OH	OH
Petunidina	OH	$OCH_3$
Malvidina	$OCH_3$	$OCH_3$
Cianidina	OH	H
Peonidina	$OCH_3$	H
Pelargonidina	H	H

Os compostos individuais dentro de uma classe são diferenciados por substituições nos anéis A e B, que podem incluir hidrogenação, hidroxilação, metilação, malonilação, sulfatação e glicosilação [24] (Figura 7).

<sup>1</sup> Os números indicam as posições dos carbonos na estrutura.

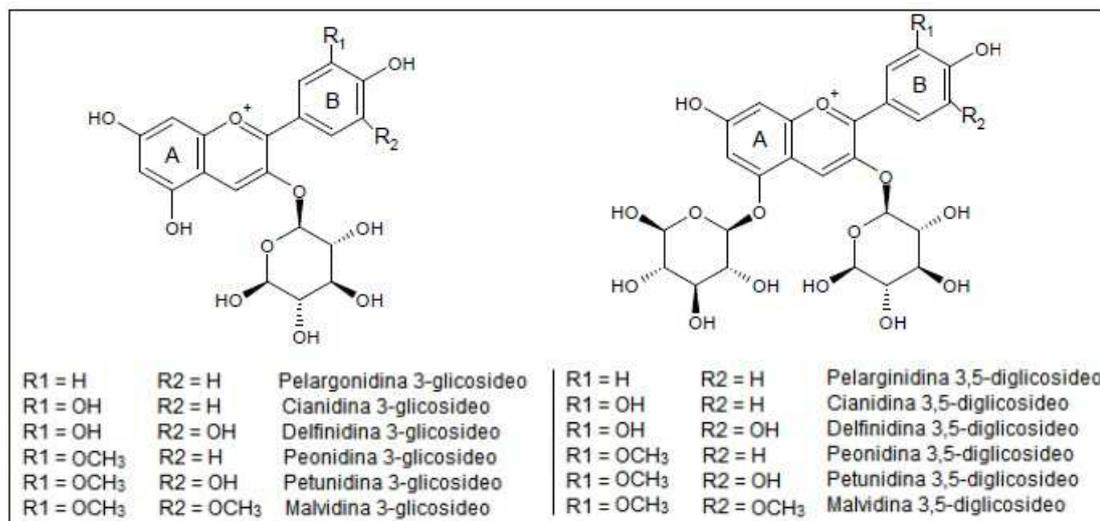


Figura 7 – Fórmulas estruturais das principais antocianinas encontradas em frutas. Fonte: [25].

## 2.3.1 Antocianidinas

### 2.3.1.1 Delfinidina $C_{15}H_{11}O_7^+$

A delfinidina (Dpd) é a antocianidina com maior número de grupos hidroxila (OH), no anel B. Consequentemente, é aquela que apresenta um poder antioxidante mais elevado [26]. Produz os tons azulados, presentes em diversas flores, entre as quais, as violetas e delphiniums. Também é responsável pela coloração, desde o espectro azul até o vermelho, de diversos frutos, como berinjela, romã, maracujá e açaí [27].

Podemos encontrar a delfinidina na forma de aglicona (sem açúcar) (Figura 8) ou na forma glucosada (delfinina) (Figura 9).

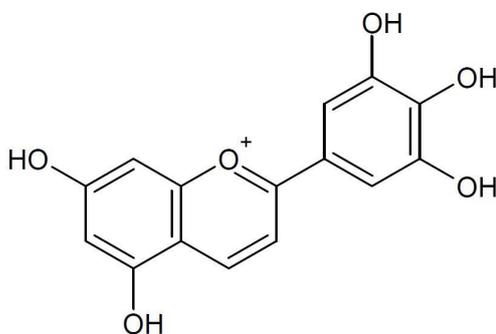


Figura 8 – Estrutura molecular da delfinidina na forma de aglicona.

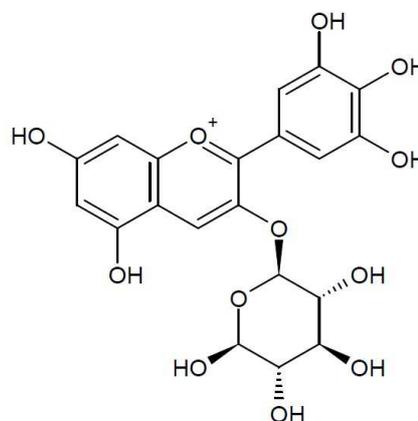


Figura 9 – Delfinidina-3-O-glucosídeo.

A Tabela 4 apresenta os picos de absorção da delfinidina com comprimento de onda  $\lambda$  máximo de 522.5 nm, na forma de aglicona (Figura 8), e uma variação de 520 e 543 nm

(dependendo da escolha do solvente), na forma de glucose (glu) (Figura 9).

Tabela 4 – Medição da delphinidina por espectroscopia UV-Visível. Fonte: [28].

Antocianidinas	Solventes	$\lambda_{vis-max}(nm)$	Referências
Delfinidina (Dpd)	0.1 % HCl em etanol	522.5	[29]
Dpd-3-glu	1% HCl em metanol	543	[30]
	10% etanol, pH 1.5	520	[31]

### 2.3.1.2 Petunidina $C_{16}H_{13}O_7+$

A petunidina (Ptd) é um composto orgânico natural. É um pigmento hidrossolúvel, de coloração vermelho escuro a roxo, e solúvel em água, encontrado em muitos arandos vermelhos. Também faz parte da pigmentação de muitas flores. O nome da mesma molécula vem da palavra petúnia [32]. Podemos encontrar a petunidina na forma de aglicona (Figura 10), ou na forma glucosada (petunina) (Figura 11).

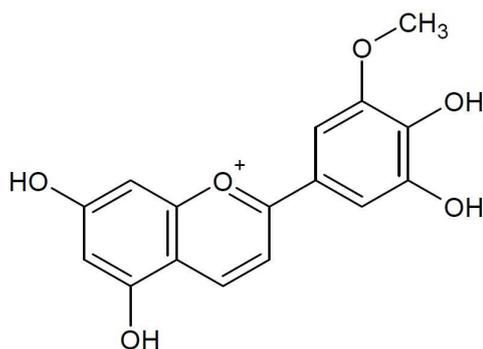


Figura 10 – Estrutura molecular da petunidina na forma de aglicona.

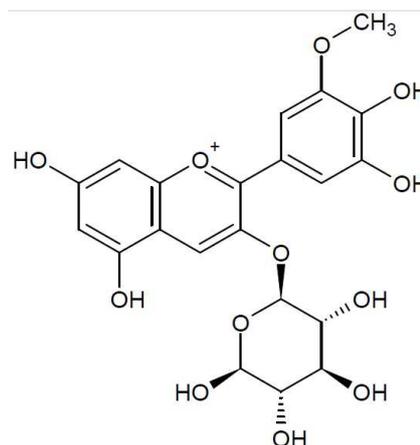


Figura 11 – Petunidina 3-glucoside.

Os valores de picos de absorção da petunidina, tem comprimento de onda  $\lambda$  máximo de 543 nm, na forma de aglicona (Figura 10), e uma variação entre 520, 535 e 546 nm (dependendo da escolha do solvente), na forma de glucose (glu) (Figura 11). Estes valores e a escolha do solvente podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5 – Medição da petunidina por espectroscopia UV-Visível. Fonte: [28].

Antocianidinas	Solventes	$\lambda_{vis-max}(nm)$	Referências
Petunidina (Ptd)	0,01% HCl em metanol	543	[32]
Ptd-3-glu	HCl em metanol	535	[33]
	0.1 % HCl em metanol	546	[34]
	10% etanol, pH 1.5	520	[31]

2.3.1.3 Malvidina  $C_{17}H_{15}O_7+$ 

A malvidina (Mvd) é um composto orgânico; um pigmento de coloração violeta bastante abundante na natureza. Faz parte da categoria das antocianinas e está presente em frutas, como: uva, acerola, entre outras, e em flores [35]. Um estudo sobre citotoxicidade, realizado in vitro, mostrou que a malvidina é citotóxica para células de leucemia humana [36]. A Malvidina retarda o ciclo celular em sua fase G (2) / M e induz a apoptose [37]. Podemos encontrar a malvidina na forma de aglicona (Figura 12), ou na forma glucosada (malvinina) (Figura 13).

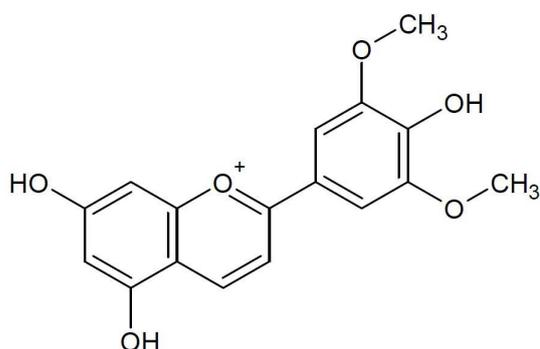


Figura 12 – Estrutura molecular da malvidina na forma de aglicona.

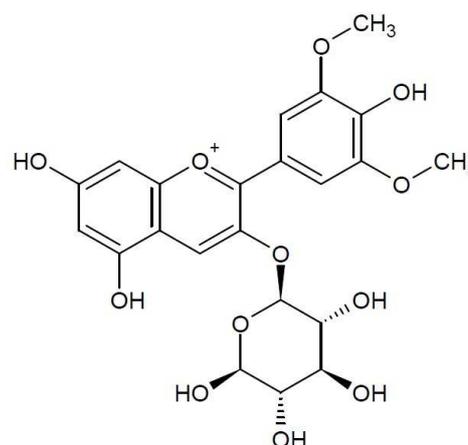


Figura 13 – Malvidina 3-glucoside.

Os valores de absorção, assim como o solvente utilizado, podem ser vistos na Tabela 6, que apresentam os picos de absorção da malvidina, com comprimento de onda  $\lambda$  máximo de 520 e 557 nm, na forma de aglicona (Figura 12), e 520, 538 e 546 nm, na forma de glucose (glu)(Figura 13).

Tabela 6 – Medição da malvidina por espectroscopia UV-Visível. Fonte: [28].

Antocianidinas	Solventes	$\lambda_{vis-max}(nm)$	Referências
Malvidina (Mvd)	0.1 % HCl em etanol	520	[29]
	0.1 % HCl em etanol	557	[38]
Mvd-3-glu	0.1 % HCl em metanol	546	[34]
	0.1 % HCl em metanol	538	[39]
	0.1 N HCl	520	[40]

2.3.1.4 Cianidina  $C_{15}H_{11}O_6+$ 

Cianidina (Cyd) é um pigmento de coloração vermelha, da categoria das antocianinas. Presente em vegetais, como cereja, jamelão, uva, morango, amora, figo, cacau, repolho roxo e açaí [41], podemos encontrá-la na forma de aglicona (Figura 14), ou na forma glucosada (cianina) (Figura 15).

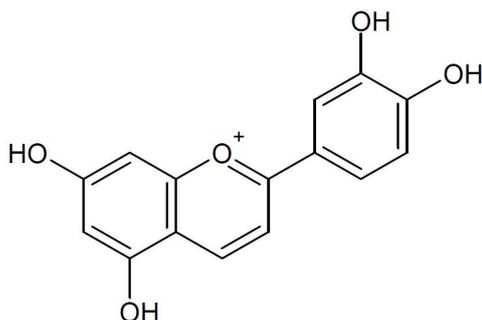


Figura 14 – Estrutura molecular da cianidina na forma de aglicona.

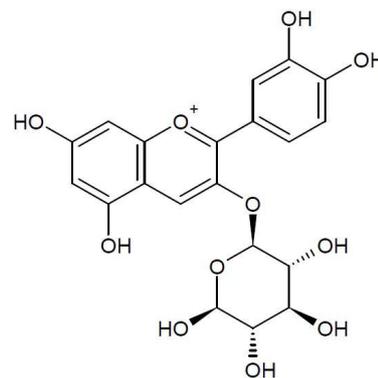


Figura 15 – Cianidina-3-O-glucoside.

Com picos de absorção da cianidina, com comprimento de onda  $\lambda$  máximo de 510.5 nm e 547 nm, na forma de aglicona (Figura 14), e 520, 530 e 547 nm, na forma de glucose (glu) (Figura 15), os valores de absorção e solvente utilizados estão apresentados na (Tabela 7).

Tabela 7 – Medição da cianidina por espectroscopia UV-Visível. Fonte: [28].

Antocianidinas	Solventes	$\lambda_{vis-max}(nm)$	Referências
Cianidina (Cyd)	0.1 % HCl em etanol	510.5	[29]
	0.1 % HCl em etanol	547	[38]
Cyd-3-glu	0.1 N HCl	520	[42]
	1 % HCl em metanol	530	[43]
	10% etanol pH 1.5	512	[31]

### 2.3.1.5 Peonidina $C_{16}H_{13}O_6+$

Peonidina (Pnd) é, parte da categoria das antocianinas, um pigmento que produz uma coloração púrpura. Está presente em frutas (como: uva, jabuticaba e cereja) e em flores (como: a glória-da-manhã e peônia). Devido à rara estabilidade da cor, sua formulação foi patenteada após a regulação de acilação-cafeína, para uso como corante alimentar. Como muitas antocinidinas, a peonidina possui inibidores potentes e efeitos apoptóticos, em células cancerosas in vitro [44, 45].

Haja vista que os maiores níveis de peonidina são encontrados em frutas frescas, podemos dizer que quanto mais fresca a fruta, mais saudável ela é para o nosso organismo [56]. No geral, podemos encontrar a peonidina na forma de aglicona (Figura 16), ou na forma lucosada (peonina) (Figura 17).

Com base nessas informações, a Tabela 8 apresenta os picos de absorção da peonidina e seus respectivos solventes. Estes são utilizados na diluição das substâncias, com comprimento de onda  $\lambda$  máximo de 511 e 532 nm, na forma de aglicona (Figura 16), e 512 e 536 nm, na forma de glucose (glu) (Figura 17).

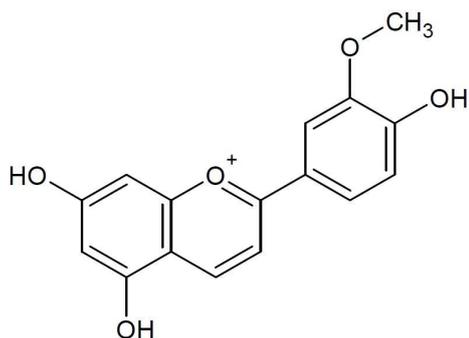


Figura 16 – Estrutura molecular da peonidina na forma de aglicona.

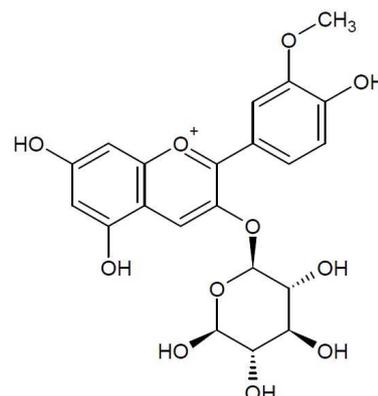


Figura 17 – Peonidina-3-O-glucoside.

Tabela 8 – Medição da peonidina por espectroscopia UV-Visível. Fonte: [28].

Antocianidinas	Solventes	$\lambda_{vis-max}(nm)$	Referências
Peonidina (Pnd)	0.1 % HCl em etanol	511	[29]
	15:85 0.1 N HCl etanol	532	[46]
Pnd-3-glu	0.1 N HCl em metanol	536	[34]
	10% etanol, pH 1.5	512	[31]

### 2.3.1.6 Pelargonidina $C_{15}H_{11}O_5^+$

Pelargonidina (Pg) é, parte da categoria das antocianinas, um pigmento que produz uma coloração laranja-avermelhada, presente em frutas (como: morango, acerola, amora, ameixa, bananeira - na planta -, entre outras) e em flores [47]. Também, segundo estudo realizado, sabe-se que a pelargonidina tem fortes poderes antioxidantes e é responsável pelos efeitos de proteção ao organismo. Esta proteção refere-se ao desenvolvimento das doenças cardiovasculares e provavelmente, aos danos oxidativos, causados pelas lipoproteínas plasmáticas de baixa densidade [48].

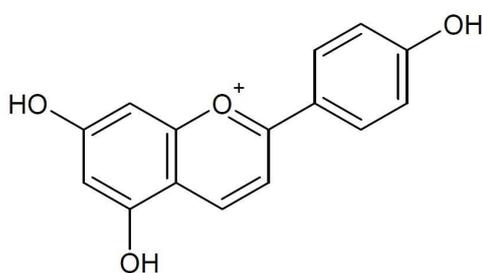


Figura 18 – Estrutura molecular da pelargonidina na forma de aglicona.

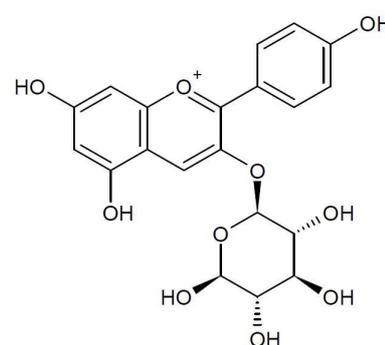


Figura 19 – Pelargonidina-3-O-glucoside.

A Tabela 9 apresenta os picos de absorção da pelargonidina, com comprimento de onda  $\lambda$  máximo de 504.5 e 524 nm, na forma de aglicona (Figura 18), e 496, 508, 513 e 516 nm, na forma de glucose (glu) (Figura 19). Estes valores variam devido à escolha do solvente utilizado para a análise das substâncias.

Tabela 9 – Medição da pelargonidina por espectroscopia UV-Visível. Fonte: [28].

Antocianidinas	Solventes	$\lambda_{vis-max}(nm)$	Referências
Pelargonidina (Pg)	0.1 % HCl em etanol	504.5	[29]
	0.1 % HCl em metanol	524	[49]
Pg-3-glu	1% HCl em H2O	496	[50]
	1% HCl	513	[33]
	1% HCl em etanol	516	[33]
	0.1% HCl em metanol	508	[49]

## 2.4 Sistemas multieletrônicos

O entendimento da estrutura dos átomos, sólidos, das moléculas etc. depende da compreensão de sistemas formados por muitos elétrons (multieletrônicos). Para estudarmos esses sistemas, recorreremos à Mecânica Quântica. A equação de Schrödinger é o ponto crucial, pois toda a informação, de qualquer sistema quântico, pode ser obtida conhecendo-se apenas a função de onda [51]. Tal equação, independentemente do tempo, é dada por:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.1)$$

Como queremos modelar sistemas moleculares, então o hamiltoniano de um sistema constituído de N elétrons e M núcleos, na ausência de quaisquer campos externos, será dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_N} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2)$$

Observando a Equação 2.2, percebemos que não há nenhum operador para descrever a energia cinética do núcleo, uma vez que esse hamiltoniano trabalha com a aproximação de Born-Oppenheimer (BO). Essa aproximação considera que a massa do núcleo é maior do que a do elétron. Por conta disso, o movimento nuclear é desprezível, quando comparado com o movimento eletrônico [52].

De forma simplificada, podemos reescrever a Equação 2.2 como sendo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - j_0 \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_N} \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \frac{1}{2} j_0 \sum_{i \neq j}^{N_i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

onde  $j_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ .

O primeiro termo da Equação 2.3 é o operador que descreve a energia cinética dos elétrons, enquanto que os dois termos seguintes se referem às interações eletrostáticas.

O segundo termo trata-se da atração eletrostática entre um elétron qualquer e o núcleo (este é um termo atrativo que reduz a energia total do sistema). Já o terceiro termo é problemático, pois representa a repulsão elétron-elétron. Por ser essa interação de repulsão, a energia do sistema aumenta. Para o caso de sistemas que possuem apenas um elétron, os dois primeiros termos da equação são facilmente resolvidos (como o caso do átomo de hidrogênio). Para qualquer átomo ou molécula, este termo em destaque precisa ser resolvido, utilizando métodos aproximados. O método Hartree-Fock (HF), descrito a seguir, foi um dos primeiros métodos utilizados com esse objetivo.

## 2.5 Método Hartree Fock

O método Hartree-Fock (HF) não resolve o terceiro termo da Equação 2.3, mas utiliza outro caminho para representar essa interação, sem necessariamente resolvê-la. Com base nisso, para a molécula de hidrogênio ( $H_2$ ), formada por dois prótons e dois elétrons (Figura 20), o Hamiltoniano desse sistema é descrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - j_0 \left( \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} \right) + \frac{j_0}{r_{12}} \quad (2.4)$$

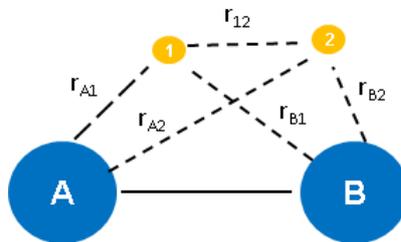


Figura 20 – Interação eletrostática de atração entre os núcleos e os elétrons e de repulsão entre os elétrons.

Podemos representar o Hamiltoniano de uma forma mais simples, se considerarmos o elétron sozinho na molécula, desconsiderando a repulsão elétron-elétron.

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - j_0 \left( \frac{1}{r_{Ai}} + \frac{1}{r_{Bi}} \right) \quad (2.5)$$

Logo, o Hamiltoniano total será:

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{j_0}{r_{12}} \quad (2.6)$$

O método HF é baseado na aproximação orbital, de modo que a função de onda global do sistema é o produto de funções de ondas monoelétrônicas individuais.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3) = \psi(r_1)\psi(r_2)\psi(r_3)\dots \quad (2.7)$$

Podemos escrever essas funções individuais na forma de Spin-Orbital, em que:

$$\begin{aligned} \psi(r_1) &= \psi_a^\alpha(1) = \psi_a(1)\alpha(1) \\ \psi(r_2) &= \psi_a^\beta(2) = \psi_a(2)\beta(2) \end{aligned} \quad (2.8)$$

A Equação 2.8 representa o elétron 1, em um orbital  $a$  qualquer, possuindo spin  $\alpha$  e o elétron 2, em um orbital  $a$  qualquer, possuindo spin  $\beta$ .

De forma geral, temos:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3\dots) = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\psi_b^\alpha\dots\psi_z^\beta(N_e) - \psi_a^\alpha(2)\psi_a^\beta(1)\psi_b^\alpha\dots\psi_z^\beta(N_e) + \dots \quad (2.9)$$

Em 1929, John C. Slater escreveu a função que representa a distribuição de elétrons, na forma de um determinante [53].

A forma geral do determinante de Slater é:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_a(1)\alpha(1) & \psi_a(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_a(n)\alpha(n) \\ \psi_a(1)\beta(1) & \psi_a(2)\beta(2) & \cdots & \psi_a(n)\beta(n) \\ \psi_b(1)\alpha(1) & \psi_b(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_b(n)\alpha(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_m(1)\beta(1) & \psi_m(2)\beta(2) & \cdots & \psi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Essa função reúne três propriedades importantes, para um sistema composto de  $n$  elétrons, todas provenientes das propriedades dos determinantes.

1. A função é antissimétrica, para a troca de duas partículas;
2. O Princípio da Exclusão de Pauli também é respeitado e, como bem sabemos, os elétrons são partículas indistinguíveis;
3. O determinante garante que a totalidade de elétrons possa ocupar todos os orbitais, com a mesma probabilidade.

O operador Fock, representado por  $\hat{f}_1$ , atua individualmente em cada função de onda, fornecendo uma energia individual.

$$\hat{f}_1\psi_a(1) = \varepsilon_a\psi_a(1) \quad (2.11)$$

Esse operador  $\hat{f}_1$  assume os seguintes termos:

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \hat{V}_{\text{coulomb média}} + \hat{V}_{\text{troca}} \quad (2.12)$$

O primeiro termo da Equação 2.12, também conhecido como *operador de caroço* (hipótese de que o elétron está sozinho na molécula), descreve apenas a cinética do elétron e a atração elétron-núcleo. Os dois termos seguintes representam a interação elétron-elétron. O segundo termo representa o operador da interação de *coulomb média* (este operador considera a interação do elétron com a nuvem eletrônica global da molécula e não elétron com elétron, o que torna esta aproximação ruim) [54].

O operador  $\hat{V}_{\text{coulomb média}}$  é representado por:

$$\hat{V}_{\text{coulomb média}} = 2 \sum_m \hat{J}_m(1) \quad (2.13)$$

Onde  $\hat{J}_m$  é o operador que atua na função de onda e fornece a integral de Coulomb. Vejamos:

$$\hat{J}_m(1)\psi_a(1) = j_0 \int \psi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m(2)^* \psi_m(2) d\tau \quad (2.14)$$

O terceiro termo é o operador da interação de troca (interação puramente quântica), que está associada com a antissimetria da função de onda.

O operador  $\hat{V}_{\text{troca}}$  é representado por:

$$\hat{V}_{\text{troca}} = - \sum_m \hat{K}_m(1) \quad (2.15)$$

Onde  $\hat{K}_m$  é o operador que atua na função de onda e fornece a integral de troca.

$$\hat{K}_m(1)\psi_a(1) = j_0 \int \psi_m(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m(2)^* \psi_a(2) d\tau \quad (2.16)$$

Assim, podemos reescrever a Equação 2.11 como sendo:

$$\hat{f}_1\psi_a(1) = \hat{h}_1\psi_a(1) + \sum_m [2\hat{J}_m(1) - \hat{K}_m(1)]\psi_a(1) \quad (2.17)$$

A resolução da Equação 2.17 é feita utilizando o método de Campo Autoconsistente de Hartree-Fock (HF-SCF). Dessa maneira, inicialmente, escolhe-se uma função de onda como partida. Essa função entra no cálculo e, quando desenvolvida, fornece uma nova função melhorada e uma energia para o sistema. Essa nova função entra novamente no cálculo, fornecendo outra nova função, até que tal função possa convergir [54].

Contudo, como a forma que o método HF foi resolvido anteriormente não é adequada, em 1951, o holandês Roothaan propõe uma alternativa de resolver o problema, escrevendo a função de onda como uma Combinação Linear de Orbitais Atômicos. Assim, o peso de cada orbital atômico é dado pelo coeficiente  $C_{om}$  e cada orbital atômico é representado por uma base  $\chi_o$ .

$$\psi_m = \sum_{o=1}^{N_b} C_{om} \chi_o \quad (2.18)$$

A Equação 2.18 pode ser trabalhada no método HF, fazendo algumas modificações. Ademais, Roothaan resolve a equação de Fock (Equação 2.11), utilizando o método matricial.

$$Fc = Sc\varepsilon \quad (2.19)$$

onde  $F$  é a matriz de Fock, dada por:

$$F_{o'o} = \int \chi_o(1) \hat{f}_1 \chi_o(1) d\tau \quad (2.20)$$

Sabendo que  $S$  é a matriz de sobreposição entre os orbitais atômicos, temos que:

$$S_{o'o} = \int \chi_o(1) \chi_o(1) d\tau \quad (2.21)$$

E mais,  $c$  é matriz dos coeficientes e  $\varepsilon$  a matriz de energia, de modo que a energia de cada orbital é dada por um elemento na diagonal principal.

Substituindo a Equação 2.18, dada por Roothaan, na Equação 2.11, dada por HF, e multiplicando o lado esquerdo das equações, pela base do orbital atômico  $\chi_o$ , teremos:

$$\sum_{o=1}^{N_b} C_{om} \int \chi_o(1) \hat{f}_1 \chi_o(1) = \varepsilon_a \sum_{o=1}^{N_b} C_{om} \int \chi_o(1) \chi_o(1) \quad (2.22)$$

A expressão HF utilizada por Roothaan pode ser escrita na forma matricial:

$$\sum_{o=1}^{N_b} F_{o'o} C_{om} = \varepsilon_a \sum_{o=1}^{N_b} S_{o'o} C_{om} \quad (2.23)$$

Tomando como exemplo a molécula de Hidrogênio ( $H_2$ ), a matriz pode ser escrita como:

$$\begin{bmatrix} F_{AA} & F_{AB} \\ F_{BA} & F_{BB} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{Aa} & C_{Ab} \\ C_{Ba} & C_{Bb} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{Aa} & C_{Ab} \\ C_{Ba} & C_{Bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_a & 0 \\ 0 & \varepsilon_b \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

Nesse caso, não escolhemos uma função de onda aleatória e sim uma função de base. Primeiramente, definimos uma base ( $x_o$ ) - que é o conjunto de orbitais atômicos. Com a base definida e a utilização da Equação 2.21, obtemos a matriz de sobreposição ( $S_{o'o}$ ). Em seguida, escolhemos os coeficientes ( $C_{om}$ ) que, juntamente com a Equação 2.18, nos fornece uma função de onda. Com essa função de onda, podemos definir a Matriz de Fock ( $F_{o'o}$ ). Por conseguinte, com a matriz de Fock, a matriz de Sobreposição e os coeficientes, obtemos a energia do sistema. Assim, podemos substituí-la nas equações de Roothaan e encontrar novos coeficientes. Ao fazermos essa substituição, novamente nas equações, encontramos um novo valor de energia. Em síntese, esse processo é feito até que a função possa convergir [54].

Nesse ínterim, o Princípio Variacional garante que a função final seja adequada. Esse princípio nos diz que a energia obtida, por tentativa  $E_{\psi_t}$ , será sempre maior ou igual à energia real  $E_{\psi_r}$ . Logo:

$$E_{\psi_t} \geq E_{\psi_r} \quad (2.25)$$

## 2.5.1 Funções de Base

O conjunto de base é o conjunto de funções matemáticas utilizadas para a construção das funções de ondas atômicas e moleculares.

### 2.5.1.1 Base Mínima (SZ)

Observando a Equação 2.18, vemos a possibilidade de termos infinitos orbitais atômicos, para descrever um orbital molecular. Na prática, porém, isso não é possível. A quantidade mínima de orbitais atômicos é descrito pela base mínima. Ao citarmos o caso do átomo de carbono, percebemos que este é descrito por uma base mínima, de cinco orbitais atômicos  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$  e  $2p_z$ . Logo, temos um total de cinco funções matemáticas, sendo uma para cada orbital [55].

### 2.5.1.2 Base Double Zeta (DZ)

A base DZ fornece o dobro de funções mínimas para descrever o sistema. No caso do átomo de carbono, teríamos um total de dez funções matemáticas [55].

### 2.5.1.3 Base Triple Zeta (TZ)

A base TZ fornece o triplo de funções mínimas para descrever o sistema. No caso do átomo de carbono, teríamos um total de quinze funções matemáticas [55].

### 2.5.1.4 Base Split Valence (SV)

A base SV fornece uma base mínima para os elétrons de *caroço* e uma base DZ para os elétrons de valência (cada uma das quais pode, por sua vez, ser composta de uma combinação linear fixa de funções Gaussianas primitivas) [56].

### 2.5.1.5 Funções Polarizadas

A adição de funções de polarização aos conjuntos de bases atômicas permite uma melhor descrição dos elétrons, em um orbital molecular. Isso ocorre porque se consegue uma descrição das deformações sofridas pelos orbitais atômicos, que participam de uma ligação química [57].

### 2.5.1.6 Funções Difusas

Funções difusas foram adicionadas para descrever com maior precisão o comportamento de longo alcance das funções de onda. Tais funções adicionais são críticas para uma descrição precisa de: afinidade eletrônica, polarizabilidades, rotação óptica e ligação de hidrogênio. Este conjunto foi denominado DZP aumentado (ADZP) [58].

Em 1950, Boys propôs o uso das Funções Tipo Gaussianas (GTFs), em cálculos moleculares [59], para facilitar a solução de integrais que envolvessem mais do que dois núcleos. Normalmente, essas funções gaussianas são as mais utilizadas para descrever os orbitais moleculares. Uma escolha adequada de gaussianas permite reproduzir fielmente o comportamento dos diversos orbitais atômicos com características s, p, sp (híbrido), d e f [60]. Desse modo, as funções gaussianas podem ser expressas como:

$$g(\alpha, l, m, n; x, y, z) = N e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (2.26)$$

Onde N é uma constante de normalização,  $\alpha$  é o expoente, x, y e z são as coordenadas eletrônicas cartesianas e l, m e n são conjuntos de números inteiros maiores ou iguais a zero. Os parâmetros l, m e n não são números quânticos, mas simplesmente os expoentes das coordenadas cartesianas [60].

A partir desses conceitos surge, então, a teoria popularizada como *Teoria dos Orbitais Moleculares* (TOM). Nessa teoria, consideramos que a aproximação de um orbital molecular pode ser obtida pela Combinação Linear de seus Orbitais Atômicos (LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals) [8]. Os detalhes dessa teoria se encontram no Anexo B.

Neste trabalho, a teoria de Hückel utilizada permitiu demonstrar, de forma simplificada, como calcular uma estrutura molecular (por exemplo, o benzeno, cuja estrutura é o *embrião* das antocianinas) - ver Anexo C. Todavia, devido à complexidade da molécula em estudo (formada por dois anéis benzênicos e uma cadeia heterocíclica oxigenada, além do meio ao qual a molécula está inserida, em nosso caso, a água), o método tornou-se insuficiente. No mais, os cálculos das moléculas estudadas foram realizados por meio da Teoria Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT), descrita a seguir.

## 2.6 Teoria do Funcional da Densidade

A ideia básica da DFT é a energia de um sistema eletrônico poder ser escrita em termos da densidade de probabilidade total  $\rho$ . Como foi visto na Seção 2.5, toda a informação de um sistema está na função de onda. Por um lado, a função de onda de  $N$  elétrons depende de  $3N$  coordenadas ( $x, y, z$  de cada elétron). Por outro lado, a densidade eletrônica  $\rho$ , independente do número de elétrons envolvidos, depende apenas das três coordenadas  $x, y, z$ . Utilizar o método DFT, para calcular energia de um sistema multieletrônico, requer um menor custo computacional, quando comparamos a métodos tradicionais (método de Hartree-Fock), devido ao fato de estarmos diminuindo o número de coordenadas de integração [61].

Toda a informação do sistema passa a ser escrita em termos da densidade eletrônica. Essa densidade, normalmente representada por  $\rho(\vec{r})$ , mede a probabilidade de encontrarmos um elétron no ponto de coordenada  $\vec{r}$ , onde:

$$\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.27)$$

Em 1964, Hohenberg e Kohn provaram que todos os observáveis, isto é, todas as grandezas físicas, que podemos medir em um sistema, são unicamente determinadas por  $\rho(\vec{r})$ ; ou seja, são funcionais da densidade. Para conhecermos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, só precisamos saber qual é a sua densidade eletrônica [62].

Como a energia total é um observável, podemos escrevê-la em termos de  $\rho(\vec{r})$ , isto

é,  $E[\rho]$  [63].

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] \quad (2.28)$$

Onde  $T[\rho]$  representa a energia cinética,  $V_{Ne}[\rho]$  o potencial de interação elétron-núcleo e  $V_{ee}[\rho]$  representa a interação elétron-elétron.

Para descrever camadas atômicas que estão no cerne da teoria atômica e molecular, Kohn e Sham, partem da ideia de um sistema *fictício* de elétrons. Consequentemente, o reconhecido potencial de Kohn-Sham é a capacidade de os elétrons serem submetidos a um potencial efetivo. Nesse sistema, os elétrons não interagem uns com os outros, mas a densidade eletrônica continua sendo a mesma de um sistema real [62].

A equação de Kohn-Sham é muito semelhante à equação para o átomo de hidrogênio. A única diferença entre ambas é o potencial elétrico ser criado pelo núcleo do hidrogênio  $-\frac{ke^2}{r}$  e substituído pelo potencial de Kohn-Sham,  $\nu_{KS}(\vec{r})$ .

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \nu_{KS}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (2.29)$$

Esse potencial é provado ser um funcional da densidade,  $\nu_{KS}[\rho](\vec{r})$ , e é definido como a soma de três partes:

$$\nu_{KS}[\rho](\vec{r}) = \nu_{ext}[\rho](\vec{r}) + \nu_{Hartree}[\rho](\vec{r}) + \nu_{xc}[\rho](\vec{r}) \quad (2.30)$$

O primeiro termo representa o potencial externo, criado pelos núcleos atômicos.

$$\nu_{ext}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.31)$$

O segundo, o potencial de Hartree, já presente na teoria de Thomas-Fermi, leva em conta a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado *potencial de troca e correlação*, inclui todos os termos não triviais da interação (como a troca de energia, que vem da antissimetria da função de onda quântica e da correlação dinâmica no movimento dos elétrons individuais) [62].

A energia total do estado fundamental da Equação 2.28 pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.32)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (2.33)$$

Na aproximação de Kohn-Sham,  $T[\rho]$  é separada em duas componentes. Uma das componentes corresponde à energia cinética de um gás de elétrons não interagentes  $T_s[\rho]$ . A outra componente inclui as interações eletrônicas e a correção da energia cinética no termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  [64]. Então, podemos escrever:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.34)$$

A maior fonte de erro em DFT está na natureza aproximada da energia de troca e de correlação. Por isso, numerosos esquemas têm sido desenvolvidos para obter formas aproximadas do funcional para essa energia. Entretanto, atualmente ainda há esforços na busca por funcionais mais precisos, para aplicação em áreas específicas. Entre as mais populares para o estudo de sólidos, estão as chamadas chamadas aproximações generalizadas de gradientes (GGA, de Generalized Gradient Approximation) [65].

### 2.6.1 Aproximação do Gradiente Generalizado

A aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera, além da densidade eletrônica  $\rho(r)$  no ponto  $r$ , o gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(r)$  neste ponto, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada [64]. Assim, o termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr \quad (2.35)$$

Existem inúmeros funcionais GGA que diferem em como essas funções são escritas e compostas. Muitas combinações diferentes foram desenvolvidas, tais como BP, BLYP, BVWN, PW91 etc. Os nomes desses funcionais derivam basicamente da composição das contribuições individuais. BLYP, por exemplo, tem o termo de *exchange* proposto por Beck (B), assim como o termo de correlação é proposto por Lee, Yang e Parr (LYP) [61].

Apesar de a DFT ser uma teoria importante, que possibilitou sua aplicação em diversas áreas da ciência como, por exemplo, a química e a biologia. E, embora haja um intenso trabalho de pesquisa e sistemáticas metodologias que vêm sendo desenvolvidas, visando melhorar os funcionais, com a finalidade de melhor descrever as propriedades de sistemas moleculares; devemos ressaltar, no entanto, que o funcional universal exato é ainda desconhecido [66].

A falha em descrever as energias de excitação, assim como todas as propriedades de caráter dinâmico, de interesse físico, motiva grandes cientistas, tais como Erich Runge, E.

K. U. Gross, entre outros, a formular uma teoria que descrevesse a dinâmica dos sistemas eletrônicos.

## 2.7 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

Os cálculos da Teoria Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT), de transições eletrônicas, têm sido amplamente utilizados para determinar as estruturas moleculares [67].

Atualmente, a DFT dependente do tempo (TDDFT) é a abordagem mais utilizada em energia de transição e cálculos de estrutura e propriedade do estado excitado. A razão para sua crescente popularidade é ela fornecer resultados precisos a um baixo custo computacional. A precisão dos resultados depende do funcional de correlação de troca usado. Não obstante, o TDDFT foi aplicado, com sucesso, em cálculos de UV-Vis rotação óptica e dicroísmo circular eletrônico de várias moléculas [67].

A TDDFT é uma abordagem teórica para a dinâmica quântica do problema de muitos corpos. Ela pode ser usada para descrever sistemas quânticos não estacionários. Como consequência, a TDDFT fornece um método formalmente exato e praticamente conveniente, para a descrição dos mais diversos fenômenos dependentes do tempo [51].

Novamente, estamos interessados em sistemas constituídos por  $N$ -elétrons, com coordenadas  $r = (r_1, \dots, r_N)$ , porém obedecendo agora à equação de Schrödinger, dependente do tempo, a saber:

$$i \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H}(r, t) \Psi(r, t) \quad (2.36)$$

O hamiltoniano agora é escrito como:

$$\hat{H}(r, t) = \hat{T}(r) + \hat{W}(r) + \hat{V}_{ext}(r, t) \quad (2.37)$$

onde  $\hat{T}(r)$  é a energia cinética,  $\hat{W}(r)$  é o potencial coulombiano e  $\hat{V}_{ext}(r, t)$  é um potencial qualquer, que depende explicitamente do tempo. O hamiltoniano 2.37 é inteiramente geral e descreve uma gama de situações físicas e químicas de interesse, como, por exemplo, átomos, moléculas ou sólidos, em um campo elétrico ou magnético dependente do tempo [68].

## 2.8 Fundamentos da Espectroscopia

Espectroscopias são métodos experimentais de física, utilizados para observar fenômenos físicos ou substâncias de natureza variável. Estas englobam desde elementos

químicos, átomos, íons e moléculas, até compostos em qualquer estado físico (sólido, líquido, gasoso), que utilizem radiação eletromagnética [69].

### 2.8.1 Propriedades da Radiação Eletromagnética

A energia eletromagnética não precisa de um meio material para se propagar, haja vista ser definida como uma energia que se move na forma de ondas eletromagnéticas à velocidade da luz ( $c = 3 \times 10^8 m/s$ ). Dado que a velocidade de propagação das ondas eletromagnéticas é diretamente proporcional à sua frequência e comprimento de onda, esta pode ser expressa por:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (2.38)$$

onde  $c$  = velocidade da luz (m/s),  $\nu$  = frequência (ciclos/s ou Hz) e  $\lambda$  = comprimento de onda (m) [7].

Enquanto que, sob uma perspectiva quântica, a radiação eletromagnética é concebida como o resultado da emissão de pequenos pulsos de energia; sob uma perspectiva ondulatória, a radiação eletromagnética se propaga como ondas formadas pela oscilação dos campos elétrico e magnético. No modelo ondulatório, a radiação eletromagnética é caracterizada por comprimentos de onda, que representam a distância entre dois pontos de igual intensidade desses campos supracitados. Assim, o conjunto de comprimentos de onda que compõem a radiação eletromagnética é conhecido como Espectro Eletromagnético [70].

### 2.8.2 Espectro Eletromagnético

Espectro Eletromagnético é a disposição ordenada da energia eletromagnética, de maneira contínua, em função de seu comprimento de onda ou de sua frequência. Esse espectro apresenta subdivisões, de acordo com as características de cada região. Cada subdivisão é função do tipo de processo físico, que dá origem à energia eletromagnética, do tipo de interação que ocorre entre a radiação e o objeto sobre o qual esta incide [70].

Como mostra a Figura 21, o espectro eletromagnético se estende desde comprimentos de onda muito curtos, associados aos raios cósmicos, até as ondas de rádio de baixa frequência e grandes comprimentos. Isso posto, os equipamentos utilizados, neste estudo, possuem alcance na região do ultravioleta (UV), até a região visível (VIS), com comprimentos variando de 200 nm  $\approx$  750 nm (nanômetros). Sendo assim, será discutido apenas esse intervalo de comprimentos de onda.

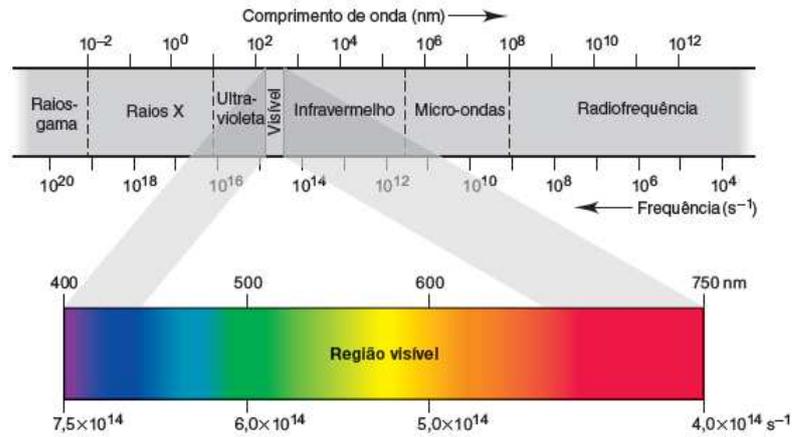


Figura 21 – Amostragem de Maxwell: a luz como um componente do espectro eletromagnético. Fonte: [7].

O Ultravioleta (UV) é produzido em grande quantidade pelo Sol, uma vez que é emitido na faixa de 200 nm, até mais ou menos 400 nm. Já a região Visível (luz) é o conjunto de radiações eletromagnéticas que podem ser detectadas pelo sistema visual humano [70]. O físico cientista Isaac Newton, ao estudar o fenômeno de dispersão da luz, observou que diferentes tipos de raios de luz discretos produziam uma cor diferenciada, associada a certo comprimento de onda  $\lambda$ , como observado na Tabela 10.

Tabela 10 – Regiões espectrais do visível com seus respectivos comprimentos de onda. Fonte: [71].

Cor	Comprimento de onda ( $\lambda$ )
Violeta	380 $\approx$ 450nm
Azul	450 $\approx$ 490nm
Ciano	490 $\approx$ 520nm
Verde	520 $\approx$ 570nm
Amarelo	570 $\approx$ 590nm
Laranja	590 $\approx$ 620nm
Vermelho	620 $\approx$ 750nm

Como o modelo ondulatório falha na explicação de fenômenos de absorção e emissão de energia, surge, então, um novo modelo de partículas. Este demonstra que a radiação eletromagnética é constituída por partículas discretas (fótons), que funcionam como pacotes de energia (a exemplo do efeito fotoelétrico). Hoje, o modelo mais aceito é uma junção dos dois modelos, intitulados de dualidade onda-partícula, em que a radiação eletromagnética guarda características tanto de onda quanto de partícula [8].

### 2.8.3 Relações das Propriedades da Luz

A Equação 2.39, conhecida como equação de Planck-Einstein, mostra a relação entre a frequência e a energia de uma onda eletromagnética. Nessa equação,  $E$  é a energia

da onda (expressa em elétron-volts [eV], além disso,  $\nu$  é sua frequência - (expressa em hertz [Hz] ) e  $h$  uma constante física de proporcionalidade, chamada constante de Planck, com valor de  $4,14 \times 10^{-15}$ [eV.s] [7].

$$E = h \cdot \nu \quad (2.39)$$

Podemos também relacionar a energia com o número de ondas, como mostrado na Equação 2.40. Nela,  $\tilde{\nu}$  é o número de onda expressa em  $m^{-1}$ .

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (2.40)$$

Ao observarmos as Equações 2.39 e 2.40, vemos que a energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda. Ou seja, quanto maior a frequência e menor o comprimento de onda, maior será a energia transmitida ou absorvida.

#### 2.8.4 Interação Luz $\Leftrightarrow$ Matéria

Quando uma molécula é exposta à radiação eletromagnética, ela pode absorver um fóton, aumentando sua energia em quantidade igual à energia do fóton absorvido. Uma vez que as moléculas são altamente seletivas em relação às frequências que absorvem, apenas fótons de determinadas frequências específicas são absorvidos por uma molécula. As energias fotônicas características absorvidas por uma molécula dependem da estrutura molecular e são medidas com instrumentos chamados espectrômetros. Nesse processo, a radiação eletromagnética é absorvida por uma molécula, quando a energia do fóton for igual à diferença de energia entre dois estados eletrônicos (UV-Vis) [7], como mostrado na figura abaixo.

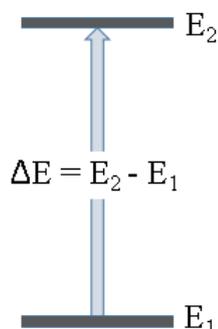


Figura 22 – Dois estados de energia de uma molécula. A absorção de energia igual a  $E_2 - E_1$  excita uma molécula de seu estado de energia mais baixo ao próximo estado mais alto.

Quando a radiação, no caso, eletromagnética, no alcance do UV-Visível, interage com a matéria, as moléculas saem do seu estado de repouso - mínima energia - e passam

para um estado excitado - mais alta energia. Como o tipo de transição entre os níveis de energia do material depende da radiação (energia) que está interagindo, vale ressaltar que estes são discretos e respeitam o princípio da quantização da energia. A tabela abaixo apresenta os tipos de transições e suas quantizações.

Tabela 11 – As transições e suas respectivas quantizações.

Tipo de Transições	Quantização da Energia
Eletrônica	$E_e = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$
Vibracional	$E_v = h\frac{c}{\lambda}(n + \frac{1}{2})$

Nessa tabela, a energia eletrônica,  $E_e$ , excita a matéria entre os níveis eletrônicos de energia e é da ordem do UV-Visível, enquanto a energia vibracional,  $E_v$ , é responsável pela geração de calor e é restrita a níveis específicos (comportando-se como um oscilador harmônico simples). Um terceiro tipo de energia, a energia rotacional,  $E_r$ , não é mostrada na tabela, uma vez que sua contribuição para nosso sistema é desprezível, porque sua ordem de grandeza é muito pequena.

A Energia Potencial Total ( $E_T$ ) de uma molécula é dada pela soma dessas energias, ou seja,

$$E_T = E_e + E_v + E_r \quad (2.41)$$

e estas possuem a seguinte ordem e magnitude:

$$E_e \gg E_v \gg E_r \quad (2.42)$$

Para algumas moléculas, os fótons de UV e luz visível possuem energia suficiente, para induzir transições entre diferentes níveis de energia eletrônica, ou seja, permitem que elétrons em níveis de menor energia passem para níveis de mais altas energias. Essas transições possuem bandas de absorção centradas em comprimentos de onda, características que podem ainda ser alargadas, devido à possibilidade de várias outras transições, com diferentes níveis energéticos ocorrerem. Dito de outra forma, os níveis de energia vibracionais e rotacionais se sobrepõem aos eletrônicos [72].

## 2.9 Técnicas de Espectroscopias

### 2.9.1 A Lei de Lambert-Beer

Ao observar a relação entre a transmissão de luz e a espessura da camada do meio absorvente, Lambert (1870) concluiu que a “Intensidade da luz emitida decresce exponencialmente, à medida que a espessura do meio aumenta aritmeticamente” [71].

Por seu turno, ao observar a relação existente entre a transmissão e a concentração do meio onde passa o feixe de luz, Beer (1852) concluiu que a “Intensidade de um feixe de luz monocromático decresce exponencialmente, à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente” [71].

A partir desses autores, consideramos que, quando um feixe de luz, de intensidade  $I_0$ , atinge uma amostra confinada em um recipiente transparente de comprimento  $b$  (Figura 23), a intensidade do feixe que sai do outro lado da amostra é  $I$ . Logo, alguma quantidade de luz pode ser absorvida pela amostra, de forma que  $I \leq I_0$ .

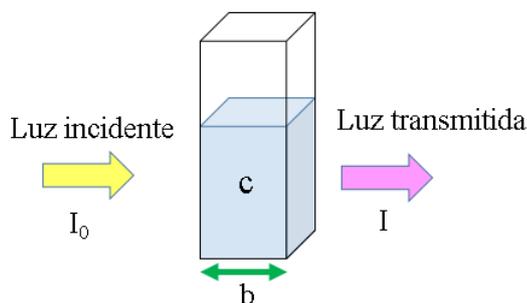


Figura 23 – Esquema da diminuição da intensidade de uma radiação monocromática após atravessar uma cubeta de largura ( $b$ ) contendo a solução com uma concentração ( $c$ ) no componente em estudo.

Conforme representação da figura acima,  $I_0$  é a intensidade da luz incidente,  $I$  é a intensidade da luz transmitida,  $b$  a distância que a luz atravessa e  $c$  a concentração das moléculas.

As leis de Lambert-Beer são os fundamentos da espectrofotometria. Elas são tratadas simultaneamente, processo no qual a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende da concentração do soluto e da espessura da solução ( $b$ ) [71]. Vejamos como essas leis se relacionam.

Imagine a luz de intensidade  $I$  passando por uma camada de espessura infinitesimal de uma solução, cuja espessura é  $dx$ , como ilustrado na Figura 24:

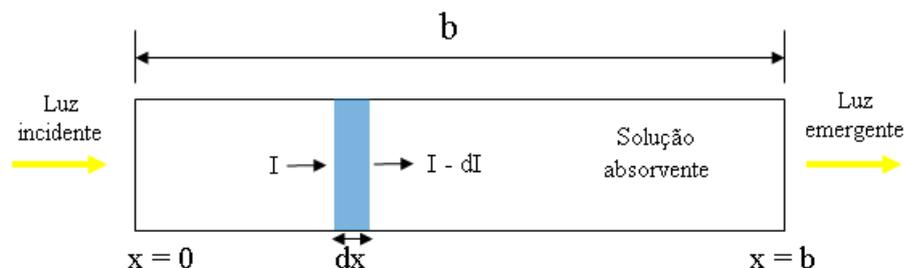


Figura 24 – Luz incidente passando por uma camada de espessura infinitesimal de uma solução cuja espessura é  $dx$ .

A diminuição da energia  $dI$  é proporcional à energia incidente  $I$ ; a concentração das espécies absorventes é dado por  $c$  e à espessura da seção  $dx$ .

$$dI = -\beta I c dx \quad (2.43)$$

onde  $\beta$  (coeficiente de absorção) é uma constante de proporcionalidade e o sinal negativo indica uma diminuição em  $I$ , quando  $x$  aumenta. Os limites de integração são  $I = I_0$  em  $x = 0$  e  $I = I$ , em  $x = b$ .

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\beta c \int_0^b dx \quad \Rightarrow \quad \ln I - \ln I_0 = -\beta c b$$

$$\ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = -\beta c b \quad (2.44)$$

Ou ainda,

$$I = I_0 e^{-\beta c b} \quad (2.45)$$

A Equação 2.45 representa a lei de Lambert-Beer, a qual diz que um feixe de luz monocromático, absorvido por um meio com concentração  $c$ , espessura  $b$  e absorvância  $\beta$ , decresce exponencialmente, à medida que a espessura do meio absorvente aumenta, como visto anteriormente.

## 2.10 A Teoria Fotoacústica

### 2.10.1 Introdução Histórica

Apesar de a técnica espectroscopia fotoacústica (PAS) ter sido desenvolvida na década de 70, o efeito responsável por seu funcionamento, efeito fotoacústico (PA), foi descoberto por Alexander Graham Bell (Figura 25), no século XIX, de forma acidental, enquanto realizava experimentos com o Fofone (Figura 26). O PA foi verificado pela primeira vez em 1880, quando Graham Bell percebeu que, ao incidir luz solar modulada em um sólido, dentro de uma célula fechada, gerava no ar, à sua volta, um som que podia ser ouvido por meio de um tubo ligado à célula. Assim, a intensidade do sinal PA dependia da quantidade de luz absorvida pelo material na célula. Essa história da descoberta do efeito e seus estudos iniciais podem ser vistos em Bell, A. G. (1880) [73].

Com o advento do microfone, em 1938, a comunidade científica despertou o interesse por experimentos qualitativos e quantitativos em gases, mediante a produção de diversas teorias a respeito [74]. No entanto, só em 1961, o seu uso se tornou viável, com a invenção de um tipo de folha eletreto – uma fina folha de Teflon metalizado – criada por James

West e Gerhard Sessler, na década de 70 [75]. Desse modo, a fotoacústica voltou a ser aplicada no estudo das propriedades dos sólidos. Com isso, em 1976, surgiu a primeira interpretação teórica do efeito fotoacústico em sólidos, proposta por Rosencwaig e Gersho.

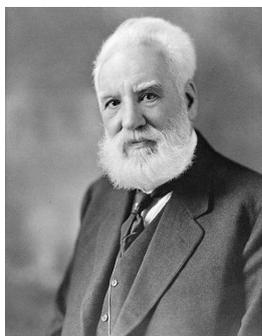


Figura 25 – Alexander Graham Bell. Fonte: [76]

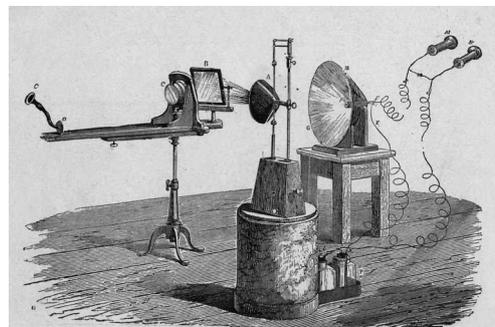


Figura 26 – Fotofone. Fonte: [77].

A PAS se diferencia das demais técnicas porque, apesar de a energia incidente estar na forma de fótons óticos, o que se detecta e analisa não são fótons, mas sim a energia absorvida pelo material por essa incidência de fóton. Isso torna a referida técnica não destrutiva, sobretudo, por ela propiciar a realização de estudos em materiais biológicos *in vivo*. O sinal gerado é proporcional à absorção de radiação, de forma que a luz transmitida, refletida ou espalhada, em geral, não interfere nas medidas, mesmo no caso de baixa absorção. Por conseguinte, a técnica permite obter espectros de amostras opticamente opacas e altamente espalhadoras de radiação (amostras em pó) [73].

### 2.10.2 Efeito Fototérmico

Os efeitos fototérmicos são gerados pelo aquecimento de um material que, ao absorver energia luminosa ou um feixe energético, converte a energia absorvida em calor. Essa geração de energia térmica pode ocorrer a partir de diversos processos de decaimento, como visto na Seção 2.8.4.

Após a absorção da energia e excitação do elétron para um nível de mais alta energia, ocorre um decaimento, para o seu estado fundamental (mais baixa energia), com potencial de acontecer de duas formas diferentes. A primeira é quando o decaimento se dá acompanhado da geração e emissão espontânea de fótons, também chamado de *decaimento radioativo*. A outra forma, mais comum, é o decaimento não radioativo ou *decaimento térmico*, o qual incide em quase todos os casos que envolvem excitações atômicas e moleculares. Nesse tipo de decaimento, ao invés de a energia ser liberada na forma de fótons, é transferida para os átomos e as moléculas na vizinhança. Inicialmente, a transferência ocorre dentro dos modos vibracionais das espécies vizinhas (Figura 27) [72].

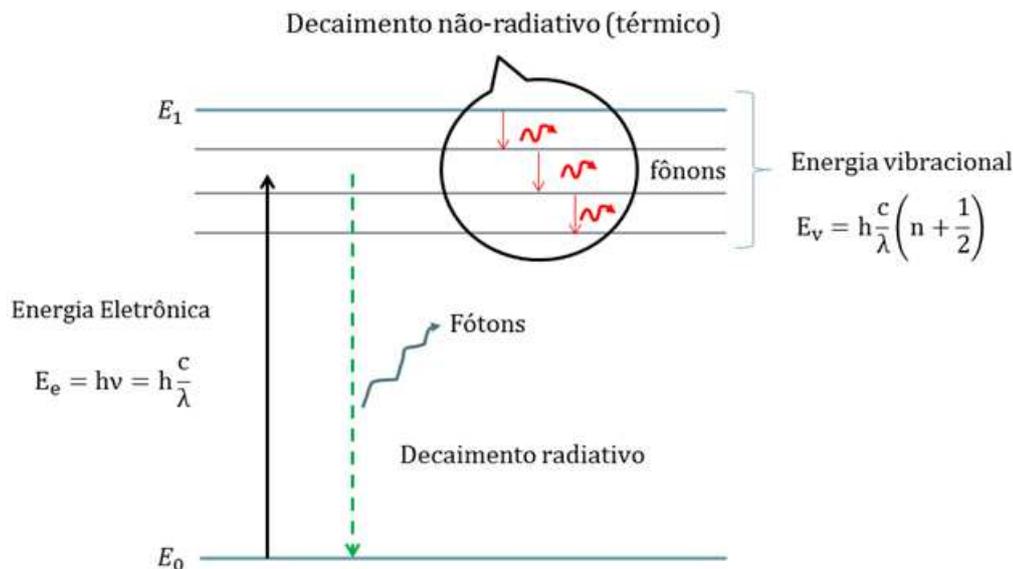


Figura 27 – Formas de decaimento radioativo e não-radioativo. Fonte: [72].

Os processos de decaimento não térmicos (fluorescência, fosforescência, fotoquímica, fotovoltaico etc.) podem contribuir para a geração de calor, de tal forma que as contribuições térmica e não térmica se somam produzindo calor na amostra [78], como ilustrado na figura abaixo.

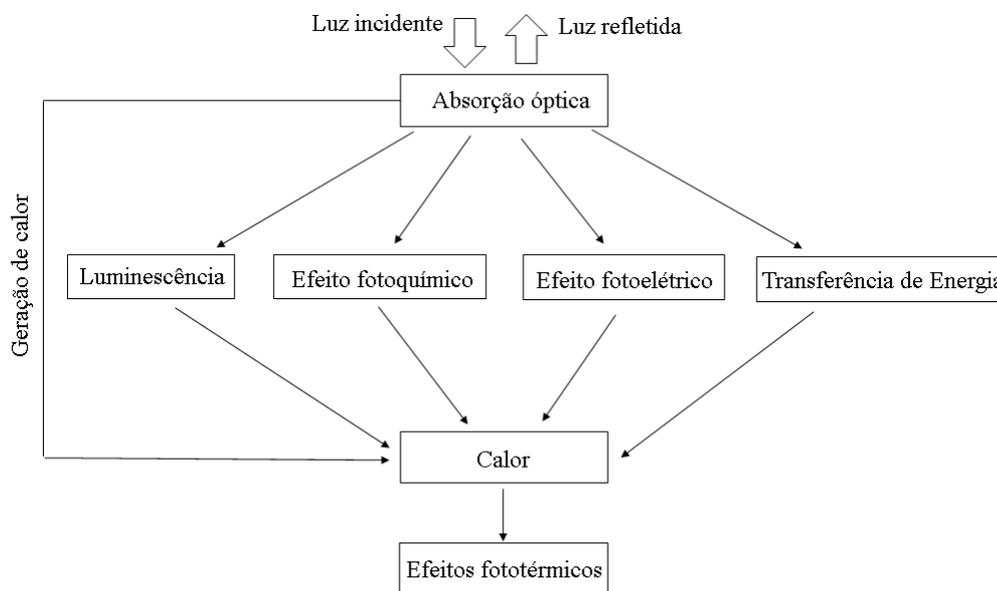


Figura 28 – Processos de decaimento para a geração de calor na amostra.

Ao modularmos o aquecimento de uma amostra, diversos efeitos podem ocorrer. Nesse processo, a identificação dos efeitos decorridos se dá através dos métodos de decaimento. Como cada efeito necessita de uma forma específica de medição para a sua detecção, no caso da fotoacústica, a detecção é feita por um microfone de eletreto. Alguns desses efeitos são mostrados na Figura 29.

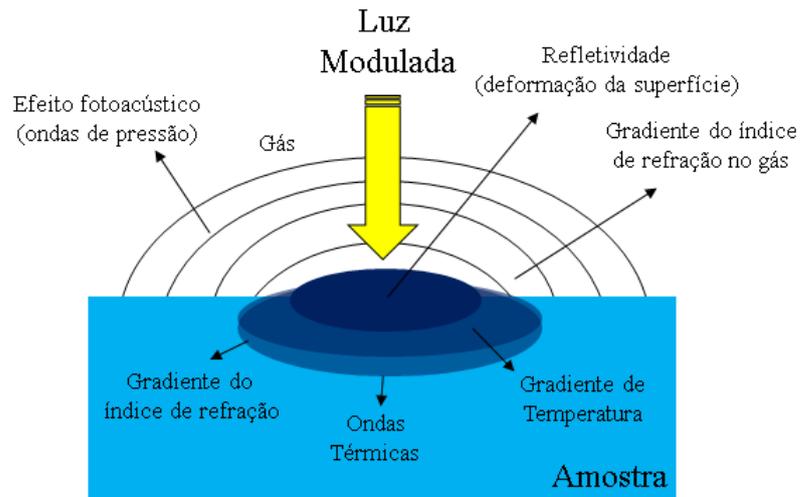


Figura 29 – Fenômeno fototérmico: uma consequência de a iluminação superficial utilizar uma fonte de luz modulada.

### 2.10.3 Efeito Fotoacústico

Para facilitar o entendimento das equações existentes, neste trabalho, definimos alguns parâmetros físicos.

Tabela 12 – Parâmetros fototérmicos utilizados.

Parâmetros	Significado	Unidade de Medida
$\beta_i$	Coefficiente de absorção ótica	$m^{-1}$
$k_i$	Condutividade térmica	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\ell_i$	Espessura dos meios	m
$\rho_i$	Densidade de massa	$Kg \cdot m^{-3}$
$c_i$	Calor específico	$J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$\alpha_i = \frac{k_i}{\rho_i c_i}$	Difusividade térmica	$m^2 \cdot s^{-1}$
$a_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{\frac{1}{2}}$	Coefficiente de difusão Térmica	$m^{-1}$
$\mu_i = \frac{1}{a_i}$	Comprimento de difusão térmica	m
$\sigma_i = (1 + j)a_i$	Coefficiente complexo de difusão térmica	$m^{-1}$
$\ell_{\beta i} = \frac{1}{\beta_i}$	Comprimento de absorção óptica	m

Sendo:  $i = g, s$  ou  $b$  (gás, amostra ou porta-amostra)

O mecanismo de geração do sinal fotoacústico é a expansão e contração de uma pequena camada de gás, próxima à superfície aquecida da amostra (interface amostra-gás), quando um feixe de luz modulado incide na amostra em que se quer analisar. Essa pequena camada de gás se expande e se contrai de forma periódica com o calor, formando ondas de pressão (ondas acústicas) que se propagam pelo gás. Apenas a camada mais próxima da superfície da amostra é capaz de responder às variações de temperatura. Tais variações são detectadas por um microfone, localizado em uma das paredes laterais da célula, como

observado na Figura 30.

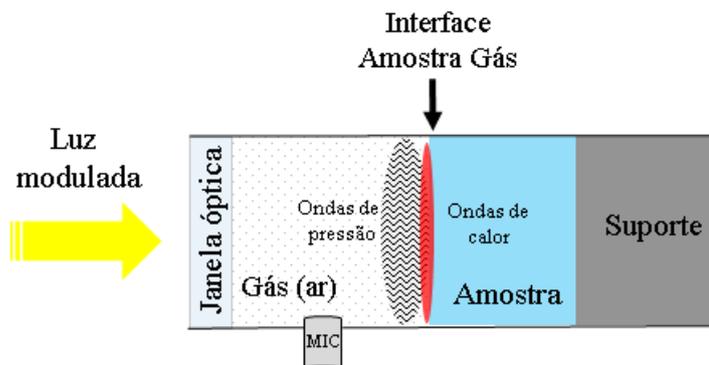


Figura 30 – Esquema ilustrativo da geração de ondas de pressão, dentro da câmara fechada, onde o microfone as detecta.

A variação de pressão na câmara é proporcional à energia incidente, que foi convertida em energia térmica, ou seja, ao calor gerado na amostra. Assim, podemos dizer que a amplitude do sinal acústico medido no microfone é diretamente proporcional à quantidade de luz absorvida pela amostra.

Os diferentes mecanismos pelos quais os pulsos de calor, produzidos na amostra, geram ondas acústicas, no gás, são: difusão térmica da amostra para o gás, expansão térmica da amostra, flexão termoelástica da amostra e o efeito fotobárico. A ocorrência de um ou outro mecanismo, elucidados a seguir, depende das condições experimentais, bem como do material a ser estudado.

- **Difusão Térmica:** Aqui, a luz modulada, ao incidir na superfície da amostra, cria um fluxo térmico, que sai da amostra para o gás circundante, provocando uma variação de temperatura, na mesma frequência que a da modulação da luz. Somente a camada mais fina do gás, próxima à superfície da amostra, sofre o processo cíclico de expansão e contração, funcionando como um pistão térmico contra o resto do gás. Isso cria uma onda de pressão, geradora do sinal fotoacústico, a ser detectado pelo microfone acoplado ao sistema do espectrômetro. Em linhas gerais, essa é a teoria proposta por Rosencwaig e Gersho [74].

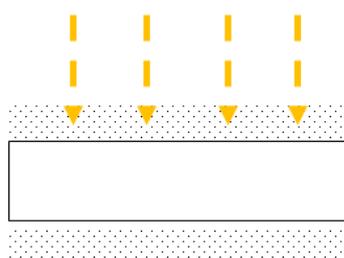


Figura 31 – Difusão Térmica.

- **Expansão Térmica:** Nesse modelo proposto por McDonald e Wetsel [79], a absorção periódica de luz causa um aquecimento, também periódico, fazendo com que a amostra se expanda e se contraia, de forma que sua superfície, em contato com o ar, passa a funcionar como um pistão vibratório. Esse efeito, também cíclico, soma-se ao da difusão térmica.



Figura 32 – Expansão Térmica.

- **Flexão Termoelástica:** Esse efeito ocorre quando existe a formação de um gradiente de temperatura, ao longo da espessura da amostra, a qual esteja com suas bordas presas. O gradiente sucede graças ao decaimento na absorção, conforme a luz penetra no material. Isso causa variadas expansões térmicas, em diferentes planos, sempre perpendiculares ao gradiente, o que induz uma flexão na amostra, na direção dele. Como os efeitos anteriores, este também é periódico e contribui para o sinal fotoacústico; o qual foi proposto por Rousset et al. [80].

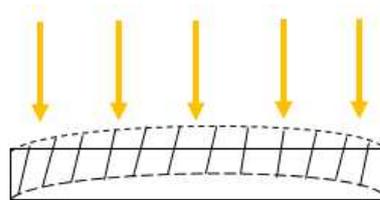


Figura 33 – Flexão Termoelástica.

- **Contribuição Fotobárica:** Além dos mecanismos anteriores, a contribuição fotobárica consiste na liberação de gás, como no caso de folhas de plantas, que podem liberar oxigênio, devido à fotossíntese, ao absorverem a luz. Consoante foi predito por Poulet et al. [81], este pode ser um mecanismo que também gera sinal fotoacústico.

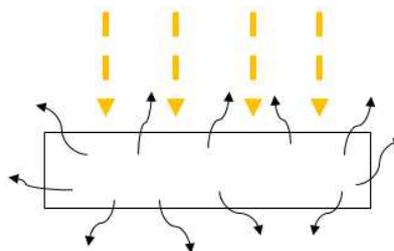


Figura 34 – Contribuição Fotobárica.

Dentre os mecanismos apresentados, o efeito fotoacústico, baseado na teoria de Rosencwaig e Gersho (modelo RG), foi o que assumimos ser o efeito de maior influência para a geração do sinal fotoacústico, nas amostras em estudo.

A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica é visualizada na Figura 35. Inicialmente proposto por Rosencwaig e Gersho [82, 74], o modelo RG é baseado no mecanismo de difusão térmica e procura descrever quantitativamente o sinal fotoacústico (PA). Conhecido por *modelo de pistão térmico*, o modelo proposto acontece em amostras sólidas e consiste em uma célula fotoacústica fechada, que contenha um gás (no nosso caso, o ar atmosférico), com uma janela de vidro de quartzo. Por esta, um feixe de luz modulada, a uma frequência angular  $\omega = 2\pi f$  e comprimento de onda  $\lambda$ , incide na amostra de espessura  $\ell_s$ , após ter passado pela câmara de gás de espessura  $\ell_g$ . Em contato com a amostra, encontra-se o suporte de espessura  $\ell_b$ , em que a amostra é fixada, de modo que, para detectar as variações da pressão do gás, no interior da célula, é usado um microfone de eletreto.

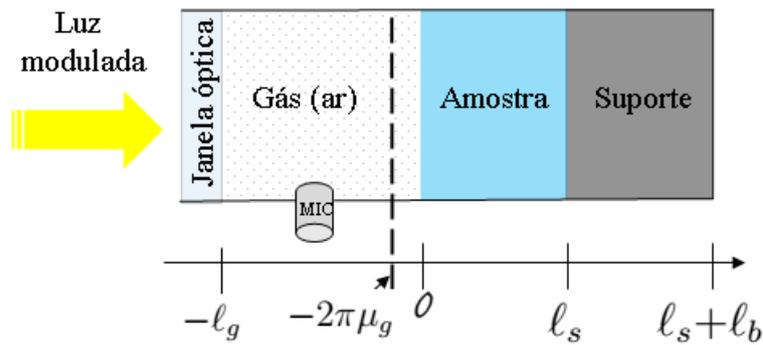


Figura 35 – Esquema ilustrativo de uma câmara fotoacústica utilizada no modelo RG.

A equação de difusão do calor é o ponto de partida para elaborar os modelos teóricos, com a finalidade de interpretar os fenômenos físicos que surgem devido ao efeito fototérmico. Sua solução, para um dado conjunto de condições de contorno, fornece a distribuição de temperatura no meio. Esse é um princípio fundamental na análise dos efeitos fototérmicos [83].

#### 2.10.4 Equação da Difusão Térmica

O enunciado da 1ª Lei da Termodinâmica pode ser escrita de uma maneira mais conveniente, no contexto da transferência de calor.

$$\Delta E_{armazenada} = E_{entra} - E_{sai} + E_{gerada} - E_{consumida} \quad (2.46)$$

A variação da quantidade de energia térmica e mecânica, armazenada no interior de um volume de controle, tem de ser igual à quantidade de energia térmica e mecânica

que entra no volume de controle, sem a quantidade de energia térmica e mecânica que sai do volume de controle, mais a quantidade de energia térmica e mecânica gerada no interior do volume de controle, menos a quantidade de energia térmica e mecânica consumida no interior do volume de controle, conforme demonstrado na Equação 2.46.

Por motivo da 1ª lei da termodinâmica ser válida para qualquer instante de tempo, ela pode ser escrita em termos de taxa [83]. Dessa forma, temos que:

$$\dot{E}_{armazenada} = \dot{E}_{entra/sai} + \dot{E}_{geração/consumo} \quad (2.47)$$

A taxa de variação de energia térmica e mecânica, no interior do volume de controle, é igual à taxa líquida de entrada e saída de energia térmica e mecânica desse volume de controle, mais a taxa líquida de geração e consumo de energia térmica e mecânica, no interior desse elemento de controle (Cf. Equação 2.47).

Assim, o conhecimento da distribuição de temperatura pode ser usado para o julgamento da integridade estrutural num sólido, através da determinação de tensões, expansões e deflexões térmicas. Mediante a distribuição de temperatura em um meio, é possível determinarmos o fluxo de calor [83].

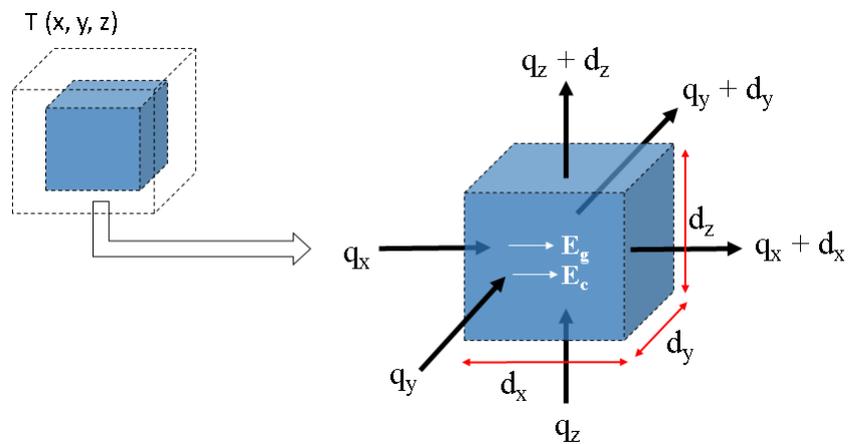


Figura 36 – Condução de calor em um sólido.

A lei de Fourier descreve a condução de calor em um meio, permitindo o cálculo da taxa de transferência de calor em qualquer ponto pertencente a esse meio. A lei nos diz que o fluxo de calor, em um determinado ponto de um meio, em que o calor está sendo transportado, é proporcional ao gradiente de temperatura nesse ponto. Tal constante de proporcionalidade é conhecida como *condutividade térmica*  $k$  [83].

$$q'' \propto \nabla T \quad \longrightarrow \quad q'' = -k \nabla T, \quad (2.48)$$

onde  $q''$  representa o fluxo de calor por unidade de área.

Podemos reescrever a lei de Fourier em coordenadas cartesianas, como sendo:

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x} \hat{i} - k \frac{\partial T}{\partial y} \hat{j} - k \frac{\partial T}{\partial z} \hat{k} \quad (2.49)$$

Consideremos um volume de controle dado em coordenadas cartesianas de dimensões  $d_x$ ,  $d_y$  e  $d_z$  (Figura 36). Para determinarmos o perfil de temperatura dentro deste meio, utilizamos o conceito de balanço de energia infinitesimal (Equação 2.47). A taxa de armazenamento de energia térmica, dentro do volume de controle ( $\dot{E}_{armazenada}$ ), pode ser escrita em termos da capacidade térmica por unidade de volume [83], assim:

$$\dot{E}_{armazenada} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} d_x d_y d_z \quad (2.50)$$

A taxa líquida de entrada e saída desse volume de controle ( $\dot{E}_{entra/sai}$ ) é dada pelo mecanismo de condução de calor. Dessa forma, podemos utilizar uma expansão em série de Taylor, incluindo a lei de Fourier (em materiais isotrópicos), para calcularmos as taxas líquidas totais de entrada e saída de calor, através das faces do volume de controle [83].

$$\dot{E}_{entra/sai} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) d_x d_y d_z + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) d_x d_y d_z + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) d_x d_y d_z \quad (2.51)$$

Por fim, a taxa líquida de geração e consumo ( $\dot{E}_{geração/consumo}$ ) é calculada pelo que chamamos de taxa líquida volumétrica [83].

$$\dot{E}_{geração/consumo} = \dot{q} d_x d_y d_z [=] \frac{W}{m^3} \quad (2.52)$$

Substituindo todos esses termos (Equações 2.50, 2.51 e 2.52), na equação do balanço de energia (Equação 2.47), chegaremos à equação conhecida como Equação da Difusão Térmica.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} = k \nabla^2 T + \dot{q} \quad (2.53)$$

Usualmente, é possível trabalhar com a equação de difusão do calor de uma forma mais simplificada, quando consideramos algumas condições especiais [84]:

1. **Condutividade térmica do material é isotrópica**  $k_x = k_y = k_z = k$ .

$$\nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{k} = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.54)$$

onde  $\rho$  e  $c$  são a densidade e o calor específico do meio, sendo o produto  $\rho c$  a capacidade térmica por unidade de volume,  $\dot{q}$  é a taxa de geração de energia por unidade de volume dentro do meio e  $k$  a condutividade térmica. O termo  $\frac{k}{\rho c}$  pode ser escrito em termos de uma nova constante  $\alpha$ , denominada *difusividade térmica*. Tal difusividade indica a rapidez com a qual o calor se distribui no meio. Materiais com valores elevados de  $\alpha$  responderão rapidamente às mudanças nas condições térmicas a eles impostas, enquanto materiais com valores reduzidos de  $\alpha$  responderão mais lentamente, levando mais tempo para atingir uma nova condição de equilíbrio.

Reescrevendo a Equação 2.54, temos:

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\dot{q}}{k} = 0 \quad (2.55)$$

a expressão acima é a equação diferencial de difusão do calor.

## 2. Estado sem nenhum calor interno gerado

$$\nabla^2 T - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (2.56)$$

Neste caso  $\dot{q} = 0$ , e a equação 2.55 reduz-se à equação de Fourier.

## 3. Caso Estacionário: com fonte de calor

Neste caso, a temperatura não depende do tempo e a equação reduz-se a:

$$\nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{k} = 0 \quad (2.57)$$

denominada *Equação de Poisson*.

## 4. Caso Estacionário: sem fonte de calor

Neste caso,  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$  e  $\dot{q} = 0$ , logo temos:

$$\nabla^2 T = 0 \quad (2.58)$$

denominada *Equação de Laplace*. É importante observar que, nos casos estacionários, não há variação de energia armazenada no meio, só condução através dele.

A configuração da célula fotoacústica proposta por RG é unidimensional, como visto anteriormente. Desta maneira, quando se escreve os modelos fototérmicos, a condução do calor unidimensional é considerada. Sendo assim, a Equação 2.55 pode ser reduzida e escrita como:

$$f(x, t) = \frac{\dot{q}}{k} = \frac{s(x, t)}{k}, \quad (2.59)$$

temos:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} + f(x, t) = 0 \quad (2.60)$$

O primeiro termo, à esquerda, é devido ao fluxo de calor resultante, que atravessa o volume  $dV$ . O segundo termo corresponde à energia térmica estocada em  $dV$ ; o terceiro representa a energia gerada por fontes de calor no elemento de volume [85].

Consideramos que a luz monocromática modulada incidente pode ser descrita por uma equação do tipo:

$$I(t) = \frac{1}{2} I_0 (1 + e^{i\omega t}) \quad (2.61)$$

onde  $I_0$  é o fluxo de luz monocromática incidente ( $\text{W}/\text{m}^2$ ).

Se entendermos que o meio é homogêneo ( $c = 1$ ) e que a luz incidente é modulada (Equação 2.61), obtemos a expressão da intensidade da luz transmitida em função da posição e do tempo  $I(x, t) = I(t)e^{-\beta x}$ , segundo a lei de Lambert-Beer, visto na Equação 2.45.

### 2.10.5 Produção do Sinal Fotoacústico: Equação Geral

No modelo RG, consideramos que existe somente relaxação térmica, ou seja, toda a luz absorvida é convertida em calor. Assim, a densidade de calor produzida em qualquer ponto  $x$  da amostra por unidade de tempo é dada por:

$$s(x, t) = -\frac{dI(x, t)}{dx} = \frac{1}{2} \beta I_0 e^{-\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad (2.62)$$

Ao substituir 2.62 em 2.59, temos:

$$f(x, t) = \frac{\beta}{2K_s} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad (2.63)$$

onde  $\eta$  é a eficiência com a qual a luz é absorvida em um comprimento de onda  $\lambda$  e convertida em calor,  $\beta$  o coeficiente de absorção óptica do meio e  $x$  assume valores positivos, pois a amostra estende-se de  $x = 0$  até  $x = \ell_s$ , com a luz incidindo em  $x = 0$  (Figura 35).

A expressão para o sinal fotoacústico, no modelo RG, decorre da aplicação da equação de difusão térmica aos três meios, na Figura 35, a saber, o gás, a amostra e o porta-amostra.

As equações de difusão térmica, nos três meios da célula, são dadas por:

$$\frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + f(x, t) = 0$$

Ou ainda,

$$\frac{\partial^2 T_s(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, t)}{\partial t} + \frac{\beta}{2K_s} I_0 \eta e^{-\beta x} (1 + e^{i\omega t}) = 0 \quad 0 \leq x \leq \ell_s \quad (\text{amostra}) \quad (2.64)$$

$$\frac{\partial^2 T_g(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T_g(x, t)}{\partial t} = 0 \quad -\ell_g \leq x \leq 0 \quad (\text{gás}) \quad (2.65)$$

$$\frac{\partial^2 T_b(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T_b(x, t)}{\partial t} = 0 \quad \ell_s \leq x \leq \ell_s + \ell_b \quad (\text{porta - amostra}) \quad (2.66)$$

No modelo de difusão RG, assumimos que o gás e o porta-amostra não absorve luz. Pelo motivo de não haver uma conseqüente geração de calor nesses meios, as Equações 2.65 e 2.66 não apresentam o terceiro termo  $f(x, t)$  [85].

Ao aplicar, o método de separação de variáveis em  $T_g$ , a equação da temperatura para gás pode ser representada como  $T_g = \theta(x)\psi(t)$  [86]. Logo, a Equação 2.65 ficará:

$$\frac{\partial^2 \theta(x)\psi(t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \theta(x)\psi(t)}{\partial t} = 0 \quad (2.67)$$

Ao separar os termos, temos que:

$$\frac{1}{\theta(x)} \frac{\partial^2 \theta(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g \psi(t)} \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} \quad (2.68)$$

Ambos os lados da Equação 2.68 podem ser igualados a uma mesma constante  $\gamma$  (constante de separação).

A solução da equação dependente do tempo é

$$\psi(t) = e^{-\lambda^2 \alpha_g^2 t} \quad (2.69)$$

A Equação 2.69 é a solução geral da parte temporal de  $T_g(x, t)$ , na qual a constante  $\gamma$  é definida de acordo com as condições de contorno do problema. Considerando uma fonte

de aquecimento periódico, a Equação 2.69 assume valores complexos, pois a temperatura é modulada, como vimos na Equação 2.61 [86]. A partir dessas considerações, a equação da temperatura dependente de  $x$  e  $t$ , no gás, é dada pela Equação 2.70, demonstrada a seguir:

$$T_g(x, t) = \theta(x)\psi(t) = \theta(x)e^{-\sigma_g|x|}e^{i\omega t} \quad (2.70)$$

De modo que são aplicadas as condições de contorno do modelo RG-continuidade do fluxo de calor e temperatura, na interface amostra-gás [86]:

$$T_m = T_n \quad (\text{temperatura}) \quad e \quad (2.71)$$

$$k_m \frac{dT_m}{dx} = k_n \frac{dT_n}{dx} \quad (\text{fluxo de calor}) \quad (2.72)$$

Sendo  $m$  e  $n$  meios adjacentes, na Equação 2.70, encontramos a solução para a equação estacionária da temperatura, na superfície da amostra ( $x = 0$ ):

$$\theta(0) = \frac{\beta I_o}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s \ell_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell_s} + 2(b-r)e^{-\beta \ell_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s \ell_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s \ell_s}} \right] \quad (2.73)$$

onde  $\theta(0)$  é a temperatura na interface amostra-gás.

$$\text{com, } b = \frac{K_b a_b}{K_s a_s}, \quad g = \frac{K_g a_g}{K_s a_s}, \quad r = (1-i) \frac{\beta_s}{2a_s} \quad \text{e} \quad \sigma_s = \frac{(1+i)}{\mu_s}.$$

O decaimento exponencial da Equação 2.70 indica que as flutuações de temperatura no gás tendem a zero para pontos distantes da interface amostra-gás. Assim, Rosencwaig e Gersho propuseram que somente uma camada de gás de espessura  $2\pi\mu_g$ , adjacente à superfície da amostra, é capaz de responder termicamente à flutuação de temperatura, na superfície da amostra, expandindo-se periodicamente como um pistão acústico sobre o resto do gás. Caso o gás ideal e o restante do gás responda adiabaticamente à ação desse pistão, obtém-se a variação física da pressão.

A oscilação térmica é sentida em uma camada de gás de espessura  $x = -2\pi\mu_g$ , fora da qual nenhum efeito ocorre sobre o gás. Para a expansão da camada que age como um pistão, consideramos a temperatura média na camada como a variação de temperatura [87], isto é:

$$\delta T(x, t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{-2\pi\mu_g} T_g(x, t) dx \quad (2.74)$$

Substituindo a Equação 2.70 na Equação 2.74 e usando a aproximação  $e^{2\pi} \ll 1$ , encontramos:

$$\delta T(t) \cong \left( \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \right) T_s(0) e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.75)$$

Nessa camada ( $-2\pi\mu_g$ ), o gás é suposto ideal e a pressão constante.

Ao usar a lei do gás ideal, podemos estimar o deslocamento do pistão de gás para o aquecimento periódico [87].

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\delta T(t)}{T_0} \quad (2.76)$$

$$\delta x(t) = \frac{T_s(0)\mu_g}{\sqrt{2}T_0} e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.77)$$

sendo  $T_0$  a temperatura média na amostra.

O resto do gás responde adiabaticamente, logo:

$$\delta P(t) = \frac{C_p}{C_v} \frac{P_0\theta(0)\mu_g}{\sqrt{2}\ell_g T_0} e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (2.78)$$

de modo que  $P_0$  é a pressão ambiente,  $c_p$  o Calor específico à pressão constante e  $c_v$  o calor específico a volume constante [87].

A oscilação temporal da variação de pressão na célula pode ser representada por um vetor (fasor) girante no plano complexo [87]. Assim:

$$\delta \vec{P}(t) = \vec{S}_F e^{i\omega t} \quad (2.79)$$

O sinal fotoacústico é, então, a componente não temporal desta variação de pressão, tendo intensidade  $S_F$  e fase  $\phi_F$ , cuja representação no plano complexo é [87]:

$$\vec{S}_F = \frac{C_p}{C_v} \frac{P_0\theta(0)\mu_g}{\sqrt{2}\ell_g T_0} e^{i\phi_F} \quad (2.80)$$

com  $\phi_F = \varphi - \frac{\pi}{4}$ .

Esse é o sinal fotoacústico, medido pelo microfone, que faz parte da câmara de medição do efeito fotoacústico. Antes de tratarmos dos casos limites da Equação 2.80, é importante classificarmos as amostras segundo suas propriedades ópticas e térmicas.

*Classificação Óptica -*

Para melhor entendimento, vamos definir uma espessura  $l_s$ , como a espessura máxima da amostra, e  $l_\beta$ , como o comprimento máximo de absorção da luz. As Figuras 37, 38 e 39 mostram a caracterização da amostra em função da distância  $l_\beta$ .

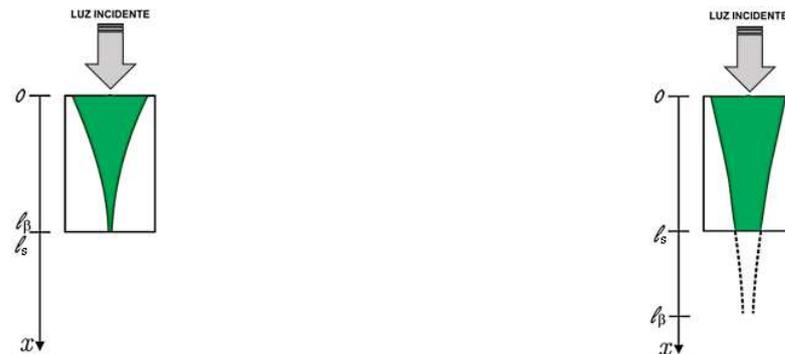


Figura 37 – Amostra absorvedora quanto à luz incidente  $l_\beta \approx l_s$ .      Figura 38 – Amostra transparente à luz incidente  $l_\beta \gg l_s$ .

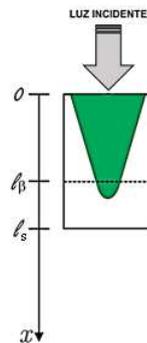


Figura 39 – Amostra opaca à luz incidente  $l_\beta \ll l_s$ .

O primeiro comportamento é o de materiais opticamente absorvedores. Nesse caso, a luz é absorvida por todo o comprimento do material e nenhuma luz é transmitida através do material, ou seja,  $l_\beta \approx l_s$ . O segundo caso é o de uma amostra transparente, em que a luz é absorvida por todo o comprimento do material e alguma luz é transmitida através do material, ou seja,  $l_\beta \gg l_s$ . Por fim, há o caso em que a maior parte da luz é absorvida em uma profundidade muito pequena da amostra e essencialmente nenhuma luz é transmitida, ou seja,  $l_\beta \ll l_s$ , caracterizado como material opticamente opaco [88].

A absorção óptica é determinada pela distância  $l_\beta$  que a radiação luminosa penetra na amostra. Após a absorção da radiação, ocorrem processos de transferência da energia térmica gerada na profundidade atingida pela luz.

*Classificação Térmica -* Classificam-se termicamente as amostras por meio da comparação de sua espessura com o comprimento de difusão térmica ( $\mu_s$ ) tido como o comprimento no qual a oscilação da temperatura cai a 1/e da sua amplitude máxima [88].

se  $\mu_s \gg \ell_s \rightarrow$  amostra termicamente fina;

se  $\mu_s \ll \ell_s \rightarrow$  amostra termicamente grossa.

A amostra é dita termicamente grossa, quando a temperatura superficial da amostra não sofre influência alguma do suporte. No regime termicamente grosso, o comprimento de difusão térmica é muito menor do que a espessura da amostra. Se considerarmos que toda a luz é absorvida na superfície da amostra (modelo opaco), a conversão de luz em calor ocorrerá a partir do ponto  $x = 0$  [87].

É importante salientar, quanto à classificação térmica, que o comprimento de difusão térmica não é uma propriedade intrínseca do material, pois ele também depende da frequência de modulação. Assim:

$$\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}} \quad (2.81)$$

onde  $\alpha$  é o valor da difusão térmica e  $f$  a frequência de modulação da luz incidente.

Denomina-se de *frequência de corte* ( $f_c$ ) aquela em que uma amostra pode passar de termicamente fina para termicamente grossa. Ela é obtida igualando-se o comprimento de difusão térmica com a espessura da amostra, fazendo  $\mu_s = \ell_s$  [87]:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi \ell_s^2} \quad (2.82)$$

Devido à relação direta de  $f_c$  com a espessura, podemos escolher convenientemente a região de espessura térmica pela faixa de frequência ou pela alteração da espessura da amostra. Caso a contribuição de fundo para a temperatura superficial for indesejada, a frequência de modulação da luz incidente deve ser maior do que  $f_c$ . Com o aumento da frequência, é selecionado o sinal de camadas cada vez mais superficiais [87] (Figura 40).

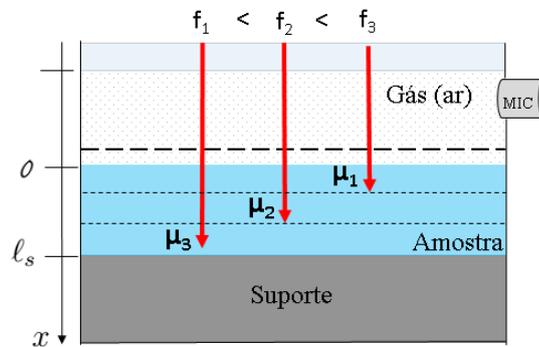


Figura 40 – Variação do comprimento de difusão térmica com a frequência.

2.10.5.1 Casos Limites

A Equação 2.80 é razoavelmente complicada para analisá-la diretamente, mas existem alguns casos limites importantes, mais fáceis de serem analisados. Esses casos são agrupados de acordo com a opacidade térmica e óptica da amostra (Figura 41) [88].

Termicamente Grosso		Termicamente Fino	
$l_s \gg \mu_s$		$l_s \ll \mu_s$	
Transparente	Opaco	Transparente	Opaco
$S_f \propto f^{-\frac{3}{2}}$		$S_f \propto f^{-1}$	
Resolvido		Saturado	

Figura 41 – Casos especiais do Sinal PA para o modelo de Rosencwaig-Gersho.

No efeito fotoacústico, apenas a luz modulada absorvida dentro de uma profundidade  $\mu_s$ , na amostra, contribui significativamente para a oscilação de temperatura, na interface com o gás. Uma consequência importante disso é uma amostra, ainda que opaca, poder ter seu espectro resolvido, desde que  $\mu_s < l_\beta$ . Caso contrário, a amostra se diz saturada, o que indica que toda luz absorvida gera sinal acústico. Para se contornar a saturação, podemos diminuir a dimensão ( $l_s$ ) da amostra (de maneira que ela deixe de ser opaca) ou aumentar a frequência de modulação (para reduzir  $\mu_s$ ).

Nosso principal interesse é pelo caso em que a amostra é opaca e termicamente grossa (2º caso da Tabela 41), pois é o caso da fruta estudada. Vejamos, na Tabela 41, que a dependência do sinal com a frequência é dada por  $f^{-\frac{3}{2}}$ . Levando em consideração os casos limites vistos anteriormente, a equação para o sinal fotoacústico aproximado será dado por:

$$S_f = \frac{\beta(\alpha_s \cdot \alpha_g)}{K_s \cdot f^{\frac{3}{2}}}, \tag{2.83}$$

onde  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica,  $\alpha_s$  e  $\alpha_g$  a difusividade térmica da amostra e

do gás, respectivamente,  $K_s$  a condutividade térmica da amostra e  $f$  a frequência de modulação da luz [88].

É importante destacar que nem toda a luz absorvida pela amostra gera sinal fotoacústico, mas apenas aquela absorvida dentro do comprimento de difusão térmica ( $\mu_s$ ).

A contribuição de fundo para a temperatura superficial não é desejada, pois, ao invés de estarmos interessados na região entre a amostra em análise e o suporte, estamos sim na região de interface amostra-gás. Logo, a frequência de modulação da luz incidente deverá ser maior do que a frequência de corte ( $f_c$ ), para garantirmos o regime termicamente grosso ( $\mu_s \ll \ell_s$ ) uma vez que nossa amostra possui espessura aproximada a 2 mm.

A frequência de corte poderá ser calculada através da Equação 2.82, considerando os coeficientes de difusividade térmica das amostras proposta por Sadahlras et al. (1998) [89].

Tabela 13 – Coeficiente de Difusividade Térmica do açaí. Fonte: [89].

Polpa	Difusividade térmica ( $m^2/s$ )
Açaí	$1,51 \times 10^{-7}$

Assim sendo, calculamos o valor da frequência de corte padrão para a amostra.

$$f_c = \frac{1,51 \times 10^{-7}}{\pi \cdot (2 \times 10^{-3})^2} \simeq 12 \text{ mHz} \quad (2.84)$$

Para garantirmos o regime em que  $\mu_s \ll \ell_s$ , usamos uma frequência de 30 Hz, que corresponde a uma camada de  $40 \mu m$ , como mostrado na Equação 2.85.

$$\ell_s = \sqrt{\frac{1,51 \times 10^{-7}}{\pi \cdot 30}} \simeq 40 \mu m \quad (2.85)$$

# 3 MATERIAIS, MÉTODOS E MONTAGENS EXPERIMENTAIS

O açaí em estudo é tipicamente brasileiro (da região amazônica) e caracterizado por ser rico em biomoléculas funcionais, aquelas cientificamente comprovadas como sendo benéficas à saúde humana [90]. Não bastasse tamanha notoriedade nacional, o fruto foi escolhido como material de análise, tendo em vista sua fácil obtenção em diversas partes do mundo. Por conseguinte, uma vez que este seja comprovado como uma boa fonte de antocianinas, o setor industrial mundial poderá tomar proveito disso. Para a eficácia dessa comprovação, o fruto utilizado, neste trabalho, foi adquirido fresco, diretamente da região amazônica.

## 3.1 Açaí: Conceituação, Propriedades e Benefícios

O termo “açaí ” é oriundo do tupi *yasa’i*, que quer dizer “fruta que chora terra”, em uma alusão ao suco desprendido pelo seu fruto. O açaí é uma espécie monocotiledônea nativa da várzea, da região amazônica, especificamente dos seguintes países: Venezuela, Colômbia, Equador, Guianas e Brasil (estados do Amazonas, Amapá, Pará, Maranhão, Rondônia, Acre e Tocantins), assim como de Trinidad e Tobago e das bacias hidrográficas da Colômbia e Equador, que desembocam no Oceano Pacífico [91].

O açaí, que pode ser considerado um fruto tropical, é uma baga proveniente da árvore (ou palma) com o mesmo nome. De tonalidade violeta escuro (Figura 42) e com um tamanho relativamente pequeno, fazem parte, da sua composição, várias vitaminas do complexo B, a vitamina C e vitamina E (um forte antioxidante que auxilia, inclusive na prevenção de doenças cancerígenas) [92].



Figura 42 – Fruto Tropical Açaí. Fonte: [92]



Figura 43 – Euterpe oleracea. Fonte: [93].

A tabela 14 apresenta os principais benefícios na ingestão desse tipo de alimento.

Tabela 14 – Principais benefícios atrelados ao consumo de açaí.

Propriedades	Benefícios
Capacidade antioxidante, entre os mais elevados da natureza	Combate os radicais livres e ajuda a reparar o dano celular
Rico em fonte de ferro	Fortalece o sistema imunológico
Rico em fonte de Cálcio	Mantém ossos saudáveis
Vitamina A	Mantém uma pele saudável
Vitamina C	Fortalece o sistema imunológico
Rico em fonte de fibra	Melhora a função intestinal
Dose alta de energia	Ideal para esportes

## 3.2 Estruturas Moleculares Previstas

A tabela abaixo mostra as antocianinas que, de acordo com a literatura, podem estar presentes no fruto em estudo; também mostra, quando se tem conhecimento, onde estão localizados seus picos de UV-Visível.

Tabela 15 – Dados de espectroscopia UV-Vis de Biomoléculas Funcionais previstas nas frutas a serem estudadas. Fonte: [28].

Antocianidinas	Solventes	$\lambda_{vis-max}(nm)$
Delfinidina (Dpd)	0.1 % HCl em etanol	522.5
Dpd-3-glu	1% HCl em metanol	543
	10% etanol, pH 1.5	520
Petunidina (Ptd)	0,01% HCl em metanol	543
Ptd-3-glu	HCl em metanol	535
	0.1 % HCl em metanol	546
	10% etanol, pH 1.5	520
Malvidin (Mvd)	0.1 % HCl em etanol	520
	0.1 % HCl em etanol	557
Mvd-3-glu	0.1 % HCl em metanol	546
	0.1 % HCl in metanol	538
	0.1 N HCl	520
Cianidina (Cyd)	0.1 % HCl em etanol	510.5
	0.1 % HCl em etanol	547
Cyd-3-glu	0.1 N HCl	520
	1 % HCl em metanol	530
	10% etanol pH 1.5	512
Peonidina (Pnd)	0.1 % HCl em etanol	511
	15:85 0.1 N HCl etanol	532
Pnd-3-glu	0.1 N HCl em metanol	536
	10% etanol, pH 1.5	512
Pelargonidina (Pg)	0.1 % HCl em etanol	504.5
	0.1 % HCl em metanol	524
Pg-3-glu	1% HCl em H2O	496
	1% HCl	513
	1% HCl em etanol	508

Usamos os comprimentos de ondas  $\lambda_{\text{máx}}$ , apresentados na Tabela 15, juntamente com os cálculos de TDDFT, para caracterizar as biomoléculas funcionais de antocianinas, por meio da técnica fotoacústica PAS.

### 3.3 Espectroscopia Fotoacústica

#### 3.3.1 Elementos de Espectroscopia Fotoacústica

O espectrômetro fotoacústico utilizado, neste trabalho, pertence ao Laboratório de Espectroscopia Fotoacústica, da Unidade de Física, da Universidade Federal de Campina Grande. Ele se divide em três partes: Fonte de Radiação e Excitação, Câmara Experimental e Sistema de Aquisição de dados, da maneira como as elencamos, a seguir.

- Fonte de Radiação e Excitação: Composta pelas partes que permitem a obtenção da radiação utilizada na técnica, ou seja, luz monocromática e modulada, na região do UV-Visível do espectro eletromagnético.
  - Fonte de Potência LPS255SHR;
  - Lâmpada de Arco de Xenônio de 1000 W;
  - Conjunto de Lentes Colimadoras;
  - Conjunto de Filtros: Filtro IR (sistema de circulação de água) e Disco de Filtro, com Controle McPherson 747-2 (filtro passa faixa);
  - Modulador Ótico (disco com ranhuras, na superfície, espaçadas igualmente), com Controle OC-4000 PTI de frequência de rotação do modulador;
  - Monocromador de Varredura (grade de difração com resolução espacial de 0,7 nm), com Controle de Varredura McPherson 789A-3 (motor de passo).
- Câmara Experimental: Composta pelas partes que permitem detectar o sinal fotoacústico, possibilitando a conversão da luz modulada (ótica) em gradiente de temperatura e de pressão na câmara (térmico-acústica).
  - Célula Fotoacústica Fechada MTEC 200;
  - Pré-Amplificador;
  - Porta-Amostras.
- Aquisição de Dados: Composta por todos os equipamentos responsáveis por transformar, armazenar e exibir o sinal fotoacústico, de maneira que seja possível utilizar os dados obtidos.

- Amplificador Lock-In de dupla fase, da Stanford Research Systems, modelo SR850 DSP;
- Microcomputador.

A seguir, é apresentado o esquema da montagem do equipamento de espectroscopia fotoacústica (PAS) (Figura 44).

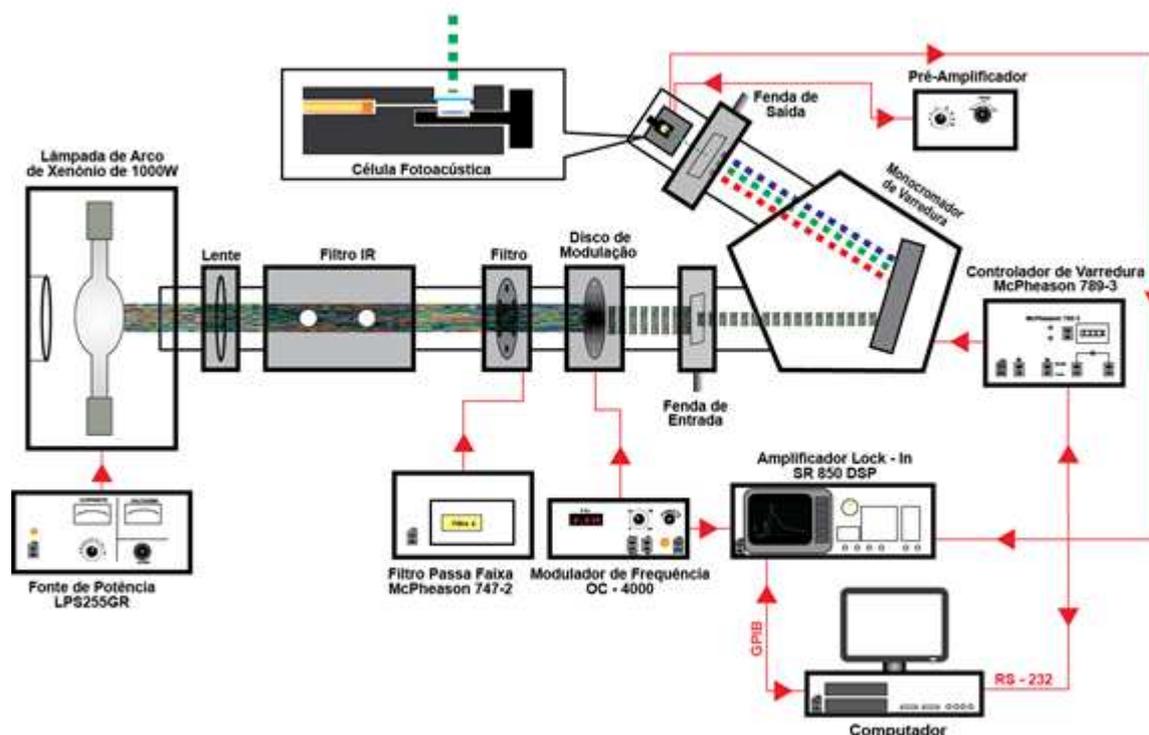


Figura 44 – Diagrama do Espectrômetro Fotoacústico. Fonte: [94].

### 3.3.2 Princípios de Funcionamento do Espectrômetro Fotoacústico

Nesta seção, detalhamos melhor o funcionamento dos três grupos, que compõem o espectrômetro, anteriormente citados.

- Fonte de Radiação e Excitação:

Foi utilizada uma lâmpada de arco de xenônio de 1000 W, alimentada por uma fonte de potência, modelo LPS255HR. A lâmpada emite radiação no alcance do UV-Visível entre 200 - 750 nm. A radiação emitida pode ser considerada contínua nos comprimentos do UV-Visível e é comumente chamada de luz branca. Após ser emitido pela lâmpada, o feixe de luz passa por um conjunto de filtros, um filtro de infravermelho, composto por um tubo, e um refrigerador, com duas conexões externas, que fazem a água circular, retirando o calor da luz (parte infravermelha). Em seguida, o feixe passa por um filtro passa-faixa, para eliminar os harmônicos de segunda ordem.

Depois dessas etapas, a luz é modulada, de acordo com as exigências da técnica de espectroscopia fotoacústica (PAS). Esta modulação é feita pelo modulador óptico eletromecânico, modelo OC-4000 PTI, com variação entre 5-4000 Hz. O valor da modulação varia de experimento para experimento e é determinado pela teoria de Rosencwaig e Gersho (RG) de 1980. Pela teoria RG, a penetração do sinal na amostra está ligada à frequência moduladora de forma inversamente proporcional. Em outras palavras, podemos dizer que quanto maior a frequência de modulação, menor a intensidade do sinal fotoacústico.

Ainda antes de chegar à câmara fotoacústica, o feixe de luz, agora modulado, passa por duas fendas, uma horizontal e uma vertical, na entrada do monocromador, que servem para dar forma e também controlar a intensidade do feixe de luz. O monocromador é composto por uma grade de difração, com resolução de 0,7 nm, fixa em um eixo móvel, movido por um motor de passo, e controlado pelo controlador de varreduras da McPherson, modelo 789A-3. A luz com feixe monocromático e modulado agora é utilizada para varreduras de comprimento de onda. Assim produzimos o sinal fotoacústico.

- Câmara Experimental (Detector fotoacústico):

A luz monocromática e modulada passa através de uma janela de quartzo da célula fotoacústica, alcançando a amostra fixa no porta-amostra, que está na câmara à pressão ambiente. Quando atingida pela luz monocromática e modulada, como visto, o efeito fotoacústico ocorre, devido ao gradiente de temperatura e efeito pistão das camadas de gás, onde a camada próxima à amostra empurra a camada externa. Este efeito é detectado por um microfone de alta sensibilidade (0,50 mV/Pa), pré-polarizado, que fica na câmara fotoacústica. Com isso, sempre que ocorrer uma transição no UV-Visível, um sinal fotoacústico será detectado (Figura 45).

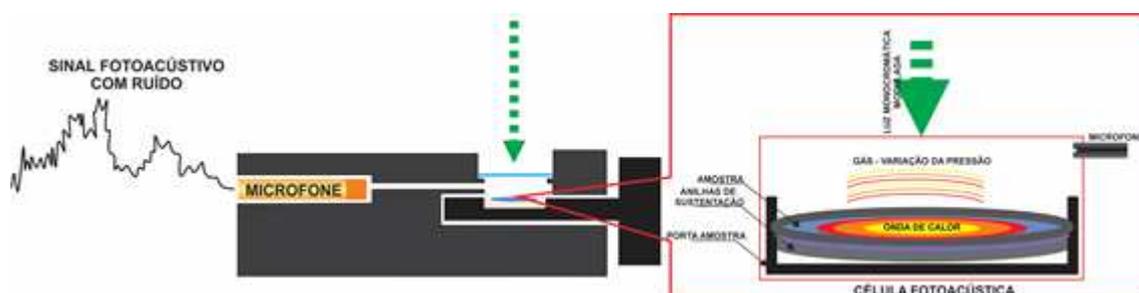


Figura 45 – Detalhes da Célula Fotoacústica e do Sinal Fotoacústico detectado. Fonte: [94].

O sinal acústico detectado pelo microfone possui baixa intensidade e, portanto, precisa ser pré-amplificado antes de ir ao *lock-in*. Isto é feito convertendo-se o sinal fotoacústico em elétrico e amplificando-o. Com isso, decorre uma melhor relação entre sinal e ruído (Figura 46). Então, podemos enviar o sinal resultante para o *lock-in*.



Figura 46 – Diagrama do Espectrômetro Fotoacústico. Fonte: [94].

- Aquisição de Dados:

Após a pré-amplificação, o sinal é enviado ao amplificador *lock-in*, modelo SR850 DSP, que faz uma nova amplificação do sinal, além de registrar e enviar os dados para um computador; o qual faz o armazenamento desses dados em forma de tabela XY, tabela esta que podemos utilizar para confeccionar os respectivos espectros de PAS. Ademais, o computador também é responsável pelo posicionamento do monocromador, ao controlar o motor de passo, através de uma conexão RS-232; bem como pela configuração do Amplificador *lock-in*, por conexão GPIB. Ambos acontecem através de software que possibilita a criação de interfaces virtuais para realização de experimentos, ao controlar múltiplos equipamentos de forma prática e, nesse caso, permitir a varredura de comprimento de onda para a PAS no computador.

### 3.3.3 Acumulação Espectral e Normalização

Como dito anteriormente, a lâmpada de xenônio emite luz branca com intensidade variável em função do comprimento de onda. Assim, faz-se necessária a normalização dos espectros fotoacústicos das amostras para que os efeitos da lâmpada sejam eliminados. A fim de obter o espectro de emissão da lâmpada, utilizamos um material bem absorvedor (negro fumo ou Carbon Black), em forma de pó, uma vez que assemelha-se a um corpo negro quase perfeito, capaz de reproduzir o espectro de emissão da lâmpada.

Realizamos um total de 5 medidas com o negro fumo, estas representadas por cores, na Figura 47: a faixa preta representa a média aritmética das medidas, cuja massa foi de aproximadamente 0,0443g, cada uma delas com duração de cinco minutos. É importante destacar a potência da lâmpada que, no ato da medida, estava trabalhando a 770W. A partir dessas medidas, foi feita uma média do sinal, para que o efeito do ruído fosse minimizado, no processo de obtenção dos espectros (Figura 47). É importante notar que o mesmo processo não foi realizado para a amostra de aço, uma vez que o referido processo estava causando modificações no sinal medido; as quais foram causadas por processos fotoquímicos na amostra.

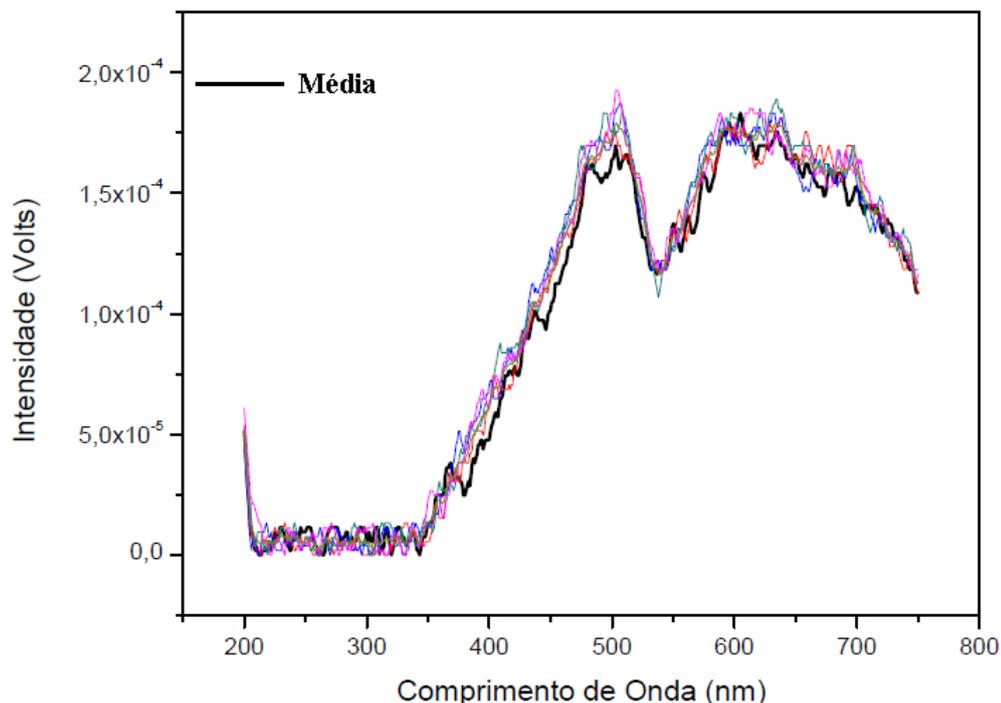


Figura 47 – Espectros PAS acumulados do negro fumo

O sinal efetivo detectado é dado por:

$$S_{ef} = S_A \cdot S_L \quad (3.1)$$

onde  $S_A$  e  $S_L$  são os sinais da amostra e da lâmpada, respectivamente. Desse modo, ao normalizarmos, obtemos o espectro puro da amostra:

$$S_A = \frac{S_{ef}}{S_L} \quad (3.2)$$

### 3.4 Preparação das Amostras

A amostra foi analisada ainda fresca, o que garantiu a presença de biomoléculas sem modificações. O porta-amostra possui um pequeno copo de aço inoxidável e um espaçador de latão (Figura 48). Esse espaçador é usado para eliminar o excesso de volume no copo de amostragem, melhorando a relação sinal-ruído, uma vez que é inversamente proporcional ao volume de gás no copo de amostra. Nesse meio, pequenos discos de 0.0661g, com 8 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura, foram cuidadosamente preparados a partir das bagas do açaí.

O detector fotoacústico pode ser aberto ou selado por meio de uma válvula corrediça, que pode ser colocada na posição aberta ou selada (Figura 49). Nesse caso, a pressão da atmosfera de gás dentro da câmara de amostra pode ser estabelecida e permanentemente

controlada, a fim de prevenir contra quaisquer sinais perturbadores ou espúrios, devido à eventual presença de possíveis agentes estranhos, como vapor de água e gás  $CO_2$  dentro da câmara de amostra.

Vale ressaltar que as amostras preparadas para PAS não foram diluídas em água, mas, como foram manuseadas in natura, elas possuem água. Assim, os cálculos de TDDFT para as moléculas de antocianinas foram realizados levando em consideração o efeito da água; o que permitiu fazer uma melhor comparação desses resultados com os dados experimentais obtidos pela PAS e com os da espectroscopia convencional UV-Vis, encontrada na literatura.



Figura 48 – Porta amostras da célula PAS.



Figura 49 – Célula fotoacústica.

Os espectros de PAS, reportados neste trabalho, foram obtidos a uma frequência de modulação de 30 Hz, bem como o comprimento de onda  $\lambda$  entre 200 - 600 nm do espectro eletromagnético.

Em nossos experimentos, o ganho do detector foi ajustado para fornecer um nível de sinal, menor ou igual ao que foi usado para os espectros de negro de fumo. Isso aconteceu devido à necessidade de alcançar condições satisfatórias para a obtenção dos espectros de PAS, das amostras e do espectro de negro de carbono. As nossas amostras foram preparadas com cerca de 2 mm de espessura, de modo que os sinais de negro de carbono e amostras se encaixem na mesma condição de ganho, frequência de corte de 30 Hz e largura de fenda de 2 mm. Após essa condição experimental otimizada, o espectro de absorvância de cada amostra foi obtido com uma resolução espacial de 4 nm.

Além disso, devemos enfatizar nossa célula fotoacústica Mod. O MTEC 200 que proporciona um ambiente favorável para a investigação de amostras com baixo nível de ruído. Acoplados à célula fotoacústica, há um sistema de pré-amplificação que amplifica os sinais PAS, mesmo antes de eles chegarem ao amplificador principal (um amplificador *lock-in* de alta sensibilidade). De fato, neste trabalho, pudemos detectar sinais de PAS de concentração muito baixa (traços), de algumas das moléculas biológicas presentes no fruto investigado por nós.



Figura 50 – Amostra de Negro Fumo

### 3.5 Detalhes Computacionais

As energias de excitação e as forças do oscilador das antocianinas são calculados usando o TDDFT, como implementado no programa GAUSSIAN 09 [95]. O conjunto segmentado de base - de todos os elétrons de qualidade dupla valência, mais funções de polarização aumentadas, com funções difusas (ADZP) [96] - que tem sido usado com sucesso em vários cálculos de propriedades atômicas e moleculares, em um baixo trabalho computacional [97, 98, 99, 100] é empregado com o híbrido B3LYP [101, 102], para avaliar as energias de excitação eletrônica e as forças do oscilador. Os últimos resultados são obtidos a partir das geometrias de equilíbrio do estado fundamental B3LYP / DZP (fase gasosa). As estabilidades dessas geometrias são confirmadas pelas frequências vibracionais harmônicas B3LYP / DZP. Então, a aproximação de Condon e formas de bandas de Gauss [103] são usadas para simular os espectros de UV-Vis das antocianinas. Uma largura de banda de  $\sigma = 0,2$  eV é usada.

Como o fruto in natura estudado, neste trabalho, contém água, consideramos que os espectros experimentais UV-Vis são registrados em solução. Assim, para levar em conta os efeitos do solvente nos cálculos teóricos, aplicamos o modelo de continuidade (PCM) [104].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como mencionado, na Seção 2.3, compostos que possuem esqueleto de flavonóides, mostram dois máximos de absorção na região UV-Vis, do espectro electromagnético, nas faixas de 240 a 280 nm (devido ao sistema benzoíla do anel A) e 300 a 560 nm (devido ao sistema hidroxicinamoil do anel B). Assim, o experimento de PAS, na região de 200 a 600 nm, foi realizado no fruto tropical in natura, da região norte do Brasil, a saber: açaí.

Por um lado, os espectros de PAS sozinhos não permitem a identificação absoluta de uma molécula desconhecida. Por outro lado, isso pode ser feito comparando o espectro PAS com um espectro de referência, ou ajustando as bandas ou picos de absorção PAS com cálculos teóricos de transição eletrônica. Nesses espectros, as intensidades de absorção de PAS (em unidades arbitrárias) são plotadas em função dos comprimentos de onda de excitação da radiação incidente.

Neste trabalho, a identificação de cada antocianina é feita pela comparação entre os espectros de PAS experimentais com aqueles simulados a partir dos resultados de B3LYP / ADZP, ver Figuras 53 - 58. As Figuras 51 e 52 indicam os picos das bandas B3LYP / ADZP UV-Vis para as várias antocianinas identificadas nas amostras. Nossos resultados também são confrontados com aqueles encontrados na literatura, obtidos a partir da espectroscopia UV-Vis.

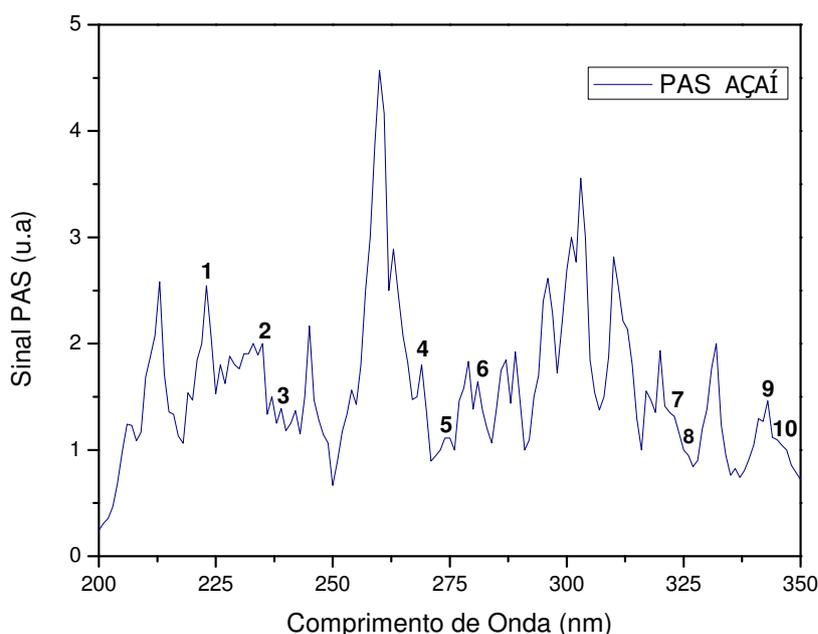


Figura 51 – Os picos do espectro fotoacústico do açaí.

Para melhor análise experimental, optamos por dividir o espectro de PAS do açaí (200 - 600 nm) em duas partes: a primeira parte entre 200 - 350 nm, que apresentou dez picos (Figura 51). A segunda de 350 - 600 nm, com sete picos referentes às antocianinas estudadas (Figura 52).

A Figura 51 ilustra o espectro fotoacústico do açaí, no momento em que este apresenta os picos na região espectral, visível entre 200 - 350 nm. Foram identificados trinta e oito picos, dos quais apenas dez fazem parte da molécula em estudo. Logo, um total de 10 picos se refere às moléculas investigadas. Como consequência desse processo de identificação, informações do espectro fotoacústico do açaí são sistematizadas na tabela abaixo, mediante apresentação de todos os valores de intensidade (sinal fotoacústico), os quais são associados aos comprimentos de onda encontrados na região de 200 - 350 nm.

Tabela 16 – Dados obtidos do espectro fotoacústico do açaí na região de 230 - 347: número do pico, comprimentos da onda e intensidades do sinal.

<b>Pico</b>	$\lambda(nm)$	<b>Intensidade (u.a)</b>
1	230	1
2	235	0,79
3	239	0,55
4	269	0,70
5	274	0,44
6	281	0,65
7	323	0,51
8	326	0,37
9	343	0,57
10	347	0,39

Como ilustra a seguinte figura, foi identificado um total de 7 picos, referentes às moléculas estudadas, em uma região espectral visível 350 - 600 nm.

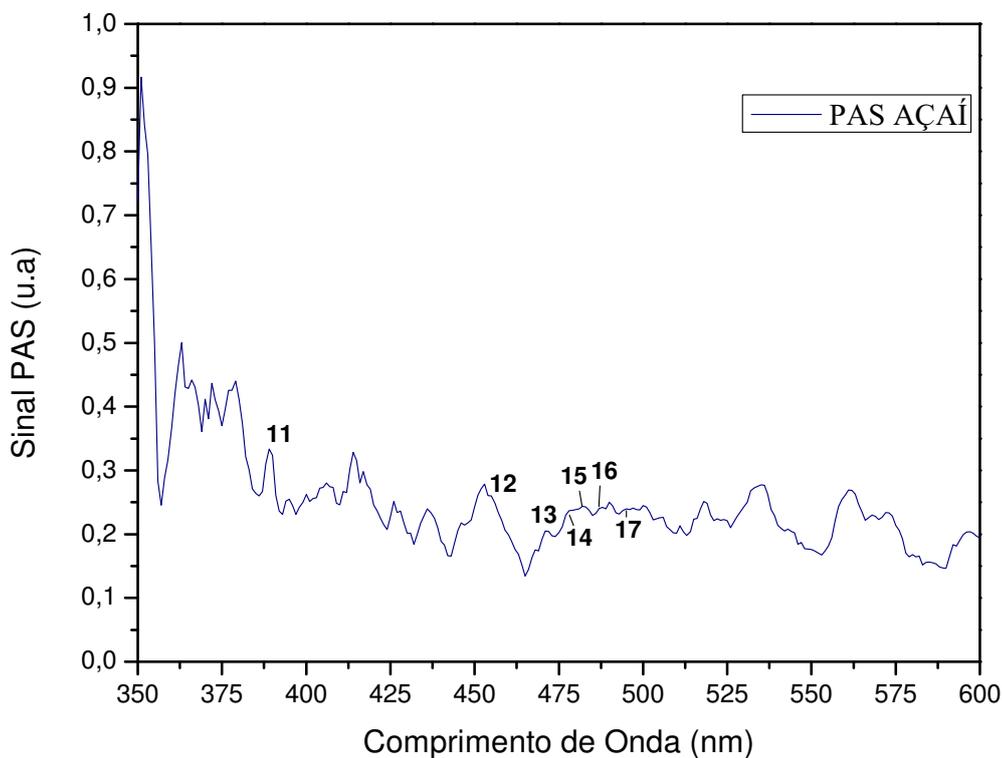


Figura 52 – Espectro Fotoacústico do açaí com a região espectral visível 350 - 600 nm.

A Tabela abaixo apresenta os valores de intensidade (sinal fotoacústico), os quais são associados aos comprimentos de onda encontrados na região de 350 - 600 nm (ver Figura 52). Nessa região, foram identificados cinquenta picos, dos quais apenas sete fazem parte da moléculas em estudo.

Tabela 17 – Dados obtidos do espectro fotoacústico do açaí na região de 389 - 495: número do pico, comprimentos da onda e intensidades do sinal.

Pico	$\lambda(nm)$	Intensidade (u.a)
11	389	0,13
12	455	0,1
13	471	0,08
14	478	0,09
15	481	0,09
16	487	0,09
17	495	0,09

A Figura 53 exibe o espectro de UV-Vis da cianina, simulado em água obtida a

partir dos nossos cálculos. A posição das excitações e suas forças de oscilação são indicadas por barras verticais. No nível TDDFT, a primeira excitação eletrônica está prevista em 238 nm. Entre 200 e 300 nm, existem quatorze excitações. No entanto, alguns dos níveis possuem intensidade baixa, que não aparece na figura. A segunda banda resultante está centralizada em 273 nm. Entre 300 e 600 nm existem duas bandas, centradas em 391 nm e 483 nm. Tanto estes resultados estão de acordo com os experimentais [31], quanto a banda 483 nm aparece experimentalmente centrada em 512 nm (ver Tabela 15). Uma das possíveis razões das discrepâncias entre os espectros teóricos (em água) e experimentais foi a utilização da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) como método para separação de compostos químicos.

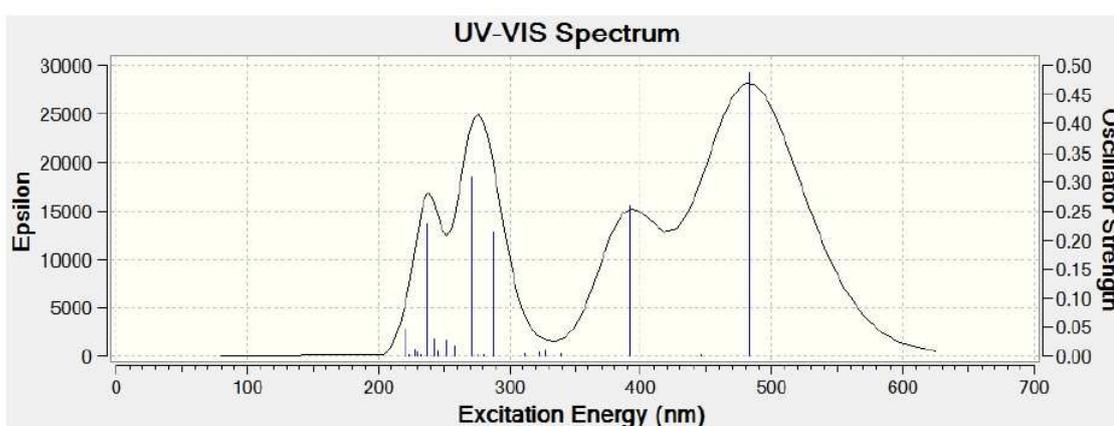


Figura 53 – Espectro TDDFT da cianina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09.

Os resultados experimentais de UV-Vis da delfinina foram previamente relatados [31] a  $\lambda \geq 200\text{nm}$ . Dezesete excitações situam-se entre 200 e 300 nm. A primeira excitação eletrônica de B3LYP / ADZP é encontrada em 235 nm (Figura 54). A segunda banda que aparece está centrada em 273 nm, devido a cinco excitações, sendo três delas com intensidades desprezíveis. O discreto ombro que aparece no espectro teórico centrado em 343 nm é formado a partir de quatro transições. A quarta banda aparece centrada em 480 nm, devido principalmente as transições, entre 400 e 600 nm. As formas dos espectros teórico UV-Vis (em água) e experimental (HPLC em etanol) [31] são similares, com uma variação apenas na última banda, em que, experimentalmente, encontramos esta banda centrada em 520 nm e, teoricamente, em 480nm (ver Tabela 15). Mais uma vez, acreditamos que tal discrepância seja devido ao solvente utilizado, de cálculos de TDDFT feitos com base em água e o experimental em etanol.

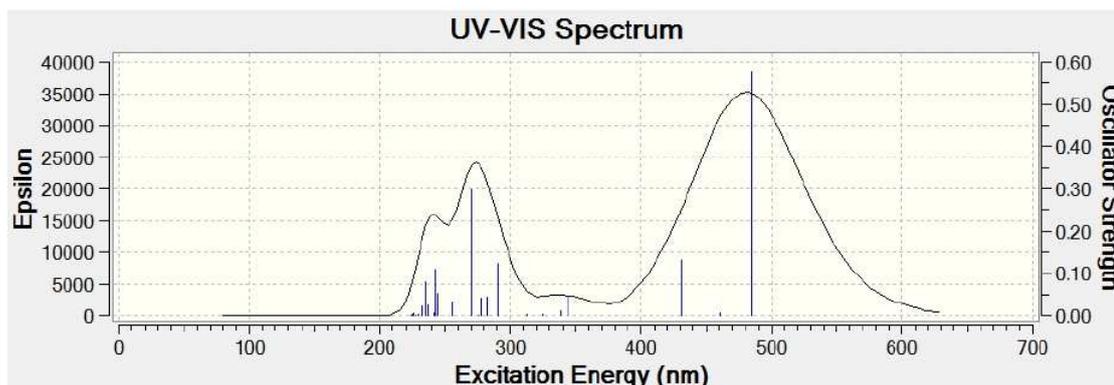


Figura 54 – Espectro TDDFT da delphinina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09.

A molécula de cianina e delphinina apresentam estruturas muito parecidas, a cianina possui um hidrogênio ligado ao radical  $R_2$ , enquanto que a delphinidina, nesta mesma posição, possui um hidróxido. Por esse motivo, essas duas moléculas têm transições muito próxima entre si:  $238 \rightarrow 235$  nm,  $273 \rightarrow 273$  nm,  $391 \rightarrow 343$  nm e  $483 \rightarrow 480$  nm. A presença do grupo OH afetou principalmente as transição entre 300 e 400 nm, o que acreditamos justifica a diferença de 48 nm, entre esta faixa do espectro.

Outra molécula com uma estrutura similar a cianina e a delphinina é a petunina. Esta revela uma uma variação apenas no radical  $R_2$ , grupo metóxi  $OCH_3$ . Se observarmos a Figura 55, notaremos que esta também possui (4) bandas de absorção: primeira banda centrada em 235 nm, devido às transições entre 200 e 250 nm; a segunda centrada em 270 nm, devido à faixa espectral de 250 a 300 nm; a terceira posicionada em 349 nm; e a última banda centrada 495 nm, devido, principalmente, às transições entre 400 e 600 nm.

Como esses resultados estão próximos ao dados experimentais [31], mais uma vez acreditamos que tal discrepância seja devido ao efeito do solvente, utilizado pelos autores. Assim, foi observada uma variação de 25 nm para a quarta banda (ver Tabela 15).

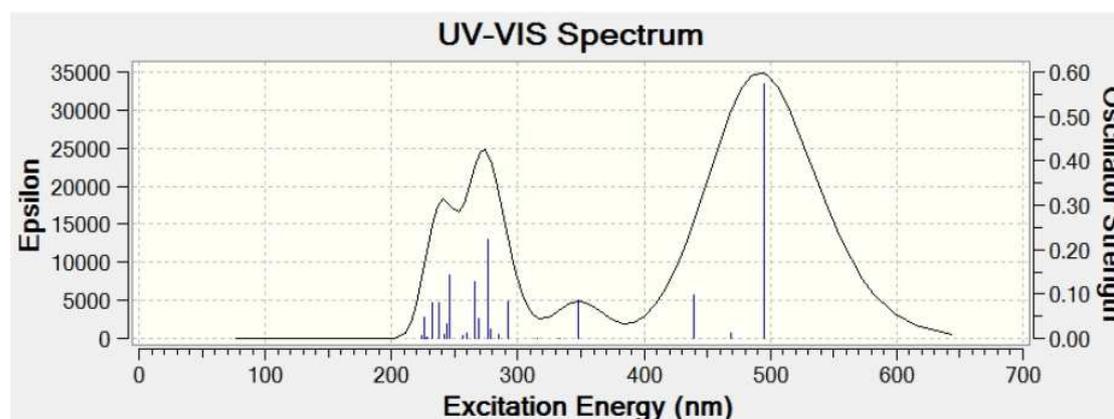


Figura 55 – Espectro TDDFT da petunina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09.

O espectro de UV-Vis da malvinina foi registrado em 0.1 % HCl, em metanol por [39] e em 0.1 N HCl por [40], a  $\lambda \geq 200\text{nm}$ . Nos intervalos de 240 a 300 nm e de 300 a 560 nm, existem quatro bandas de absorção (conforme Figura 56). A primeira banda está centrada em 240 nm, formada por um conjunto de 10 transições. A outra banda está localizada em 275 nm, formada por um conjunto de 5 transições. A terceira banda, ou mais comumente chamada de *ombro*, está centrada em 345 nm e a banda de maior intensidade está centrada em 485 nm. Uma das razões das discrepâncias entre os espectros teóricos (em água 485 nm) e experimentais (em metanol 520 nm) foi o método usado pelos autores que utilizaram a cromatografia, que trata-se de uma técnica analítica que tem por finalidade geral a separação e/ou purificação de misturas, quando acoplados com detectores de massas ou UV-Vis [105].

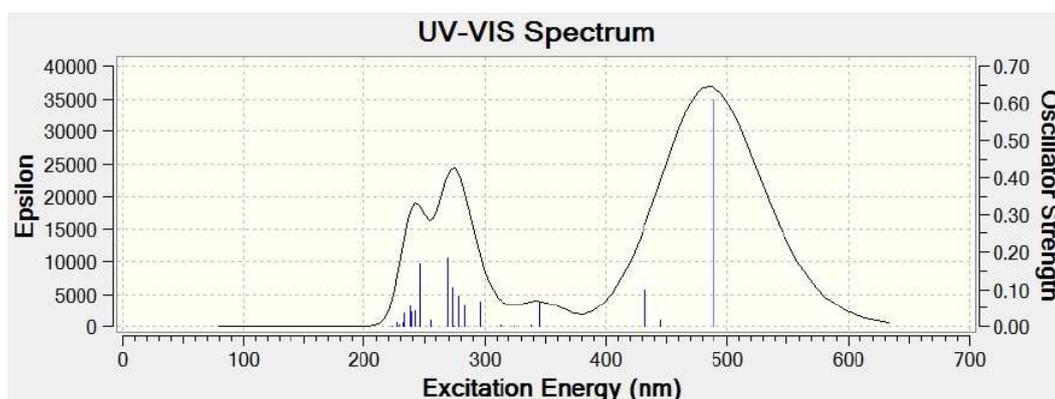


Figura 56 – Espectro TDDFT da malvinina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09.

Outra molécula com uma estrutura similar à malvinina é a peoninina. Enquanto a malvinina tem um grupo metoxilo ( $OCH_3$ ), no radical  $R_2$ , a peoninina tem apenas um hidrogênio; além de ter 4 bandas de absorção, sendo as duas primeiras entre 200 e 300 nm, centradas em 235 nm e 273 nm, respectivamente, como podemos observar na Figura 57. A terceira banda, comumente chamada de *ombro*, está centrada em 328 nm. A quarta banda está centrada em 470 nm, formada a partir das transições entre 400 e 600 nm. No geral, o espectro de UV-Vis da peonina foi registrado em etanol a  $\lambda \geq 200\text{nm}$  [31], seguindo consulta à Tabela 15. Isso posto, notamos que existe uma discrepância de 42 nm, quando utilizado o método de HPLC.

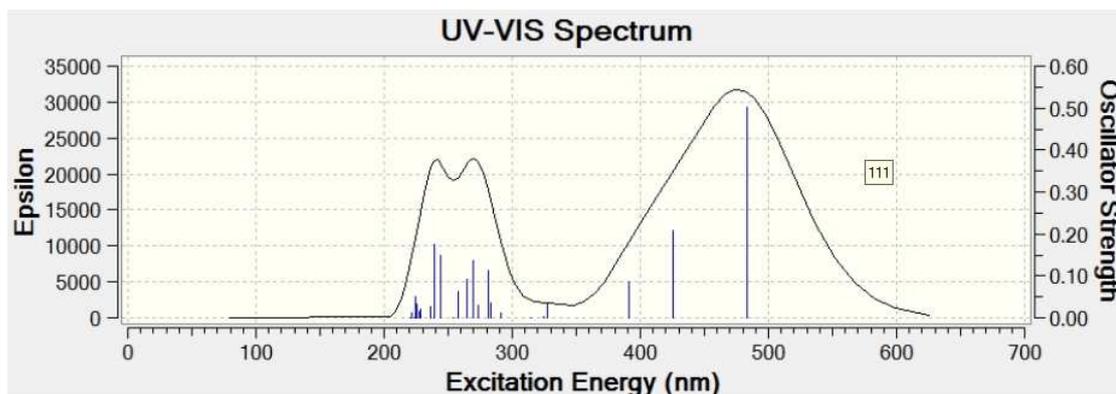


Figura 57 – Espectro TDDFT da peonina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09.

Para a molécula pelargonina há, entre 200 e 300 nm, duas transições eletrônicas que coincidem com os centros da banda em 225 e 270 nm (Figura 58). Em  $\lambda > 300$  nm, o número de excitações diminui para cinco, sendo os dois picos centrados em 325 (pequeno ombro) e 460 nm. Podemos notar que o espectro de UV-Vis, simulado em água, exibe três bandas fortes, sendo duas bandas com comprimentos  $200 \leq \lambda \leq 300$  e uma terceira banda mais intensa, em  $\lambda = 460$  nm. Os dados de UV-Vis, apresentados por [49], revelam um pico de 508 nm, quando usado 0.1% de ácido Clorídrico (HCl) em metanol. Uma das razões das discrepâncias (cerca de 48 nm para a última banda de absorção) entre os espectros teóricos (em água) e experimentais (em metanol) foi o método usado pelo autor, que utilizou a cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

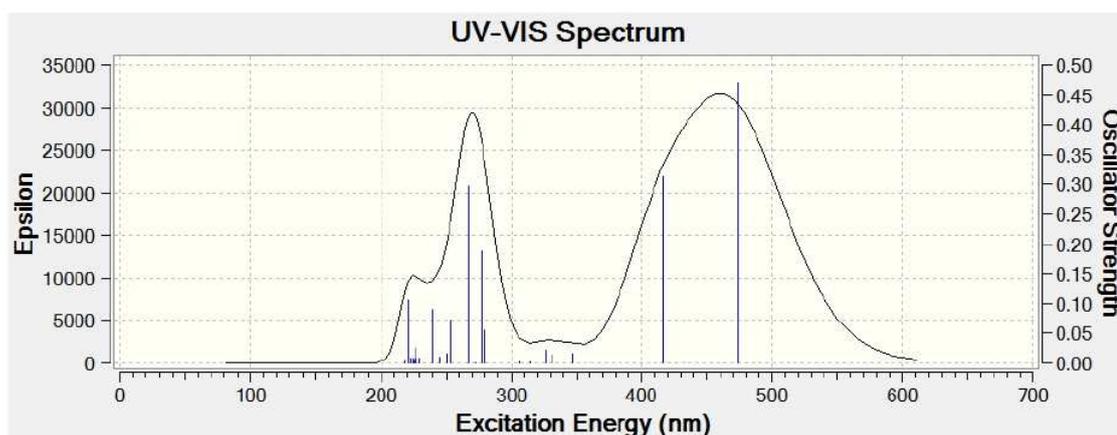


Figura 58 – Espectro TDDFT da pelargonina: simulação em água, no programa GAUSSIAN 09.

A principal característica comum a todos os espectros de PAS é todos eles terem um número considerável de bandas estreitas, ou picos de absorção espectral, basicamente devido a dois fatores. Primeiramente, a amostra preparada para o experimento PAS foi um simples pedaço de fruta fresca, contendo, portanto, grande número de moléculas que podem ser observadas ao mesmo tempo. Em segundo lugar, a fruta em estudo contém

outros tipos de moléculas, como flavonóides, por exemplo, que exibem bandas de absorção na mesma faixa de comprimento de onda, contribuindo para um aumento no número de bandas ou picos de absorção naquela região UV-Vis.

Podemos observar, a partir dos dados resumidos na Tabela 18, que cada molécula é identificada por um conjunto de quatro picos. Os comprimentos de onda na região UV-Vis (300 - 550 nm) são, portanto, aqueles que devem ser preferencialmente utilizados para diferenciar as antocianinas estudadas, neste trabalho. Os dois comprimentos de ondas mais curtos  $\lambda < 300$  nm, que ficam na região UV provenientes do anel A, são encontrados em todas as moléculas e possuem quase o mesmo comprimento de onda, como previsto por [22]. Como a mudança de radicais acontecem apenas no anel B, caracterizamos cada molécula através dos dois comprimentos mais longos, quando  $300 < \lambda < 550$  nm.

Tabela 18 – Picos de bandas de TDDFT e PAS (em nm) das antocianinas investigadas, neste trabalho.

Antocianinas	TDDFT	PAS
		Açaí
Pelargonidina-3-gluc	225	223
	270	269
	325	326
	460	455
Cianidina-3-gluc	238	239
	273	281
	391	389
	483	481
Peonidina-3-gluc	235	235
	273	274
	328	326
	470	471
Petunidina-3-gluc	235	235
	270	269
	349	347
	495	495
Delfinidina-3-gluc	235	235
	273	274
	343	343
	480	481
Malvidina-3-gluc	240	239
	275	274
	345	343
	485	487

Ao observarmos as Figuras 51 e 52, bem como a Tabela 18, podemos identificar as moléculas estudadas, neste trabalho. Assim, há dois picos (3° e 4°) que identificam a molécula da pelargonina, correspondentes ao pico 8 (Tabela 16) e pico 12 (Tabela 17). Além disso, um desses picos também está presente na peonina (pico 8), embora esteja

ausente o pico que corresponde a  $\lambda = 455$  nm (pico 12). A diferença entre essas duas moléculas estará no pico de comprimento de onda ( $\lambda$ ) mais longo. Desse modo, enquanto na pelargonina temos  $\lambda = 455$  nm, na peonina, esse pico aparece no range  $\lambda = 471$  nm (pico 13). Tal diferença de 16 nm pode ser atribuída ao radical  $R_1$ , pois na pelargonina temos apenas um hidrogênio (H), enquanto que, nesta mesma posição, a peonina apresenta um grupo metóxi ( $OCH_3$ ).

Como pode ser observado no Anexo C.1, o efeito da conjugação leva a um deslocamento na banda  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que se move para comprimentos de onda mais longos. Assim, há dois picos que identificam a molécula de cianina (pico 11, Tabela 17, e o pico 15, Tabela 17, o qual também está presente na molécula da delphinina). A diferença entre as duas moléculas está no 3º pico, porque, enquanto a cianina é encontrada em  $\lambda = 389$  nm (pico 11), a delphinina é encontrada em  $\lambda = 343$  nm (pico 9).

Ao olharmos para a estrutura das duas moléculas, vemos uma diferença no radical  $R_2$ . A delphinina possui um oxigênio (O) a mais que a cianina, porém o radical  $R_2$  está mais próximo da molécula de açúcar, fazendo o oxigênio contribuir para um menor deslocamento na banda  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Acreditamos que isso justifica a diferença de 46 nm entre as duas moléculas. Como a molécula de malvinina tem o pico 9 (Tabela 16), comum a delphinina, a diferença entre essas moléculas está no comprimento de onda ( $\lambda$ ), mais longo com  $\lambda = 487$  nm (pico 16) para a malvinina, e  $\lambda = 481$  nm para a delphinina (pico 15). Nesse meio, a última molécula, petunina, é caracterizada pelos picos 10 e 17. Logo, esses seus picos não coincidiram com nenhuma das moléculas citadas anteriormente.

Portanto, como foi observado, as moléculas têm picos iguais em respectivos comprimentos de ondas, porém todas as moléculas têm um único pico, que as diferencia das demais, não sendo necessariamente o último.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O principal objetivo deste trabalho foi verificar as biomoléculas funcionais de antocianinas no fruto do açaí in natura. Em seu cumprimento, de modo específico, foi associado o uso da Espectroscopia Fotoacústica aos cálculos de transições eletrônicas, via TDDFT; assim como foram analisados os RED SHIFT observados, nas seis principais antocianinas identificadas, em razão dos grupos funcionais e das suas posições na estrutura.

Conforme as análises e discussões produzidas, nesta dissertação, a técnica fotoacústica permitiu fazer a identificação sem a necessidade da utilização de um solvente, da maneira como acontece com outras técnicas. Tal identificação não teria sido possível sem o auxílio dos cálculos de TDDFT, baseando-se apenas em dados experimentais de UV-Vis encontrados na literatura, uma vez que o uso do solvente desloca os picos para comprimentos mais longos.

Mediante os experimentos que realizamos, explicitamos a resposta para nosso primeiro problema de pesquisa: Quais as principais biomoléculas de antocianinas presentes no fruto tropical - açaí? Para tanto, retomamos a observação à Tabela 15, que nos possibilita notar uma confusão na identificação de moléculas. Algumas possuem o mesmo comprimento de onda, o que não permite diferenciá-las, a exemplo do que os autores [42] e [40] atribuem à cianina e malvinina uma transição em  $\lambda = 520$  nm, quando utilizada uma solução de 0.1 N HCL. Porém, o que diferencia essas duas moléculas é o (3º pico), em que há, na cianina,  $\lambda = 389$  nm (pico 11) (Tabela 16) e, na malvinina,  $\lambda = 343$  nm (pico 9) (Tabela 16).

Para responder ao segundo problema - qual seja: Como a Espectroscopia Fotoacústica, juntamente com os cálculos de transições eletrônicas via TDDFT, explica os RED SHIFT, em razão dos grupos funcionais dessas moléculas e de suas posições na estrutura? - retomamos a observação da Figura 52. Posto isso, vemos que a confusão na identificação da molécula é aceitável, devido à técnica utilizada, pois vemos que o 4º pico das duas moléculas em destaque está muito próximo entre si (picos 15 e 16, ver Figura 52). Vale enfatizar, só foi possível perceber essa diferença utilizando a espectroscopia PAS. Dessa forma, concluímos que a presença de antocianinas em frutas, verduras, cereais etc. é identificada através de quatro picos de absorção. Todavia, para diferenciar as antocianinas, é necessário analisar os dois últimos picos.

Em síntese, a meticulosa revisão de literatura e a sistemática análise que desenvolvemos reverberam o ineditismo deste trabalho. Esta foi a primeira vez que a técnica de fotoacústica, juntamente com os cálculos de TDDFT, foi aplicada em açaí in natura, para analisar o grupo das antocianinas. Destarte, dados importantes foram fornecidos, já que o não

uso de solventes e a melhor resolução do equipamento permitem um espectro, na região UV-Visível, mais detalhado.

Diante de tudo que investigamos, as principais expectativas para este trabalho correspondem: ao aproveitamento dos cálculos computacionais, para que também seja realizada uma pesquisa sobre o efeito dos solventes nas moléculas estudadas, em conjunto com medidas experimentais de UV-Visível convencional e PAS. Isso tanto pode tornar possível o entendimento completo do efeito dos solventes em amostras, quanto pode permitir, assim, sanar dúvidas restantes deste trabalho.

# REFERÊNCIAS

- 1 PUPO, M. T. et al. Biologia química: uma estratégia moderna para a pesquisa em produtos naturais. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 30, n. 6, p. 1446, 2007. Citado na página 18.
- 2 FENNEMA, O. R. et al. *Fennema Química de los alimentos*. [S.l.]: Acribia, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 18, 24 e 25.
- 3 ROCHA, M. *Compostos bioativos e atividade antioxidante (in vitro) de frutos do cerrado piauiense*. Tese (Doutorado) — Dissertação.[Teresina]: Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Alimentos e Nutrição, 2011. Citado na página 18.
- 4 GALANAKIS, C. M. *Nutraceutical and Functional Food Components: Effects of Innovative Processing Techniques*. [S.l.]: Academic Press, 2016. Citado na página 18.
- 5 ZANG, L.-Y.; SOMMERBURG, O.; KUIJK, F. J. V. Absorbance changes of carotenoids in different solvents. *Free Radical Biology and Medicine*, Elsevier, v. 23, n. 7, p. 1086–1089, 1997. Citado na página 18.
- 6 , J. C. d. A. ; ALBRECHT, C. H.; MAIA, D. J. Universo da química. *São Paulo*, 2005. Citado na página 21.
- 7 CAREY, F. A. *Química Orgânica-Vol. 1*. [S.l.]: AMGH Editora, 2009. v. 1. Citado 6 vezes nas páginas 22, 42, 43, 44, 95 e 96.
- 8 JONES, L.; ATKINS, P. *Princípios de Química—Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5ª edição*. [S.l.]: Porto Alegre: Bookman, 2012. Citado 9 vezes nas páginas 22, 38, 43, 94, 95, 100, 101, 104 e 105.
- 9 TAIZ, L. et al. *Fisiologia e desenvolvimento vegetal*. [S.l.]: Artmed Editora, 2017. Citado na página 22.
- 10 MANACH, C. et al. Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American journal of clinical nutrition*, Oxford University Press, v. 79, n. 5, p. 727–747, 2004. Citado na página 22.
- 11 BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food chemistry*, Elsevier, v. 99, n. 1, p. 191–203, 2006. Citado na página 22.
- 12 HARBORNE, J. B.; WILLIAMS, C. A. Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*, Elsevier, v. 55, n. 6, p. 481–504, 2000. Citado na página 23.
- 13 ROSS, J. A.; KASUM, C. M. Dietary flavonoids: bioavailability, metabolic effects, and safety. *Annual review of nutrition*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 22, n. 1, p. 19–34, 2002. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 25.

- 14 STALIKAS, C. D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *Journal of separation science*, Wiley Online Library, v. 30, n. 18, p. 3268–3295, 2007. Citado na página 23.
- 15 MERKEN, H. M.; BEECHER, G. R. Measurement of food flavonoids by high-performance liquid chromatography: a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS Publications, v. 48, n. 3, p. 577–599, 2000. Citado na página 23.
- 16 AHERNE, S. A.; O'BRIEN, N. M. Dietary flavonols: chemistry, food content, and metabolism. *Nutrition*, Elsevier, v. 18, n. 1, p. 75–81, 2002. Citado na página 23.
- 17 PIETTA, P.-G. Flavonoids as antioxidants. *Journal of natural products*, ACS Publications, v. 63, n. 7, p. 1035–1042, 2000. Citado na página 23.
- 18 BEECHER, G. R. Overview of dietary flavonoids: nomenclature, occurrence and intake. *The Journal of nutrition*, Oxford University Press, v. 133, n. 10, p. 3248S–3254S, 2003. Citado na página 24.
- 19 HARBORNE, J. *Em Phytochemistry; Miller, LP, ed.* [S.l.]: Van Nostrand Reinhold Company: New York, 1973. Citado na página 24.
- 20 VOLP, A. C. et al. Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde. *Revista brasileira de nutrição clínica*, v. 23, n. 2, p. 141–149, 2008. Citado na página 24.
- 21 CARVALHO, A. R. et al. A theoretical interpretation of the color of two classes of pyranoanthocyanins. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 948, n. 1-3, p. 61–64, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- 22 DEY, P. M. *Methods in plant biochemistry*. [S.l.]: Academic Press, 2012. v. 1. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 81.
- 23 ELBE J. H. E., S. S. J. V. Colorantes. in: Fennema, o. r., food chemistry. 3.d. Marcel Dekker, Inc. USA, p. 651–722, 1996. Citado na página 25.
- 24 COOK, N.; SAMMAN, S. Flavonoids—chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *The Journal of nutritional biochemistry*, Elsevier, v. 7, n. 2, p. 66–76, 1996. Citado na página 25.
- 25 JACKSON, R. S. *Wine science: principles and applications*. [S.l.]: Academic press, 2008. Citado na página 26.
- 26 SALGADO, J. *Alimentos funcionais*. [S.l.]: Oficina de Textos, 2016. Citado na página 26.
- 27 RIBÉREAU-GAYON, J.; RIBÉREAU-GAYON, P. The anthocyanins and leucoanthocyanins of grapes and wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, Am Soc Enol Viticulture, v. 9, n. 1, p. 1–9, 1958. Citado na página 26.
- 28 WROLSTAD, R. E. et al. *Handbook of food analytical chemistry, volume 1: Water, proteins, enzymes, lipids, and carbohydrates*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005. Citado 6 vezes nas páginas 27, 28, 29, 30, 31 e 66.

- 29 SCHOU, S. A. Light absorption of several anthocyanins. *Helv Chim Acta*, v. 10, p. 907–915, 1927. Citado 5 vezes nas páginas 27, 28, 29, 30 e 31.
- 30 ASEN, S.; STUART, N.; SIEGELMAN, H. Effect of various concentrations of nitrogen, phosphorus and potassium on sepal color of hydrangea macrophylla. In: *Proc. Amer. Soc. Hort. Sci.* [S.l.: s.n.], 1959. v. 73, p. 495–502. Citado na página 27.
- 31 HEREDIA, F. et al. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes—i. ph effect. *Food Chemistry*, Elsevier, v. 63, n. 4, p. 491–498, 1998. Citado 6 vezes nas páginas 27, 29, 30, 77, 78 e 79.
- 32 GOULD, K.; DAVIES, K. M.; WINEFIELD, C. *Anthocyanins: biosynthesis, functions, and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008. Citado na página 27.
- 33 SWAIN, T. Chemistry and biochemistry of plant pigments. *Academic Press, London. RESONANCE SPECTROSCOPY OF FLAVONOIDS*, v. 77, p. 211, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 31.
- 34 SOMERS, T. Grape phenolics: The anthocyanins of vitis vinifera, variety shiraz. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Wiley Online Library, v. 17, n. 5, p. 215–219, 1966. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 30.
- 35 BUB, A. et al. Malvidin-3-glucoside bioavailability in humans after ingestion of red wine, dealcoholized red wine and red grape juice. *European journal of nutrition*, Springer, v. 40, n. 3, p. 113–120, 2001. Citado na página 28.
- 36 HYUN, J. W.; CHUNG, H. S. Cyanidin and malvidin from oryza sativa cv. heugjinjubyeo mediate cytotoxicity against human monocytic leukemia cells by arrest of g2/m phase and induction of apoptosis. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 52, n. 8, p. 2213–2217, 2004. Citado na página 28.
- 37 HYUN, J. W.; CHUNG, H. S. Cyanidin and malvidin from oryza sativa cv. heugjinjubyeo mediate cytotoxicity against human monocytic leukemia cells by arrest of g2/m phase and induction of apoptosis. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 52, n. 8, p. 2213–2217, 2004. Citado na página 28.
- 38 RIBÉREAU-GAYON, P. *Recherches sur les anthocyanes des végétaux: Application au genre Vitis*. [S.l.]: Librairie générale de l'enseignement, 1959. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- 39 KOEPPEN, B.; BASSON, D. The anthocyanin pigments of barlinka grapes. *Phytochemistry*, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 183–187, 1966. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 79.
- 40 NIKETIC-ALEKSIC, G.; HRAZDINA, G. Quantitative analysis of the anthocyanin content in grape juices and wines. *Lebensmittel-Wissenschaft+ Technologie. Food science+ technology*, 1972. Citado 3 vezes nas páginas 28, 79 e 83.
- 41 LOPES, T. et al. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. *Current Agricultural Science and Technology*, v. 13, n. 3, 2007. Citado na página 28.
- 42 MCCLURE, J. W. Photocontrol of spirodela intermedia flavonoids. *Plant physiology*, Am Soc Plant Biol, v. 43, n. 2, p. 193–200, 1968. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 83.

- 43 SIEGELMAN, H.; HENDRICKS, S. Photocontrol of alcohol, aldehyde, and anthocyanin production in apple skin. *Plant physiology*, American Society of Plant Biologists, v. 33, n. 6, p. 409, 1958. Citado na página 29.
- 44 KWON, J. Y. et al. Peonidin inhibits phorbol-ester-induced cox-2 expression and transformation in jhb6 p+ cells by blocking phosphorylation of erk-1 and-2. *Annals of the New York Academy of Sciences*, Wiley Online Library, v. 1095, n. 1, p. 513–520, 2007. Citado na página 29.
- 45 TRUONG, V.-D. et al. Characterization of anthocyanins and anthocyanidins in purple-fleshed sweetpotatoes by hplc-dad/esi-ms/ms. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 58, n. 1, p. 404–410, 2009. Citado na página 29.
- 46 SAKAMURA, S.; FRANCIS, F. The anthocyanins of the american cranberry a. *Journal of Food Science*, Wiley Online Library, v. 26, n. 3, p. 318–321, 1961. Citado na página 30.
- 47 LIN, L.-Z. et al. The polyphenolic profiles of common bean (*phaseolus vulgaris* l.). *Food chemistry*, Elsevier, v. 107, n. 1, p. 399–410, 2008. Citado na página 30.
- 48 AZEVEDO, C. M. d. *Efeito protector das antocianinas na oxidação de LDL humanas: relação estrutura-actividade*. Dissertação (Mestrado), 2007. Citado na página 30.
- 49 GIUSTI, M. M.; RODRÍGUEZ-SAONA, L. E.; WROLSTAD, R. E. Molar absorptivity and color characteristics of acylated and non-acylated pelargonidin-based anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS Publications, v. 47, n. 11, p. 4631–4637, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 80.
- 50 JORGENSEN, E. C.; GEISSMAN, T. The chemistry of flower pigmentation in *antirrhinum majus* color genotypes. iii. relative anthocyanin and aurone concentrations. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Elsevier, v. 55, n. 2, p. 389–402, 1955. Citado na página 31.
- 51 REIS, J. A. A. d. S. et al. Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo. 2015. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 41.
- 52 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 31.
- 53 SLATER, J. C. Molecular energy levels and valence bonds. *Physical Review*, APS, v. 38, n. 6, p. 1109, 1931. Citado na página 33.
- 54 CUSTODIO, R. Uma forma simplificada de deduzir as equações de hartree e hartree-fock. *Quim. Nova*, v. 38, n. 7, p. 995–1001, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 34, 35 e 36.
- 55 MARTIN, R. M.; SOLER, J. M. Emilio artacho university of cambridge julian d. gale curtin university of technology, perth alberto garcia institut de ciencia de materials, csic, barcelona javier junquera universidad de cantabria, santander. 2008. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- 56 DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 86, n. 4, p. 681–696, 1986. Citado na página 37.

- 57 OLIVEIRA, A. *Rotações óticas CAM-B3LYP em comprimentos de onda diferentes: comparação com resultados CCSD*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Espírito Santo, 2015. Citado na página 37.
- 58 OLIVEIRA, P. D. et al. Augmented gaussian basis set of double zeta valence quality for the atoms rb and y-xe: application in dft calculations of molecular electric properties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 948, n. 1-3, p. 43–46, 2010. Citado na página 37.
- 59 BOYS, S. F. Electronic wave functions-i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950. Citado na página 37.
- 60 LABANOWSKI, J. K.; CENTER, O. S. Simplified introduction to ab initio basis sets. terms and notation. *Retrieved September*, v. 28, p. 2009, 1996. Citado na página 37.
- 61 TRZESNIAK, D. R. F. *Modelagem quântica de inibidores enzimáticos*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 40.
- 62 FÍSICA, G. de. *O que é e para que serve a teoria do funcional da densidade*. 2008. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.
- 63 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 39.
- 64 SILVA, C. P. da. *Computação de Alto Desempenho com Placas Gráficas para Acelerar o Processamento da Teoria do Funcional da Densidade*. Tese (Doutorado) — PUC-Rio, 2010. Citado na página 40.
- 65 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford university press, 2011. Citado na página 40.
- 66 PATTERSON, J. D. *Density-functional theory of atoms and molecules: Robert G. Parr and Weitao Yang*. Oxford University Press, New York, and Clarendon Press, Oxford (1989). [S.l.]: Pergamon, 1989. Citado na página 40.
- 67 NETO, M. L. et al. Tddft calculations and photoacoustic spectroscopy experiments used to identify phenolic acid functional biomolecules in brazilian tropical fruits in natura. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 193, p. 249–257, 2018. Citado na página 41.
- 68 ULLRICH, C. A.; YANG, Z.-h. A brief compendium of time-dependent density functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, Springer, v. 44, n. 1, p. 154–188, 2014. Citado na página 41.
- 69 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. *Fundamentos de química analítica*. [S.l.]: Reverté, 1997. v. 2. Citado na página 42.
- 70 MORAES, E. C. de. Capítulo 1 fundamentos de sensoriamento remoto. 2002. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.

- 71 COMPRI-NARDY, M. B.; STELLA, M. B.; OLIVEIRA, C. de. *Práticas de laboratório de bioquímica e biofísica: uma visão integrada*. [S.l.]: Grupo Gen-Guanabara Koogan, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 43, 45 e 46.
- 72 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford university press, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 45, 48 e 49.
- 73 BELL, A. G. Art. xxxiv.–on the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science (1880-1910)*, American Periodicals Series II, v. 20, n. 118, p. 305, 1880. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 48.
- 74 ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 47, n. 1, p. 64–69, 1976. Citado 3 vezes nas páginas 47, 51 e 53.
- 75 SESSLER, G. M.; WEST, J. E. *Electroacoustic transducer*. [S.l.]: Google Patents, 1964. US Patent 3,118,022. Citado na página 48.
- 76 STUDIO, M. *Portrait of alexander graham bell*. 2018. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:AlexanderGrahamBell.jpg>. Março, 2005. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Alexander\\$\\_Graham\\$\\_Bell.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Alexander$_Graham$_Bell.jpg)>. Citado na página 48.
- 77 IMAGES, H. A. G. *Portrait of alexander graham bell*. 2018. <https://www.thoughtco.com/alexander-graham-bells-photophone-1992318>. Abril, 2017. Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/alexander-graham-bells-photophone-1992318>>. Citado na página 48.
- 78 BENTO, A. C. et al. Aplicações da espectroscopia fotoacústica em materiais transparentes. [sn], 1987. Citado na página 49.
- 79 MCDONALD, F. A.; JR, G. C. W. Generalized theory of the photoacoustic effect. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 49, n. 4, p. 2313–2322, 1978. Citado na página 52.
- 80 ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 54, n. 5, p. 2383–2391, 1983. Citado na página 52.
- 81 POULET, P.; CAHEN, D.; MALKIN, S. Photoacoustic detection of photosynthetic oxygen evolution from leaves. quantitative analysis by phase and amplitude measurements. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, Elsevier, v. 724, n. 3, p. 433–446, 1983. Citado na página 52.
- 82 ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Photoacoustic effect with solids: a theoretical treatment. *Science*, v. 190, p. 556–557, 1975. Citado na página 53.
- 83 INCROPERA, F. et al. tradução: Queiroz, em, pessoa, flp. *Fundamentos da transferência de calor e de massa. 6th edição. Rio de Janeiro, LTC*, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 53, 54 e 55.
- 84 INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L. *Fundamentos de Transferência de Calor E de Massa*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Citado na página 55.

- 85 SILVA, E. *Aplicação de Métodos Fototérmicos para Análise de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e de Revestimentos Acrílicos*. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado em Física)—Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 58.
- 86 CORSO, T. d. C. de. *Estudo da técnica de Interferometria de Ondas Térmicas (TWI)*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Maringá, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.
- 87 PEDROCHI, F. *Estudo de sistemas biológicos “in vitro” e “in vivo” utilizando a espectroscopia fotoacústica*. Tese (Doutorado) — Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade . . . , 2004. Citado 3 vezes nas páginas 59, 60 e 62.
- 88 MARQUEZINI, M. V. et al. *Aplicação da espectroscopia fotoacústica ao estudo “in vivo” da toxicidade metálica em plantas*. [sn], 1990. Citado 3 vezes nas páginas 61, 63 e 64.
- 89 MOURA, S. de et al. *Thermophysical properties of tropical fruit juices*. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 1, n. 1-2, p. 70–76, 1998. Citado na página 64.
- 90 RUFINO, M. d. S. *Propriedades funcionais de frutas tropicais brasileiras não tradicionais*. Tese Doutorado em Fitotecnia. UFRSA-Brasil, 2008. Citado na página 65.
- 91 GONZALEZ, R. B.; HENDERSON, A.; GARCŠ, G. G. *Field guide to the palms of the Americas*. [S.l.]: Princeton University Press, 1995. Citado na página 65.
- 92 CALHA, D. A. S. *Grávida pode tomar açaí, que benefícios tem esta fruta brasileira*. 2018. <https://www.bebeabordo.pt/gravida-pode-tomar-acai/>. Maio, 2018. Disponível em: <<https://www.bebeabordo.pt/gravida-pode-tomar-acai/>>. Citado na página 65.
- 93 LUDENSCHIEDT. *Euterpe oleracea*. 2018. <https://bit.ly/2JrSbTl>. Maio, 2012. Disponível em: <<https://bit.ly/2JrSbTl>>. Citado na página 65.
- 94 KENNEDY, L. A. *Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica na Identificação das Cores do Algodão Naturalmente Colorido, Dissertação de Mestrado*. [S.l.]: UAF–UFCG, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 68, 69 e 70.
- 95 FRISCH, M. et al. *Gaussian 09, revision a. 02, gaussian [cp]. Inc., Wallingford, CT*, 2009. Citado na página 73.
- 96 NETO, A. C. et al. *Gaussian basis sets for correlated wave functions. hydrogen, helium, first-and second-row atoms*. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 718, n. 1-3, p. 219–224, 2005. Citado na página 73.
- 97 CAMPOS, C. et al. *Basis set convergence on optical rotation dft calculations*. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 494, n. 4-6, p. 170–173, 2010. Citado na página 73.
- 98 JORGE, F. E.; OLIVEIRA, A. Z. de; SILVA, T. P. *Cam-b3lyp optical rotations at different wavelengths: Comparison with ccSD results*. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 116, n. 1, p. 21–26, 2016. Citado na página 73.
- 99 NETO, A. C.; JORGE, F. E. *Density functional theory calculations of optical rotation: Employment of adzp and its comparison with other basis sets*. *Chirality: The Pharmacological, Biological, and Chemical Consequences of Molecular Asymmetry*, Wiley Online Library, v. 19, n. 1, p. 67–73, 2007. Citado na página 73.

- 100 JORGE, F. E.; JORGE, S. S.; SUAVE, R. N. Electronic circular dichroism of chiral alkenes: B3lyp and cam-b3lyp calculations. *Chirality*, Wiley Online Library, v. 27, n. 1, p. 23–31, 2015. Citado na página 73.
- 101 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993. Citado na página 73.
- 102 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. Citado na página 73.
- 103 HARADA, N.; NAKANISHI, K. *Circular Dichroism-Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*. [S.l.]: University Science Books, Mill Valley, CA, 1983. Citado na página 73.
- 104 MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. a direct utilizaion of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 55, n. 1, p. 117–129, 1981. Citado na página 73.
- 105 PAVIA, D. L. et al. *Introduction to spectroscopy*. [S.l.]: Cengage Learning, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 79, 120, 121 e 122.
- 106 FILHO, J. S. Tópicos especiais em física. tópico 02 física molecular e espectroscopia molecular uv- visível. p. 1–85, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 96, 97 e 98.
- 107 USP. *Ligações Químicas Deslocalizadas*. 2018. <http://www3.iq.usp.br/>. Setembro, 2013. Disponível em: <<http://www3.iq.usp.br/>>. Citado na página 99.
- 108 MAGNASCO, V. *Methods of molecular quantum mechanics: an introduction to electronic molecular structure*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 102 e 103.
- 109 UNIVERSITY, Q. *Energias microscópicas*. 2018. <https://bit.ly/2AoHDym>. Outubro, 2014. Disponível em: <<https://bit.ly/2AoHDym>>. Citado na página 104.
- 110 LORDELLO, P. A. L. L. *aula-01-Introdução-a-Métodos-Espectroscopia*. 2018. <http://www.quimica.ufpr.br>. Julho, 2017. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br>>. Citado 2 vezes nas páginas 106 e 122.
- 111 CHEMISTRY, P. Hückel molecular orbital theory. n. 5.61, p. 1–8. Citado na página 109.
- 112 COTTON, A. F. *Chemical applications of group theory*. [S.l.]: A Wiley-Interscience Pb., 1990. Citado na página 119.
- 113 RIBEIRO, T.; DAMASCENO, M. V.; CUNHA, A. R. da. O espectro de absorção do benzeno. um caso difícil. n. 1, p. 1–10, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 120 e 121.
- 114 COUTINHO, K. R. *Modelo discreto de solvente. Solvatocromismo no espectro de absorção molecular*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1997. Citado na página 121.

# Anexos

# ANEXO A – ORBITAIS HÍBRIDOS EM COMPOSTOS DE CARBONO

Para um melhor entendimento dos conceitos abordados, a seguir, foi realizado um breve comentário a respeito dos números quânticos.

## A.1 Números Quânticos

### A.1.1 Número Quântico Principal ( $n$ )

Cada nível corresponde a um número inteiro, chamado de *número quântico principal*, de  $n = 1$  para o primeiro nível (mais baixo, mais negativo),  $n = 2$  para o segundo, e assim por diante. Tal estado de energia mais baixo é conhecido como *estado fundamental do átomo de hidrogênio*. O número quântico principal ( $n$ ) define o nível de energia ou a camada que os elétrons possuem, definindo também a distância do orbital em relação ao núcleo e o tamanho do orbital ocupado pelo elétron [8]. A Tabela 19 apresenta os principais níveis de energia com as quantidades de elétrons possíveis para cada nível.

Tabela 19 – Níveis possíveis do número quântico principal  $n$ .

Níveis de Energia	Camada	Número Máximo de elétrons
1°	K	2
2°	L	8
3°	M	18
4°	N	32
5°	O	32
6°	P	18
7°	Q	8

### A.1.2 Número Quântico Secundário ou Azimutal ( $l$ )

O segundo número quântico necessário para especificar um orbital é o momento angular  $l$ . Também define o subnível de energia de um elétron. Esse número quântico pode ter os valores  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Atualmente, temos conhecimento dos subníveis g e h, porém os subníveis  $s, p, d, f$ , são os utilizados na prática [8]. A (Tabela 20) apresenta o tipo de orbital para cada valor de  $l$ . O formato desses orbitais são descritos na seção B.2.

Tabela 20 – Tipo de orbital correspondente a cada valor de  $l$ .

Valor de $l$	0	1	2	3
Tipo de Orbital	s	p	d	f

Assim como os valores de  $n$  podem ser usados para calcular a energia de um elétron, os valores de  $l$  podem ser usados para cálculos de outras propriedades físicas, como o momento angular do orbital do elétron.

### A.1.3 Número Quântico Magnético ( $m$ ou $m_l$ )

O terceiro número quântico necessário para especificar um orbital é o  $m_l$ . O número quântico magnético é característico da quantidade de orbitais, para cada subnível, e nos fornece a orientação do movimento orbital do elétron. Esse número quântico pode assumir os valores  $m_l = l, l-1, \dots, -l$ . Existem  $2l+1$  orbitais em uma subcamada de número quântico  $l$  [8]. A Tabela 21 apresenta a quantidade de orbitais para cada valor de  $l$ .

Tabela 21 – Quantidade de orbitais e os possíveis valores para o  $m_l$ .

Valor de $l$	Quantidade de orbitais ( $2l+1$ )	Valores para $m_l$ ( $m_l = l, l-1, \dots, -l$ )
0	1	0
1	3	-1, 0, +1
2	5	-2, -1, 0, +1, +2
3	7	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

### A.1.4 Número Quântico de Spin ( $s$ ou $m_s$ )

O número quântico spin ( $s$  ou  $m_s$ ) caracteriza o possível movimento rotacional dos elétrons, sob seus eixos imaginários. Por convenção, adotamos a seta para cima  $m_s=1$ , que corresponde a  $m_s = -\frac{1}{2}$ , e a seta para baixo  $m_s=|$ , correspondendo a  $m_s = +\frac{1}{2}$ . Esse movimento influencia no preenchimento dos subníveis que devem obedecer ao *Princípio da Máxima Multiplicidade* (Regra de Hund) e ao *Princípio da Exclusão de Pauli* [7], que dizem:

1. Os elétrons irão ocupar o orbital molecular de mais baixa energia, e depois os níveis de mais alta energia;
2. De acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli, cada orbital só pode ser ocupado por, no máximo, dois elétrons, sendo que estes precisam estar necessariamente emparelhados;
3. Se existir mais de um orbital molecular de mesma energia, estes devem ser preenchidos um a um, adotando spins paralelos (Regra de Hund).

## A.2 Teoria da Ligação de Valência - TLV

A teoria da ligação de valência (TLV) é um modelo que descreve ligações covalentes, ao levar em consideração a sobreposição em fase de um orbital semipreenchido de um átomo com um orbital semipreenchido do outro [7]. Essa teoria permite o cálculo numérico dos ângulos e dos comprimentos de ligações.

De acordo com a TLV, as ligações químicas são formadas quando os orbitais dos átomos se superpõem. Para que esta superposição ocorra, é necessário que os núcleos se aproximem e que exista elétrons de spins contrários.

### A.2.1 Hibridização de Orbitais Atômicos

O átomo de carbono aparece na natureza de forma atípica, pois ao invés de manter sua estrutura eletrônica natural  $1s^2 2s^2 2p^2$ , ele experimenta usualmente três tipos de hibridização:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Essa capacidade de combinação diversificada de seus orbitais atômicos possibilita que o carbono realize ligações químicas com outros átomos, dando origem a um grande número de compostos orgânicos [106].

Como é sabido, o carbono tem configuração eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$  em seu estado natural. Vejamos que só há dois elétrons não pareados, ocupando parcialmente dois orbitais  $p_x$  e  $p_y$ . Portanto, o carbono, em sua forma natural, só é capaz de realizar duas ligações, mas não é isso o que geralmente é observado. O carbono quase sempre tem valência quatro (normalmente tetravalente), como no caso da molécula do benzeno  $C_6H_6$ . Para que a molécula se forme e se torne estável, é necessário que o carbono passe por hibridização do tipo  $sp^2$  [106].

A hibridização é uma operação matemática de mistura das funções de onda de orbitais  $2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$ . A diferença de energia entre o subnível  $2s$  e  $2p$  é pequena, como apresentado na Figura 59. Por isso, pode ocorrer de um elétron ser promovido do orbital  $2s^2$  para  $2p_z^0$ , como mostra a Figura 60.

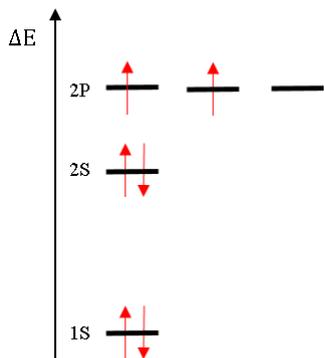


Figura 59 – Hibridização do carbono no estado fundamental:  ${}^6\text{C} \longrightarrow 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ .

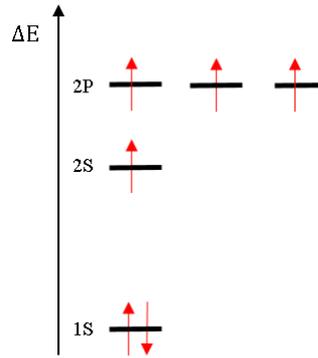


Figura 60 – Hibridização do carbono com um elétron promovido:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ .

As hibridizações entre os orbitais *s* e *p* podem acontecer de três maneiras [106].

1. Quando o orbital **s** se combina com três orbitais do tipo **p**, são gerados quatro orbitais híbridos do tipo  $sp^3$  (Figura 61). A configuração espacial do carbono híbrido em  $sp^3$  é tetraedral.
2. Quando o orbital **s** se combina com dois orbitais do tipo **p**, são gerados três orbitais híbridos do tipo  $sp^2$  e um orbital puro  $p_z$  (Figura 62). A configuração espacial do carbono híbrido em  $sp^2$  é trigonal plana.
3. Quando o orbital **s** se combina com um orbitais do tipo **p**, são gerados dois orbitais híbridos do tipo  $sp$  e dois orbitais puro do tipo  $p_y$  e  $p_z$  (Figura 63). A configuração espacial do carbono híbrido em  $sp$  é linear plana.

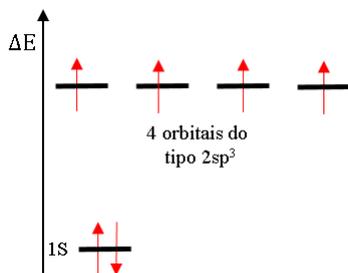


Figura 61 – Carbono no estado hibridizado:  $sp^3 \longrightarrow 1s^2(2sp^3)^1(2sp^3)^1(2sp^3)^1(2sp^3)^1$ .

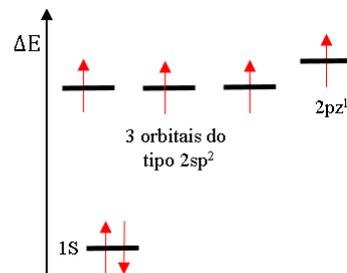


Figura 62 – Carbono no estado hibridizado:  $sp^2 \longrightarrow 1s^2(2sp^2)^1(2sp^2)^1(2sp^2)^1 2p_z^1$ .

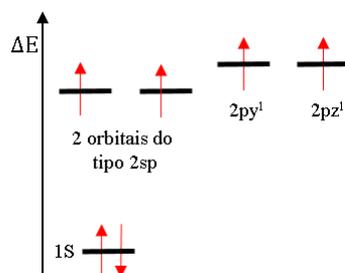


Figura 63 – Carbono no estado hibridizado:  $sp \longrightarrow 1s^2(2sp)^1(2sp)^12p_y^12p_z^1$ .

## A.2.2 Compostos Aromáticos

Compostos aromáticos são aqueles que possuem ressonância (fenômeno dinâmico, oscilatório de movimentação das nuvens  $\pi$  de elétrons, que se encontram deslocalizados na estrutura), sendo assim mais estáveis. Uma estrutura possui caráter aromático quando é formada por monociclos planos e apresenta ressonância, possuem átomos híbridos  $sp^2$  e obedecem à Regra de Huckel - a qual diz ser preciso que uma nuvem de elétrons conjugados tenham  $4n + 2$  elétrons  $\pi$ , sendo que  $n$  é um número inteiro [106].

O benzeno ( $C_6H_6$ ) é o exemplo mais notável de orbitais localizados que conferem a essa molécula, denominada aromática, as seis ligações:  $C - H \rightarrow sp^2 - 1s_H$ . Estas formam um anel de estrutura planar hexagonal, intitulado anel benzênico, de alta estabilidade, responsável pela estrutura molecular [106].

A molécula de benzeno possui trinta elétrons de valência. Destes, vinte e quatro estão localizados em doze orbitais moleculares do tipo  $\sigma$ , mais localizados entre ligações C - H e C - C, ou seja, seis ligações  $\sigma$  ( $sp^2 - 1s_H$ ) e mais seis ligações  $\sigma$  ( $sp^2 - sp^2$ ). Os seis elétrons ligados restantes estão localizados em seis orbitais moleculares tipo  $\pi$  ( $2p_z^1$ ), os quais não estão localizados em torno do anel benzênico. Esses seis elétrons residem no grande espaço que existe acima e abaixo do plano molecular, como ilustrado na Figura 64. São esses elétrons  $\pi$  os responsáveis pelas transições eletrônicas UV-Vis no benzeno [106].

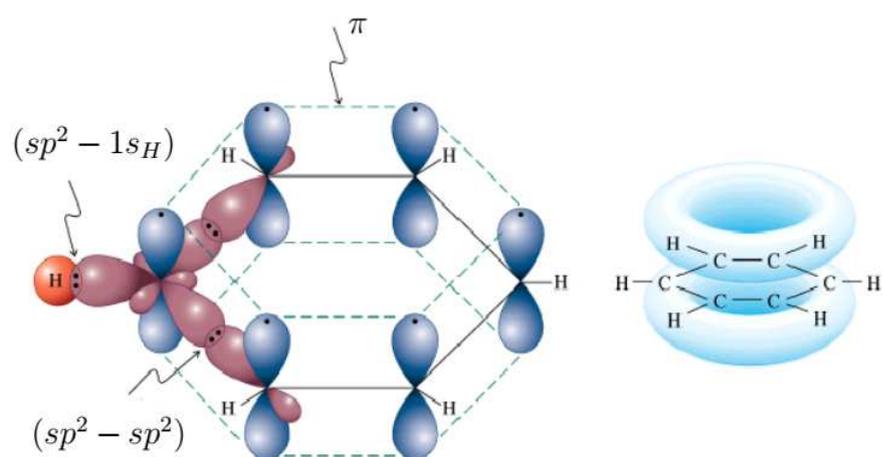


Figura 64 – Molécula de benzeno e a deslocalização de elétrons  $\pi$  [107].

# ANEXO B – TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

As formas das moléculas determinam seus odores, seus sabores, sua ação como fármacos e as reações que ocorrem em nosso organismo e que contribuem para a vida. As ligações químicas, propriedades químicas e físicas, entre as moléculas, podem ser tratadas em termos da teoria dos Orbitais Moleculares, que descrevem a distribuição dos elétrons nas moléculas. O método do orbital molecular foi introduzido por *Mulliken* e *Hund*, no fim da década de 1920, e se baseia no Princípio Variacional e na Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals). É um método que mostrou ser melhor para a descrição da ligação química, pois ela resolve todas as deficiências da Teoria da Ligação de Valência (TLV) (Seção A.2) [8].

## B.1 Orbitais Moleculares

Na teoria dos orbitais moleculares, os elétrons ocupam orbitais chamados de *orbitais moleculares*, que se espalham por toda a matéria e estão deslocalizados, ou seja, não fazem parte de nenhuma ligação em particular. A mecânica quântica consegue descrever completamente o átomo de hidrogênio, por ser um sistema de um único elétron, da mesma forma, a única molécula que possui uma descrição completa é a molécula hidrogênio  $H_2^+$ , quando ionizada, por também ser um sistema de um único elétron. Para todas as outras infinitas moléculas, algumas aproximações necessárias, a fim de que possamos resolver suas estruturas eletrônicas [8].

Os orbitais moleculares são orbitais formados pela combinação linear de orbitais atômicos que pertencem à camada de valência dos átomos das moléculas. Podemos então escrever um orbital molecular, para a molécula de  $H_2$ , como sendo:

$$\Psi = \Psi_{A1s} \pm \Psi_{B1s} \quad (\text{B.1})$$

Onde  $\Psi_{A1s}$  é o orbital 1S do átomo A e  $\Psi_{B1s}$  é o orbital 1s do átomo B. Dessa forma, esses orbitais formam uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals). Orbitais moleculares formados a partir de orbitais atômicos é denominado de LCAO-MO. É importante destacar que não existem elétrons neste estágio, que é somente uma combinação (soma) de funções de onda.

Orbitais são como ondas de elétrons centradas em núcleos diferentes, podendo existir uma interferência construtiva, (Figura 65) (formando o orbital **ligante**  $\sigma$  de

menor energia) quando seus orbitais se somam  $\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$ , indicando uma maior densidade de probabilidade entre os núcleos e uma interferência destrutiva; (Figura 66) (formando o orbital **antiligante**  $\sigma^*$  de maior energia) quando seus orbitais se sobrepõem  $\Psi = \Psi_{A1s} - \Psi_{B1s}$ , indicando uma superfície nodal nos pontos em que os orbitais atômicos se anulam, gerando uma menor densidade de probabilidade entre os núcleos [8].

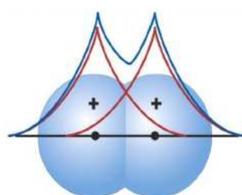


Figura 65 – Combinação de Orbitais Atômicos: a resultante diminuição de energia - Orbital ligante. Fonte: [8].

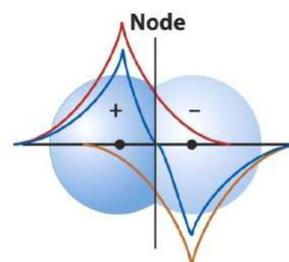


Figura 66 – Combinação de Orbitais Atômicos: o resultante aumento de energia - Orbital antiligante. Fonte: [8].

Para que exista a combinação linear dos orbitais atômicos (CLOA), é necessário que os orbitais atômicos tenham energia semelhante e possuam simetria adequada. Um dado importante da teoria dos Orbitais Moleculares (MO) é que N orbitais atômicos geram N orbitais moleculares [8].

Assim, é possível representar as energias dos orbitais atômicos e dos orbitais moleculares ligante e antiligante, através do diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares, como apresentado na Figura 67.

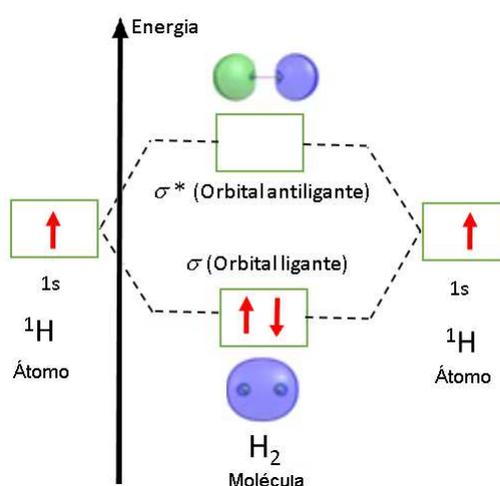


Figura 67 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, formados a partir de dois orbitais S atômicos.

## B.2 Representação dos Orbitais Moleculares

A solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio fornece funções de ondas radiais e os harmônicos esféricos normalizados, que depende das coordenadas  $(R, \theta, \phi)$ . Podemos transformar essas funções no produto de duas funções, uma que depende apenas da coordenada radial e outra que depende das coordenadas angulares, dada por:

$$\psi(R, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (\text{B.2})$$

onde  $R(r)$  é a parte radial responsável pela extensão do orbital e  $Y(\theta, \phi)$  é a parte angular responsável pela formato do orbital. Iremos nos restringir apenas aos orbitais dos períodos 1 e 2 da tabela periódica, à molécula em estudo não apresentar períodos maiores [108].

Os orbitais atômico  $1s$  e  $2s$  são representados pela funções de onda dadas pelas Equações. B.3 e B.4.

$$\psi_{1s} = \frac{2}{(a_0)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (\text{B.3})$$

$$\psi_{2s} = \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \frac{e^{-\frac{r}{2a_0}}}{(2a_0)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (\text{B.4})$$

Observamos as funções de onda  $\psi_{1s}$  e  $\psi_{2s}$ , onde  $a_0$  representa o primeiro raio de Bohr. Percebemos que não existe nenhuma variável esférica explícita. Isso significa que o esférico harmônico para o orbital  $s$  não apresenta nenhuma dependência de  $\theta$  e  $\phi$ , podendo assumir qualquer valor. Assim, o orbital  $s$  tem formato esférico como apresentado nas Figura 68 e 69. A diferença entre o orbital atômico  $1s$  e  $2s$  está na parte radial, onde o orbital  $2s$  possui uma extensão maior do que o orbital  $1s$  [108].



Figura 68 – Formato do orbital do tipo  $1s$ .

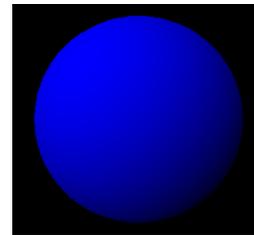


Figura 69 – Formato do orbital do tipo  $2s$ .

O orbital atômico  $2p$  fornece três funções do tipo  $\psi_{2pz}$ ,  $\psi_{2px}$  e  $\psi_{2py}$ , como é mostrado, respectivamente, nas Equações B.5, B.6 e B.7.

$$\psi_{2pz} = \frac{r}{a_0} \frac{e^{-\frac{r}{2a_0}}}{\sqrt{3}(2a_0)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \theta \quad (\text{B.5})$$

$$\psi_{2p_x} = \frac{r}{a_0} \frac{e^{-\frac{r}{2a_0}}}{\sqrt{3}(2a_0)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \phi \quad (\text{B.6})$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{r}{a_0} \frac{e^{-\frac{r}{2a_0}}}{\sqrt{3}(2a_0)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \sin \phi \quad (\text{B.7})$$

Sabendo que o ângulo  $\theta$  pode variar de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ , a Equação B.5, quando  $\theta$  apresentar  $90^\circ$ , a função  $\psi_{2p_z}$ , será igual a zero. Assim, surgirá uma região nodal (conhecida como nó angular) e o orbital possuirá o formato conhecido como *halteres*, nas direções  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  mostrados nas Figuras 70, 71 e 72 [108].

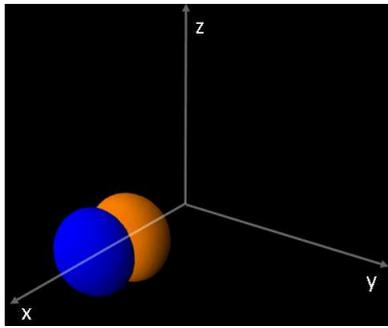


Figura 70 – Representação esquemática do orbital 2p na direção  $x$  do plano cartesiano.

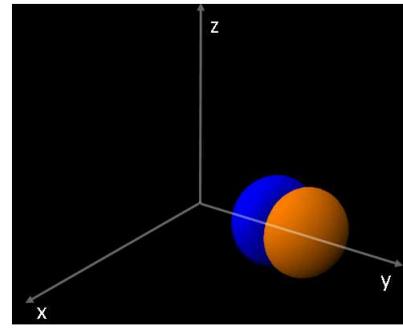


Figura 71 – Representação esquemática do orbital 2p na direção  $y$  do plano cartesiano.

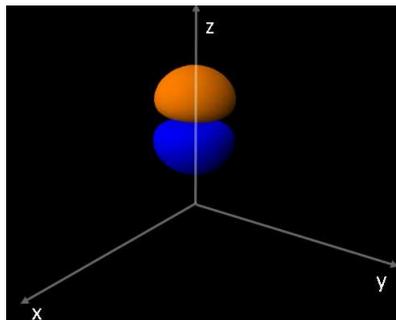


Figura 72 – Representação esquemática do orbital 2p na direção  $z$  do plano cartesiano.

A densidade de probabilidade de encontrar o elétron a uma certa distância do núcleo não está na função de onda radial e sim no quadrado desta função  $|\psi|^2$ , como apresentado na Figura 73. Para o quadrado da função do orbital 1s  $|\psi_{1s}|^2$ , a densidade de probabilidade é zero, quando  $r = 0$ , o que é esperado, devido à probabilidade de encontrar o elétron dentro do núcleo ser nula. No entanto, a função apresenta um máximo a uma dada distância do núcleo, quando  $r = a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ , que corresponde ao primeiro raio de Bohr, apresentado na Figura 74[108].

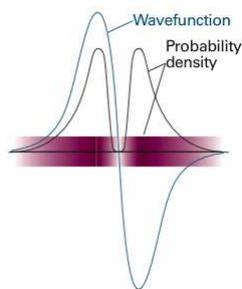


Figura 73 – Equivalência entre as regiões positiva e negativa da função de onda radial e a distribuição de probabilidade. Fonte: [109].

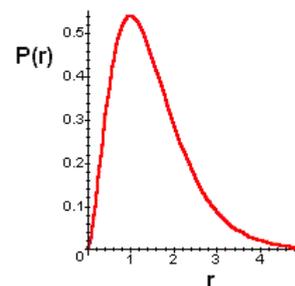


Figura 74 – Distribuição radial. Fonte: [109].

Respectivamente, na Figura 73, as regiões positiva e negativa, dessa função de onda, correspondem à mesma distribuição de probabilidade (dada pelo módulo do quadrado de  $\psi$ ). Na Figura 74, a distribuição radial descreve como a densidade da matéria circundante varia em função do raio.

## B.2.1 Estrutura Eletrônica de Moléculas Diatômicas Homonucleadas

Moléculas diatômicas homonucleadas são as que possuem dois átomos, sendo ambos iguais. Para a construção da estrutura eletrônica, primeiramente, devemos construir todos os orbitais moleculares possíveis, a partir da combinação dos orbitais atômicos da camada de valência. Os elétrons de cada átomo são inseridos nesses orbitais, obedecendo ao Princípio da Exclusão de Pauli e à Regra de Hund, visto na Secção A.1.4 [8].

Para a molécula mais simples  $H_2$ , há dois orbitais atômicos do tipo  $1s$  (um de cada átomo). Estes se combinam, formando dois orbitais moleculares, sendo um do tipo ligante  $\sigma_{1s}$  e outro do tipo antiligante  $\sigma_{1s}^*$ . Os elétrons ocupam o orbital de menor energia e estão emparelhados obedecendo ao Princípio de Pauli e à Regra de Hund, como mostra a Figura 67 [8].

Os mesmos princípios usados para a molécula de  $H_2$  podem ser estendidos a outras moléculas diatômicas homonucleadas dos elementos do período 2 da tabela periódica. Como os átomos do período 2 possuem orbitais atômicos  $2s$  e  $2p$ , construímos os orbitais moleculares a partir da superposição desses oito orbitais atômicos, sendo  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  para cada átomo [8].

A interação dos orbitais  $2s$  é similar aos do  $1s$ , produzindo os orbitais  $\sigma_{2s}$  e  $\sigma_{2s}^*$ , já que  $2s$  e  $1s$  possuem a mesma simetria. Os seis orbitais atômicos  $2p$  (três de cada átomo) formam os outros seis orbitais moleculares restantes. Estes podem se sobrepor de duas maneiras diferentes, lateralmente e frontalmente. Da sobreposição frontal, há a formação dos orbitais ligantes  $\sigma_{2p}$ , quando positiva, e dos antiligantes  $\sigma_{2p}^*$ , quando negativa, conforme ilustrado na Figura 75. Da sobreposição lateral em fase, há a formação dos

orbitais ligantes  $\pi_{2p}$  (apresentada na Figura 76) e fora de fase, a formação dos orbitais antiligantes  $\pi_{2p}^*$  (demonstrada na Figura 77) [8].

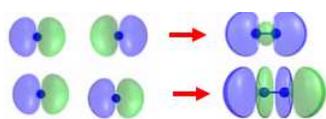


Figura 75 – Formação de um orbital  $\sigma$  ligante e um  $\sigma$  antiligante.

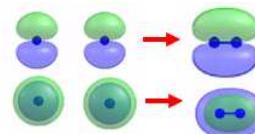


Figura 76 – Formação de um orbital  $\pi$  ligante.

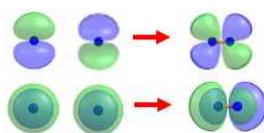


Figura 77 – Formação de um orbital  $\pi$  antiligante.

Um orbital  $\pi$  é um orbital molecular com um plano nodal, que contém o eixo internuclear. Dois orbitais do tipo  $p$ , quando interagem, formam seis orbitais moleculares, dois orbitais moleculares do tipo  $\sigma$  e quatro orbitais moleculares do tipo  $\pi$ . Como exemplo, a molécula do oxigênio  $O_2$  possui orbitais atômicos do tipo  $p$ , que formam seis orbitais moleculares, como mostra a Figura 78.

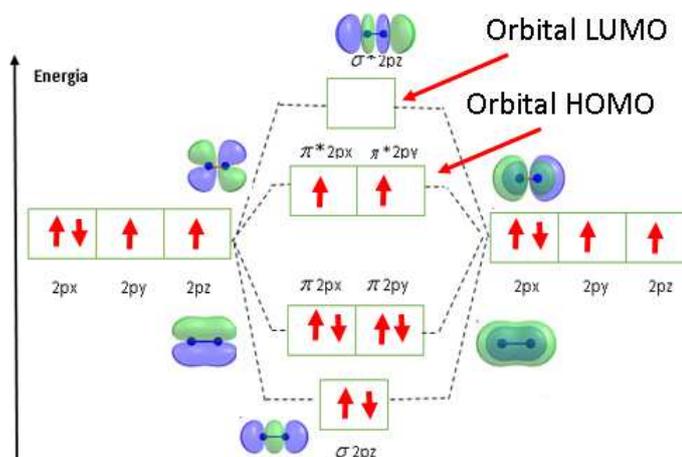


Figura 78 – Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, formados a partir da molécula de oxigênio.

São chamados orbitais moleculares de fronteira aqueles onde as reações químicas efetivamente ocorrem.

- HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* ou orbital molecular de mais alta energia, ocupado por pelo menos um elétron.
- LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ou orbital molecular de mais baixa energia, não ocupado por elétrons.

- SOMO – *Single Occupied Molecular Orbital* ou orbital molecular de mais alta energia, ocupado por apenas um elétron.

## B.3 Estrutura Eletrônica de Moléculas Poliatômicas

A definição de Orbitais Moleculares para moléculas poliatômicas envolve obviamente um grau de complexidade maior do que no caso de moléculas simples, diatômicas, devido exatamente ao maior número de átomos e elétrons envolvidos, bem como às simetrias geralmente mais complicadas. Os orbitais moleculares se espalham sobre todos os átomos da molécula e o par de elétrons de um orbital ligante ajuda a manter unida toda a molécula, não somente um par de átomos.

Dentre as várias moléculas poliatômicas, a molécula do benzeno ( $C_6H_6$ ) é discutida na Seção 2.1. Na descrição dos orbitais moleculares para o benzeno, todos os orbitais  $C_{2s}$ ,  $C_{2p}$  e  $H_{1s}$  contribuem para os orbitais moleculares que se espalham sobre todos os doze átomos da molécula. Como a deslocalização é um aspecto fundamental do componente  $\pi$  das ligações duplas conjugadas, podemos tratar dessas ligações usando a teoria do orbital molecular e os cálculos energéticos de cada nível de energia, mediante as aproximações de Hückel, descritas na Seção C. Nesse tratamento, os orbitais  $\pi$  são abordados separadamente dos orbitais  $\sigma$ , em razão de que os elétrons  $\pi$  são bem menos localizados, ou ligados, do que os elétrons  $\sigma$ , tal que há muito pouca interação entre os dois tipos de orbital.

### B.3.1 Tipos de Transições

Antes de falarmos dos tipos de transições em compostos orgânicos, é importante entender dois conceitos importantes [110].

1. **Cromóforos:** grupos orgânicos, geralmente insaturados (ex:  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $-NO_2$ , núcleo aromático), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética, nas regiões do Ultra Violeta (UV) e Visível (VIS).
2. **Auxócromo:** grupos que, quando ligados ao cromóforo, alteram a intensidade e comprimento de onda de absorção (Ex:  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ ,  $-NH_2$ ).

Como foi visto, os orbitais de moléculas poliatômicas podem ser classificados como  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$  e  $\pi^*$ . Além disso, átomos como N, O, S e Cl possuem elétrons não-ligantes (n). Com essa nomenclatura, os orbitais de uma molécula poliatômica podem ser descritos como na Figura 79.

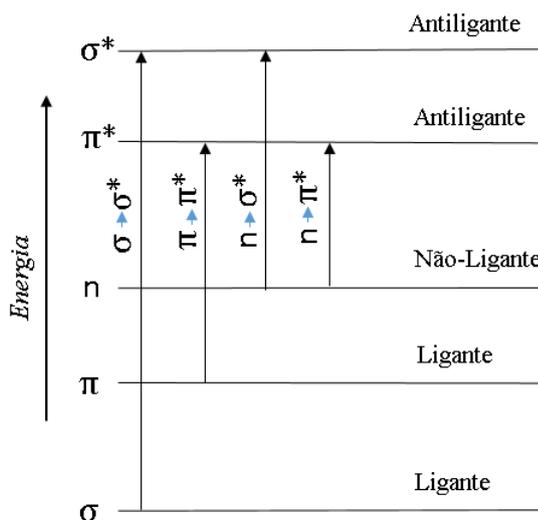


Figura 79 – Níveis de energia molecular eletrônica e principais transições dos orbitais.

Há um orbital antiligante ( $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ ) correspondente a cada orbital ligante ( $\pi$ ,  $\sigma$ ). As excitações eletrônicas em ordem crescente de energia são:  $n \rightarrow \pi^*$ ;  $\pi \rightarrow \pi^*$ ;  $n \rightarrow \sigma^*$ ;  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . As regiões aproximadas no espectro eletromagnético podem ser vistas na Tabela 22 a seguir.

Tabela 22 – Tipos de transição, faixas e cromóforos.

<b>Tipos de Transições, Faixas e Cromóforos</b>		
<b>Transições</b>	<b>Faixa de <math>\lambda</math></b>	<b>Considerações</b>
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Abaixo de $150nm$	Transição de pouquíssima importância para espectroscopia molecular, devido aos baixos comprimentos de onda requerido.
$n \rightarrow \sigma^*$	$150nm$ a $250nm$	Ocorre em compostos saturados que contenham átomos com pares de elétrons não ligantes (n).
$\pi \rightarrow \pi^*$	$150nm$ a $250nm$	Em uma molécula com diversos orbitais $\pi$ , as várias possibilidades de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ levam a um espectro no qual várias bandas de intensidade variante são observadas, como no caso do benzeno.
$n \rightarrow \pi^*$	$200nm$ a $700nm$	Correspondem à maioria das transições eletrônicas aplicadas a métodos espectroscópicos na região, UV-VIS exatamente porque a faixa $200 - 700nm$ é mais interessante experimentalmente. Alguns exemplos de substâncias orgânicas que apresentam cromóforos para essas transições são aromáticos, alcenos, alcinos, carbonila, amidas, azocompostos e nitrocompostos.

Em moléculas com diversos orbitais  $\pi$ , as transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  são as mais importantes transições espectroscópicas.

# ANEXO C – APROXIMAÇÕES DE HÜCKEL

Nas aproximações de Hückel, os orbitais atômicos utilizados nas expansões das funções de onda moleculares constituem o conjunto de base para os cálculos. Os orbitais  $\pi_z$  se revelam os mais altos orbitais ocupados com os orbitais  $\sigma$ , sendo mais fortemente ligados. Assim, a formação e quebra de ligações, como está implícito nas estruturas de ressonância, são feitas nas ligações  $\pi$ , ao invés de  $\sigma$ . Esta é a aproximação básica da teoria de Hückel, que pode ser delineada em cinco passos da teoria do orbital molecular [111], usaremos a notação bra-ket ( $\langle | \rangle$ ) por simplificação.

O método de Hückel simples é:

$$H_\pi |\Psi_\pi^\phi\rangle = E_\pi |\Psi_\pi^\phi\rangle \quad (\text{C.1})$$

É necessário:

1. Definir uma base de orbitais atômicos. Contudo, serão focados apenas os orbitais  $\pi_z$ , no qual podemos escrever os Orbitais Moleculares (MOs) como combinações lineares dos orbitais atômicos  $p_z$ . Se assumirmos que existem N átomos de carbono e cada um contribui com um orbital  $\pi_z$ , podemos escrever os MOs  $|\Psi_\pi^\phi\rangle$  como:

$$|\Psi_\pi^\phi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |p_z^i\rangle \quad (\text{C.2})$$

2. Calcular as representações relevantes da matriz de Hückel, fazendo algumas aproximações radicais. Esse passo torna a álgebra muito mais simples, sem alterar a resposta qualitativa. Temos de calcular duas matrizes,  $[S_{ij}]$  e  $[H_{ij}]$ , conhecidas como matrizes de sobreposição e hamiltonianas, que envolvem integrais entre orbitais  $p_z$  em diferentes átomos de carbono:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \langle p_z^i | \hat{H} | p_z^j \rangle \\ S_{ij} &= \langle p_z^i | p_z^j \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

$S_{ij}$  e  $H_{ij}$  são chamadas, respectivamente, de integrais de sobreposição e ressonância. Diante disso, os orbitais  $p_z$  serem ortonormais constituem a primeira aproximação feita. Isso significa que:

$$S_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i=j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

De modo equivalente, isso significa que:  $[S_{ij}] = I$ . Trata-se de matriz identidade, o que reduz o problema de autovalor generalizado para um problema normal de autovalor.

A segunda aproximação que fazemos é assumir que quaisquer integrais hamiltonianas desaparecem se envolvermos os átomos  $i$  e  $j$ , os quais não são vizinhos mais próximos. Isso faz algum sentido, porque quando os orbitais estão muito distantes, eles terão pouca sobreposição espacial, levando a um integrando quase zero em todos os lugares. Notamos também que os termos diagonais  $i = j$  devem ser todos iguais, pois envolvem a energia média de um elétron, em um orbital de carbono  $p_z$ :

$$H_{ii} = \langle p_z^i | \hat{H} | p_z^i \rangle \equiv \alpha \quad (\text{C.5})$$

$H_{ii}$  é chamado a *integral de Coulomb* e o termo  $\alpha$  é frequentemente chamado de *energia no local*. Entretanto, para quaisquer dois vizinhos mais próximos, o elemento da matriz também será considerado constante:

$$H_{ij} = \langle p_z^i | \hat{H} | p_z^j \rangle \equiv \beta \quad i, j \text{ vizinhos.} \quad (\text{C.6})$$

o termo  $\beta$  permite descrever a deslocalização de elétrons, advindos de múltiplas estruturas de ressonância e, portanto, é frequentemente chamada de integral de ressonância.

De forma geral, estamos assumindo que:

- A energia de um elétron em um orbital isolado de C ( $2p_z$ ) é  $H_{ii} = \alpha$ .
- A energia de interação entre os orbitais C ( $2p_z$ ), nos carbonos adjacentes  $i$  e  $j$  (isto é,  $i$  e  $j$  estão conectados por uma ligação  $\sigma$ ), é  $H_{ij} = \beta$ .
- Se presume que os orbitais em carbonos não unidos dessa maneira não interagem, é  $H_{ij} = 0$ . Para não adjacente,  $i$  e  $j$ .
- A sobreposição espacial da densidade de elétrons entre diferentes orbitais, representada por elementos não diagonais da matriz de sobreposição, é ignorada  $S_{ij} = 0$  ( $i \neq j$ ), mesmo quando os orbitais são adjacentes.

3. Encontrar os autovalores, quais sejam as energias dos orbitais moleculares de Hückel, expressos em termos de  $\alpha$  e  $\beta$ ; bem como identificar os autovetores, reconhecidos como MOs Hückel.
4. Montar o diagrama de energia, tanto obedecendo ao princípio da máxima multiplicidade (Regra de Hund), quanto ao Princípio da Exclusão de Pauli, visto na A.1.4.
5. Calcular a energia total, sendo uma forma muito aproximada da Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM).

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N E_i, \quad (C.7)$$

onde  $E_i$  são os autovalores dos MO ocupados, determinados na terceira etapa.

A aplicação do método de Hückel, para a molécula “embrião” (benzeno), implica em:

Os números, na Figura 80, foram indicados de forma arbitrária, para representar os orbitais atômicos  $p_z$ . Calculamos as energias dos orbitais moleculares para a molécula do benzeno, as possíveis transições espectroscópicas. Por conseguinte, observamos os efeitos de conjugações para essas transições.

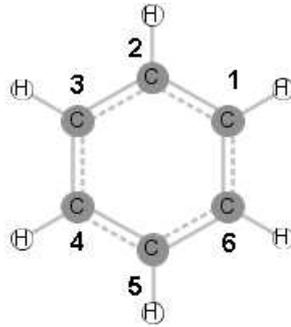


Figura 80 – Molécula do benzeno.

1. Cada orbital molecular é formado pela combinação linear dos seis orbitais atômicos  $p_z$ .

$$\begin{aligned} |\Psi_\pi^\phi\rangle &= \sum_{i=1}^6 c_i |p_z^i\rangle \\ |\Psi_\pi^\phi\rangle &= c_1 |p_z^1\rangle + c_2 |p_z^2\rangle + c_3 |p_z^3\rangle + c_4 |p_z^4\rangle + c_5 |p_z^5\rangle + c_6 |p_z^6\rangle \end{aligned} \quad (C.8)$$

onde  $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$  e  $c_6$  são os coeficientes de normalização.

2. A matriz hamiltoniana do sistema molecular possui dimensões  $6 \times 6$ , visto que nosso sistema é composto por seis átomos de carbono.

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & H_{35} & H_{36} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} & H_{45} & H_{46} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55} & H_{56} \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{C.9})$$

Aplicando as considerações C.5 e C.6, a matriz pode ser escrita da seguinte forma:

$$H = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} \quad (\text{C.10})$$

3. Considerando a Equação C.4, podemos calcular o determinante secular:

$$\det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (\text{C.11})$$

É conveniente introduzir a notação:

$$\begin{aligned} -x &= \frac{\alpha - E}{\beta} \\ E &= \alpha + x\beta \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

$$\det \begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad (\text{C.13})$$

Ao expandir o determinante, obtemos uma equação de sexto grau, com as seguintes raízes, escritas em ordem crescente:

$$x = 2, 1, 1, -1, -1, -2 \quad (\text{C.14})$$

Tabela 23 – Autovalores em ordem crescente de energia.

$x$	$E_n = \alpha + x\beta$
2	$E_1 = \alpha + 2\beta$
1	$E_2 = \alpha + \beta$
1	$E_3 = \alpha + \beta$
-1	$E_4 = \alpha - \beta$
-1	$E_5 = \alpha - \beta$
-2	$E_6 = \alpha - 2\beta$

A energia mais baixa e mais alta são não-degeneradas. As energias  $E_2 - E_3$  e  $E_4 - E_5$  são degeneradas uma com a outra. Como mostrado na Figura 81.

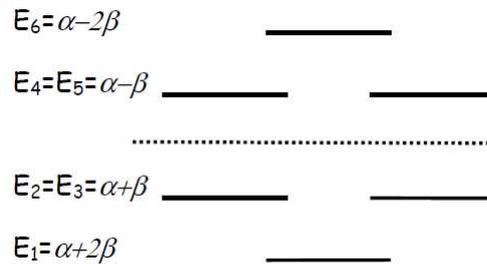


Figura 81 – Diagrama de energia para a molécula de benzeno.

Os *autokets* correspondentes aos autovalores podem ser calculados mediante a expressão abaixo:

$$(H_{ij} - ES_{ij}) \cdot \vec{V} = \vec{0} \quad (\text{C.15})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -c_1x + c_2 + c_6 = 0 \\ -c_2x + c_1 + c_3 = 0 \\ -c_3x + c_2 + c_4 = 0 \\ -c_4x + c_3 + c_5 = 0 \\ -c_5x + c_4 + c_6 = 0 \\ -c_6x + c_1 + c_5 = 0 \end{array} \right. \quad (\text{C.16})$$

$$x = 2 \longrightarrow c_1 = c_6, c_2 = c_6, c_3 = c_6, c_4 = c_6, c_5 = c_6, c_6 = c_6 \quad (\text{C.17})$$

$$x = 1 \longrightarrow c_1 = -c_5 + c_6, c_2 = -c_5, c_3 = -c_6, c_4 = c_5 - c_6, c_5 = c_5, c_6 = c_6 \quad (\text{C.18})$$

$$x = -1 \longrightarrow c_1 = -c_5 - c_6, c_2 = c_5, c_3 = c_6, c_4 = -c_5 - c_6, c_5 = c_5, c_6 = c_6 \quad (\text{C.19})$$

$$x = -2 \longrightarrow c_1 = -c_4, c_2 = c_4, c_3 = -c_4, c_4 = c_4, c_5 = -c_4, c_6 = c_4 \quad (\text{C.20})$$

Para encontrarmos os *autokets* correspondentes a cada autovalor, faz-se necessária a normalização dos coeficientes da combinação linear dos seis orbitais atômicos  $p_z$  (Equação C.8). Para o nível de menor energia, os coeficientes são dados pela Equação C.17, de modo que podemos representar o orbital molecular da seguinte forma:

$$|\Psi_\pi^1\rangle = c_6 |p_z^1\rangle + c_6 |p_z^2\rangle + c_6 |p_z^3\rangle + c_6 |p_z^4\rangle + c_6 |p_z^5\rangle + c_6 |p_z^6\rangle \quad (\text{C.21})$$

Ao aplicarmos a condição de normalização, temos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\pi^1 | \Psi_\pi^1 \rangle &= 1 \\ c_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

Ao fazermos a substituição na Equação C.21, o orbital molecular de menor energia  $|\Psi_\pi^1\rangle$  é representado por:

$$|\Psi_\pi^1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (|p_z^1\rangle + |p_z^2\rangle + |p_z^3\rangle + |p_z^4\rangle + |p_z^5\rangle + |p_z^6\rangle) \quad (\text{C.23})$$

Na Figura 82, observamos que o orbital molecular de mais baixa energia deriva da combinação em fase de todos os orbitais atômicos  $p_z$ .

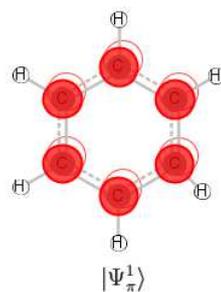


Figura 82 – Formação de um orbital molecular: a partir da combinação linear em fase de todos os orbitais atômicos  $p_z$ .

Os próximos dois orbitais de mais baixa energia são degenerados, que dizer, possuem a mesma energia. Os coeficientes para a normalização foram mostrados na Equação C.18. Logo,

$$|\Psi_{\pi}^2\rangle = c_1 |p_z^1\rangle + 2c_1 |p_z^2\rangle + c_1 |p_z^3\rangle - c_1 |p_z^4\rangle - 2c_1 |p_z^5\rangle - c_1 |p_z^6\rangle \quad (\text{C.24})$$

Esta é a consequência de aplicar a condição de normalização:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\pi}^2 | \Psi_{\pi}^2 \rangle &= 1 \\ c_1 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

Ao fazermos a substituição do coeficiente  $c_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}$  na Equação C.24, temos orbital molecular  $|\Psi_{\pi}^2\rangle$ :

$$|\Psi_{\pi}^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}}(|p_z^1\rangle + 2|p_z^2\rangle + |p_z^3\rangle - |p_z^4\rangle - 2|p_z^5\rangle - |p_z^6\rangle). \quad (\text{C.26})$$

Dado o fato de que o orbital degenerado surge da restrição arbitrária  $c_6 = c_1$ , temos:

$$|\Psi_{\pi}^3\rangle = c_1 |p_z^1\rangle + 0 - c_1 |p_z^3\rangle - c_1 |p_z^4\rangle + 0 + c_1 |p_z^6\rangle \quad (\text{C.27})$$

Por conseguinte, ao aplicarmos a condição de normalização:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\pi}^3 | \Psi_{\pi}^3 \rangle &= 1 \\ c_1 &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

Ao substituírmos o coeficiente  $c_1 = \frac{1}{2}$  na Equação C.27, o orbital molecular  $|\Psi_{\pi}^3\rangle$  será representado por:

$$|\Psi_{\pi}^3\rangle = \frac{1}{2}(|p_z^1\rangle + 0 - |p_z^3\rangle - |p_z^4\rangle + 0 + |p_z^6\rangle) \quad (\text{C.29})$$

Os dois orbitais moleculares de mais baixa energia são degenerados como dito anteriormente. Sendo assim, podemos dizer que a formação destes orbitais acontece quando um plano nodal passa através das ligações (Figura 83) ou através dos átomos (Figura 84).

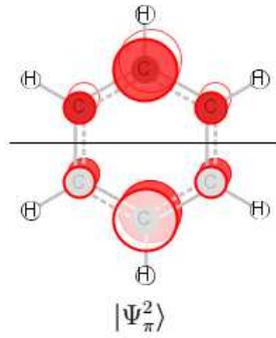


Figura 83 – Formação de um orbital molecular: a partir de um plano nodal através dos átomos.

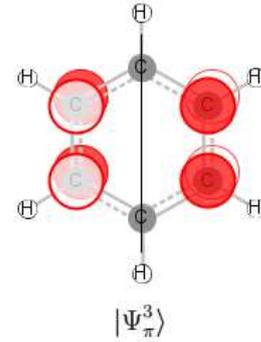


Figura 84 – Formação de um orbital molecular: a partir de um plano nodal através das ligações.

O orbital molecular seguinte tem dois planos nodais. Novamente, existem duas maneiras para fazer isto, levando a dois orbitais moleculares degenerados. Os coeficientes para a normalização foram mostrados na Equação C.19.

$$|\Psi_{\pi}^4\rangle = c_1 |p_z^1\rangle + c_5 |p_z^2\rangle + c_6 |p_z^3\rangle + c_1 |p_z^4\rangle + c_5 |p_z^5\rangle + c_6 |p_z^6\rangle \quad (\text{C.30})$$

Logo, o orbital molecular pode ser escrito na forma:

$$|\Psi_{\pi}^4\rangle = c_1 |p_z^1\rangle + 0 - c_1 |p_z^3\rangle + c_1 |p_z^4\rangle + 0 - c_1 |p_z^6\rangle \quad (\text{C.31})$$

Ao aplicarmos a condição de normalização, temos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\pi}^4 | \Psi_{\pi}^4 \rangle &= 1 \\ c_1 &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (\text{C.32})$$

Ao fazermos a substituição do coeficiente  $c_1 = \frac{1}{2}$  na Equação C.31, o orbital molecular  $|\Psi_{\pi}^4\rangle$  é representado por:

$$|\Psi_{\pi}^4\rangle = \frac{1}{2} (|p_z^1\rangle + 0 - |p_z^3\rangle + |p_z^4\rangle + 0 - |p_z^6\rangle). \quad (\text{C.33})$$

Para  $c_6 = c_1$  e usando a condição  $c_1 = -c_5 - c_6$ , visto na Equação C.19, podemos encontrar a relação de que  $c_5 = -2c_1$ . Tal que o orbital molecular pode ser escrito da seguinte forma:

$$|\Psi_\pi^5\rangle = c_1 |p_z^1\rangle - 2c_1 |p_z^2\rangle + c_1 |p_z^3\rangle + c_1 |p_z^4\rangle - 2c_1 |p_z^5\rangle + c_1 |p_z^6\rangle \quad (\text{C.34})$$

Ao aplicarmos a condição de normalização:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_\pi^5 | \Psi_\pi^5 \rangle &= 1 \\ c_1 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \end{aligned} \quad (\text{C.35})$$

Ao fazermos a substituição do coeficiente  $c_1 = \frac{1}{\sqrt{12}}$  na Equação C.34, o orbital molecular  $|\Psi_\pi^5\rangle$  pode ser representado por:

$$|\Psi_\pi^5\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} (|p_z^1\rangle - 2|p_z^2\rangle + |p_z^3\rangle + |p_z^4\rangle - 2|p_z^5\rangle + |p_z^6\rangle). \quad (\text{C.36})$$

Ao sabermos que os dois orbitais moleculares de mais baixa energia são degenerados, podemos então dizer que a formação destes orbitais acontecem quando dois planos nodais passam através dos átomos (Figura 85) ou através das ligações (Figura 86).

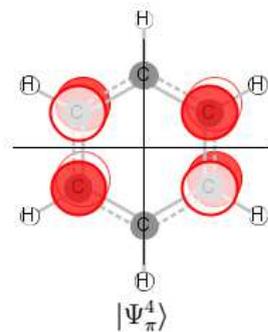


Figura 85 – Formação de um orbital molecular: a partir de dois planos nodais através dos átomos.

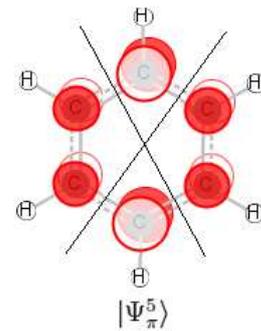


Figura 86 – Formação de um orbital molecular: a partir de dois planos nodais através das ligações.

Para o nível de mais alta energia, os coeficientes são dados pela Equação C.20. Assim, o orbital molecular pode ser representado por:

$$|\Psi_\pi^6\rangle = -c_4 |p_z^1\rangle + c_4 |p_z^2\rangle - c_4 |p_z^3\rangle + c_4 |p_z^4\rangle - c_4 |p_z^5\rangle + c_4 |p_z^6\rangle \quad (\text{C.37})$$

Ao aplicarmos a condição de normalização, temos:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{\pi}^6 | \Psi_{\pi}^6 \rangle &= 1 \\ c_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\end{aligned}\quad (\text{C.38})$$

Ao fazermos a substituição na Equação C.37, o orbital molecular de maior energia pode ser representado por  $|\Psi_{\pi}^6\rangle$ .

$$|\Psi_{\pi}^6\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(-|p_z^1\rangle + |p_z^2\rangle - |p_z^3\rangle + |p_z^4\rangle - |p_z^5\rangle + |p_z^6\rangle) \quad (\text{C.39})$$

Como o orbital molecular de mais alta energia tem três planos nodais, todos os orbitais  $p_z$  se combinam fora de fase (Figura 87):

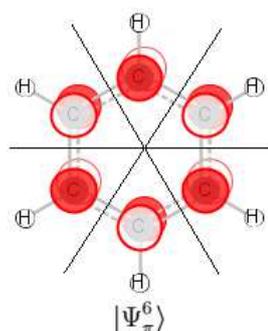


Figura 87 – Formação de um orbital molecular: a partir da combinação linear fora de fase de todos os orbitais atômicos  $p_z$ .

- Em um só diagrama de energia, podemos apresentar todos os seis orbitais moleculares formados a partir da sobreposição dos seis orbitais atômicos  $p_z$ , como mostrado na Figura 88. Vejamos que os seis elétrons  $-\pi$  do carbono ocupam os estados ligantes mais baixos. O primeiro orbital é não degenerado, logo, só comportam dois elétrons pareados. O segundo orbital ligante é duplamente degenerado, comportando quatro elétrons. Portanto, o fato de as camadas dos orbitais moleculares ligantes estarem completamente preenchidas ocasiona uma estabilidade alta.

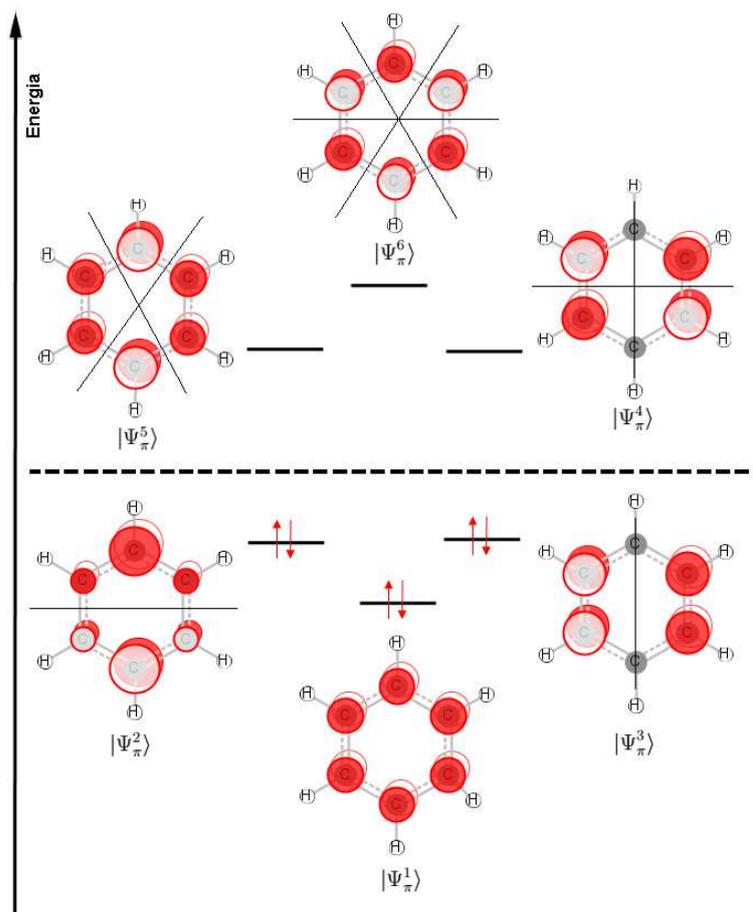


Figura 88 – Representação gráfica dos orbitais moleculares do benzeno.

5. A energia de Hückel para o benzeno é:

$$\begin{aligned}
 E_{tot} &= \sum_{i=1}^N E_i \\
 E_{tot} &= 6\alpha + 8\beta
 \end{aligned}
 \tag{C.40}$$

O valor de  $\alpha$  é a energia de um elétron em um orbital  $2p$ , relativo a um elétron não ligado no infinito. Para o carbono, esse valor é conhecido por ser de aproximadamente  $-11,4 eV$ . A grosso modo,  $|\beta|$  representa fisicamente a energia de estabilização experimentada por um elétron que permite a deslocalização em um orbital molecular  $\pi$ , formado a partir dos orbitais  $2p$  de átomos adjacentes. Medições experimentais de espectros eletrônicos deram um valor de  $|\beta|$  (chamado de “energia de ressonância espectroscópica”) tão alto quanto  $3 eV$  ( $\sim 70 kcal/mol$ ) para o benzeno [112].

O GAP HOMO-LUMO ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) pode ser calculado como vemos adiante,

na Figura 22.

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = 6 eV \quad (C.41)$$

Com o valor do GAP, é possível calcular o comprimento de onda ( $\lambda$ ) para esta transição, usando a Equação 2.40.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} = \frac{4,14 \times 10^{-15} \cdot 3 \times 10^8}{6} = 207 \text{ nm} \quad (C.42)$$

Os cálculos de TDDFT, feitos pelo nosso grupo de pesquisa, prevêem uma transição de  $182 \text{ nm}$  para a molécula do Benzeno (Figura 89), o que é encontrado na literatura como uma transição permitida por dipolo elétrico [113].

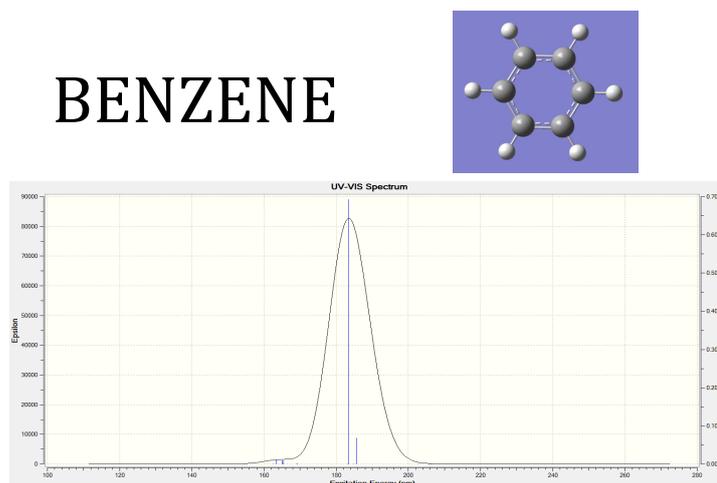


Figura 89 – Previsão teórica para a molécula de Benzeno, através de cálculo de TDDFT.

Diferentemente do que foi observado através dos cálculos, a molécula de benzeno possui experimentalmente não apenas uma banda de absorção, mas sim três bandas que, às vezes, contém um conjunto de estrutura fina (Figura 90). Estas, usualmente, estão associadas às transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  [105]. O gráfico, dessa figura, foi obtido por um espectrofotômetro digital UV-Vis Varian Cary 50 Bio. As bandas mostradas nessa figura, correspondem a  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$  e  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$  que são proibidas por dipolo elétrico. Os orbitais  $\pi$  do benzeno assumem uma configuração simétrica ( $a_{2u}$ )<sup>2</sup> ( $e_{1g}$ )<sup>4</sup>, na qual os estados ( $e_{1g}$ )<sup>4</sup> correspondem aos orbitais HOMO da molécula. Os orbitais  $\pi^*$  constituem os orbitais LUMO e assumem uma configuração simétrica ( $e_{2u}$ ). O orbital de mais alta energia possui simetria do tipo ( $b_{2g}$ ), como mostrado na Figura 91 [113].

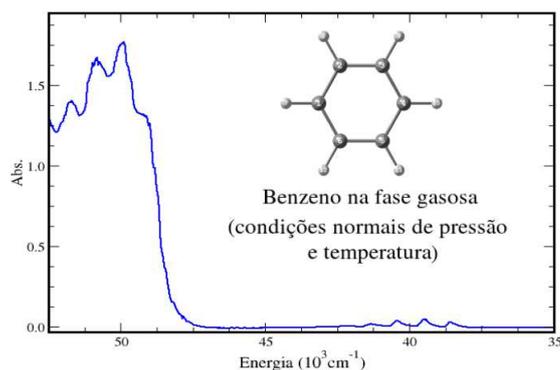


Figura 90 – Gráfico do espectro de absorção da molécula de benzeno em fase gasosa. Fonte: [113]

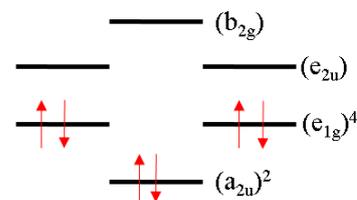


Figura 91 – Estado fundamental  ${}^1A_{1g}$ , para a molécula de benzeno. Fonte: [105]

O estado fundamental  ${}^1A_{1g}$  é um singlete totalmente simétrico. Considerando, então, a excitação simples deste sistema HOMO - LUMO, a primeira configuração excitada é obtida promovendo um elétron de um  $e_{1g}$  para um orbital  $e_{2u}$ . Assim, podemos dizer que a configuração simétrica assumida pela molécula é  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 (e_{2u})^1$ , como apresenta a Figura 92. A esta configuração estão associadas três simetrias do estado excitado ( $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  e  $E_{1u}$ ), que a princípio deveriam possuir energias iguais. Porém, devido à contribuição da repulsão entre os elétrons, estes estados se apresentam com energias distintas, como ilustrado na Figura 93 [113].

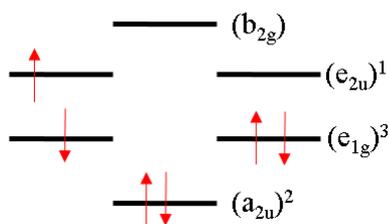


Figura 92 – Estado excitado  ${}^1B_{1u}$ . Fonte: [105]

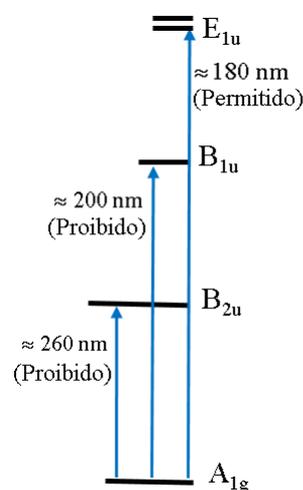


Figura 93 – Estados de energia Fonte: [105]

Entretanto, avaliando-se a capacidade da indução de transição por uma radiação eletromagnética, observamos que somente uma simetria do estado excitado ( $E_{1u}$ ) está acessível por transição de dipolo elétrico, sendo transições do tipo  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$  e  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$  proibidas ao sistema [113]. O acoplamento vibracional entre estes estados acaba por transferir energia por vibração da transição permitida para a transição proibida [114]. Por consequência, pode ocorrer uma transição eletrônica, que, a princípio, seria proibida pela simples incidência de radiação.

## C.1 Efeitos da Conjugação

O aumento na conjugação, ou deslocalização de uma dupla ligação, causa um deslocamento na banda  $\pi \rightarrow \pi^*$  que se move para comprimentos de onda mais longos. A Figura 94 ilustra o deslocamento (representado por A, B e C), observado em uma série de polienos conjugados, à medida que o comprimento da cadeia conjugada é aumentado.

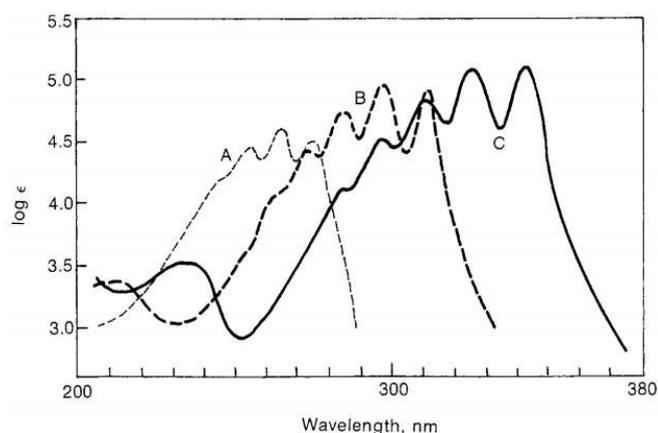


Figura 94 – Espectro UV-Visível de polienos: forma  $CH_3(CH=CH)_nCH_3$  com  $n = 3, 4$  e  $5$  [105].

Quando auxócromos (-OH) estão ligados a um cromóforo (benzeno), este altera o valor do(s) seu(s)  $\lambda_{m\acute{a}x}$ . A troca de um átomo de hidrogênio (H), na molécula de benzeno, pelo grupo hidroxila (OH), muda a absorção da banda primária de 203,5 nm para 210,5 nm (diferença de 7 nm), bem como a banda secundária de 254 nm para 270 nm (diferença 16 nm) [110].

A molécula de antocinania possui espectro na região visível, devido ao número de conjugações existente na molécula principal (molécula do benzeno).

Quando um número suficientemente grande de conjugações está presente, a energia do orbital LUMO  $\pi^*$  é reduzida, provocando a diminuição da distância energética entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . Conseqüentemente, ocorre um deslocamento para maiores comprimentos de onda. Portanto, quanto maior a conjugação, mais intenso é o efeito de deslocamento que pode corresponder à região visível do espectro (Figura 95).

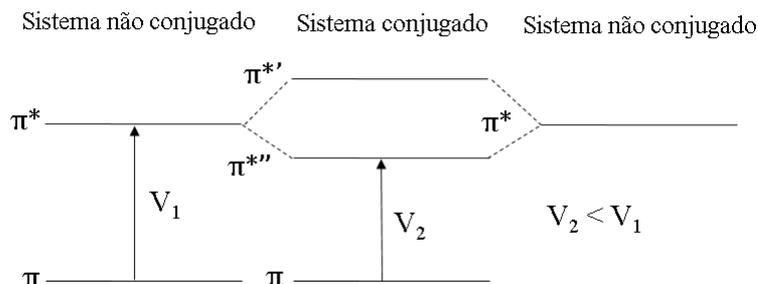


Figura 95 – Efeito da conjugação nas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ .