

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

**OBSERVAÇÃO VIA ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DO  
EFEITO OXIRREDUTOR DO ÁCIDO ASCÓRBICO NAS ESPÉCIES  
REATIVAS DA PROLINA INDUZIDAS POR PRÓTONS ( $H^+$ ) E  
ELÉTRONS**

Tiago Rodrigues Silveira

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**OBSERVAÇÃO VIA ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DO  
EFEITO OXIRREDUTOR DO ÁCIDO ASCÓRBICO NAS ESPÉCIES  
REATIVAS DA PROLINA INDUZIDAS POR PRÓTONS ( $H^+$ ) E  
ELÉTRONS**

Tiago Rodrigues Silveira

**Orientador:** Prof. Dr. Ricardo dos Reis Teixeira Marinho

**Coorientador:** Prof. Dr. Luiz Antonio Vieira Mendes

Tese apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade Federal da Bahia como  
parte dos requisitos para a obtenção do  
título de Doutor em Física.

Salvador-2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Rodrigues Silveira, Tiago  
OBSERVAÇÃO VIA ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DO  
EFEITO OXIRREDUTOR DO ÁCIDO ASCÓRBICO NAS ESPÉCIES  
REATIVAS DA PROLINA INDUZIDAS POR PRÓTONS (H+) E  
ELÉTRONS / Tiago Rodrigues Silveira. -- Salvador, 2018.  
104 f.

Orientador: Ricardo dos Reis Teixeira Marinho.  
Coorientador: Luiz Antonio Vieira Mendes.  
Tese (Doutorado - Doutorado em Física) --  
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Física da  
Universidade Federal da Bahia, 2018.

1. Seção de Choque. 2. Aminoácido . 3. Antioxidante  
. 4. Espectroscopia . 5. Radiólise . I. dos Reis  
Teixeira Marinho, Ricardo. II. Vieira Mendes, Luiz  
Antonio . III. Título.

**OBSERVAÇÃO VIA ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO DO EFEITO OXIRREDUTOR DO ÁCIDO ASCÓRBICO NAS ESPÉCIES REATIVAS DA PROLINA INDUZIDAS POR PRÓTONS (H<sup>+</sup>) E ELÉTRONS**

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em 15 de Maio de 2018

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Ricardo dos Reis Teixeira Marinho  
IF-FUBA

Prof. Dr. Prof. Dr. Luiz Antonio Vieira Mendes  
IF-UFBA

Prof. Dr. Antônio Moreira de Cerqueira Sobrinho  
IF-UFBA

Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva  
IF-UFBA

Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem  
UFScar

Prof. Dr. Marildo Geraldête Pereira  
UEFS

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer os Professores Ricardo, Luiz e Fred que de modo direto, contribuíram no desenvolvimento deste trabalho me dando suporte durante todo esse tempo, não apenas pela orientação dada, mais também por toda a paciência, atenção e preocupação com a minha formação.

Não posso deixar de agradecer também aos grandes amigos que acabei fazendo nessa jornada dentro da Física, Tanaka, Osvaldo, Marivaldo, Eider, Rafael e Lucas.

E aos meus pais, familiares e a minha esposa Emanuela por toda paciência. Todos eles somados foram de extrema importância para, a conclusão desta jornada.

## RESUMO

Esta Tese tem por objetivo apresentar os resultados da interação de prótons energéticos (energia de 1 MeV) e de elétrons (energia de 2 KeV), com a prolina ( $C_5H_9NO_2$ ) e ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ ). O interesse do estudo da radiólise da prolina, aminoácido natural encontrado no DNA, junto com o ácido ascórbico, que possui característica antioxidante, é avaliar de uma outra ótica o modelo em que moléculas antioxidantes podem minimizar efeitos de processos secundários, como por exemplo, os causados pela produção de radicais livres induzidos na prolina quando esta sofre interação com radiação ionizante. Para isso, foi incidido íons  $H^+$  (produzidos no acelerador Van de Graaff PUC-RJ) sobre a prolina e o ácido ascórbico, separadamente, e depois a mistura destes nas seguintes proporções: uma parte de ácido ascórbico para uma prolina (1:1), duas partes de ascórbico Ácido para uma de prolina (2:1) e quatro partes de ácido ascórbico para uma de prolina (4:1). Este mesmo procedimento foi realizado no Laboratório de Espectrometria Molecular e Filmes (LEMFF) do IF-UFBA para a colisão de elétrons com as mesmas amostras. Utilizando-se da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), foram obtidas as curvas de absorvância em função da fluência, curvas estas que forneceram os valores das seções de choque de destruição e rearranjo das bandas da prolina, ácido ascórbico e também para a mistura destes compostos em diferentes proporções. Estes valores das seções de choque e a análise das bandas com a fluência ajudam a compreender como pode ocorrer tanto o processo antioxidante, quanto o processo oxidante da prolina no processo de radiólise.

## ABSTRACT

This thesis aims to present the results of the interaction of energy protons (1 MeV energy) and electrons (2 KeV energy), with proline ( $C_5H_9NO_2$ ) and ascorbic acid ( $C_6H_8O_6$ ). The interest in the study of the radiolysis of proline, a natural amino acid found in DNA, together with ascorbic acid, which has antioxidant properties, is to evaluate from another perspective the model in which antioxidant molecules can minimize the effects of secondary processes, such as caused by the production of free radicals induced in the proline when it undergoes interaction with ionizing radiation. For this, we apply  $H^+$  ions (produced on the Van de Graaff accelerator PUC-RJ) on proline and ascorbic acid separately, and then mix them in the following proportions: a part of ascorbic acid for a proline (1:1), two parts of ascorbic acid to one of proline (2:1) and four parts of ascorbic acid to one of proline (4:1). This same procedure was performed in the Laboratory of Molecular Spectrometry and Films (LEMFF) of the IF-UFBA for the collision of electrons with the same samples. Using the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique, the absorbance curves were obtained as a function of the creep, which provided the values of the shock and destruction sections of the proline bands, ascorbic acid and also for the mixture of these compounds in different proportions. These values of the shock sections and the analysis of the bands with the fluency help to understand how the antioxidant process occurs, as well as the oxidative process of the proline in the process of radiolysis.

## Sumário

<b>Lista de Tabelas</b>	<b>ii</b>
<b>Lista de Figura</b>	<b>iii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>01</b>
1.1 Prolina	02
1.2 Ácido ascórbico	03
<b>2 Interação da Radiação com a Matéria</b>	<b>07</b>
2.1 Fonte de íons (PUC/RJ) e interação íon-sólido	07
2.2 Fonte de elétrons (LEMFF/UFBA) e interação elétron-sólido	12
<b>3 Teoria da medida</b>	<b>21</b>
3.1 Espectroscopia no infravermelho	21
3.1.1 Modelo Quântico para Vibrações de Moléculas Diatômicas	23
3.1.2 Modelo Quântico para Vibrações de Moléculas poliatômicas	24
3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	27
3.3 Medidas de seção de choque	30
<b>4 Resultados</b>	<b>35</b>
4.1 Radiólise por impacto de íons de H <sup>+</sup>	35
4.2 Radiólise por impacto de elétrons	53
<b>5 Conclusões</b>	<b>73</b>
<b>Referências</b>	<b>77</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>83</b>



## LISTA DE TABELAS

2.1: Cronologia dos principais efeitos gerados em um alvo sólido pela interação de um projétil iônico rápido. ....	11
2.2: Parâmetros técnicos da linha experimental do LEMFF/UFBA .....	16
3.1: Faixa de radiação associado a cada fenômeno físico. ....	22
4.1: Bandas selecionadas com as suas respectivas atribuições vibracionais. ....	35
4.2: Seções de choque para a prolina – H <sup>+</sup> . ....	39
4.3: Seções de choque para o ácido ascórbico – H <sup>+</sup> . ....	41
4.4a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 1:1 – H <sup>+</sup> . ....	42
4.4b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 1:1 – H <sup>+</sup> . ....	43
4.5a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 2:1 – H <sup>+</sup> . ....	44
4.5b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 2:1 – H <sup>+</sup> . ....	45
4.6a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 4:1 – H <sup>+</sup> . ....	46
4.6b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 4:1 – H <sup>+</sup> . ....	47
4.7: Valores médios das seções de choque da prolina e ácido ascórbico .....	48
4.8: Valores das seções de choque da prolina quando isolada e na mistura 1:1. ....	49
4.9: Seções de choque para a prolina – elétrons. ....	57
4.10: Seções de choque para o ácido ascórbico – elétrons. ....	58
4.11a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 1:1 – elétrons. ....	60
4.11b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 1:1 – elétrons. ....	61
4.12a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 2:1 – elétrons. ....	62
4.12b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 2:1 – elétrons. ....	63
4.13a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 4:1 – elétrons. ....	64
4.13b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 4:1 – elétrons. ....	65

## LISTA DE FIGURAS

1.1: Diferentes tipos de dano ao DNA . . . . .	01
1.2: Estrutura química da prolina. . . . .	03
1.3: Estrutura química do ácido ascórbico. . . . .	04
1.4: Modelo proposto para a formação de ERO. . . . .	05
2.1: Espectro eletromagnético . . . . .	07
2.2: Aparato Experimental do laboratório Van de Graaff – PUC/Rio. . . . .	08
2.3: Efeitos observados na interação projétil – alvo. . . . .	09
2.4: Dano gerado na superfície de um polímero devido à incidência de um íon. . . . .	10
2.5: Esquema de funcionamento de um canhão de elétrons por efeito termiônico. . . . .	13
2.6: Linha experimental de elétrons do LEMFF /UFBA. . . . .	14
2.7: Imagem do esquema de irradiação e análise da amostra na câmara. . . . .	14
2.8: Canhão de elétrons Kimball Physics ELG-2. . . . .	15
2.9: Lei de Bethe mais correções. . . . .	17
2.10: Simulação de Monte Carlo com energia de 20 KeV. . . . .	18
2.11: Simulação de Monte Carlo para diferentes energias. . . . .	18
3.1: Os níveis de energia dos modos de vibração da água. . . . .	26
3.2: Modos de vibração. . . . .	27
3.3: Espectroscopia dispersiva. . . . .	27
3.4: Aparato experimental do interferômetro de Michelson-Morley. . . . .	28
3.5: Sequência de passos para se obter um espectro em um aparelho FTIR. . . . .	39
3.6: Variação das áreas de algumas bandas da prolina em função da fluência. . . . .	30
3.7: Interação partícula – amostra. . . . .	30
3.8: Imagem que mostra a mudança na estrutura do aminoácido Alanina . . . . .	33

4.1: Espectro não irradiado da prolina e ácido ascórbico . . . . .	36
4.2: Esquema da câmara experimental da PUC. . . . .	37
4.3: Evolução espectral da prolina em função da fluência de íons de H <sup>+</sup> com 1 MeV. .38	
4.4: Evolução da absorvância das bandas da prolina em função da fluência de íons. . . 39	
4.5: Evolução espectral do ácido ascórbico em função da fluência de íons. . . . .	40
4.6: Evolução da absorvância das bandas da prolina em função da fluência de íons. . . 40	
4.7: Evolução espectral das diferentes misturas para irradiação por íons. . . . .	41
4.8a: Evolução da absorvância das bandas da prolina na mistura 1:1. . . . .	42
4.8b: Evolução da absorvância das bandas do ácido ascórbico na mistura 1:1. . . . .	43
4.9a: Evolução da absorvância das bandas da prolina na mistura 2:1. . . . .	44
4.9b: Evolução da absorvância das bandas do ácido ascórbico na Mistura 2:1. . . . .	45
4.10a: Evolução da absorvância das bandas da prolina na mistura 4:1. . . . .	46
4.10b: Evolução da absorvância das bandas do ácido ascórbico na mistura 4:1. . . . .	47
4.11: Mudanças de aspectos físico-químicos da radiólise da prolina em função da concentração do ácido ascórbico. . . . .	50
4.12: Mudanças de aspectos físico-químicos da radiólise da prolina em função da concentração do ácido ascórbico. . . . .	52
4.13: Aerógrafo. . . . .	54
4.14: Representação do ciclo de fabricação dos filmes finos através da técnica WPS. .55	
4.15:Espectro da prolina em função da fluência de elétrons com 2 KeV de energia. . .56	
4.16: Absorvância das bandas da prolina em função da fluência de elétrons. . . . .	56
4.17: Espectro do ácido ascórbico em função da fluência de elétrons com 2 KeV. . . . 57	
4.18: Absorvância das bandas do ácido ascórbico em função da fluência de elétrons. . 58	
4.19: Espectral das diferentes misturas entre prolina e ácido ascórbico (1:1, 2:1 e 4:1) em função da fluência de elétrons com 2 keV de energia. . . . .	59
4.20a: Evolução da absorvância das bandas da prolina na mistura 1:1. . . . .	60
4.20b: Evolução da absorvância das bandas do ácido ascórbico na mistura 1:1. . . . .	61

4.21a: Evolução da absorbância das bandas da prolina na mistura 2:1. . . . .	62
4.21b: Evolução da absorbância das bandas do ácido ascórbico na mistura 2:1. . . . .	63
4.22a: Evolução da absorbância das bandas da prolina na mistura 4:1. . . . .	64
4.22b: Evolução da absorbância das bandas do ácido ascórbico na mistura 4:1. . . . .	65
4.23: Mudanças de aspectos físico-químicos da radiólise da prolina em função da concentração do ácido ascórbico. . . . .	67
4.24: Mudanças de aspectos físico-químicos da radiólise da prolina em função da concentração do ácido ascórbico. . . . .	69
4.25: Abertura de canais de fragmentação do ácido ascórbico. . . . .	71
4.26: Mecanismo oxirredutor das bandas da prolina isolada e misturas 1:1, 2:1 e 4:1. . .	71
4.27: Mecanismo oxirredutor para as bandas do ácido ascórbico isolado e misturas 1:1, 2:1 e 4:1. . . . .	72
4.28: Evolução das bandas da prolina por impacto de íons. . . . .	72
4.29: Evolução das bandas da prolina por impacto de elétrons. . . . .	73



## 1 Introdução

O estudo da colisão dos diversos tipos de radiação com biomoléculas, nas diversas faixas de energia, tem como objetivo, entre outros, obter uma melhor compreensão dos efeitos resultantes da interação da radiação ionizante com moléculas orgânicas, a exemplo estruturas que pertencem ao DNA e ao colágeno [01, 02, 03]. Um destes efeitos pode ser representado pela figura 1.1, onde fótons e íons ao interagir com o DNA causam danos estruturais e estes danos ocasionam respostas distintas para diferentes agentes ionizantes. Esses efeitos são variados, os quais podem ser relacionados em [04]:

- Estudo da composição química do universo e o tempo que a matéria biológica, pode resistir inserida neste ambiente;
- Lesões em DNA e mutações cromossômicas;
- Estudos associados aos processos de divisão celular;
- Tomografia tridimensional com íons para a melhor detecção de tumores, resultados que podem fornecer um diagnóstico mais preciso para o paciente.

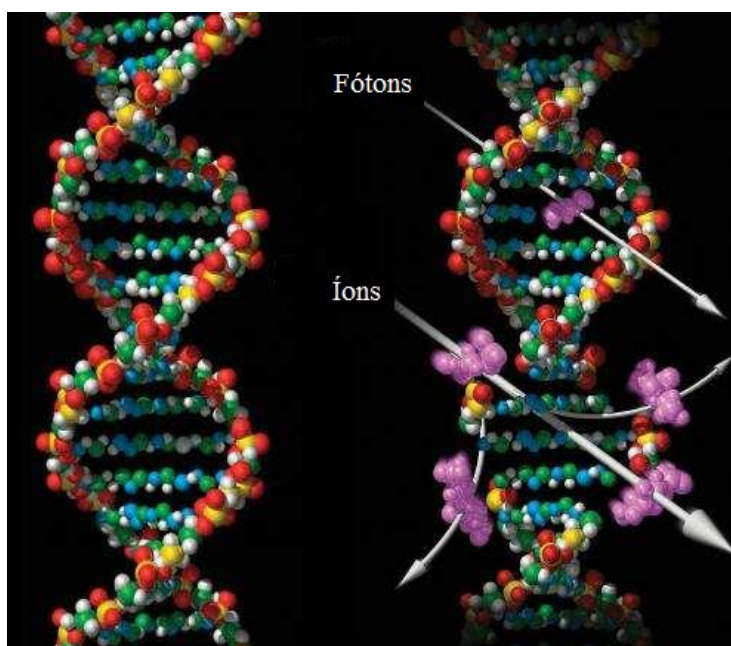


Figura 1.1: Diferentes tipos de tratamento de radiação causam diferentes tipos de dano ao DNA em uma célula tumoral. Os fótons de raios-X causam danos menores (área roxa) nas células cancerosas. Já irradiação com íons causam maiores danos, resultando em uma menor reparação e efeito mais letal no tumor. Retirado de [05].

Compreender a interação de partículas energéticas com moléculas orgânicas é importante, porque estas são parte de estruturas biológicas fundamentais para os seres vivos e são essenciais para sua origem e manutenção [06,07]. As moléculas orgânicas são

formadas basicamente por átomos de carbono e hidrogênio, muitas vezes ligadas a outros grupos funcionais, como o grupo amina ( $\text{NH}_2$ ) e o grupo carboxílico ( $\text{COOH}$ ), para formar estruturas mais complexas [08,09,10]. Experimentos associadas à interação de elétrons, fótons e íons com moléculas de interesse biológico vem sendo realizados ultimamente, estes experimentos estão ligados principalmente a aplicações biomédicas e astroquímicas [04,06,07]. Nestas experiências, feixes de elétrons e prótons, quando transferem energia para moléculas, causam excitação, ionização, dissociação da molécula ou síntese de novas estruturas [04,06,07].

Estudos recentes mostram que a utilização de aminoácidos como molécula-modelo, provou ser um método útil e tem sido amplamente utilizada para modelar os efeitos de agentes ionizantes em estruturas mais complexas como a proteína e o colágeno [11,12,13,14].

## 1.1 Prolina

A prolina é um aminoácido que faz parte de estruturas mais complexas como as proteínas e o colágeno, compostos estes essenciais no desempenho de um vasto conjunto de funções nos organismo vivos que vai desde a regeneração de tecidos, replicação de DNA, agindo também como catalisador de reações químicas, dando resistência e elasticidade aos tecidos, presentes até nos ossos, tendões, tecidos conjuntivos, veias e pele [15,16,17,18,19,20,21].

Nos estudos realizados, escolhemos o aminoácido prolina como molécula-modelo da ação antioxidante, e o ácido ascórbico na neutralização de radicais livres induzidos por partículas energéticas. Classificado como um aminoácido não essencial (aminoácido que o organismo é capaz de sintetizar internamente) a prolina tem sua estrutura química ligada ao grupo amina secundário ( $\text{NH}$ ) e o grupo carboxila ( $\text{COOH}$ ). Na natureza existem mais de 500 aminoácidos já encontrados, contudo apenas 20 deles podem ser encontrados no código genético dos seres vivos, e são, de extrema importância para o bom funcionamento dos organismos vivos [22,23].

A Prolina (figura 1.2) faz parte deste conjunto dos 20 aminoácidos que são encontrados no código genético dos seres vivos, sendo encontrada em quase todas as proteínas dos organismos vivos, desempenhando ações importantes na estrutura molecular e também na dinâmica de funcionamento de organismos vivos [23,24]. Entre estas ações podemos citar:

- Vital para o bom funcionamento das articulações e tendões;

- Fortalecimento dos músculos do coração;
- Responsável pela criação de colágeno;
- Ajuda de modo direto no bom funcionamento arterial, ajudando a artéria a poder esticar-se e voltar ao seu tamanho e forma normal. Esta capacidade do aminoácido é essencial para manter os níveis de pressão apropriados em todo o corpo, bem como para o transporte de longa distância de sangue ao redor do sistema circulatório.

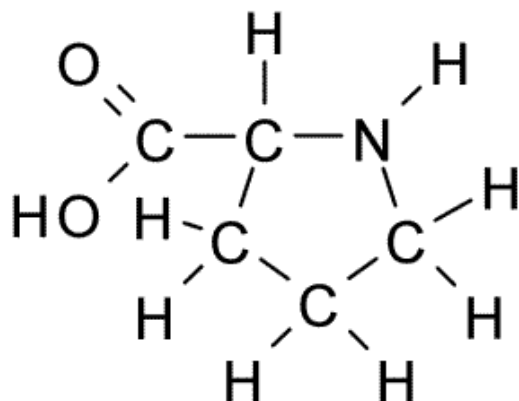


Figura 1.2: Estrutura química da prolina.

Esta biomolécula difere de outros aminoácidos devido ao fato de ter uma estrutura quimicamente coesa e rígida (ligações covalentes formadas por elétrons compartilhados por diferentes núcleos de átomos exigem que os átomos que se ligam permaneçam em posições relativamente fixas). Particularmente, a prolina associada ao ácido ascórbico são essenciais na produção de colágeno, melhorando a textura da pele e fortalecendo as articulações, tendões e músculos cardíacos do corpo [14].

Trabalhos associados ao entendimento da interação da radiação (fótons, íons e elétrons) com colágeno e seus constituintes, por exemplo a prolina, vem sendo realizado nos últimos anos, principalmente experimentos ligados a degradação do colágeno e suas estruturas elementares devido à radiação ultravioleta e estudos de como reduzir os efeitos danosos de espécies reativas produzidas por impacto de partículas energéticas [13,14,18].

## 1.2 Ácido Ascórbico

Como citado anteriormente, o antioxidante do presente estudo foi o ácido ascórbico (figura 1.3). O ácido ascórbico tem a característica de inibir a oxidação de outras moléculas [14,25,26]. A oxidação é uma reação química capaz de produzir radicais livres, onde o alto número destes radicais pode danificar a estrutura celular [25,26].



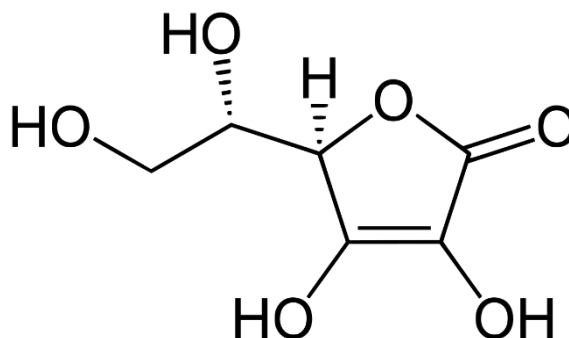
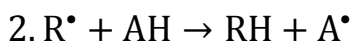
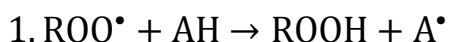


Figura 1.3: Estrutura química do ácido ascórbico.

Um dos processos da neutralização de radicais livres parte do modelo em que o átomo de hidrogênio ativo do antioxidante neutraliza os radicais livres  $R\bullet$  e  $ROO\bullet$ , estes radicais muitas vezes são produzidos devido a interação de radiação ionizante com uma molécula orgânica. Logo após a ação redutora do antioxidante forma-se um radical inerte ( $A\bullet$ ) procedente do agente redutor da oxidação, este radical, já estabilizado, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidação química. Um modelo do processo da ação do antioxidante é descrito abaixo.



$ROO\bullet$  (peroxíla) e  $R\bullet$  (alcoxíla) representam radicais livres; AH o antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e  $A\bullet$  o radical inerte liberado no fim do processo [25,26].

Espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxila (OH), podem gerar danos às proteínas e em última instância no DNA [27]; Neste contexto, os antioxidantes atuam na minimização dos efeitos adversos produzidos por um excesso de radicais livres nos organismos vivos [28]. Podemos enfatizar que o ácido ascórbico, que em baixas concentrações nos seres vivos pode não transformar os radicais livres em elementos inertes, desta forma, estes radicais livres presentes no corpo humano, podem causar lesões patológicas graves, como choque hemorrágico, artrite, catarata, câncer e etc. [29,30].

Uma origem de radicais livres está associada a produção de elétrons secundários gerados após a interação da radiação ionizante com a matéria. Esses elétrons secundários, com baixas energias, podem permitir a transferência de energia suficiente para ocorrer ionização e a formação de radicais livres nas moléculas – uma parte significativa dos

danos celulares está associada a ação dos radicais hidroxila (OH) e óxido nítrico (NO) [01,31,32].

Ao interagir com a prolina, íons e elétrons pode favorecer a formação de espécies reativas oxigênio (ERO) e nitrogênio (ERN), estes compostos causam danos oxidativos às macromoléculas, como lipídios, DNA, proteínas e aminoácidos [33]. Um modelo de formação de espécies reativas é ilustrado na figura 1.4 onde em (1) temos prolina pura interagindo com os a radiação ionizante (íons ou elétrons) formando superóxido (2), estes superóxidos ainda podem se tornar peróxido de hidrogênio (3) que ao sofrer irradiação da origem ao radical hidroxila (4) [34,35].

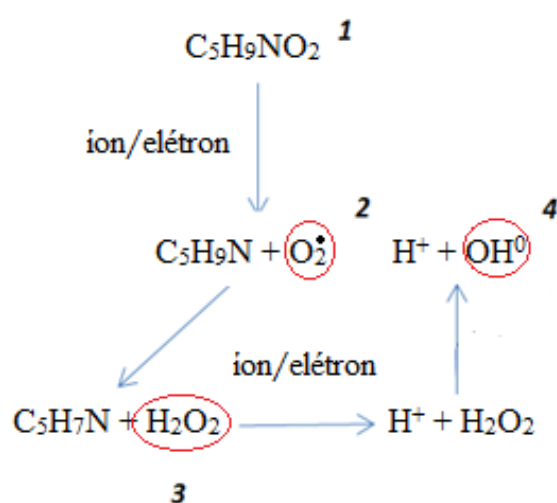


Figura 1.4: Modelo proposto para a formação de ERO.

Por fim, ressaltamos que o ácido ascórbico, que de modo mais geral atua como um agente redutor, pode também contribuir de modo direto na produção de radicais se tornando assim um agente oxidante. Estudos que trazem evidências de que existe uma redução mediada por vitamina C no dano oxidativo ao DNA, também relatam que em um número menor de situações, o ácido ascórbico pode contribuir para o aumento de radicais livres [25,36,37].

Com o propósito de acrescentar informações experimentais da ação antioxidante do ácido ascórbico no processo de radiólise da prolina, apresentamos resultados dos efeitos físico-químicos produzidos nas estruturas de prolina, ácido ascórbico e suas misturas em fase sólida quando irradiados por feixes de íons  $\text{H}^+$  com uma energia da ordem de 1 MeV e também com um feixe de elétrons com um a energia na ordem de 2 KeV. Os resultados apresentados neste trabalho estão associados a resistência à radiólise que cada amostra possui, representada pelos valores das secções de choque de destruição

e rearranjo, que são obtidos através do monitoramento da evolução das áreas das bandas da prolina, ácido ascórbico e dos compostos químicos quando misturados em proporções de 1:1, 2:1 e 4:1 partes de ácido ascórbico para uma prolina.

Nos capítulos subsequentes teremos:

1. No capítulo 2 é feita uma discussão a respeito da interação da radiação com a matéria, incluindo a descrição de todo o equipamento experimental utilizado na aquisição dos espectros infravermelho em função da irradiação das amostras por íons e elétrons.
2. No capítulo 3 é realizada toda contextualização sobre os métodos de caracterização das nossas amostras, incluindo a descrição da técnica da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e também escolha da melhor função de ajuste dos dados coletados a partir as áreas dos espectros IR.
3. O capítulo 4 trata dos dados experimentais obtidos, sendo eles discutidos por meio de uma análise da evolução das áreas devido a interação íon-alvo e elétron-alvo.
4. Por fim no capítulo 5 temos o relato das principais conclusões e também perspectivas para trabalhos a serem desenvolvidos no futuro.

## 2 Interação da Radiação com a Matéria.

O estudo da interação da radiação com a matéria é importante para o desenvolvimento deste tipo de trabalho, uma vez que processos de radiólise, recombinação molecular, *sputtering*, reações químicas, entre outros, são resultados possíveis da interação da radiação com átomos ou moléculas [38]. Neste capítulo será descrito os processos básicos da interação da radiação ionizante com a matéria, utilizados no desenvolvimento deste trabalho, assim como o detalhamento das fontes de radiação experimentais utilizadas (acelerador Van de Graaff –PUC/Rio e o canhão de elétrons do LEMFF/UFBA). Na figura 2.1 é apresentado um esquema do espectro eletromagnético mostrando a faixa de frequência e comprimento de onda, que ocorrem as vibrações moleculares produzidas pela técnica de espectroscopia no infravermelho.

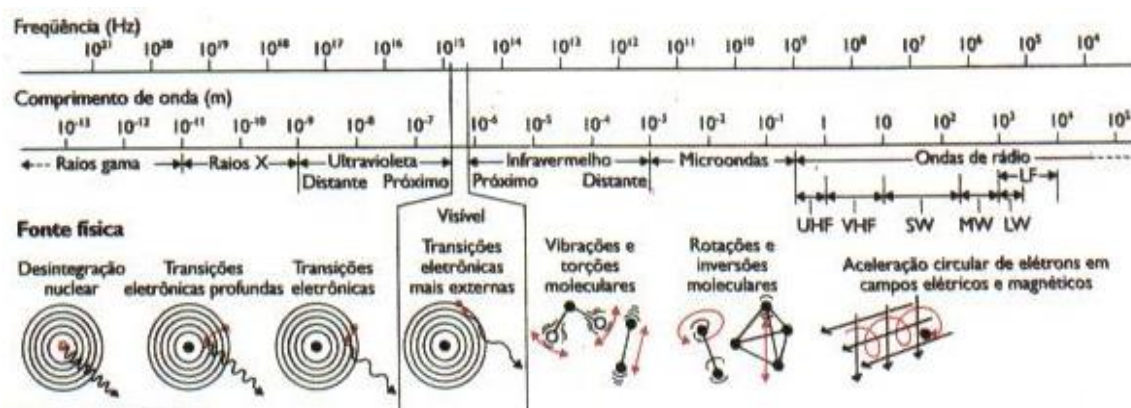


Figura 2.1: Espectro eletromagnético. Retirado [39].

Neste trabalho foi realizado o estudo dos danos causados nas estruturas da prolina, ácido ascórbico e também na mistura destes em diferentes proporções, em função da fluência de íons (acelerador Van de Graaff –PUC/Rio) e em função da fluência de elétrons (canhão de elétrons LEMFF/UFBA) com o intuito de quantificar as alterações nos compostos através dos valores de seção de choque. As energias envolvidas neste estudo foram na faixa de 1 MeV para a interação íon-matéria e na faixa de 2 KeV para a interação elétron-matéria, sendo que a fluência está associada ao número de partículas que atingem uma determinada unidade de área da amostra que está sendo irradiada.

### 2.1 Fonte de íons (PUC/RJ) e interação íon-sólido

A irradiação das amostras por íon foi realizada no acelerador Van de Graaff da PUC-Rio de Janeiro, BRASIL, onde foi produzido o feixe de íons de ( $H^+$ ), com 1 MeV

de energia. Nesta energia, a passagem de cada projétil pela amostra estudada gera, entre outros efeitos, excitações eletrônicas e ionizações que, por sua vez, causam modificações físico-químicas na molécula.

O equipamento central do laboratório Van de Graaff é um acelerador eletrostático de 4 MeV, modelo KN4000, fabricado pela High Voltage Engineering Corporation. Para deflexão dos feixes de íons, contamos com um eletroímã analisador de 1,23T (12,3 kgauss) com saídas a 45° e 90°. Os tipos de feixes disponíveis são de: prótons, deutérios, He<sup>+</sup>, C<sup>+</sup> e N<sup>+</sup>, com tensões de aceleração variando entre 200 kV e 3.8 MV. Uma visão esquemática do sistema pode ser visto na figura 2.2 e é constituído por [40]:

- Uma fonte de íons, do tipo radiofrequência, responsável por ionizar gases;
- Um tubo acelerador vertical com elementos eletrostáticos capaz de focalizar o feixe de íons;
- Um imã analisador de 90° para selecionar a carga e o momento do íon acelerado;
- Um imã distribuidor que seleciona horizontalmente as linhas experimentais que vai de - 45° a + 45°, com intervalos de 15° para cada linha experimental.

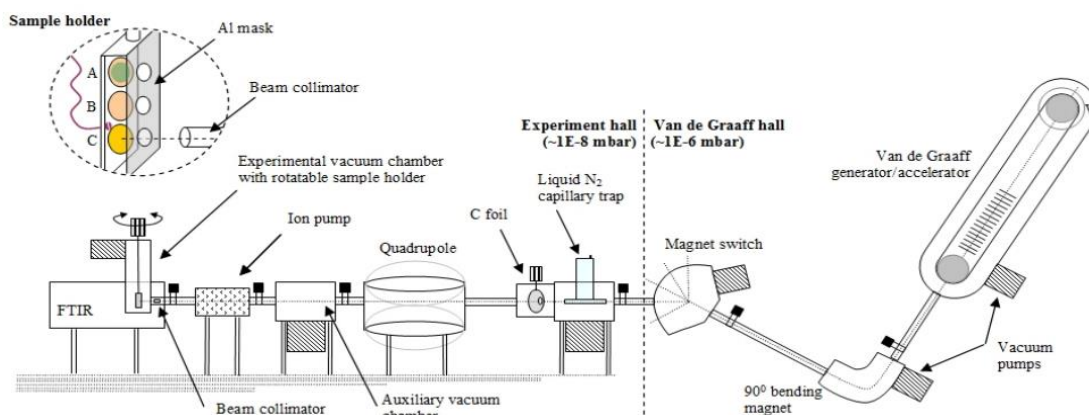


Figura 2.2: Aparato Experimental do laboratório Van de Graaff – PUC/Rio [41].

São cinco as linhas de transporte de feixe que estão sendo utilizadas no momento [40] e dedicadas a:

1. Análise de Materiais, com câmara de espalhamento para análise com as técnicas de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e reações nucleares;
2. Análise de Aerossóis, com câmara de espalhamento para análise com as técnicas de emissão de raios-X induzida por partículas (PIXE) e *Plasma Desorption Mass Spectrometry* (PDMS);

3. Colisões Atômicas, equipada com câmara de espalhamento gasoso com sistema de espectrometria de massa/carga por tempo de voo, câmara de espectroscopia de elétrons e câmara com detectores sensíveis à posição;
4. Colisões em Sólidos, com câmara equipada com sistema de espectrometria de massa por tempo de voo e detectores sensíveis à posição;
5. Análise de Superfícies, com câmara de ultra alto vácuo para análise com a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
6. Colisões em sólidos, com câmara equipada a um sistema integrado a um FTIR.

Todo o sistema necessário para o transporte do feixe de íons está ligado a bombas mecânicas, turbo-moleculares e difusoras que fazem com que estas regiões tenham pressões na ordem de  $\sim 10^{-6}$  mbar. Já na parte final de todo o sistema (onde se encontra o FTIR), existem uma bomba mecânica seca, duas bombas turbo-moleculares e uma bomba iônica, capazes de alcançar pressões na faixa do ultra-alto-vácuo,  $\sim 10^{-9}$  mbar [42]. Todo nosso estudo foi realizado à temperatura ambiente (uma vez que as nossas amostras a esse valor de temperatura se encontram no estado sólido).

A grande vantagem na utilização do acelerador Van de Graaff é o fato de termos um maior controle nas características do feixe de partículas como o tipo de íon, a energia, o ângulo de colisão e também a intensidade do feixe.

Ao atingir um material sólido que possui uma densidade  $\rho_m$ , um íon de massa  $M_1$ , de número atômico  $Z_1$  e energia cinética  $E_1$  pode induzir três efeitos, conforme a ilustração do processo na figura 2.3 [43].

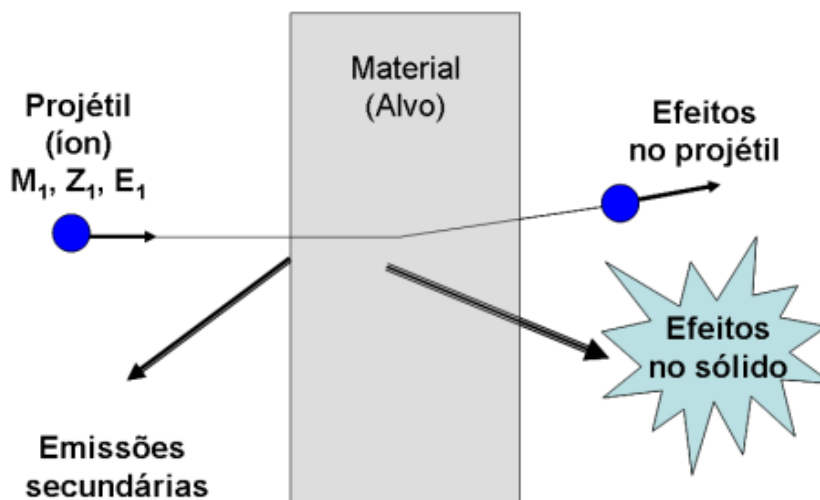


Figura 2.3: Efeitos observados na interação projétil – alvo. Retirado de [44].

O primeiro efeito ocorre no íon primário, com a perda de energia em função da colisão. O projétil poderá capturar ou ceder elétrons mudando, assim, o valor da sua carga inicial à medida que ele penetra no sólido [45,46].

A segunda situação que pode acontecer são as emissões secundárias de diferentes tipos de radiação em decorrência das colisões íon-matéria. Essas emissões podem fornecer diferentes informações a respeito dos processos produzidos dentro da amostra por meio da colisão projétil-sólido, e essas informações surgem da emissão de radiação UV, elétrons, raios-X, íons, moléculas e átomos [47].

O terceiro efeito ocorre no próprio sólido e, geralmente, são observados posteriormente. Esses efeitos são decorrentes de processos como reações químicas, mudança da própria estrutura do sólido e mudanças permanentes ou temporárias na estrutura do alvo, como exemplo destes processos, ilustramos com figura 2.4 danos gerados na superfície de um polímero [45,47].

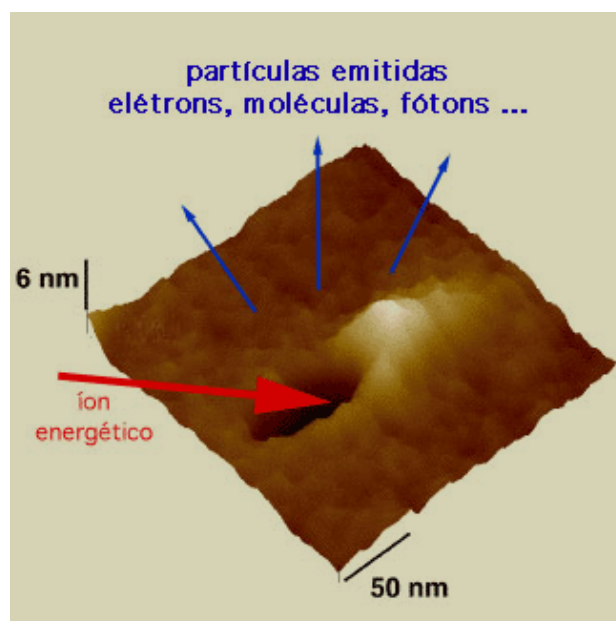


Fig 2.4: Dano gerado na superfície de um polímero devido à incidência de um íon de  $^{55}\text{I}$  de 55 MeV, em ângulo rasante ( $79^\circ$  com a normal à superfície). Imagem obtida através de microscopia de força atômica. Retirado de [40].

Todos esses efeitos obedecem a uma cronologia temporal, que estão relacionados à passagem de cada projétil pela amostra, e que acaba gerando modificações (vide tabela 2.1). A intensidade do projétil e as modificações que ele gera variam radialmente em torno da sua trajetória; esse fenômeno ocorre por que a energia transferida pela partícula ao alvo vai diminuindo em função da distância percorrida. Os efeitos com maior energia e, por consequência, mais rápidos ocorrem em regiões próximas ao caminho do projétil;

os mais lentos, e de menor energia, ocorrem em uma região maior, e também mais afastada do caminho do projétil na amostra [44,48]. Na perspectiva do nosso trabalho, a área da superfície, sobre um plano perpendicular à trajetória do projétil e dentro da qual certo fenômeno ocorre, é chamada seção de choque ( $\sigma$ ) deste efeito, e a tabela 2.1 apresenta os principais fenômenos causados pela passagem de cada projétil, mostrando os intervalos de tempo característicos em que esses efeitos acontecem [44,47,49,50,51,52].

Tabela 2.1: Cronologia dos principais efeitos gerados em um alvo sólido pela interação de um projétil iônico rápido [45,47].

Intervalo de Tempo (s)	Processo	Descrição
$10^{-7}$ a $10^{-13}$	Excitações eletrônicas	O íon penetra na amostra gerando ionizações e excitações primárias que se espalham no alvo.
$10^{-13}$ a $10^{-11}$	Relaxação eletrônica	A excitação induzida às moléculas relaxa e as cargas se neutralizam a $10^{-13}$ s. Nesse intervalo a energia transferida ao sólido gera pulsos térmicos, ondas de choque mecânicas ou pulsos de pressão.
$< 10^{-11}$	Reações químicas rápidas	Ocorrência de processos físico-químicos, recombinação eletrônica, dissociação molecular e reordenamentos atômicos e moleculares.
$10^{-10}$ a $10^{-9}$	Emissão secundária	Emissão de íons de hidrogênio e de outros íons. A quantidade de íons ejetados depende do ângulo de incidência do projétil. Produção de defeitos no interior e de crateras na superfície do sólido
$10^{-9}$ a $10^{-5}$	Equilíbrio térmico	A temperatura local se homogeneiza no sólido, com a energia extra que as moléculas adquiriram novamente podem ocorrer dessorção térmica.
$> 10^{-9}$	Emissão de fótons (Luminescência)	Emissão de fótons (luminescência) emissão de fótons por parte das moléculas, átomos e radicais excitados.
$> \sim 10^{-6}$	Reações químicas lentas	Processos químicos por meio da difusão de radicais e produção de espécies químicas mais complexas

A taxa de perda de energia por unidade de comprimento ( $dE/ds$ ) está relacionada às características do projétil (energia, massa e carga) e também das propriedades do material. A taxa de perda de energia do projétil apresenta duas componentes, uma devida às colisões eletrônicas e a outra devida às colisões nucleares. E, por definição, a taxa de perda de energia total corresponde à soma da taxa de colisão eletrônica e a colisão nuclear.

$$\frac{dE}{ds} = \left(\frac{dE}{ds}\right)_e + \left(\frac{dE}{ds}\right)_n \quad (2.1)$$



Os dois regimes são separados justamente pela velocidade de Bohr, que corresponde à velocidade que um elétron possui no átomo de hidrogênio, considerando o modelo semi-clássico de Bohr.

Em linhas gerais, um projétil com velocidade menor do que velocidade de Bohr ( $v_B = 0,22$  cm/ns) induz uma cascata de colisões ao atingir a superfície do alvo provocando efeitos físico-químicos em sólidos. Nas nossas medidas, a velocidade dos íons de  $H^+$  foi de 2 cm/ns, o que garante que a energia transferida ao sólido é utilizada prioritariamente em excitações e ionizações [42,44,53,54].

## **2.2 Fonte de elétrons (LEMFF/UFBA) e interação elétron-sólido**

O Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes (LEMFF) do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, no Campus de Ondina, é equipado para realizar estudos experimentais e teóricos sobre a excitação, dissociação e ionização de variados tipos de moléculas, entre elas as de interesse biológico – nas fases: gasosa, líquida e também na fase condensada – induzidos pela incidência de radiação ultravioleta de vácuo ou por impacto de elétrons. As linhas de pesquisa do LEMFF englobam: fotoestabilidade de moléculas orgânicas em fase condensada expostas a radiação VUV e impacto de elétrons e espectroscopia eletrônica de sistemas diluídos. Dentro das linhas de pesquisa citadas acima, está em operação ou fase de implementação os seguintes experimentos no LEMFF [55]:

1. Degradação de filmes finos de compostos orgânicos por meio de radiação ultravioleta de vácuo e elétrons utilizando espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
2. Estudos dos mecanismos de dissociação e ionização de sistemas moleculares por meio do desenvolvimento atual de um espectrômetro de coincidência de íons e elétrons;
3. Medidas das seções de choque absolutas de fotoabsorção e fotoionização de moléculas em fase gasosa com interesse biológico na região do ultravioleta de vácuo utilizando a técnica da dupla câmara de ionização;
4. Espectroscopia eletrônica e de massa de amostras líquidas por meio de radiação ultravioleta de vácuo (ainda em implementação).

Neste trabalho, de modo mais direto trabalhamos com a modificação de sólidos (filmes) por meio do impacto de elétrons. Os elétrons são produzidos por um canhão cuja finalidade é a produção de um feixe de elétrons com uma energia de 1 a 2000 eV. Para a produção do feixe de elétrons (figura 2.5), via de regra, um cátodo, é aquecido e este libera elétrons [56].

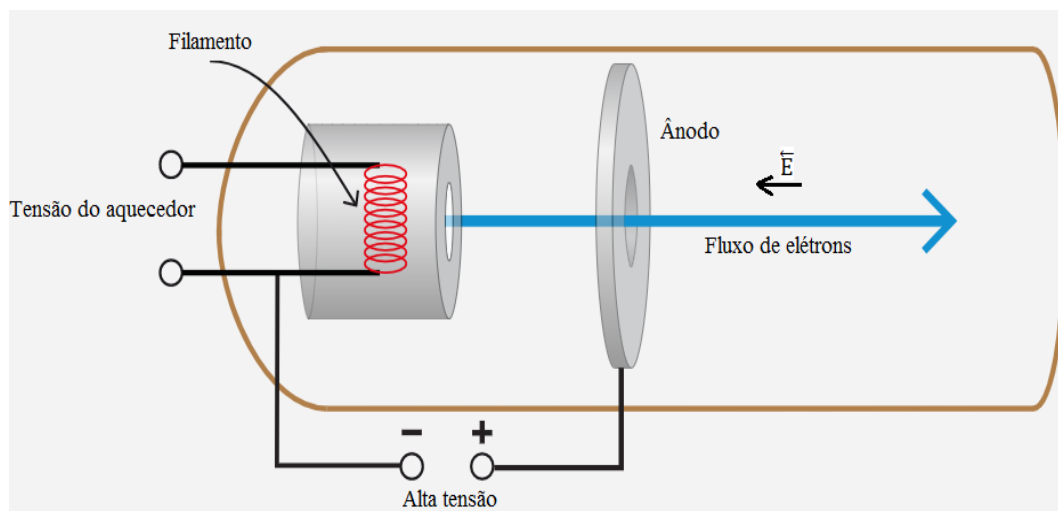


Fig 2.5: Esquema de funcionamento de um canhão de elétrons por efeito termiônico.

O aquecimento do filamento induz a liberação de elétrons, por efeito termiônico, e estes elétrons são acelerados em direção à grade, que possui um orifício que tem o intuito de diminuir a divergência do feixe de elétrons. A diminuição da divergência do feixe acontece porque existe uma d.d.p. elevada entre o primeiro ânodo, que funciona com acelerador inicial, e o filamento. Concomitantemente, é gerado um campo elétrico  $E$  entre estes eletrodos, cuja direção é indicada na Fig. 2.5, Com isso, cria-se um fluxo de elétrons que são acelerados em direção ao alvo (as amostras) [56,57].

A linha experimental utilizada neste trabalho consiste de uma fonte de ionização (canhão de elétrons Kimball ELG-2), de uma câmara de vácuo, um manipulador do tipo “push pull” e um outro rotativo para posicionar as amostras, uma bomba mecânica e uma bomba turbo com os seus respectivos sensores, um analisador (FTIR- JASCO 4100) com os seus respectivos monitores/controladores, figura 2.6. Tudo isto em um ambiente concebido para que favoreça um bom desempenho do equipamento obtido através de ar condicionado e desumidificador dedicados, a fim de deixar a sala com pouca umidade para que o FTIR não absorva água em alguns dos seus componentes óticos que são hidrocópicos [57,58].

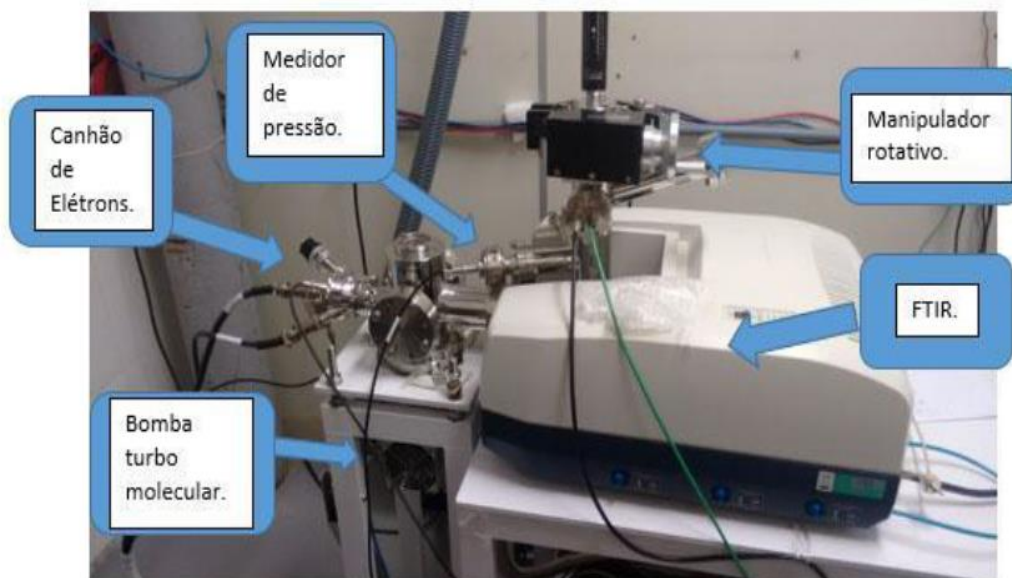


Fig 2.6: Linha experimental de elétrons do LEMFF /UFBA.

Nesse sistema, que está em regime de alto vácuo, é possível induzir transições eletrônicas por meio do feixe de elétrons em amostras sólidas. Além disso, é possível acoplar à câmara outros equipamentos capazes de dar outras informações que o FTIR não é capaz, a exemplo disso, a possibilidade de colocar um analisador de gás residual, a fim de obter informações de dissociação e/ou fragmentos resultados no processo de irradiação [57].

A atual configuração experimental da linha de elétrons – FTIR nos permite colocar as nossas amostras em fase sólida para serem atingidas perpendicularmente ao feixe de elétrons ( $0^\circ$ ) e, depois que a amostra sofre a irradiação por impacto de elétrons, com um giro de ( $90^\circ$ ) pode-se quantificar os possíveis efeitos físico-químicos sem a quebra de vácuo, via espectroscopia no infravermelho (FTIR) uma vez que o porta-amostras está acoplado ao manipulador. Todo o esquema descrito acima é ilustrado na figura 2.7.

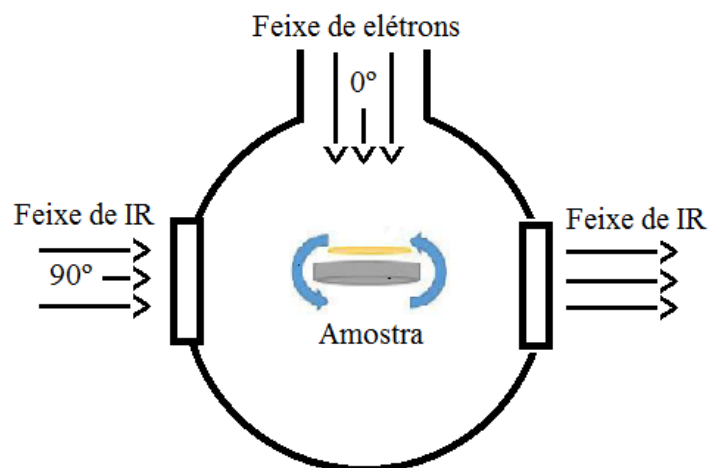


Fig 2.7: Imagem do esquema de irradiação e análise da amostra na câmara.

A contagem de elétrons pode ser feita por três modos, sendo a primeira com o uso da corrente do copo de Faraday acoplado na saída do canhão. O segundo, através da corrente do copo de Faraday posicionado na parte inferior do porta amostra e finalmente, o terceiro, pela corrente induzida no suporte no qual colocamos as amostras. Todos isolados eletricamente um do outro e ligados a um amperímetro externo, a fim de monitorar o feixe e o alinhamento. Maiores detalhes sobre todo o aparato desenvolvimento e montagem do aparato experimental, pode ser visto com maiores detalhes nos trabalhos de [57,58].

Um canhão de elétrons Kimball physics, modelo ELG-2, foi utilizado como fonte de excitação e ionização das moléculas estudadas. Este canhão pode ser utilizado para o estudo de radiólise de moléculas por impacto de elétrons, estudos de coeficientes de emissão dos elétrons secundários, estudos de superfícies, entre outros. Neste equipamento existe o controle da energia do feixe (1eV – 2000 eV), a corrente e, também o controle do tamanho do “spot” [59]. Toda a estrutura e componentes eletrônicos podem ser visto na figura 2.8.

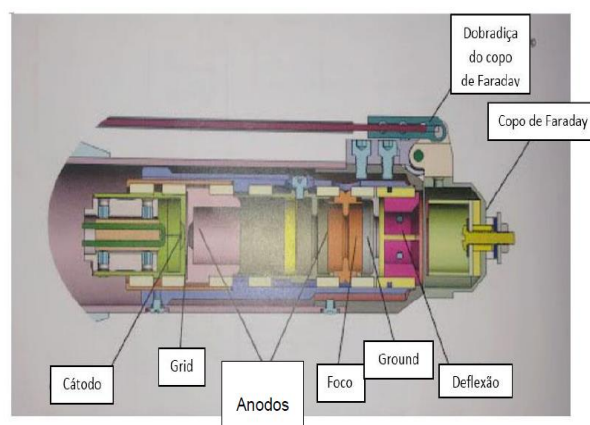


Fig 2.8: Canhão de elétrons Kimball Physics ELG-2.

O canhão ainda contém uma lente de focalização, e o potencial pode variar de 0 a 2 keV. Existe também o Grid que varia de -50 a 0 V – e que também pode agir como uma lente eletrostática de focalização do feixe. Antes de sair do canhão, os elétrons ainda passam por um conjunto de lentes eletrostáticas ortogonais que determinam a direção do feixe de elétrons, e potenciais para a deflexão dos eixos X e Y, variam entre -150 e 150 V, tanto para X quanto para Y [58,59].

A tabela 2.2 mostra os parâmetros utilizáveis no canhão para estudos de degradação neste trabalho.

Tabela 2.2: Parâmetros técnicos da linha experimental do LEMFF/UFBA [59].

<b>Parâmetros</b>	<b>Faixas</b>
Energia (eV)	1 a 2000
Distância de trabalho (mm)	5 a 20
Corrente do feixe ( $\mu\text{A}$ )	$10^{-3}$ a 10
Spot (mm)	0,5 a 5
Polos eletrostáticos – X/Y (V)	-150 a
Source (V) e (A)	0 e 3,0
Grid (V)	0 a -50
1° Anodo (V)	0 a 200
Focus (kV)	0 a 2
Pressão máxima de funcionamento (mbar)	$< 10^{-5}$

Um feixe de elétrons ao atingir a superfície da amostra interage com os átomos e, como consequência acaba sofrendo modificações na sua velocidade inicial. Este processo conduz a estados excitados e transformações químicas que podem ser observados por diversas técnicas espectroscópicas. O resultado dessa interação pode ser equivalente ou complementar aos produzidos por fótons e íons [57,60].

Se o elétron penetra no átomo de maneira a se aproximar do núcleo, o potencial coulombiano do núcleo carregado positivamente acaba influenciando na sua velocidade e é diretamente proporcional à carga do núcleo, ou seja, ao número atômico  $Z$ . É importante observar que apesar do exposto anteriormente o movimento do núcleo é muito pouco afetado pelo movimento do elétron devido a sua grande massa, cerca de 1830 vezes a massa do elétron. Sendo assim, na interação entre o elétron e o núcleo existe conservação do momento e energia, sendo, portanto uma interação do tipo elástica [61].

Existe também a situação onde o elétron interage com os elétrons do próprio átomo (amostra), neste caso o elétron do feixe ao penetrar no átomo irá interagir também com os elétrons ao redor do átomo resultando principalmente em espalhamento inelástico do elétron e transferência de energia para o átomo. Como resultado destas interações, elétrons das várias camadas do átomo poderão ser liberados e/ou excitados. A maioria dos elétrons das camadas externas do átomo sofrem este tipo de interação inelástica, pois estes elementos de carga requerem pouca energia para serem removidos. Estas partículas irão se mover pelo material e também poderão sofrer interações inelásticas. Além disso, o átomo excitado, aquele do qual foi retirado um elétron, poderá capturar um elétron que esteja se movendo na amostra, resultante de outras excitações.

No que se refere este trabalho, o processo inelástico é o mais importante, onde a energia cinética do elétron é transferida para os elétrons da amostra e essa não se conserva [62].

O efeito combinado de todos os resultados da colisão inelástica na absorção de energia pelo alvo pode ser tratada pela lei de Bethe [63]. Essa lei descreve como ocorre a perda média de energia, por distância percorrida do feixe de elétrons. E é exemplificado na figura 2.09.

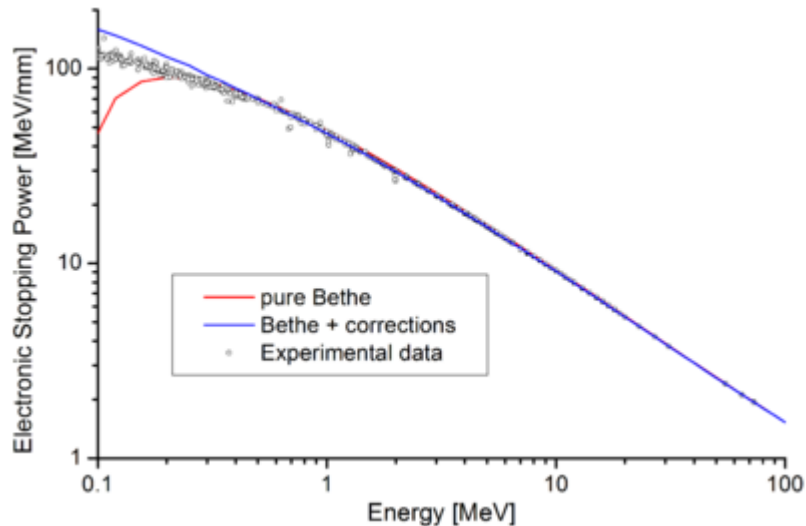


Fig 2.09: resultados experimentais obtidos a partir de medidas de vários autores, enquanto a curva vermelha é a lei de Bethe e curva azul é lei de Bethe mais correções. Considerando um feixe de elétrons com uma alta energia, a lei de Bethe possui resultados semelhantes aos experimentais [63,64].

Os elétrons ao penetrarem na amostra (alvo), sofrem um grande número de colisões, esse fato faz com que as suas energias diminuam sempre após cada impacto, e essa a taxa de perda de energia por unidade de comprimento (*stopping power*) ( $dE/ds$ ) está relacionada às características do projétil e também das propriedades da amostra, condições estas caracterizadas pela eq. 2.1, [60,65,66].

A profundidade de penetração do feixe de elétrons, que está relacionada à taxa de perda de energia de elétrons primários em uma direção normal a superfície da amostra, é descrito pela lei de Grün eq.2.2, [67,68].

$$R_G = C \cdot E^k \quad (2.2)$$

Na equação anterior, C e k, são constantes que dependem da amostra e E, corresponde a energia do feixe de elétrons. Na sequência tem-se os valores destas constantes para algumas amostras:

1. Para o arsenieto de gálio (GaAs):  $C=4,89$  e  $k=1,7$ ;
2. Para o silício (Si):  $C=4,0$  e  $k=1,75$ .

Mesmo existindo diferenças nos valores das constantes  $C$  e  $k$  para diferentes materiais, de modo geral a comunidade científica vem obtendo valores bem próximos dos experimentais utilizando os valores para  $C=4,0$  e  $k=1,75$ , trabalhando com quase todos os materiais e considerando a energia do feixe de elétrons entre 1-40 keV [69,70].

As figuras 2.10 e 2.11 trazem resultados da simulação por impacto de elétrons, com um valor constante para a energia do feixe de elétrons penetrando em materiais distintos e também para um feixe de elétrons, com diferentes valores de energia penetrando em um único material (ferro). Essas imagens são decorrentes de simulações utilizando o método de Monte Carlo que é muito utilizado para entender como ocorre a trajetória de um feixe de elétrons em uma dada amostra [71].

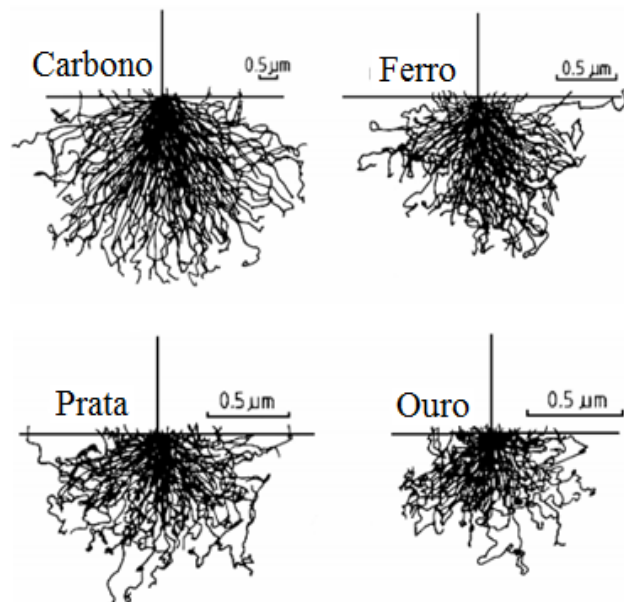


Fig 2.10: Simulação de Monte Carlo com o poder de penetração para amostra de Carbono, Ferro, Prata e Ouro com o feixe de elétrons primários de 20 KeV.

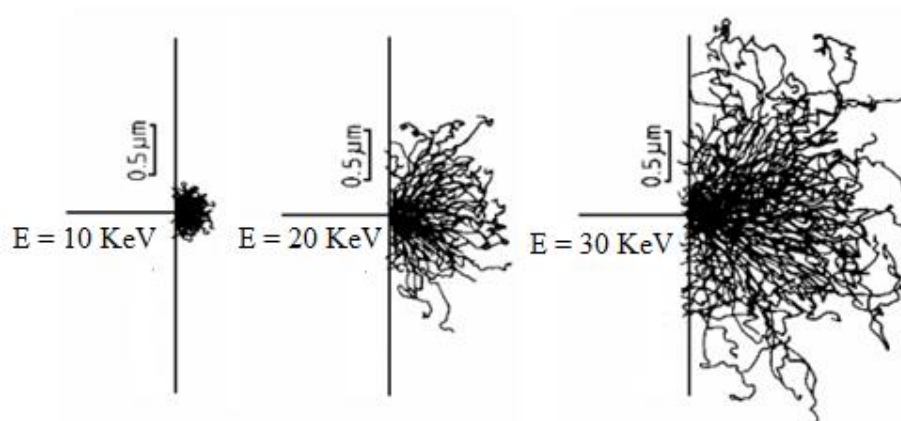


Fig 2.11: Simulação de Monte Carlo para a penetração dos elétrons no ferro usando diferentes valores de energias no feixe de elétrons.

Sendo assim, podemos concluir analisando os resultados das simulações, que existe influência do valor do número atômico  $Z$  dos compostos e também que existe a influência da energia inicial do feixe de elétrons na profundidade que estes penetram na amostra.

Contudo, os eventos que ocorrem na interação radiação-matéria que desejamos investigar neste trabalho tem um resultado final que são as de destruição de estruturas e rearranjo do nosso alvo. Estes fenômenos podem de maneira global, ser associados a valores de seção de choque, que podem em última instância serem relacionados à probabilidade de interação de elétrons com certa energia com a amostra.





## 3 Teoria da medida

Neste capítulo será realizada uma descrição das técnicas de caracterização utilizadas para tratar os dados experimentais. O primeiro tópico será espectroscopia vibracional onde será abordada a metodologia apropriada para o estudo das vibrações de moléculas diatômicas e poliatômicas por meio do modelo quântico. Para finalizar vamos explicar como obter as seções de choque de destruição e rearranjo a partir de um monitoramento das áreas das bandas em função da fluência de íons e elétrons.

### 3.1 Espectroscopia no infravermelho.

Em termos gerais, podemos definir espectroscopia como uma técnica de estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Sendo a espectroscopia no infravermelho (IR) correspondente a um dos métodos físicos de determinação da composição molecular de um compostos orgânico ou inorgânico [72].

Os espectros de infravermelho são obtidos a partir de absorções da radiação IR pela molécula, onde esta interação radiação-matéria causa transições entre estados discretos de energia vibracional da molécula. Analisando essas vibrações podemos entender muitas das propriedades de tais compostos. Os resultados da análise proveem dados sobre a geometria da molécula, natureza química da molécula, comprimentos de ligações químicas, entre outras propriedades [72,73].

Uma vantagem que a espectroscopia no infravermelho possui, é que esta técnica trabalha numa potência relativamente baixa, valores estes insuficientes para degradar as amostras, permitindo apenas induzir vibrações com uma maior rapidez e também com maior amplitude nas moléculas. A espectroscopia no infravermelho ainda consegue caracterizar a composição química das moléculas – nos estados sólido, líquido e gasoso – e ainda pode ser utilizada para determinar concentrações de certos grupos funcionais na amostra, uma vez que as concentrações são proporcionais às intensidades dos picos nos espectros [47,74]. A tabela 3.1, faz uma comparação em relação aos diversos fenômenos associados a interação da radiação com a matéria, trazendo informações a respeito do intervalo de comprimento de onda ( $\lambda$ ) com a faixa de radiação envolvida no processo.

Tabela 3.1: Faixa de radiação associado a cada fenômeno físico [74].

Comprimento de Onda ( $\lambda$ )	Faixa de Radiação	Fenômenos Associados
$\leftarrow 10^{-11}$ m	Raios Gama	Desintegração Nuclear
$10^{-9} - 10^{-11}$ m	Raios-X	Transições Eletrônicas Profundas
$10^{-7} - 10^{-9}$ m	Ultravioleta	Transições Eletrônicas
$4 \times 10^{-7} - 7 \times 10^{-7}$ m	Visível	Transições Eletrônicas Externas
$10^{-3} - 10^{-6}$ m	Infravermelho	Vibrações e Torções Moleculares
$1 - 10^{-3}$ m	Microondas	Rotações e Inversões Moleculares
$10^0$ m $\rightarrow$	Ondas de Rádio	Aceleração Circular de Elétrons em Campos Elétricos e Magnético

Em se tratando de espectroscopia no infravermelho, quando existe uma vibração, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas que unem os átomos. Essas “molas” vibram em frequências específicas e cada vibração está associada a uma diferença de níveis energéticos. Essa diferença de energia é descrita da seguinte forma:

$$h\nu = E_n - E_m \quad (3.01)$$

$$\Delta E = h\nu \quad (3.02)$$

Tem-se que a absorção da radiação na região do infravermelho, na qual vamos trabalhar, ocorre com base em uma transição entre níveis de energia de vibração molecular [74], por isso o espectro de absorção infravermelho corresponde a um espectro vibracional molecular. Ressaltando que as transições entre estados de energia permitidos são regidos pelas regras de seleção associadas a molécula estudada [61].

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico, ( $\mu$ ), da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga, e as regras de seleção são desenvolvidas a partir de considerações da mecânica quântica. Somente

nessas circunstâncias o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros [75,76].

As moléculas diatômicas possuem três graus de liberdade translacionais e dois graus de liberdade rotacionais. Os átomos nas moléculas também podem se mover em relação ao outro, isto é, comprimento de ligação pode variar ou um átomo pode sair de seu plano atual. Esta é uma descrição de alongamento e movimentos de flexão que são referidos coletivamente como vibrações. Para uma molécula diatômica, apenas uma vibração que corresponde ao alongamento e compressão da ligação é possível. Isto representa um grau de liberdade vibracional. Moléculas poliatômicas contendo N átomos terão  $3N-5$  graus de liberdade de vibração para moléculas lineares.

### 3.1.1 Modelo Quântico para Vibrações de Moléculas Diatômicas.

A mecânica quântica nos permite descrever os níveis de energia de vibrações de moléculas diatômicas, para tal, o primeiro passo é escrever equação de Schrödinger,  $\hat{H}\psi = E\psi$ , a partir desta equação podemos obter os autovalores e as autofunções [76]. Usando a conservação da energia e partindo do modelo clássico (anexo 1), temos que a energia total H de vibração para uma molécula diatômica é a soma da energia cinética (equação A8), e da energia potencial (equação A9), logo

$$H = T + V \quad (3.03)$$

$$H = \frac{1}{2} \left( \dot{Q}^2 + \frac{k}{\xi} Q^2 \right) \quad (3.04)$$

Sabendo que  $\dot{Q}$  corresponde ao operador  $-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{d}{dQ}$ ,  $\hat{H}$  pode ser expresso como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \cdot \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2} \frac{k}{\xi} Q^2 \quad (3.05)$$

Substituindo em  $\hat{H}$  na equação de Schrodinger do oscilador harmônico de uma molécula diatômica, temos,

$$\left[ -\frac{h^2}{8\pi^2} \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \right] \psi - E\psi = 0 \quad (3.06)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \frac{d^2\psi}{dQ^2} = E\psi - \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \psi \quad (3.07)$$

$$\frac{d^2\psi}{dQ^2} = -\frac{8\pi^2}{h^2} \left[ E - \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \right] \psi \quad (3.08)$$

$$\frac{d^2\psi}{dQ^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left[ E - \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \right] \psi = 0 \quad (3.09)$$

Concentrando-se em descrever os resultados da solução e em discutir seu significado físico. A equação (3.09) tem uma solução para autovalores do tipo,

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (3.10)$$

onde  $\nu$  corresponde a frequência de vibração da molécula.

Classicamente a amplitude de vibração harmônica pode possuir qualquer valor dentro de uma distribuição contínua de energia. Porém, a mecânica quântica restringe os possíveis valores de energia para quantidades discretas  $(1/2)h\nu$ , ou seja, os osciladores quânticos podem estar apenas em estados de energia bem definidos. Outro ponto a se destacar é o fato que existe uma probabilidade de encontrar uma partícula em uma região classicamente proibida [61].

### 3.1.2 Modelo Quântico Para Vibração de Moléculas Poliatômicas.

Nesta seção vamos analisar as vibrações das moléculas poliatômicas de acordo com a mecânica quântica [61,75,76]. Sendo assim podemos reescrever a energia cinética  $T$  e a energia potencial  $V$  como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i^2 \quad (3.11)$$

e

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 \quad (3.12)$$

Na expressão acima  $\lambda_i$ , está relacionado a força restauradora associada as ligações químicas presentes na molécula. A energia total do sistema pode ser descrita como:

$$H = T + V$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 \quad (3.13)$$

sabendo que  $\dot{Q}$  corresponde ao operador  $-\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{d}{dQ}$ ,  $\hat{H}$  pode ser calculado de maneira semelhante ao realizado no processo clássico, logo

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 = E\psi \quad (3.14)$$

A partir da equação acima temos que as vibrações normais são independentes umas das outras, logo a fórmula acima pode ser dividida em  $n$  equações de onda que, correspondem às vibrações normais associadas aos respectivos, autovalores da energia  $E_i$ . Sendo assim, a energia total corresponde à soma das  $3N - 6$  energias para moléculas não lineares e  $3N - 5$  para moléculas lineares.

$$E_i = \left( n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \quad (3.15)$$

$$E_i = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (3.16)$$

$$E_i = \left( V_1 + \frac{1}{2} \right) h\nu_1 + \left( V_2 + \frac{1}{2} \right) h\nu_2 + \dots + \left( V_n + \frac{1}{2} \right) h\nu_n \quad (3.17)$$

A figura 3.1 mostra os níveis de energia de  $n_1, n_2$  e  $n_3$  de uma molécula de água, nesta figura (0, 0, 0) indica o estado de mais baixa energia e (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1) denotam níveis fundamentais em que  $n_1, n_2$  e  $n_3$ , respectivamente, têm um número quântico igual a 1.

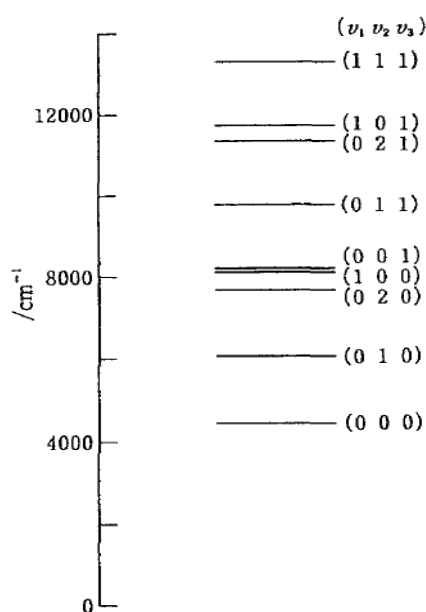


Figura 3.1: Os níveis de energia dos modos de vibração  $n_1, n_2$  e  $n_3$  da água.

O tratamento anterior é válido na aproximação do oscilador harmônico e pressupõe que a molécula não rotaciona. Moléculas reais, no entanto, estão girando e correspondem a osciladores anarmônicos. Contudo, o tratamento descrito nesta seção é um bom ponto de partida para a descrição das vibrações moleculares verdadeiras.

Para este trabalho é importante destacar alguns modos de vibração, uma vez que eles representam como determinadas subestruturas dos compostos prolina e ácido ascórbico se comportam quando são irradiados no infravermelho. Estes modos de vibração são destacados na figura 3.2 [77]. Um tratamento quântico é o mais adequado, no entanto, classicamente podemos visualizar os modos normais de vibração mais facilmente.

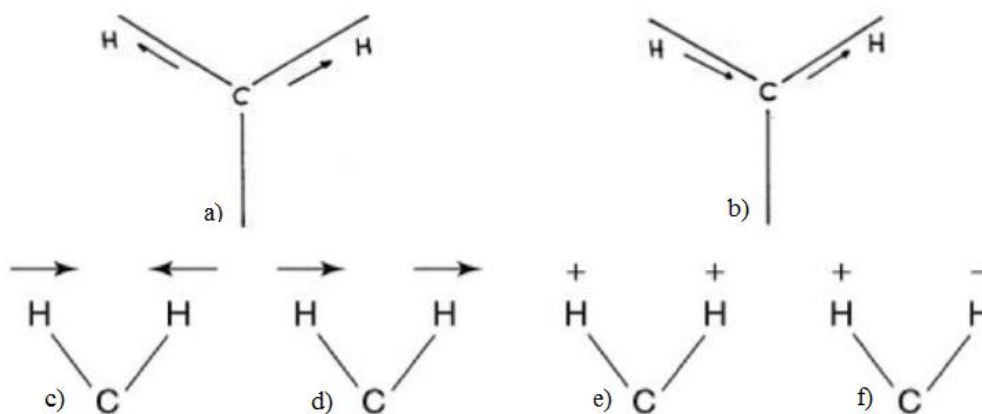


Figura 3.2: Modos de vibração a) alongamento assimétrico ( $\nu$ ); b) alongamento simétrico ( $\gamma$ ); c) deformação ( $\delta$ ); d) balanço ( $\rho$ ); e) abano ( $\omega$ ); f) torção ( $\tau$ ). Retirado de [58].

### 3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Os primeiros espectrômetros no infravermelho (IR) eram do tipo dispersivos e eles surgiram em meados de 1940. Estes aparelhos ajudaram a disseminar o uso de espectroscopia no infravermelho como uma técnica comum de análise de compostos orgânicos e inorgânicos. Este equipamento utilizava um mecanismo onde um feixe com radiação na região do infravermelho é produzido e dividido em dois raios. Um destes feixes passa pela amostra e o outro por uma referência, que é normalmente a substância na qual a amostra está dissolvida ou misturada. Ambos os feixes são refletidos de volta ao detector, porém, primeiro eles passam por divisor que rapidamente alterna qual dos dois raios entra no detector. Os dois sinais são coletados em um computador e então comparados, uma ilustração do mecanismo de um espectrômetro infravermelho dispersivo pode ser visto na figura 3.3.

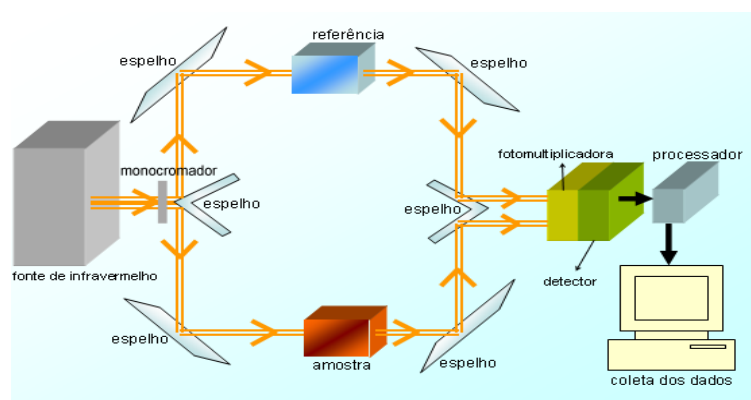


Figura 3.3: Espectroscopia dispersiva.



O exame do resultado da comparação da intensidade dos dois feixes revela quanta energia foi absorvida em cada comprimento de onda. A análise destas características de absorção revela detalhes sobre a estrutura molecular da amostra.

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi desenvolvida para uso comercial em 1960, mas naquela época o aparelho só era usado em avançadas investigações científicas devido ao custo do instrumento e dos seus componentes além de computadores de grande porte computacional necessários para processar os dados. Gradualmente os avanços da tecnologia em computadores e instrumentos, reduziram os custos e aumentaram os recursos de um FTIR. Nos dias de hoje, um instrumento FTIR é comum para o trabalho de identificação de compostos orgânicos em modernos laboratórios de análise [75].

A espectroscopia baseada na transformada de Fourier é uma técnica que tem como elemento central o interferômetro de Michelson-Morley – que consiste minimamente de um espelho semi-refletor, uma fonte de infravermelho, dois espelhos, um laser e um detector. No interferômetro a radiação vai até o espelho semi-refletor que divide o feixe em duas partes. Parte do feixe infravermelho é transmitida a um espelho em movimento que se move para frente e para trás com uma velocidade fixa. Os dois feixes são refletidos nos espelhos e recombinados no espelho semi-refletor e em seguida encaminhados para o sensor (detector =>) figura 3.4.

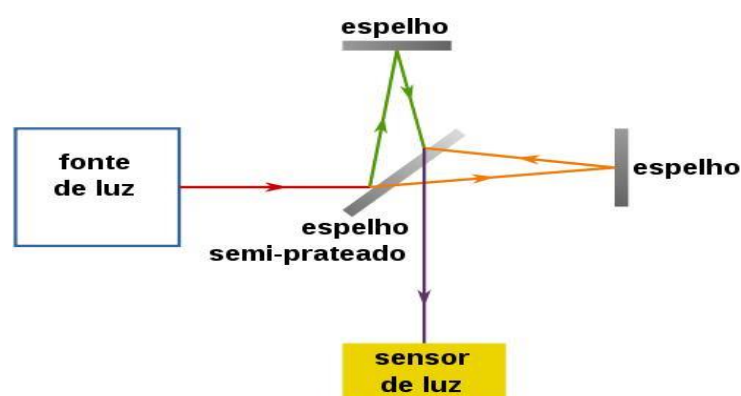


Figura 3.4: Aparato experimental do interferômetro de Michelson-Morley.

Devido a este tipo de instrumentação ilustrada na figura 3.4, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consegue colher os espectros das amostras de modo mais rápido, pois todos os comprimentos de onda da faixa usada é guiada através do aparato experimental, modo *multiplex*, e um interferograma é gerado. De posse destes dados é realizado uma transformada de Fourier e logo em seguida, temos

o espectro de absorção ou de transmitância, resultando assim em um espectro idêntico ao da espectroscopia infravermelha convencional (dispersiva), figura 3.5 [76].

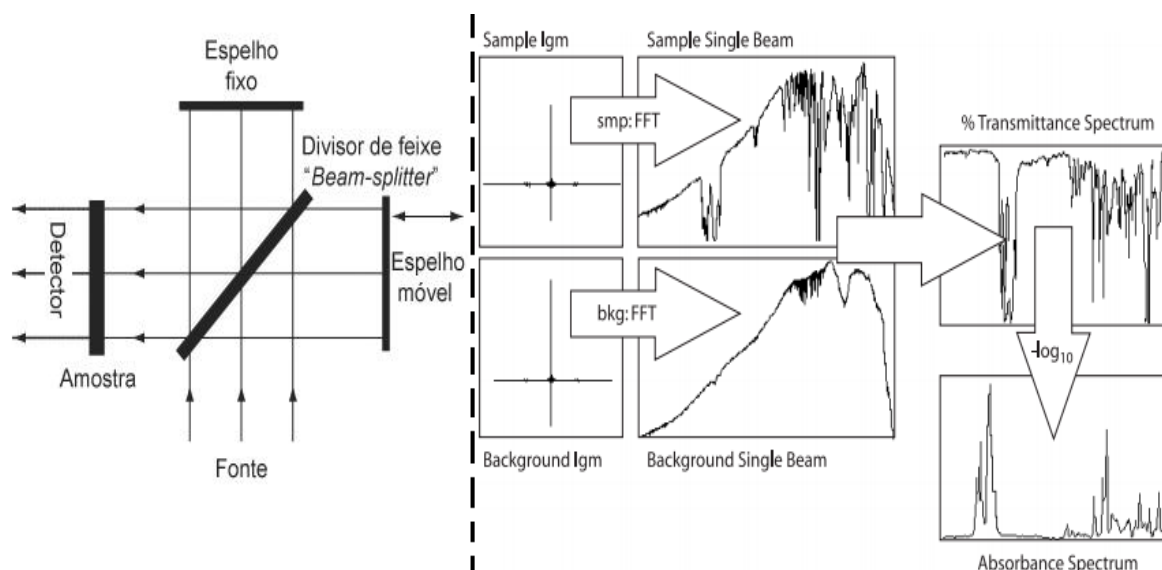


Figura 3.5: Sequência de passos em um aparelho FTIR. Desta figura vale destacar que um interferograma do background é gerado antes da medida, no decorrer do experimento é retirado um interferograma do background e amostra, logo em seguida a subtração do background é feita e um espectro IR de transmitância ou absorvância é gerado. Retirado de [76].

A vantagem da espectroscopia no infravermelho por FTIR, em relação a espectroscopia dispersiva, é que a técnica FTIR varre muitas frequências em um tempo menor, existem menos espelhos, fendas maiores, portanto há menos perdas do que em um espectrômetro dispersivo (vantagem de Jacquinot). Globalmente, mais energia atinge a amostra em um espectrômetro FTIR do que em um espectrômetro dispersivo e, o fato de utilizar um laser de comprimento de onda constante para calibração, torna-se um fator importante na questão da confiabilidade dos espectros. Por fim, os espectros obtidos por um espectrômetro do tipo dispersivo não são tão confiáveis, sendo necessários padrões externos de calibração para controlar a exatidão destes espectros [78].

Dos espectros FTIR, a partir da quantificação das áreas das bandas selecionadas para as amostras (prolina, ácido ascórbico e mistura entre eles), torna-se possível, por meio de funções matemáticas adequadas, quantificar os valores de seção de choque e rearranjo das amostras. A figura 3.6 ilustra três espectros da prolina em função da fluência de íons com a energia de 1 MeV, na figura pode-se notar que existe um decréscimo da área das bandas que caracterizam esse composto. A partir dos valores destas áreas, que é obtido por meio do software spectra manager da Jasco (empresa fabricante do equipamento FTIR-4100) consegue-se gerar os gráficos da variação da área em função

da fluência. Dos ajustes dos pontos destes gráficos obtém-se as seções de choque deste trabalho (quadro superior direito presente na figura 3.6).

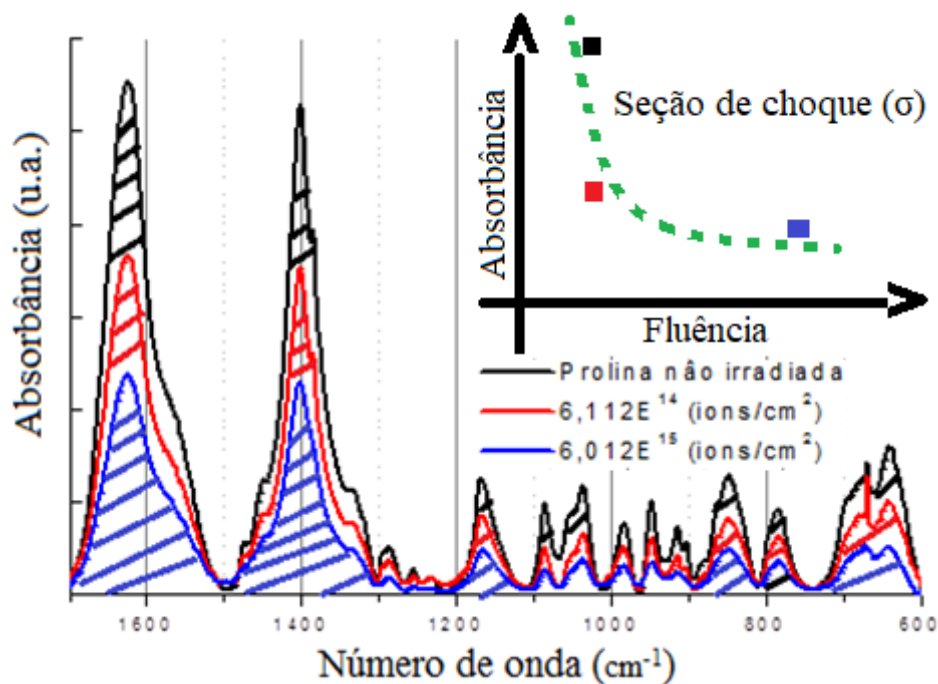


Figura 3.6: Ilustração da variação das áreas de algumas bandas da prolina em função da fluência.

### 3.3 Medidas de seção de choque

Seção de choque corresponde à unidade de área que pode ser associada à uma probabilidade de que uma colisão (interação) entre um feixe de partículas e o alvo ocorra, seja este alvo sólido, líquido ou gasoso, figura 3.7.

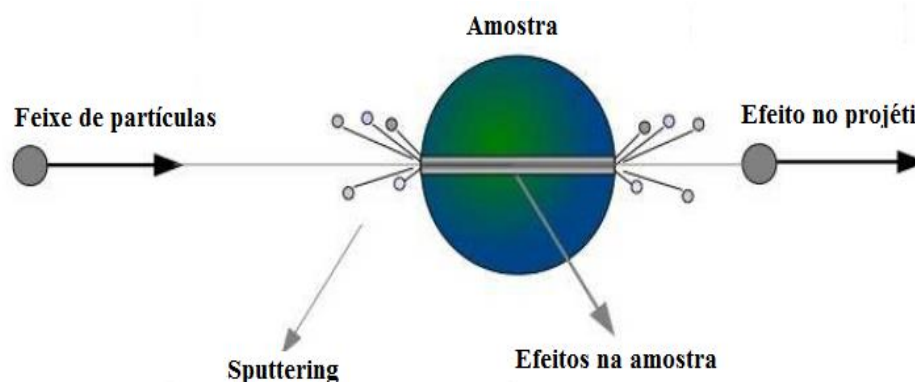


Figura 3.7: Interação partícula – amostra.

Quando a amostra é irradiada por íons e elétrons com alta energia, podemos observar via espectros FTIR, reduções nas áreas do espectro de absorvância (ou transmitância). A esse decréscimo podemos associar a alguns efeitos como:

- Degradação da estrutura da molécula, por radiação (radiólise);

- Dissociações moleculares e reações químicas;
- Sputtering (ejeção de material do alvo devido à radiação);
- Mudanças topológicas e de estrutura cristalina: cristalização, amorfização, compactação e rearranjo.

Para a quantificação do efeito da interação íon/elétron-amostra, utilizamos o conceito de seção de choque que pode ser relacionada à taxa de reação/eventos que ocorrem com a amostra (alvo) em função da fluência. Utilizando-se também da ideia de que a grandeza fluxo ( $\phi$ ) corresponde ao número de projéteis por unidade de área e por unidade de tempo que atingem uma área da amostra. Tem-se que uma variação do sinal de absorção (ou densidade de coluna  $N$ ) no tempo é devido à uma incidência do número de projéteis por unidade de área. A quantidade de projéteis incidentes por unidade de área é denominada fluência [47,79,80]. Podemos então reescrever a taxa de variação temporal da densidade de coluna em função da fluência, logo:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dF}{dt} \frac{dN}{dF}$$

$$\frac{dN}{dt} = \phi \frac{dN}{dF} \quad (3.18)$$

A equação 3.18 define, de modo geral, que a variação da densidade de coluna das estruturas de uma molécula ou composto no tempo é proporcional à sua variação com a fluência e, partindo dela podemos entender os vários processos induzidos na amostra pela irradiação de íons e elétrons [47,79,80].

Vamos neste trabalho destacar os processos de destruição da molécula, e rearranjo estrutural das amostras irradiadas por um feixe de partículas (íons e elétrons).

Em um processo onde exista apenas a degradação da molécula (considerando reorganização e sputtering desprezíveis), a variação da densidade de coluna, em função da fluência, descrita de modo geral pela equação 3.18, pode ser escrita como:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N \quad (3.19)$$

Onde ( $\sigma_d$ ) é a seção de choque de destruição.

Ou seja, a taxa de degradação molecular é diretamente proporcional a sua própria abundância. A equação 3.19 tem como solução uma função exponencial que pode ser escrita da forma:

$$N(F) = N_0 \exp(-\sigma_d F) \quad (3.20)$$

As hipóteses para que esta condição ocorra são:

- Não exista sputtering;
- Não exista recombinação química de estruturas secundárias que regenerem a estrutura inicial;
- A superfície atingida sofra modificação.

Outra situação que pode ocorrer quando o feixe de partículas (íons ou elétrons) interage com a amostra é a existência de ejeção de parte do alvo (sputtering). Essa dessorção de parte do material na superfície acaba contribuindo para a redução da área do espectro infravermelho. Sendo assim na equação 3.19, temos que introduzir o termo associado ao dessorção da amostra “ $Y(F)$ ”, e a variação da área em função da fluência deve ser escrita como:

$$\frac{dN}{dF} = -\sigma_d N + Y(F) \quad (3.21)$$

A solução para a equação 3.21 é

$$N(F) = N_0 \exp(-\sigma_d F) - \frac{Y_0}{\sigma_d} (1 - \exp(-\sigma_d F)) \quad (3.22)$$

Se a fluência for baixa, na equação 3.22 o segundo termo da expressão se torna bem menor do que o primeiro termo se aproximando da equação 3.20. Já para valores altos de fluência o processo que domina a variação da área dos espectros é o relacionado ao sputtering [42,47].

É importante considerar que ao se trabalhar com uma amostra no estado sólido deve-se ter muito cuidado no preparo, uma vez que a sua estrutura cristalina pode ser alterada [42,47]. Outro fato relevante é que a incidência das partículas pode induzir aquecimento, dessorção e radiólise da amostra, assim como um reordenamento da sua estrutura [57], esta última deve ser levada em conta. A figura 3.8 mostra como a estrutura

cristalina do aminoácido alanina sofreu alteração a partir do impacto de elétrons energéticos.

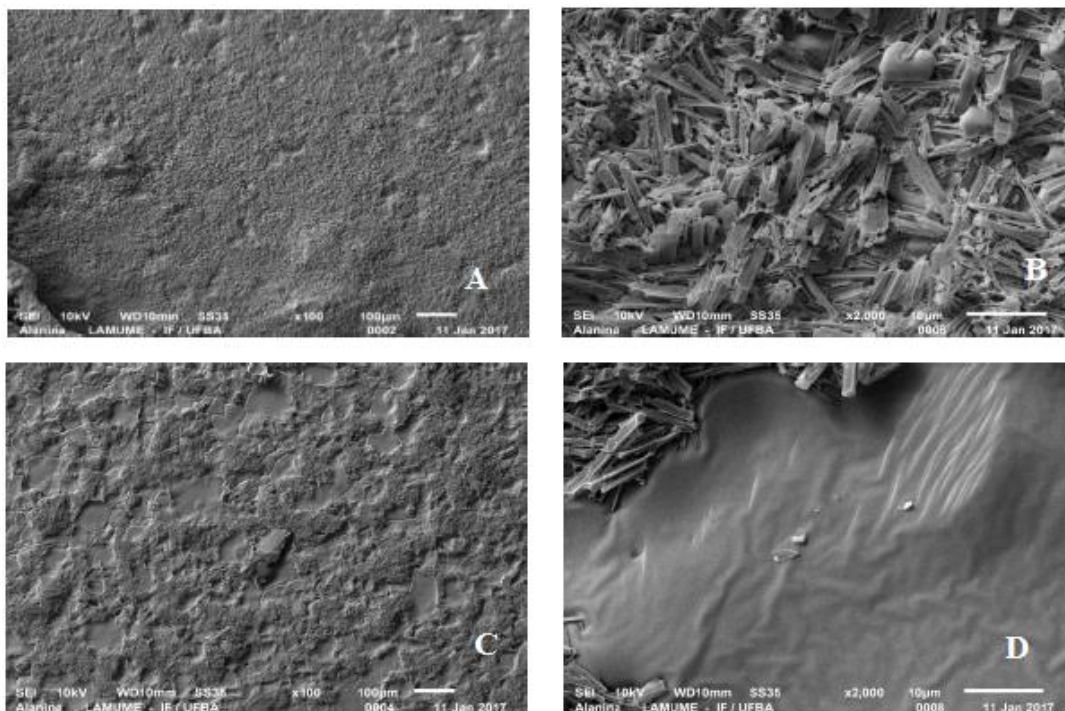


Figura 3.8: Imagem que mostra a mudança na estrutura do aminoácido Alanina com o aumento da fluência de elétrons energéticos. Experimento realizado no LEMFF/UFBA. (A) foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a alanina sem sofre irradiação. (B) Região ampliada da imagem (a). (C) MEV da alanina após a fluência máxima de elétrons. (C) Região ampliada da imagem (C). Retirado de [57].

A alteração na organização das moléculas acaba alterando as vibrações das ligações químicas e também a sua disposição no caminho do IR, o reflexo disso é a modificação da leitura da evolução das áreas analisadas a partir dos espectros. Logo, vamos levar essa situação em consideração, que é representada pela secção de choque de rearranjo ( $\sigma_{\text{rearranjo}}$ ) que será estudada junto com a radiólise [42,47,81].

Se a amostra não irradiada é amorfa ou porosa, sua absorbância (capacidade dos materiais em absorver radiação)  $S(F=0) = S_p$  e o *A-value*, sofrerá alteração no seu valor em função da irradiação. *A-value*, é um parâmetro que depende da banda vibracional da molécula e do meio químico ou cristalino em que a molécula se encontra na amostra. Se a amostra é cristalina, sua absorbância é dada por  $S(F=0) = S_0$  e o seu *A-value*, varia pouco com a irradiação tendendo a um valor de equilíbrio [41,42,45,47]

O *A-value*, para uma amostra porosa possui a seguinte dependência [42,47]:

$$A_v(F) = \frac{1-\zeta \exp(-\sigma_{\text{rearranjo}}F)}{1-\zeta} A_v^p \quad (3.23)$$

Onde  $\zeta$  corresponde a um reordenamento relativo da amostra, que por simplória definição é o número de unidades de matéria observadas ao longo do caminho de divisado, que possui uma área  $A$  e profundidade  $x$ , sendo então proporcional ao sinal de absorção  $S(F)$ , e é dada por [42,47]:

$$\zeta = \frac{S_0 - S_p}{S_0} \quad (3.24)$$

Nas equações 3.23 e 3.24,  $A_v^p$  está associado a força da banda quando a amostra não foi irradiada, ou seja fluência nula ( $F=0$ ),  $\zeta$  é a porosidade da amostra [42,46,47],  $S_0$  é a área da absorbância inicial, que é determinada quando temos o espectro FTIR da banda estudada sem sofrer impacto de íons ou elétrons e  $S_p$  é a área inicial associada a porosidade da superfície da amostra.

A técnica de espectroscopia IR relaciona absorbância ótica com a quantidade de matéria no caminho ótico da radiação. A lei que descreve esta situação é a lei de Lambert-Beer, que para o presente estudo pode ser escrita como [42]:

$$N(F) = \ln 10 \frac{S(F)}{A_v(F)} \quad (3.25)$$

Da relação de entre densidade  $N(F)$  e a absorbância integrada  $S(F)$ , equação 3.25, podemos reescrever a densidade de coluna em termos da área da banda (em absorbância), então para a situação onde exista tanto a destruição da amostra como o seu reordenamento na equação 3.20 inserimos as equações 3.23 e 3.24, cuja a solução é:

$$S(F) = S_0 \exp(-\sigma_d F) - (S_0 - S_p) \exp(-(\sigma_{rearranjo} + \sigma_d) F) \quad (3.26)$$

Na equação 3.26, o primeiro termo corresponde a radiólise que o alvo sofre quando existe impacto de partículas energéticas e o segundo termo está relacionado à rearranjo da amostra. Um detalhe importante surge do fato que quando a amostra se cristaliza temos que  $S_p = S_0$  e, por conta desta igualdade, o segundo termo da equação 3.26 se anula restando apenas o primeiro termo que é muito semelhante ao tipo de solução encontrada quando apenas existe destruição da amostra (equação 3.20).

## 4 Resultados

Neste capítulo apresentamos resultados associados às seções de choque de destruição e rearranjo de algumas bandas da prolina, ácido ascórbico e a mistura entre eles. Além disto, serão discutidos os resultados a respeito do efeito oxirredutor do ácido ascórbico em função da sua concentração na mistura com a prolina.

### 4.1 Radiólise por impacto de íons de H<sup>+</sup>

Como já foi realçado ao longo do texto, neste trabalho utilizamos as amostras prolina e ácido ascórbico; estes compostos se apresentam na forma de cristais à temperatura ambiente. As amostras utilizadas foram adquiridas na empresa Sigma-Aldrich e possuem uma pureza superior a 99%. Para a preparação dos filmes nenhum processo adicional de purificação foi utilizado.

Para a preparação dos filmes (prolina, ácido ascórbico e das misturas em diferentes proporções) as amostras foram misturadas ao brometo de potássio (KBr) e prensadas em um substrato de KBr fabricado pela técnica de pastilhamento. Para a fabricação dos filmes, foi tomado o cuidado de manter as amostras e o KBr numa estufa, com intuito de remover a umidade, antes da compactação.

No estudo de irradiação dos compostos foram feitas misturas na proporção de 1:1, 2:1 e 4:1 partes de ácido ascórbico para uma parte de prolina, no intuito de observar como a mudança de concentração do antioxidante afeta o espectro infravermelho da prolina em função da fluência (íons/cm<sup>2</sup>) de íons de H<sup>+</sup>.

Na tabela 4.1, temos as atribuições vibracionais com os seus recíprocos números de onda. A figura 4.1 apresenta os espectros infravermelho da prolina [82] e do ácido ascórbico [83]; onde foram indicadas as bandas analisadas e suas estruturas vibracionais. Estas bandas vibracionais foram selecionadas como marcadores por não haver superposição de bandas entre as amostras, para posteriormente realizar-se comparação com os espectros obtidos no processo de radiólise das misturas.

Tabela 4.1: Bandas selecionadas com as suas respectivas atribuições vibracionais [82,83].

Bandas	Prolina			Ácido ascórbico			
	FTIR (cm <sup>-1</sup> )	[82] (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Bandas	FTIR (cm <sup>-1</sup> )	[83] (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
1	1085	1090	v ring	6	1490	1487	δCH <sub>2</sub>
2	947	950	ω OH	7	1220	1221	δCOH, ρCH <sub>2</sub>
3	913	907	v ring	8	1197	1197	vC-O
4	848	850	ρ CH <sub>2</sub>	9	1112	1112	vC-O, δCOH
5	790	799	ρ CH <sub>2</sub>	10	755	756	vC-C

<sup>a</sup> v, alongamento; δ, deformação; ω, abano; ρ, balanço.



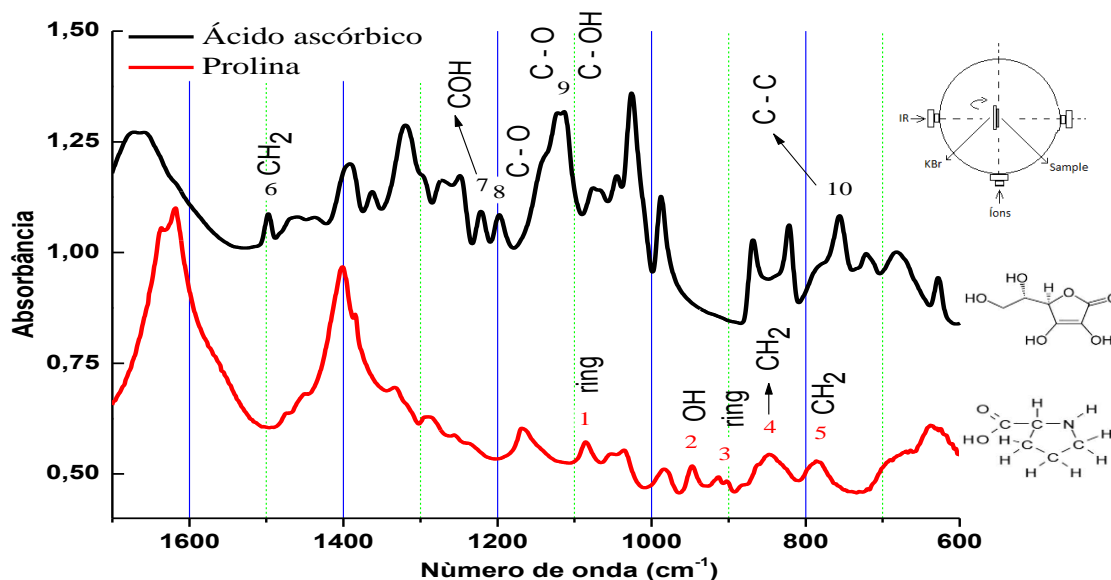


Figura 4.1: Espectro não irradiado da prolina e ácido ascórbico, produzidos pela técnica de Pastilhamento destacando as dez bandas monitoradas neste trabalho. No canto superior direito destacamos um esquema do aparato experimental onde as amostras sofrem radiólise por impacto dos íons energéticos.

A irradiação foi realizada no acelerador Van de Graaff da PUC-Rio de Janeiro, onde foi produzido o feixe de prótons ( $H^+$ ), de 1 MeV. Nesta energia, a passagem de cada projétil pela amostra estudada gera excitações eletrônicas e ionizações que, por sua vez, causam modificações físico-químicas na molécula. Para confirmar que os íons de  $H^+$  interagem, em sua maioria, eletronicamente com as moléculas do alvo calculou-se o *stopping power* eletrônico, que apresentou três ordens de grandeza maior do que a nuclear, por meio do software SRIM [84].

- Prolina:

$$dE/dx_{\text{eletrônico}} = 2,51 \times 10^{-1} \text{ eV}/(10^{15} \text{ átomos}/\text{cm}^2)$$

$$dE/dx_{\text{nuclear}} = 1,93 \times 10^{-4} \text{ eV}/(10^{15} \text{ átomos}/\text{cm}^2)$$

- Ácido ascórbico:

$$dE/dx_{\text{eletrônico}} = 2,31 \times 10^{-1} \text{ eV}/(10^{15} \text{ átomos}/\text{cm}^2)$$

$$dE/dx_{\text{nuclear}} = 1,71 \times 10^{-4} \text{ eV}/(10^{15} \text{ átomos}/\text{cm}^2)$$

- Mistura:

$$dE/dx_{\text{eletrônico}} = 2,38 \times 10^{-1} \text{ eV}/(10^{15} \text{ átomos}/\text{cm}^2)$$

$$dE/dx_{\text{nuclear}} = 1,80 \times 10^{-4} \text{ eV}/(10^{15} \text{ átomos}/\text{cm}^2)$$

O resultado da interação destes íons energéticos foi monitorada por meio da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), onde é possível

quantificar os efeitos da interação íon-alvo a partir das determinações das seções de choque ( $\sigma$ ) da prolina, ácido ascórbico e das misturas dos compostos analisados via FTIR [41].

O experimento foi realizado em uma câmara de alto vácuo, onde as pressões residuais foram da ordem de  $1 \times 10^{-8}$  mbar, e a temperatura mantida na ordem de 300 K. Uma descrição mais completa do aparato experimental e de toda a linha experimental desde o acelerador Van de Graaff até a caracterização via FTIR, pode ser vista em Piliing et. al.[85].

A figura 4.2 ilustra a região de interação do feixe de íons e do feixe IR. O porta-amostra pode ser girado, onde em uma posição ocorre o impacto frontal com o feixe de íons ( $0^\circ$ ) e na posição ( $90^\circ$ ) o espectro FTIR é coletado. Tudo isso sem a quebra do vácuo da câmara experimental.

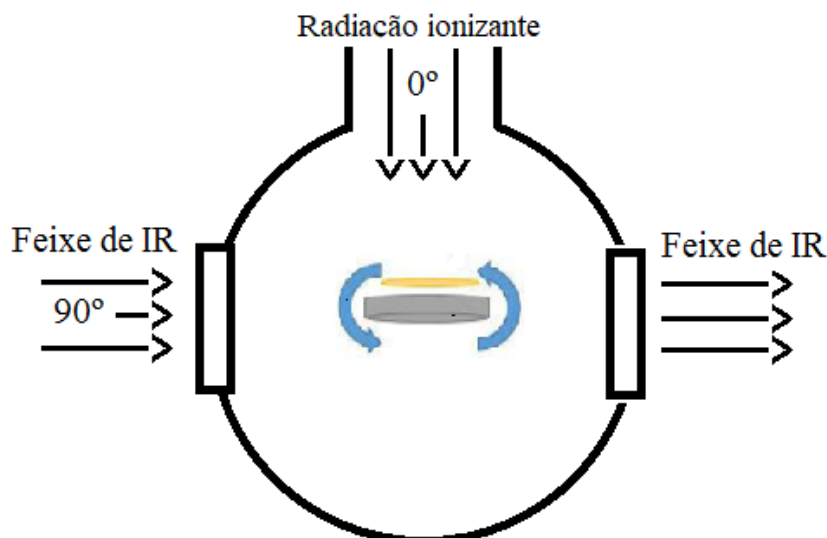


Figura 4.2: Esquema da câmara experimental, onde a pastilha amarela representa a amostra e a pastilha cinza o substrato de KBr.

Para a caracterização do feixe de íons, foi posicionado uma folha de cobre numa das três posições disponíveis às amostras no porta-amostras a qual está conectada a um integrador de carga. Em conjunto com a folha de cobre temos uma placa com um orifício circular que capta aproximadamente 20 % dos íons incidentes, também conectado a outro integrador de carga. O feixe de íons utilizado para a interação é construído com perfil de densidade de íons uniforme, em sua seção transversal. A tomada da razão entre as correntes da folha e da placa possibilita quantificar e acompanhar o fluxo de íons que atinge a folha de cobre e posteriormente da amostra, quando na sua posição.

O impacto de íons energéticos induzem processos físico-químicos os quais induzem a degradação dos filmes orgânicos. Para quantificar a evolução das áreas de

algumas bandas selecionadas da prolina, ver tabela 4.1, um espectro que não sofreu irradiação por impacto de íons de  $H^+$  (virgem) foi utilizado como referência. A partir dos ajustes das áreas das bandas dos espectros irradiados as seções de choque de destruição e rearranjo foram obtidas.

Na figura 4.3 destacamos três espectros da prolina sob a ação de diferentes fluências onde fica evidenciada a evolução destas áreas. A evolução destas áreas é descrita através da equação 3.26, que nos dá informação a respeito da seção de choque de destruição e rearranjo ( $\sigma_d + \sigma_{rearranjo}$ ) e também o valor da seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ). Vale lembrar que toda a teoria associada a determinação de seção de choque para o processo de radiólise em sólidos, ainda está em construção. E no tratamento vigente um termo associado ao rearranjo molecular foi introduzido na solução.

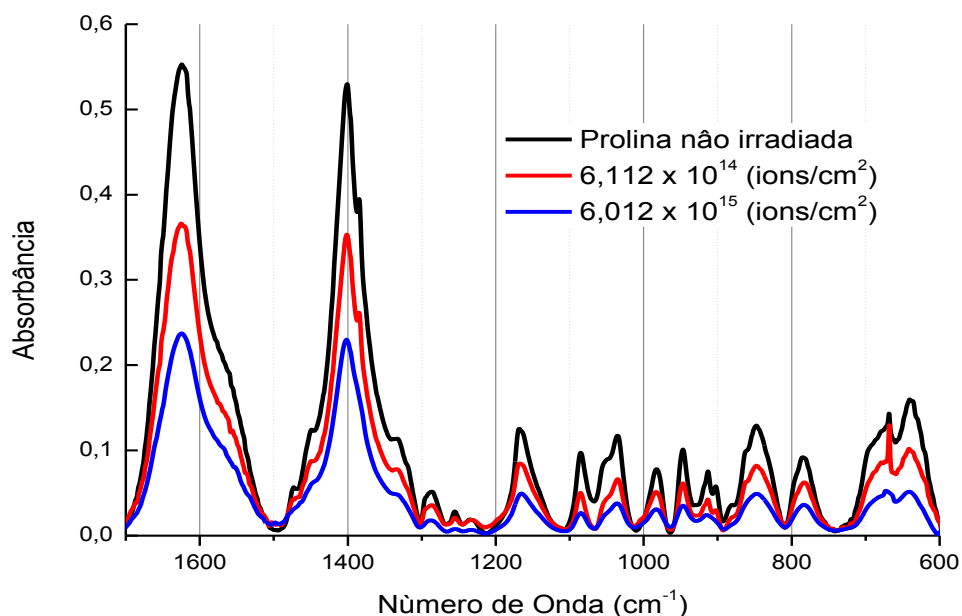


Figura 4.3: Evolução espectral da prolina em função da fluência de íons de  $H^+$  com 1 MeV.

As áreas das bandas selecionadas foram analisadas separadamente, gerando os valores das seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{rearranjo}$ ) e ( $\sigma_d$ ). É importante destacar que o melhor ajuste para as curvas obtidas é o de duas exponenciais, cuja a solução foi apresentada no capítulo 3 representada pela equação 3.26.

A tabela 4.2 e figura 4.4 mostram os respectivos valores de seção de choque e ajustes para as bandas estudadas.

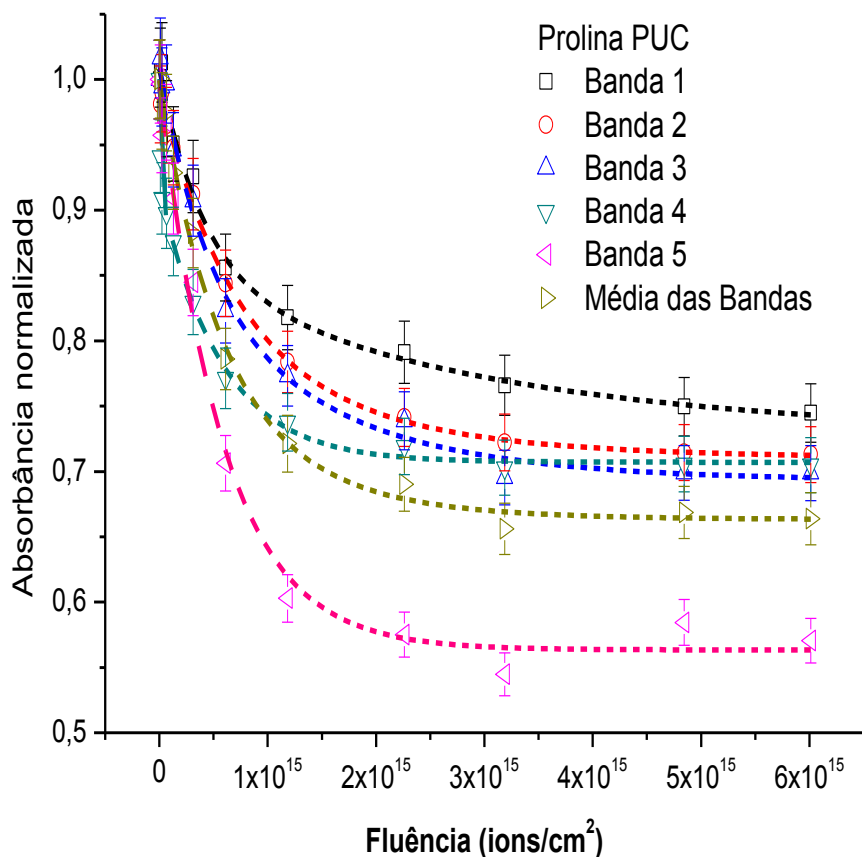


Figura 4.4: Evolução da absorbância das bandas da prolina em função da fluência de íons. Os valores ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) são obtidos nos regimes mais baixos da fluência dos íons, já os valores ( $\sigma_d$ ) são coletados nos valores mais altos da fluência.

Tabela 4.2: Seções de choque para a prolina –  $H^+$ .

Prolina			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ( $cm^2$ )	$\sigma_d$ ( $cm^2$ )
1	$\nu$ ring	$2,50 \times 10^{-15}$	$3,46 \times 10^{-16}$
2	$\omega$ OH	$1,50 \times 10^{-15}$	$6,06 \times 10^{-16}$
3	$\nu$ ring	$2,35 \times 10^{-15}$	$7,06 \times 10^{-16}$
4	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$1,77 \times 10^{-15}$	$1,22 \times 10^{-15}$
5	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$1,72 \times 10^{-15}$	$1,72 \times 10^{-15}$
Média	...	$1,85 \times 10^{-15}$	$8,94 \times 10^{-16}$

Um estudo semelhante ao realizado na prolina também foi feito para o composto ácido ascórbico. Os resultados podem ser vistos nas figuras 4.5 e 4.6 e tabela 4.3.

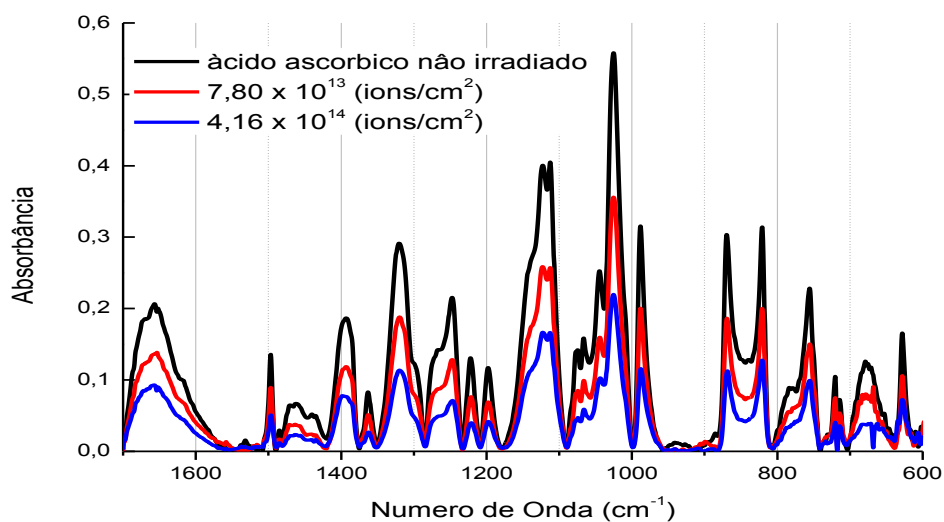


Figura 4.5: Evolução espectral do ácido ascórbico em função da fluência de íons de  $H^+$  com 1 MeV.

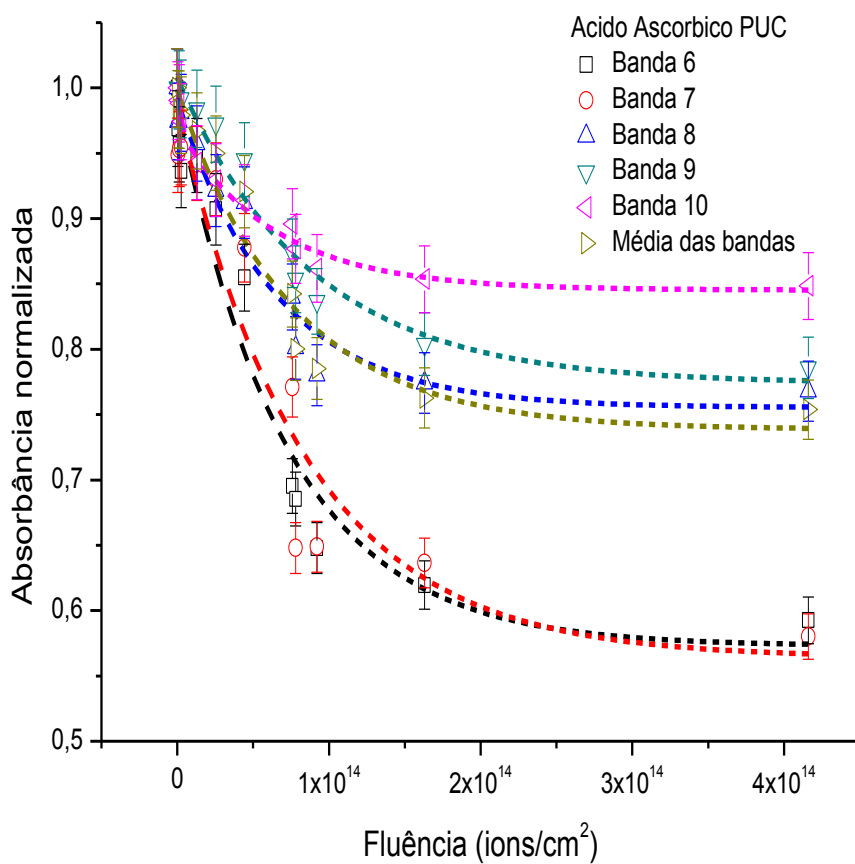


Figura 4.6: Evolução da absorbância das bandas da prolina em função da fluência de íons.

Tabela 4.3: Seções de choque para o ascórbico – H<sup>+</sup>.

Ácido ascórbico			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )
6	$\delta\text{CH}_2$	$1,37 \times 10^{-14}$	$1,37 \times 10^{-14}$
7	$\delta\text{COH}, \rho\text{CH}_2$	$1,18 \times 10^{-14}$	$1,18 \times 10^{-14}$
8	$\nu\text{C-O}$	$1,54 \times 10^{-14}$	$1,54 \times 10^{-14}$
9	$\nu\text{C-O}, \delta\text{COH}$	$1,13 \times 10^{-14}$	$1,13 \times 10^{-14}$
10	$\nu\text{C-C}$	$4,05 \times 10^{-13}$	$1,56 \times 10^{-14}$
Média	...	$1,32 \times 10^{-14}$	$1,32 \times 10^{-14}$

Na figura 4.7 temos a evolução dos espectros IR, em absorbância, para as diferentes proporções de mistura entre ácido ascórbico e prolina (1:1, 2:1 e 4:1), onde partiu-se da ideia de que com o aumento da quantidade de ácido ascórbico à prolina será mais preservada pelo mecanismo redutor do ácido ascórbico. Cada mistura analisada possui um espectro antes e após a irradiação final para melhor visualização. As exposições foram realizadas à temperatura ambiente e cada espectro foi deslocado verticalmente para uma melhor visualização.

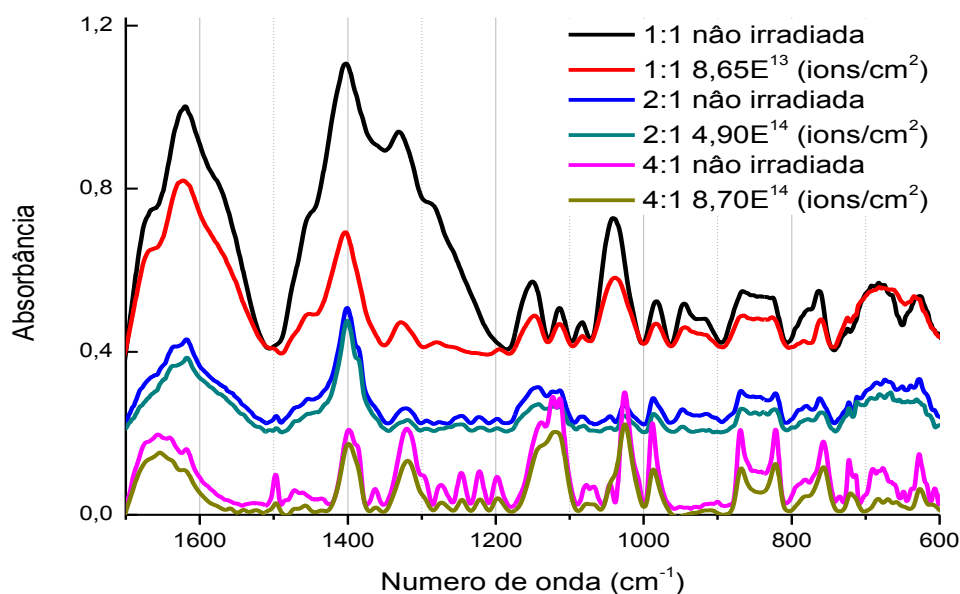


Figura 4.7: Evolução espectral das diferentes misturas entre prolina e ácido ascórbico (1:1, 2:1 e 4:1) em função da fluência de íons de H<sup>+</sup> com 1 MeV.

Nas tabelas 4.4a, 4.4b, 4.5a, 4.5b, 4.6a e 4.6b apresentamos os valores das respectivas seções de choque. É importantes destacar que para algumas bandas não foi possível determinar estes parâmetros, uma vez que estas estruturas acabaram sendo sobrepostas devido a mistura dos compostos, como exemplo temos a banda 7 do ácido ascórbico na concentração 2:1.

Nas figuras 4.8a, 4.8b, 4.9a, 4.9b, 4.10a e 4.10b temos a evolução da absorbância das bandas previamente selecionadas. Estas figuras mostram os ajustes realizados para se obter os valores das seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$  e  $\sigma_d$ ) a partir da equação 3.26. Nestas figuras também foi determinado um valor para as seções de choque média, esse valor corresponde a um resultado representativo em se considerando os valores de seção de choque de todas as bandas das misturas.

- Mistura 1:1

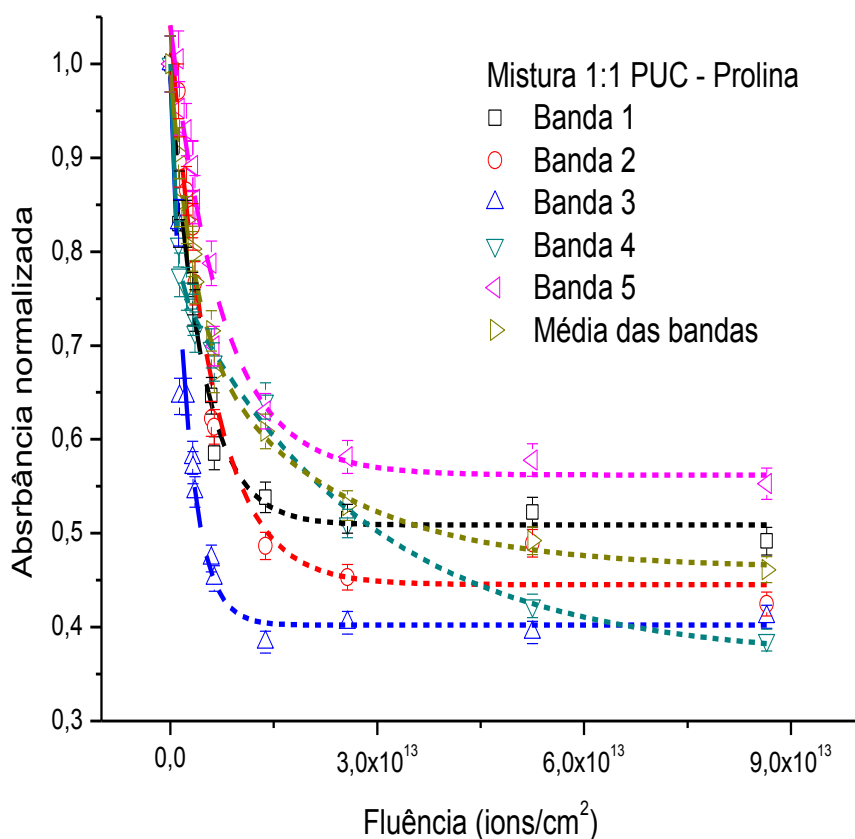


Figura 4.8a: Evolução da absorbância das bandas da prolina na mistura 1:1.

Tabela 4.4a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 1:1 – H<sup>+</sup>.

Prolina			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )
1	v ring	$2,21 \times 10^{-13}$	$2,20 \times 10^{-13}$
2	$\omega$ OH	$1,68 \times 10^{-13}$	$1,68 \times 10^{-13}$
3	v ring	$3,95 \times 10^{-13}$	$3,94 \times 10^{-13}$
4	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$1,51 \times 10^{-12}$	$3,68 \times 10^{-14}$
5	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$1,36 \times 10^{-13}$	$1,36 \times 10^{-13}$
Média	...	$3,13 \times 10^{-13}$	$5,00 \times 10^{-14}$

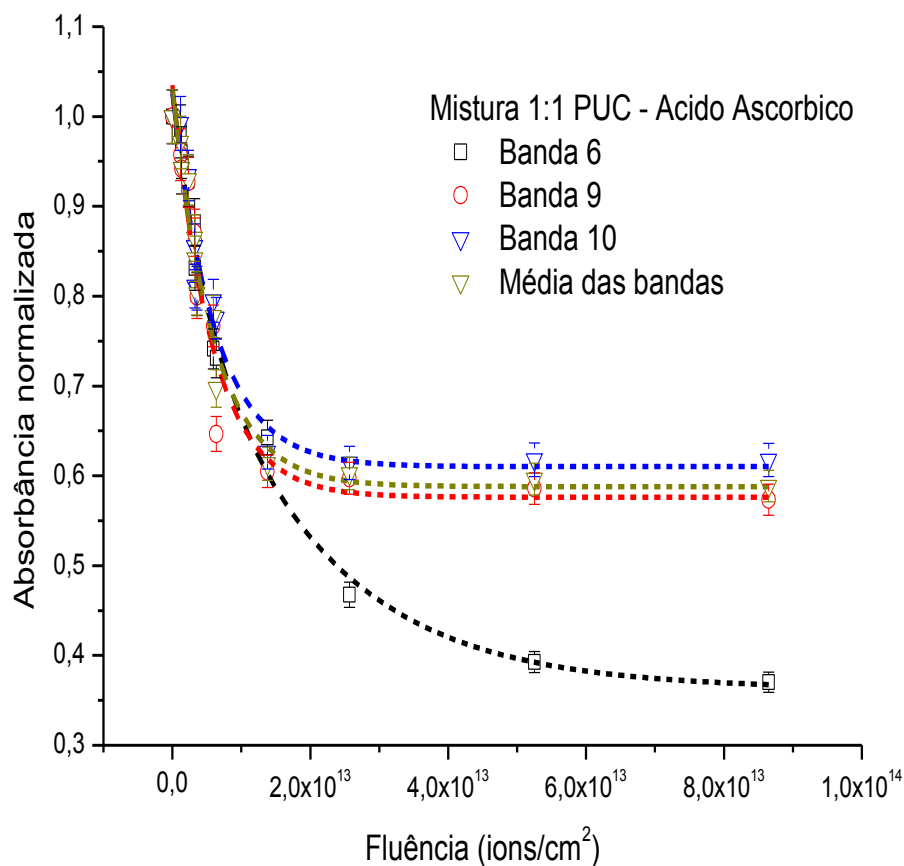


Figura 4.8b: Evolução da absorvância das bandas do ácido ascórbico na mistura 1:1.

Tabela 4.4b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 1:1 – H<sup>+</sup>.

Ácido ascórbico			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )
6	$\delta\text{CH}_2$	$2,43 \times 10^{-13}$	$5,34 \times 10^{-14}$
7	$\delta\text{COH}, \rho\text{CH}_2$	...	...
8	$\nu\text{C-O}$	...	...
9	$\nu\text{C-O}, \delta\text{COH}$	$1,72 \times 10^{-13}$	$1,72 \times 10^{-13}$
10	$\nu\text{C-C}$	$1,62 \times 10^{-13}$	$1,61 \times 10^{-13}$
Média	...	$1,68 \times 10^{-13}$	$1,67 \times 10^{-13}$



- Mistura 2:1

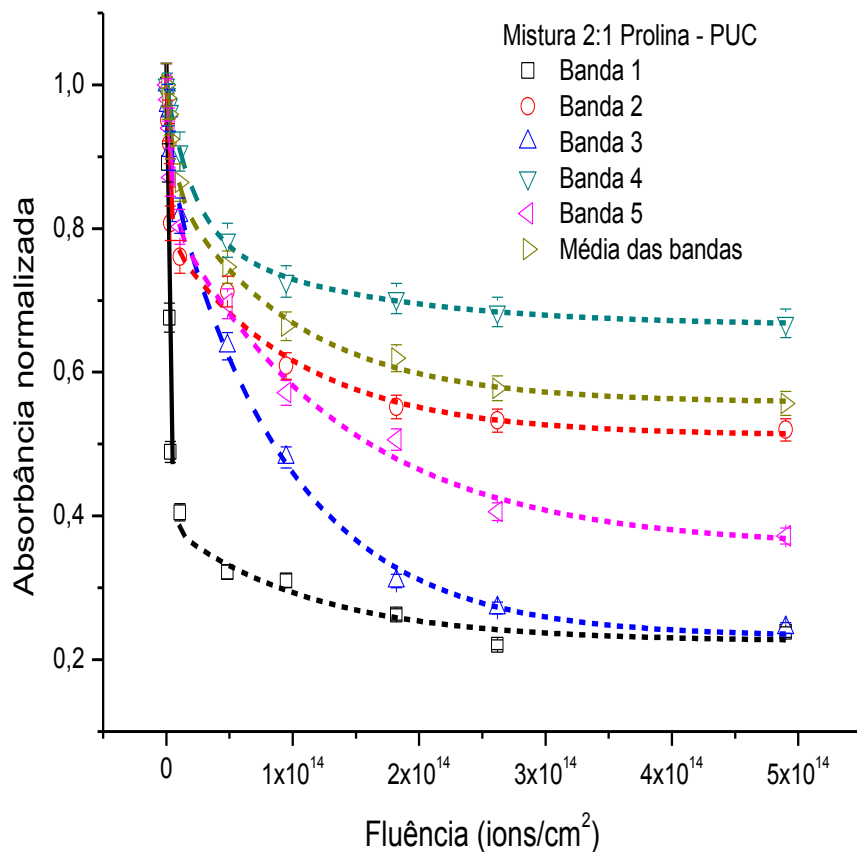


Figura 4.9a: Evolução da absorbância das bandas da prolina na mistura 2:1.

Tabela 4.5a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 2:1 – H<sup>+</sup>.

Prolina			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )
1	v ring	$3,96 \times 10^{-13}$	$8,79 \times 10^{-15}$
2	$\omega$ OH	$3,64 \times 10^{-13}$	$9,82 \times 10^{-15}$
3	v ring	$2,32 \times 10^{-13}$	$1,05 \times 10^{-14}$
4	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$4,58 \times 10^{-14}$	$7,36 \times 10^{-15}$
5	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$2,56 \times 10^{-13}$	$7,30 \times 10^{-15}$
Média	...	$1,54 \times 10^{-13}$	$1,01 \times 10^{-14}$

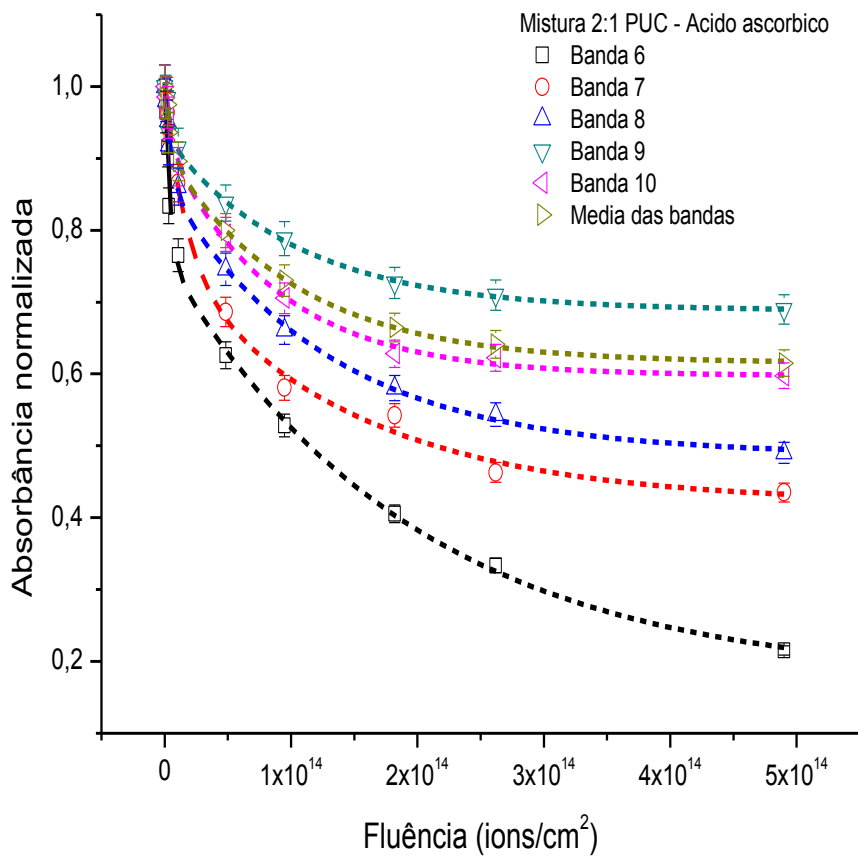


Figura 4.9b: Evolução da absorvância das bandas do ácido ascórbico na Mistura 2:1.

Tabela 4.5b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 2:1 – H<sup>+</sup>.

Ácido ascórbico			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )
6	$\delta\text{CH}_2$	$2,43 \times 10^{-13}$	$5,16 \times 10^{-15}$
7	$\delta\text{COH}, \rho\text{CH}_2$	$5,83 \times 10^{-14}$	$6,74 \times 10^{-15}$
8	$\nu\text{C-O}$	$1,88 \times 10^{-13}$	$7,82 \times 10^{-15}$
9	$\nu\text{C-O}, \delta\text{COH}$	$2,62 \times 10^{-13}$	$9,68 \times 10^{-15}$
10	$\nu\text{C-C}$	$1,94 \times 10^{-13}$	$1,14 \times 10^{-14}$
Média	...	$2,07 \times 10^{-13}$	$9,91 \times 10^{-15}$

- Mistura 4:1

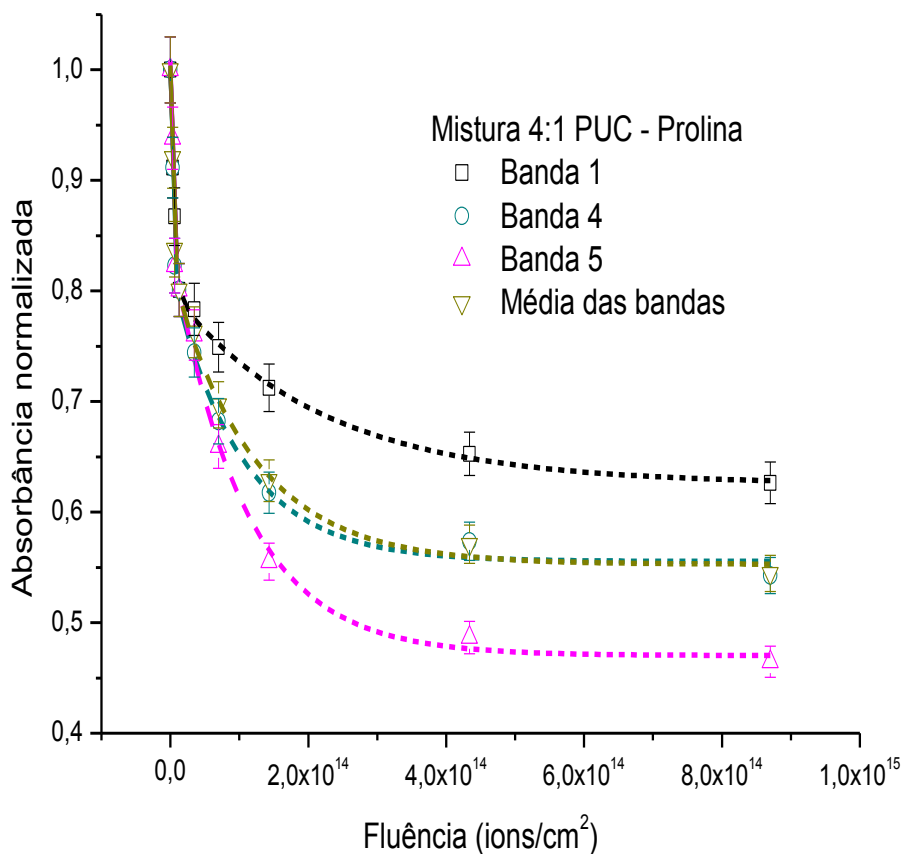


Figura 4.10a: Evolução da absorbância das bandas da prolina na mistura 4:1.

Tabela 4.6a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 4:1 – H<sup>+</sup>.

Prolina			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )
1	v ring	$2,12 \times 10^{-16}$	$2,01 \times 10^{-16}$
2	$\omega$ OH	...	...
3	v ring	...	...
4	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$2,57 \times 10^{-16}$	$1,56 \times 10^{-16}$
5	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$2,71 \times 10^{-16}$	$2,34 \times 10^{-16}$
Média	...	$2,47 \times 10^{-16}$	$1,97 \times 10^{-16}$

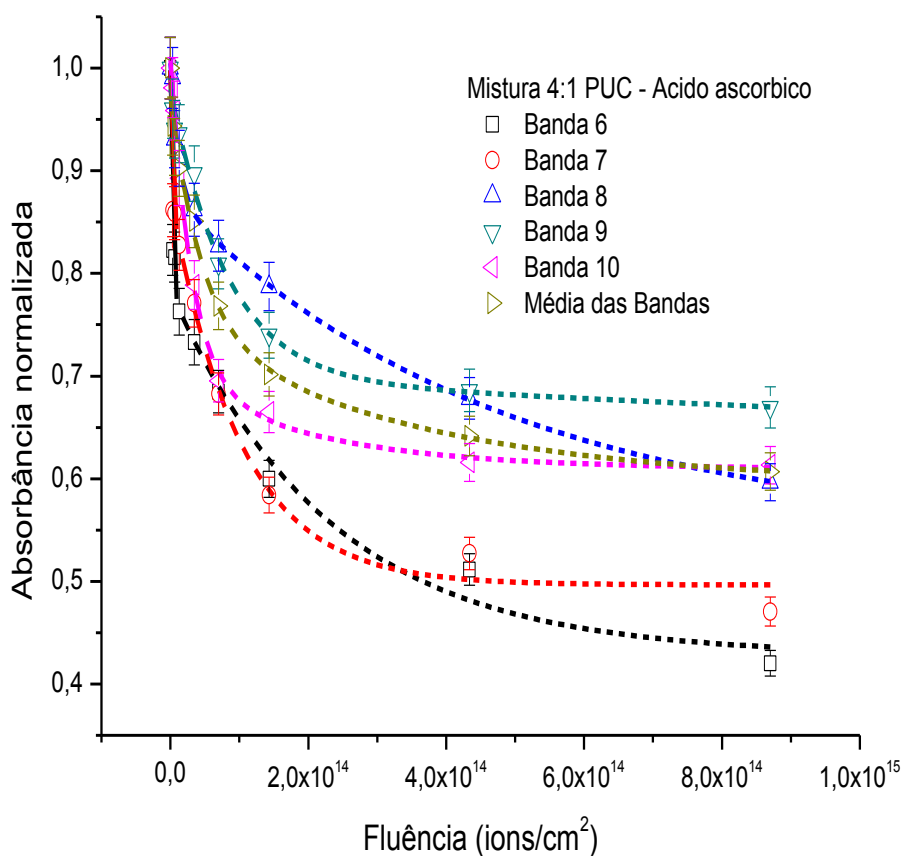


Figura 4.10b: Evolução da absorbância das bandas do ácido ascórbico na mistura 4:1.

Tabela 4.6b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 4:1 – H<sup>+</sup>.

Ácido ascórbico			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )
6	$\delta\text{CH}_2$	$4,25 \times 10^{-13}$	$4,36 \times 10^{-15}$
7	$\delta\text{COH}, \rho\text{CH}_2$	$9,71 \times 10^{-12}$	$9,85 \times 10^{-15}$
8	$\nu\text{C-O}$	$8,58 \times 10^{-14}$	$2,09 \times 10^{-15}$
9	$\nu\text{C-O}, \delta\text{COH}$	$1,21 \times 10^{-14}$	$1,09 \times 10^{-15}$
10	$\nu\text{C-C}$	$3,24 \times 10^{-14}$	$4,72 \times 10^{-15}$
Média	...	$2,26 \times 10^{-14}$	$2,82 \times 10^{-15}$

O fato de que o ácido ascórbico desempenha papel fundamental como agente redutor de radicais livres está consolidado na literatura científica. Por ter uma característica antioxidante, o ácido ascórbico neutraliza espécies reativas geradas pela colisão de partículas ionizantes com compostos orgânicos, tornando inofensivas

principalmente as espécies reativas de oxigênio e nitrogênio que são os principais formadores de radicais livres [03,13,14,32].

Um estudo da evolução de bandas selecionadas foi realizado com a ideia de conseguir monitorar como as estruturas destes compostos evoluem com a fluência dos íons. Para isso, utilizamos a evolução das áreas das bandas vibracionais coletados via espectroscopia FTIR. A análise da variação das áreas destas bandas geraram valores das seções de choque de destruição e rearranjo, tanto das bandas da prolina quanto as do ácido ascórbico, e estes dados são apresentados nas figuras 4.3, 4.5, 4.8a, 4.8b, 4.9a, 4.9b, 4.10a e 4.10b e nas tabelas 4.2, 4.3, 4.4a, 4.4b, 4.5a, 4.5b, 4.6a e 4.6b.

### • Amostras isoladas:

Como primeiro resultado, tem-se que a prolina é um composto mais resistente que o ácido ascórbico quando irradiados por íons com energia de 1 MeV. Esta afirmação tem como base os resultados apresentados nas tabelas 4.2 e 4.3 onde os valores médios das seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e ( $\sigma_d$ ), é de pelo menos uma ordem de grandeza maior para o ácido ascórbico considerando a seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e de duas ordens de grandeza para ( $\sigma_d$ ). Estes resultados evidenciam uma maior fragilidade do ácido ascórbico em relação a prolina quando irradiadas por íons. Na tabela 4.7 apresentamos mais uma vez os valores médios de seção de choque das amostras prolina e ácido ascórbico quando isolados para uma melhor avaliação. Vale destacar que um maior valor de seção de choque de destruição implica numa maior facilidade de radiólise.

Tabela 4.7: Valores médios das seções de choque da prolina e ácido ascórbico.

Seção de choque	Prolina	Ácido ascórbico
$(\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}})$	$1,85 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$	$1,32 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$
$(\sigma_d)$	$8,94 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$	$1,32 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$

Em relação à avaliação das bandas, como primeiro resultado temos que a estrutura com maior seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) para as bandas analisadas da prolina corresponde a banda 1 (v ring), que possui um valor igual a  $2,50 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ , ligada a vibração no anel aromático. Já para o valor de ( $\sigma_d$ ), a banda com maior valor de seção de choque é a 3 (v ring) que também está associada ao anel aromático, com ( $\sigma_d$ ) =  $7,06 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ . Em relação ao ácido ascórbico a banda que possui a estrutura com maior seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) é a banda 10, com um valor igual a  $4,05 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ ,

relativa a vibração de alongamento na ligação C-C, e em relação a ( $\sigma_d$ ) o maior valor de seção de choque continua associada a banda 10, porém com o valor igual a ( $\sigma_d$ ) =  $1,56 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ . Em resumo, a radiólise da prolina é evidenciada por um maior valor da seção de choque das vibrações associadas ao anel aromático e no ácido ascórbico na vibração associada à ligação C-C.

### • Das misturas das amostras:

Analisando a evolução das áreas das bandas selecionadas para o estudo, em função da fluência de íons de  $\text{H}^+$ , nos espectros FTIR e também por meio dos cálculos de seção de choque de destruição das bandas selecionadas, os resultados sugerem que existe uma ação do antioxidante em função da sua concentração nas amostras.

Um modelo de como são gerados os radicais livres e de como eles podem ser neutralizados foi apresentado no capítulo 1. Nesse modelo, temos a produção de hidroxilas ( $\text{OH}^-$  e  $\text{OH}$ ) que podem surgir da banda 2 ( $\omega\text{OH}$ ), que é uma espécie reativa do oxigênio (ERO) passando de um valor de seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e também ( $\sigma_d$ ) pequenos quando isolados, para valores maiores na mistura 1:1, evidenciando assim o caráter oxidativo do ácido ascórbico para esta concentração. Estes resultados já discutidos neste capítulo são mais uma vez apresentados na tabela 4.8 para melhor entendimento.

Tabela 4.8: Valores das seções de choque da prolina quando isolada e na mistura 1:1 e 2:1

	Prolina Isolada		Prolina mistura 1:1		Prolina mistura 2:1	
	( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) ( $\text{cm}^2$ )	( $\sigma_d$ ) ( $\text{cm}^2$ )	( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) ( $\text{cm}^2$ )	( $\sigma_d$ ) ( $\text{cm}^2$ )	( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) ( $\text{cm}^2$ )	( $\sigma_d$ ) ( $\text{cm}^2$ )
Banda 1	$0,25 \times 10^{-14}$	$0,0346 \times 10^{-14}$	$22,1 \times 10^{-14}$	$22,0 \times 10^{-14}$	$39,6 \times 10^{-14}$	$0,879 \times 10^{-14}$
Banda 2	$0,15 \times 10^{-14}$	$0,0606 \times 10^{-14}$	$16,8 \times 10^{-14}$	$16,8 \times 10^{-14}$	$36,4 \times 10^{-14}$	$0,982 \times 10^{-14}$
Banda 3	$0,235 \times 10^{-14}$	$0,0706 \times 10^{-14}$	$39,5 \times 10^{-14}$	$39,4 \times 10^{-14}$	$23,2 \times 10^{-14}$	$1,05 \times 10^{-14}$
Banda 4	$0,177 \times 10^{-14}$	$0,122 \times 10^{-14}$	$151 \times 10^{-14}$	$3,68 \times 10^{-14}$	$4,58 \times 10^{-14}$	$0,736 \times 10^{-14}$
Banda 5	$0,172 \times 10^{-14}$	$0,172 \times 10^{-14}$	$13,6 \times 10^{-14}$	$13,6 \times 10^{-14}$	$25,6 \times 10^{-14}$	$0,730 \times 10^{-14}$

Fazendo uma análise mais detalhada dos espectros da prolina, a banda 2 ( $\omega\text{OH}$ ), que possui  $\sigma_d = 1,68 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  para a concentração 1:1 e cai para  $\sigma_d = 9,80 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  na concentração 2:1. Explicitamos que na mistura 4:1 a intensidade da banda diminui a tal ponto que não permitiu um cálculo da área.

As bandas 1 e 3 (v ring) da prolina, associadas a vibração no anel aromático, e as bandas 4 e 5 ( $\rho$  CH<sub>2</sub>), possuem um aumento considerável nos valores de seção de choque de destruição e rearranjo na concentração 1:1, já na concentração 2:1 existe um acréscimo menor, vale destacar que as bandas 1 e 3 possuem maiores valores de ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e ( $\sigma_d$ ) quando comparados com os valores das bandas 4 e 5, mostrando assim que o anel aromático da prolina é mais sensível a destruição o que reforça a ideia de oxidação devido ao ácido ascórbico, como pode ser observado nos valores da tabela 4.8. Sugerimos que esse acréscimo deve-se a uma maior quantidade de radicais livres oriundos da banda 2 ( $\omega$ OH).

Na concentração 4:1 ocorre um comportamento similar, onde com o aumento da quantidade de ácido ascórbico na mistura, os valores de seção de choque para todas as bandas diminuem, deixando evidente que para esta concentração o ácido ascórbico age como um redutor da produção de radicais livres da prolina por impacto de íons de H<sup>+</sup>.

Utilizando os valores médios de seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ), considerando as amostras isoladas e misturadas, foi feito um gráfico onde foi possível monitorar os efeitos da presença do ácido ascórbico na radiólise da prolina. Ao fazer essa análise, podemos comparar como a concentração do ácido ascórbico age de modo direto na mudança dos valores de seções de choque médio, figura 4.11

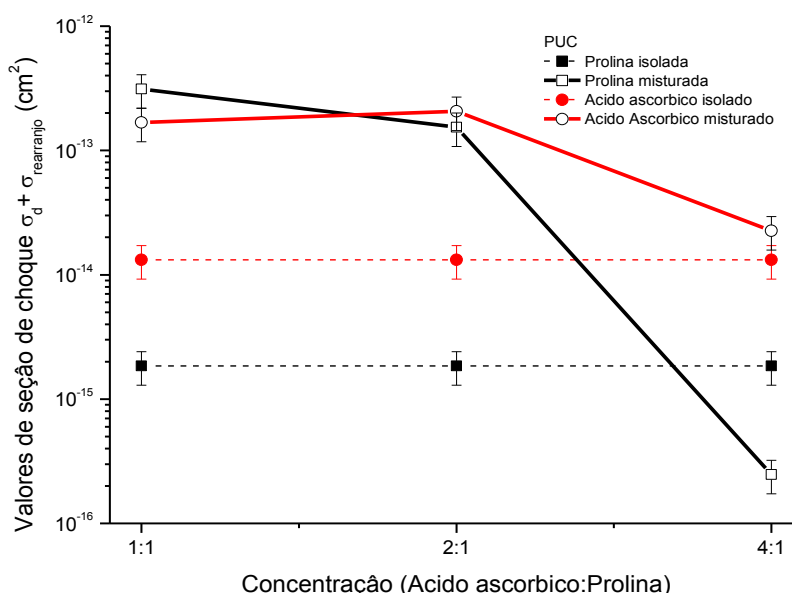


Figura 4.11: Mudanças de aspectos físico-químico da radiólise da prolina em função da concentração do ácido ascórbico.

Do gráfico apresentado na figura 4.11, podemos inferir que a ação do ácido ascórbico depende de sua concentração em relação a prolina. Para esta análise foi adicionado no gráfico os valores das seções de choque para a prolina e ácido ascórbico quando isolados (curvas tracejadas). Esta conclusão pode ser feita uma vez que os valores das seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{rearranjo}$ ), tanto para a prolina quanto para ácido ascórbico quando isolados, sofrem um aumento quando temos a mistura 1:1, mostrando assim que, para esta concentração, o ácido ascórbico age contribuindo para uma maior degradação das estruturas da prolina quanto dele mesmo evidenciando assim o seu caráter oxidativo e vice e versa.

Na mistura 2:1, os valores de seção de choque ainda permanecem elevados quando comparados com as amostras isoladas. Para, a mistura 4:1 os valores os valores de seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{rearranjo}$ ) para a prolina é menor do que quando a amostra é irradiada isoladamente e em relação ao próprio ácido ascórbico, já o valor de seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{rearranjo}$ ) é da mesma ordem de grandeza.

Dos valores de seções de choque das amostras ( $\sigma_d + \sigma_{rearranjo}$ ), podemos retirar informações a respeito da meia vida das áreas das amostras em função da fluência, dado este que deixa mais claro o quanto cada composto pode resistir a irradiação por íons com 1 MeV. O cálculo de meia vida das áreas é determinado pela equação 4.1 [57,58].

$$\tau_{1/2} = \ln(2)/(\sigma_d + \sigma_{rearranjo}) \quad (4.1)$$

Os resultados obtidos foram:

- Prolina:  $3,74 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Ácido ascórbico:  $5,25 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Mistura 1:1:
  - Prolina:  $2,21 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $4,12 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Mistura 2:1:
  - Prolina:  $4,50 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $3,34 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Mistura 4:1:
  - Prolina:  $2,80 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $3,06 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>.



Esses valores representam o quanto cada amostra suporta a exposição por íons de  $H^+$  com uma energia de 1 MeV. Destes valores podemos confirmar a tendência de preservação em função da concentração do ácido ascórbico onde para a mistura 1:1 a média das bandas da prolina que é de  $2,2 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>, vai para  $2,80 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> na mistura 4:1. Este resultado também deixa evidente que a ação redutora do ácido ascórbico acontece em função da sua concentração do ácido ascórbico em relação à prolina.

A partir dos valores médios de seção de choque ( $\sigma_d$ ), para as amostras isoladas e misturadas, também foi realizado um gráfico onde é possível observar o resultado da radiólise na prolina em função da concentração, figura 4.12.

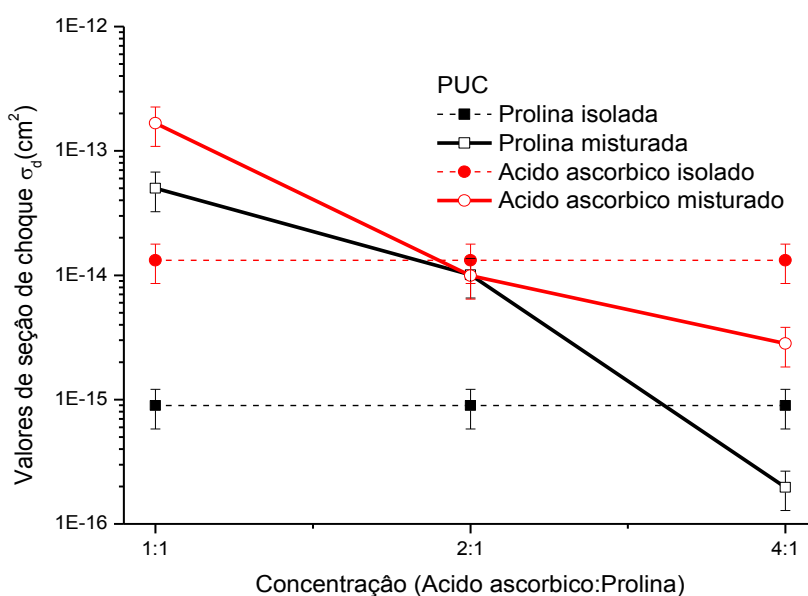


Figura 4.12: Mudanças de aspectos físico-químico da radiólise da prolina em função da concentração do ácido ascórbico.

Esta imagem também mostra que ação redutora do ácido ascórbico na prolina para ( $\sigma_d$ ) depende do valor da sua concentração na mistura. Esta conclusão surge dos dados apresentados na figura 4.12, onde os valores das seções de choque ( $\sigma_d$ ), tanto da prolina quanto do ácido ascórbico quando isolados, sofrem um aumento na mistura 1:1. Este resultado deixa evidente que para a concentração 1:1 o ácido ascórbico age contribuindo para a oxidação da prolina e vice versa.

Para a mistura 2:1, o valor de ( $\sigma_d$ ) da prolina continua elevado quando comparado com a amostra isolada, contudo uma diminuição no valor de seção de choque já é visível. Considerando o ácido ascórbico, o valor de ( $\sigma_d$ ) é equivalente à quando ele está sendo irradiado isoladamente por íons.

A tendência de preservação da prolina, fica explícita na concentração 4:1, nessa concentração tanto a prolina quanto o ácido ascórbico possuem valores de ( $\sigma_d$ ) menores do que quando estes mesmos compostos estão isolados indicando um processo de preservação mútuo.

Assim como foi realizado para determinar a meia vida das áreas em função da fluência para ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ), vamos realizar para ( $\sigma_d$ ), onde também podemos retirar informações a respeito da resistência das áreas destas amostras quando irradiadas.

$$\tau_{1/2} = \ln(2)/(\sigma_d) \quad (4.2)$$

Os resultados obtidos foram:

- Prolina:  $7,75 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Ácido ascórbico:  $5,25 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Mistura 1:1:
  - Prolina:  $1,38 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $4,15 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Mistura 2:1:
  - Prolina:  $6,86 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $6,99 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Mistura 4:1:
  - Prolina:  $3,51 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $2,45 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>.

Esses valores representam o quanto cada amostra suporta a exposição a íons de H<sup>+</sup> com uma energia de 1 MeV. Deste valores podemos confirmar que tanto para ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) quanto para ( $\sigma_d$ ) existe a tendência de preservação em função da concentração do ácido ascórbico onde para a mistura 1:1 a média das bandas da prolina que é de  $7,7 \times 10^{12}$  íons/cm<sup>2</sup>, vai para  $3,51 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> na mistura 4:1. Este resultado mostra que a ação redutora do ácido ascórbico acontece em função da sua concentração dele em relação à prolina.

## 4.2 Radiólise por impacto de elétrons

Na radiólise por elétrons, utilizamos amostras que também foram adquiridas na empresa Sigma-Aldrich que estavam na forma de cristais a temperatura ambiente e com 99% de pureza. A técnica de fabricação das amostras foi o “*Wet Powder Spraying*”

também conhecida como WPS. A fabricação de filmes através deste método corresponde a uma deposição das amostras em fase líquida sendo um método rápido, simples e de baixo custo, tendo como vantagens a possibilidade de recobrimento de grandes áreas e fácil controle estequiométrico [86].

Para a produção dos filmes finos foi usado um aerógrafo para pulverizar a solução aquosa da amostra sobre a superfície de um substrato, que no nosso caso foi uma pastilha de seleneto de zinco (ZnSe), material este que é transparente na faixa de frequência do infravermelho. Esse método tem um melhor resultado quando aplicado a superfícies planas [86].

Na preparação dos filmes usando a técnica WPS, alguns parâmetros foram controlados como: altura do aerógrafo em relação ao substrato e quantidade de amostra que é depositada no substrato. Ainda tivemos que controlar a pressão de pulverização, sendo que este parâmetro afeta diretamente a qualidade e a estrutura cristalina dos filmes produzidos [86,87].

Para produzirmos filmes utilizando a técnica WPS, utilizamos um aerógrafo para vaporizar a solução (água destilada + amostra) no substrato, sempre trabalhando com as amostras (prolina e ácido ascórbico) no ponto de solubilidade máxima em água e temperatura na faixa de 25 °C. O instrumento em questão possui um bocal de pulverização e um pequeno recipiente onde é colocada uma mistura composta de solventes e amostra. O aerógrafo usado corresponde a um aparelho manual da empresa WebKits modelo AB132s, a figura 4.13 [87], e pressurizado (gás de arraste) por nitrogênio a 0,5 bar.



Figura 4.13: Aerógrafo.

Durante a deposição da mistura soluto - solvente, a pastilha de ZnSe foi mantida a uma temperatura na faixa de 60°C, por cerca de 2 minutos. O aquecimento e a secagem da pastilha eram também mantidos a uma temperatura de 60°C por uma chapa aquecida. Todo esse processo de deposição e secagem foi realizado num ambiente fechado, ligado a uma linha de exaustão por questões de segurança.

A fabricação destes filmes pode ser representada conforme a figura 4.14.

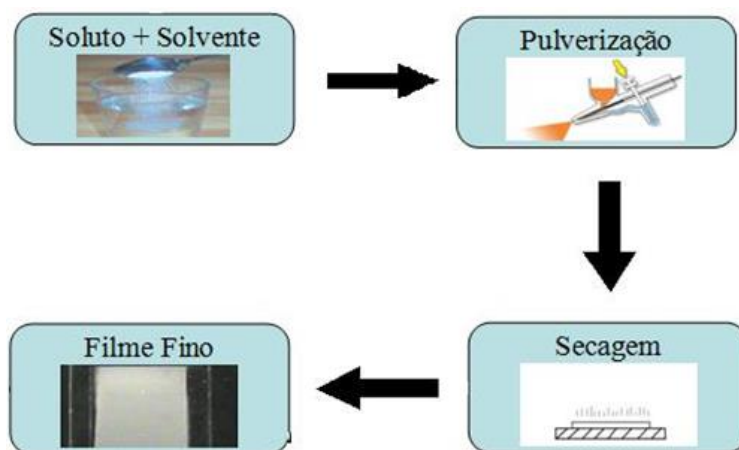


Figura 4.14: Representação do ciclo de fabricação dos filmes finos através da técnica WPS, tendo como solvente a água. Retirado de [87].

A uniformidade da amostra pôde ser garantida, uma vez que foi elaborada uma rotina experimental no desenvolvimento no trabalho de mestrado [87] onde neste trabalho foi mapeado as variáveis que podem interferir na espessura do filme e rugosidade.

Para o estudo da irradiação das amostras por impacto de elétrons, foram utilizados equipamentos do LEMFF, entre eles um canhão de elétrons modelo ELG-2 da Kimball Physics. Esse canhão produz elétrons com energia de 1 a 2000 eV, corrente elétrica associada ao feixe de elétrons 1 a 20  $\mu\text{A}$  e pode ser ajustado com um diâmetro de 0,5 a 5 mm quando se trabalha a uma distância de 20 mm da amostra. Acoplado ao canhão de elétrons, existe um copo de Faraday, por onde é possível determinar a corrente inicial do feixe e, por sua vez, determinar o número de elétrons emitidos. Este equipamento pode ser utilizado para estudos de dessorção estimulada por elétrons, estudo de superfícies, medida de coeficientes de elétrons secundários e etc.

Para se trabalhar nesta linha de elétrons, o regime ideal de pressão é de valores menores do que  $10^{-6}$  mbar, esse é o valor mínimo para que este equipamento opere de modo regular. No LEMFF existe um sistema de bombas de vácuo que garante um regime mínimo de trabalho na ordem de  $10^{-7}$  mbar, valor este que nos dá segurança de trabalho para este equipamento.

O impacto de elétrons pode induzir processos físico-químicos que, por sua vez, resultam na radiólise dos filmes orgânicos estudados. Quantificando a evolução das áreas das bandas selecionadas da prolina (tabela 4.1) foram obtidas às seções de choque de degradação e rearranjo das amostras. Na figura 4.15 destacamos três espectros da prolina com diferentes fluências onde fica evidenciada a evolução destas áreas de absorbância dos espectros. Esta evolução é descrita através da equação 3.26, nos da informação a

respeito da seção de choque de destruição e rearranjo ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e também o valor da seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ).

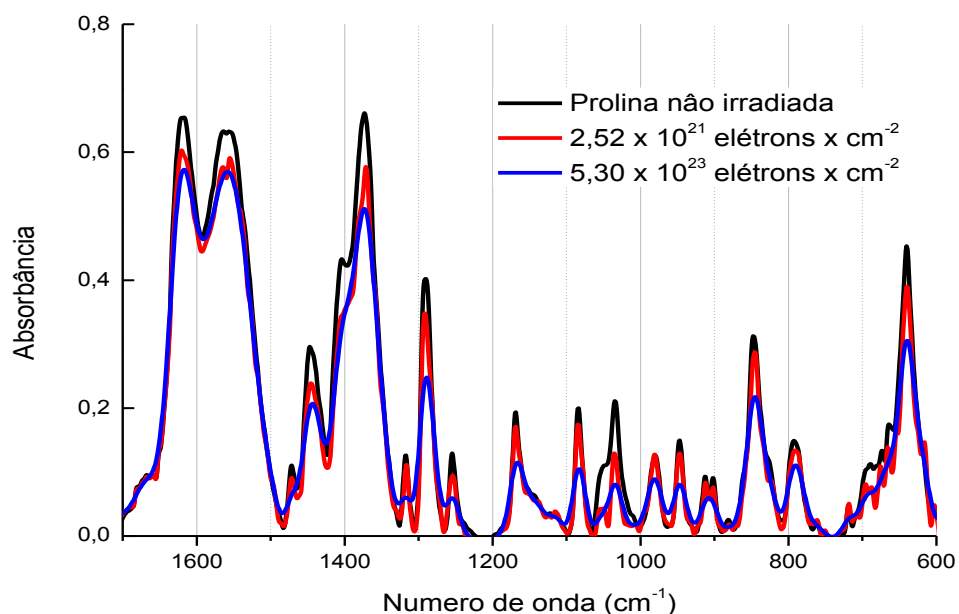


Figura 4.15: Evolução espectral da prolina em função da fluência de elétrons com 2 KeV de energia. A diminuição menos evidente do quer com íons  $H^+$ .

A figura 4.16 e tabela 4.9 mostram os ajustes e os respectivos valores de seção de choque para as bandas estudadas.

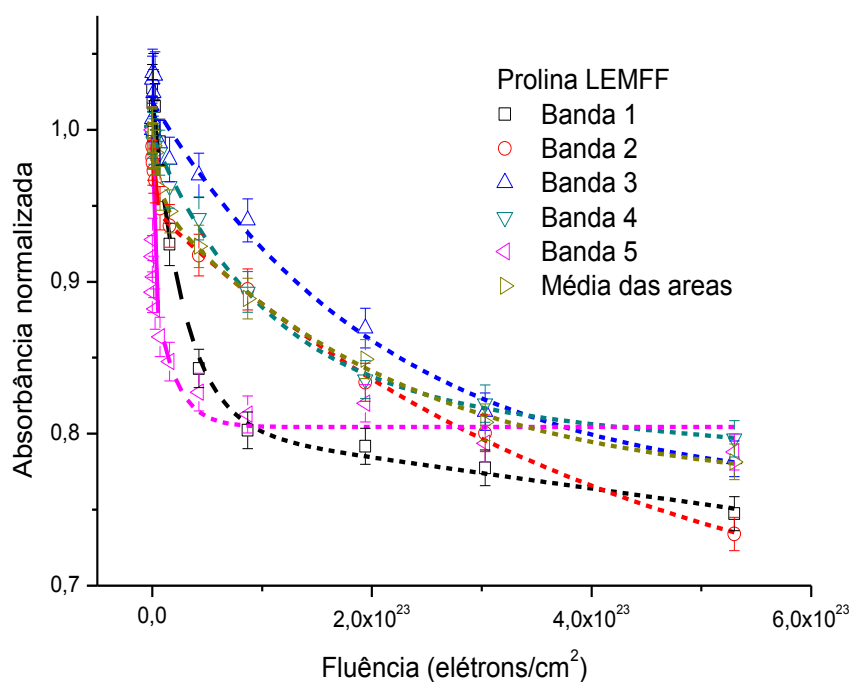


Figura 4.16: Evolução da absorbância das bandas da prolina em função da fluência de elétrons.

Tabela 4.9: Seções de choque para a prolina – elétrons.

Prolina			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ( $\text{cm}^2$ )	$\sigma_d$ ( $\text{cm}^2$ )
1	v ring	$3,43 \times 10^{-23}$	$2,24 \times 10^{-24}$
2	$\omega$ OH	$3,58 \times 10^{-22}$	$2,35 \times 10^{-24}$
3	v ring	$4,65 \times 10^{-24}$	$4,65 \times 10^{-24}$
4	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$9,77 \times 10^{-24}$	$2,69 \times 10^{-24}$
5	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$1,30 \times 10^{-18}$	$5,37 \times 10^{-23}$
Média	. . .	$1,37 \times 10^{-22}$	$4,44 \times 10^{-24}$

Foi feito um estudo semelhante ao realizado na prolina para o composto ácido ascórbico. Os resultados podem ser vistos nas figuras 4.17 e 4.18 e tabela 4.10.

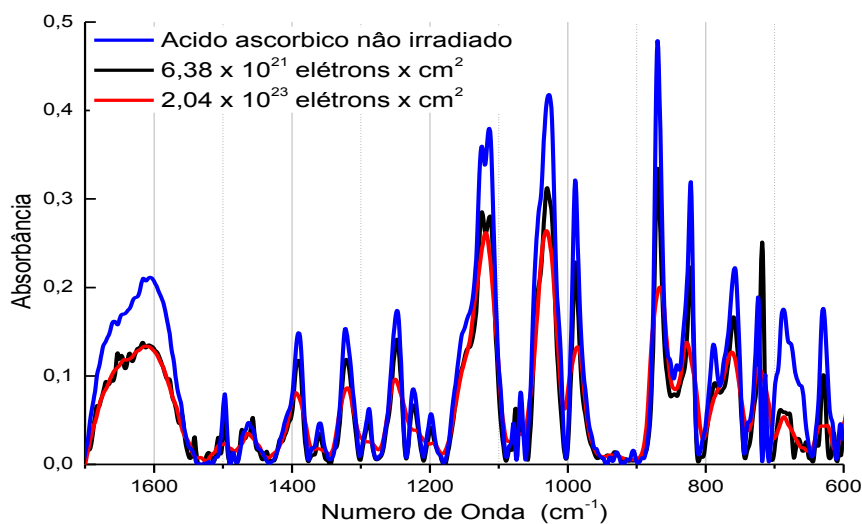


Figura 4.17: Evolução espectral do ácido ascórbico em função da fluência de elétrons com 2 KeV de energia.

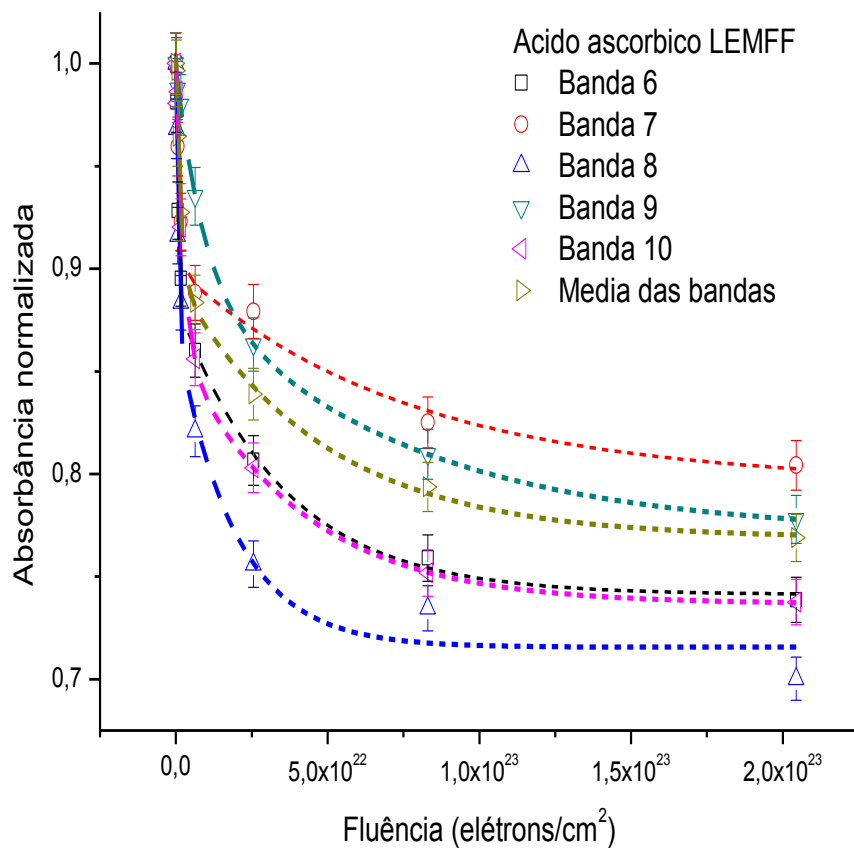


Figura 4.18: Evolução da absorbância das bandas do ácido ascórbico em função da fluência de elétrons.

Tabela 4.10: Seções de choque para o ácido ascórbico – elétrons.

Ácido ascórbico			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ( $\text{cm}^2$ )	$\sigma_d$ ( $\text{cm}^2$ )
6	$\delta\text{CH}_2$	$1,33 \times 10^{-21}$	$2,89 \times 10^{-23}$
7	$\delta\text{COH}, \rho\text{CH}_2$	$8,63 \times 10^{-22}$	$1,31 \times 10^{-23}$
8	$\nu\text{C-O}$	$1,26 \times 10^{-21}$	$5,20 \times 10^{-23}$
9	$\nu\text{C-O}, \delta\text{COH}$	$1,11 \times 10^{-22}$	$1,38 \times 10^{-23}$
10	$\nu\text{C-C}$	$3,99 \times 10^{-22}$	$2,52 \times 10^{-23}$
Média	...	$6,59 \times 10^{-22}$	$2,12 \times 10^{-23}$

Na figura 4.19 temos a evolução dos espectros IR, em absorbância, para as diferentes proporções de mistura entre ácido ascórbico e prolina (1:1, 2:1 e 4:1), sendo que cada mistura analisada possui um espectro sem irradiação e após a irradiação final. As exposições foram realizadas à temperatura ambiente, e cada espectro foi deslocado verticalmente para uma melhor visualização.

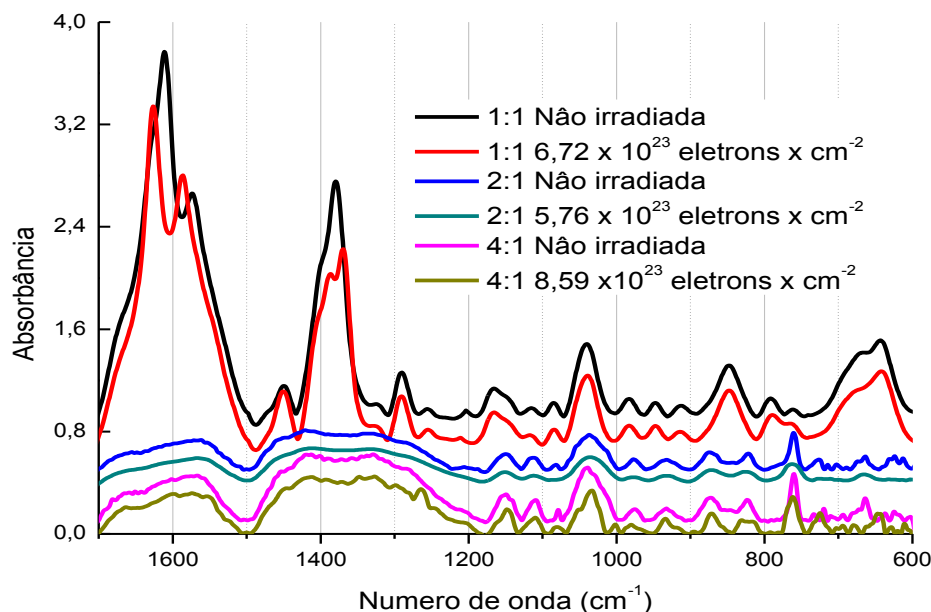


Figura 4.19: Evolução espectral das diferentes misturas entre prolina e ácido ascórbico (1:1, 2:1 e 4:1) em função da fluência de elétrons com 2 keV de energia.

Nas figuras 4.20a, 4.20b, 4.21a, 4.21b, 4.22a e 4.22b temos a evolução da absorbância das bandas previamente selecionadas. Estas figuras mostram os ajustes realizados para se obter os valores das seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$  e  $\sigma_d$ ) a partir da equação 3.26. Nestas figuras também foi determinado um valor para as seções de choque média, esse valor corresponde ao valor representativo das seções de choque de todas as bandas das misturas.

Nas tabelas 4.11a, 4.11b, 4.12a, 4.12b, 4.13a e 4.13b são apresentado os valores das respectivas seções de choque. É importante destacar que para algumas bandas, não foi possível determinar estes parâmetros, uma vez que estas estruturas acabaram sendo sobrepostas devido a mistura dos compostos.



- Mistura 1:1

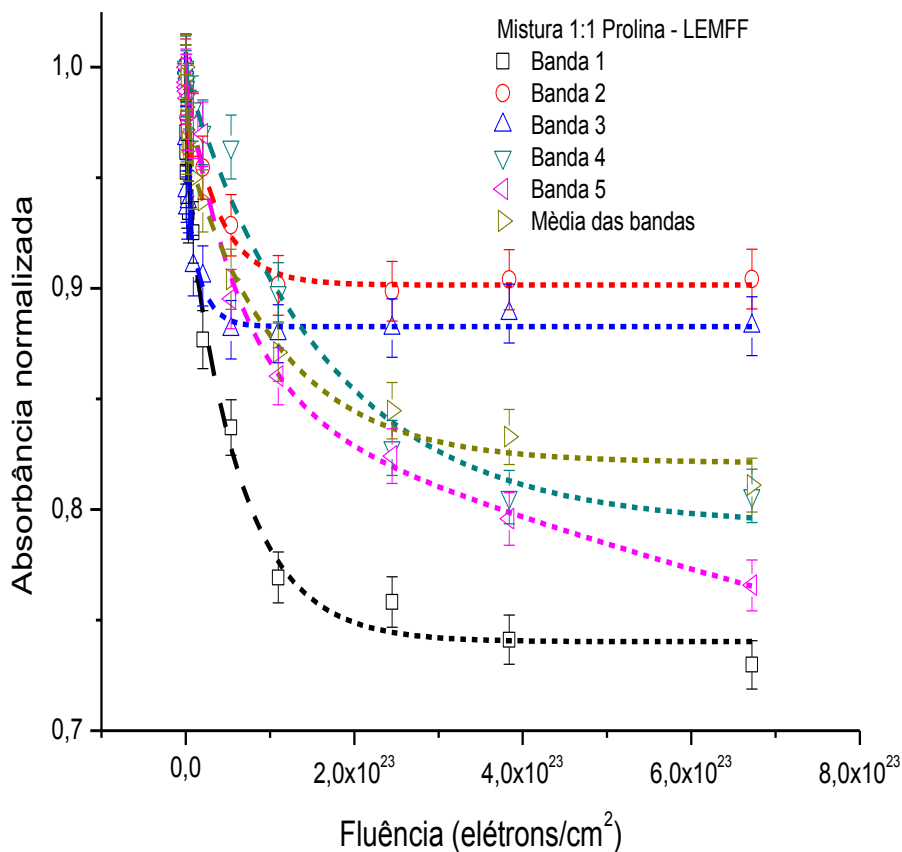


Figura 4.20a: Evolução da absorvância das bandas da prolina na mistura 1:1.

Tabela 4.11a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 1:1 – elétrons.

Prolina			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ( $\text{cm}^2$ )	$\sigma_d$ ( $\text{cm}^2$ )
1	v ring	$6,57 \times 10^{-21}$	$1,58 \times 10^{-23}$
2	$\omega$ OH	$2,62 \times 10^{-23}$	$2,62 \times 10^{-23}$
3	v ring	$4,16 \times 10^{-21}$	$5,72 \times 10^{-23}$
4	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$5,99 \times 10^{-23}$	$5,99 \times 10^{-24}$
5	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$1,52 \times 10^{-23}$	$5,03 \times 10^{-25}$
Média	...	$3,44 \times 10^{-21}$	$9,05 \times 10^{-24}$

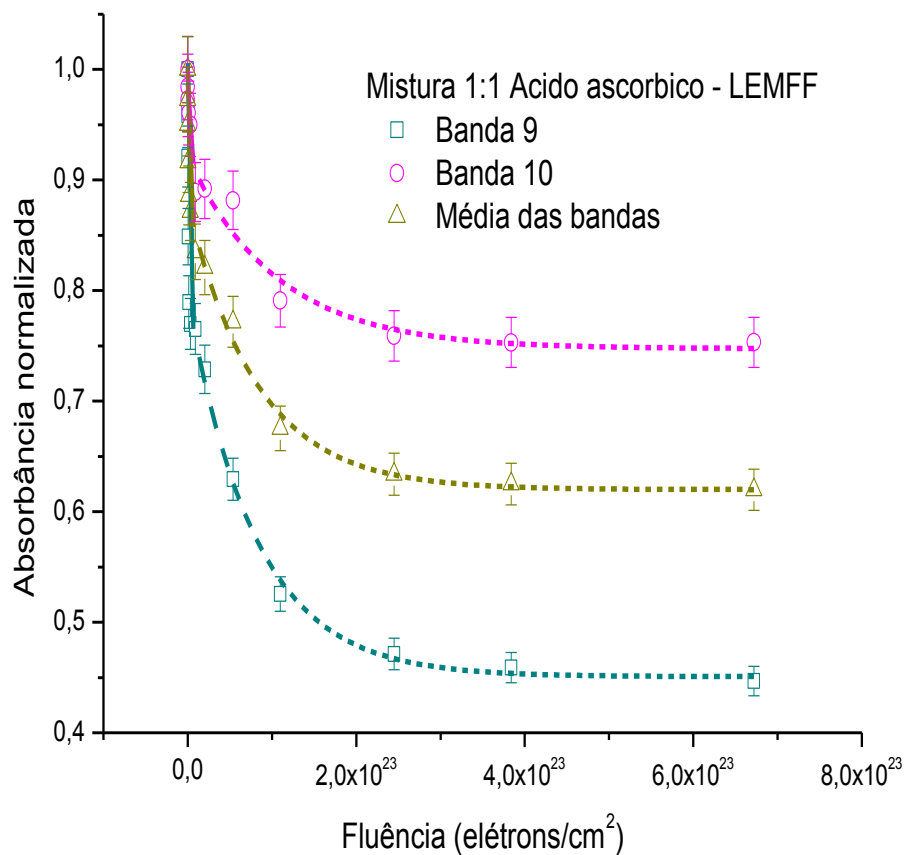


Figura 4.20b: Evolução da absorvância das bandas do ácido ascórbico na mistura 1:1.

Tabela 4.11b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 1:1 – elétrons.

Ácido ascórbico			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )
6	$\delta\text{CH}_2$	...	...
7	$\delta\text{COH}, \rho\text{CH}_2$	...	...
8	$\nu\text{C-O}$	...	...
9	$\nu\text{C-O}, \delta\text{COH}$	$3,44 \times 10^{-22}$	$1,39 \times 10^{-23}$
10	$\nu\text{C-C}$	$3,43 \times 10^{-22}$	$9,35 \times 10^{-24}$
Média	...	$3,39 \times 10^{-21}$	$1,29 \times 10^{-23}$

- Mistura 2:1

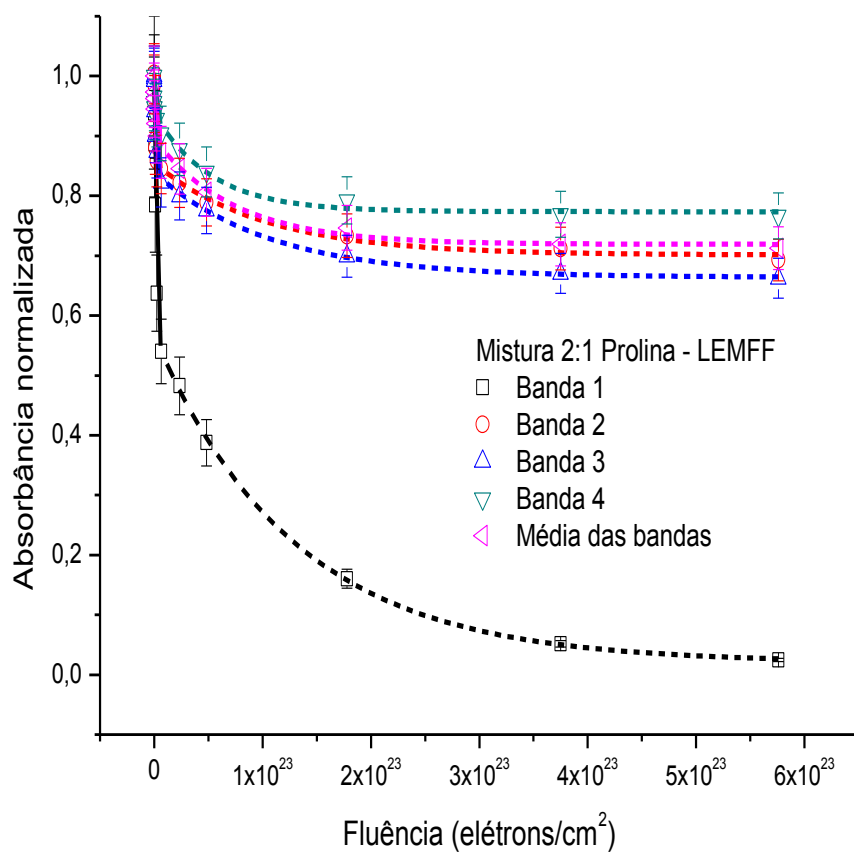


Figura 4.21a: Evolução da absorvância das bandas da prolina na mistura 2:1.

Tabela 4.12a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 2:1 – elétrons.

Prolina			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ( $\text{cm}^2$ )	$\sigma_d$ ( $\text{cm}^2$ )
1	v ring	$6,84 \times 10^{-22}$	$7,74 \times 10^{-24}$
2	$\omega$ OH	$1,71 \times 10^{-21}$	$9,82 \times 10^{-24}$
3	v ring	$8,56 \times 10^{-22}$	$9,34 \times 10^{-24}$
4	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$1,47 \times 10^{-20}$	$1,89 \times 10^{-23}$
5	$\rho$ CH <sub>2</sub>	...	...
Média	...	$1,60 \times 10^{-21}$	$1,35 \times 10^{-23}$

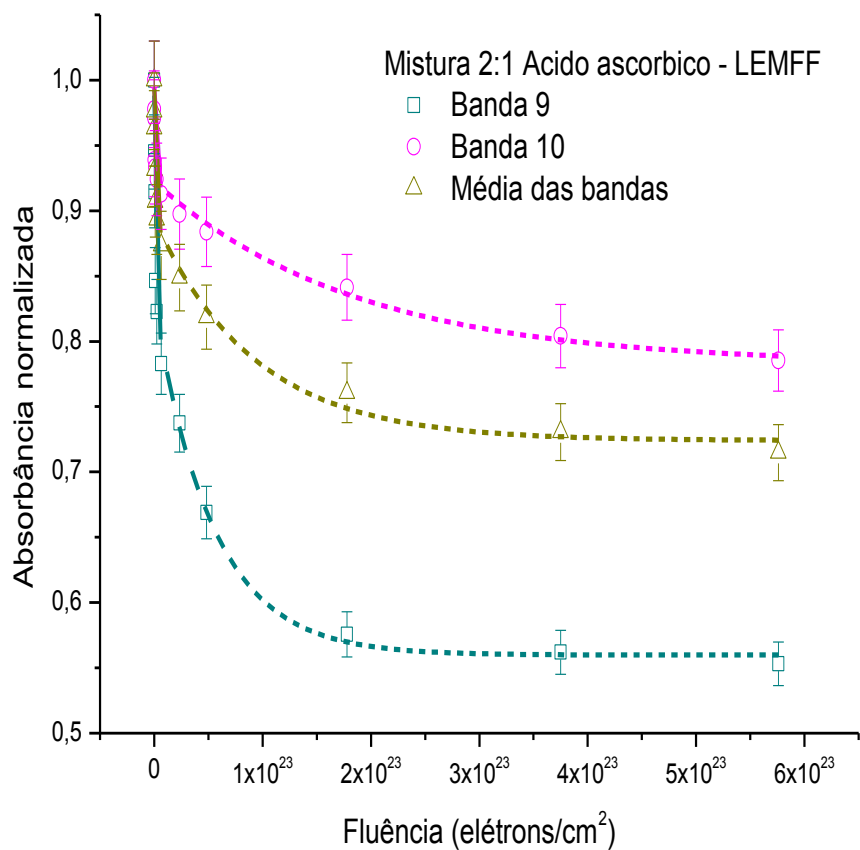


Figura 4.21b: Evolução da absorbância das bandas do ácido ascórbico na mistura 2:1.

Tabela 4.12b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 2:1 – elétrons.

Ácido ascórbico			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ (cm <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (cm <sup>2</sup> )
6	$\delta\text{CH}_2$	...	...
7	$\delta\text{COH}, \rho\text{CH}_2$	...	...
8	$\nu\text{C-O}$	...	...
9	$\nu\text{C-O}, \delta\text{COH}$	$2,61 \times 10^{-21}$	$1,85 \times 10^{-23}$
10	$\nu\text{C-C}$	$5,61 \times 10^{-21}$	$5,38 \times 10^{-24}$
Média	...	$3,93 \times 10^{-21}$	$1,08 \times 10^{-23}$

- Mistura 4:1

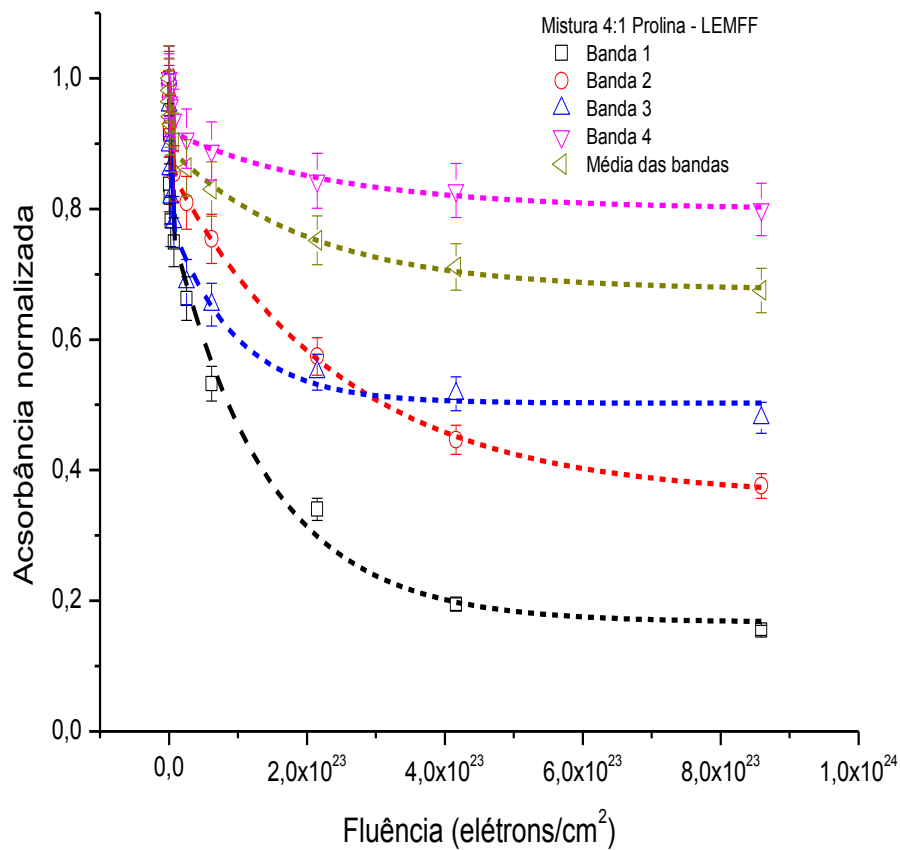


Figura 4.22a: Evolução da absorbância das bandas da prolina na mistura 4:1.

Tabela 4.13a: Seções de choque para as bandas da prolina na mistura 4:1 – elétrons.

Prolina			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$\sigma_d$ ( $\text{cm}^{-2}$ )
1	$\nu$ ring	$8,05 \times 10^{-21}$	$7,23 \times 10^{-24}$
2	$\omega$ OH	$5,20 \times 10^{-22}$	$4,06 \times 10^{-24}$
3	$\nu$ ring	$9,06 \times 10^{-22}$	$1,07 \times 10^{-23}$
4	$\rho$ CH <sub>2</sub>	$2,15 \times 10^{-22}$	$4,22 \times 10^{-24}$
5	$\rho$ CH <sub>2</sub>	...	...
Média	...	$3,90 \times 10^{-22}$	$4,92 \times 10^{-24}$

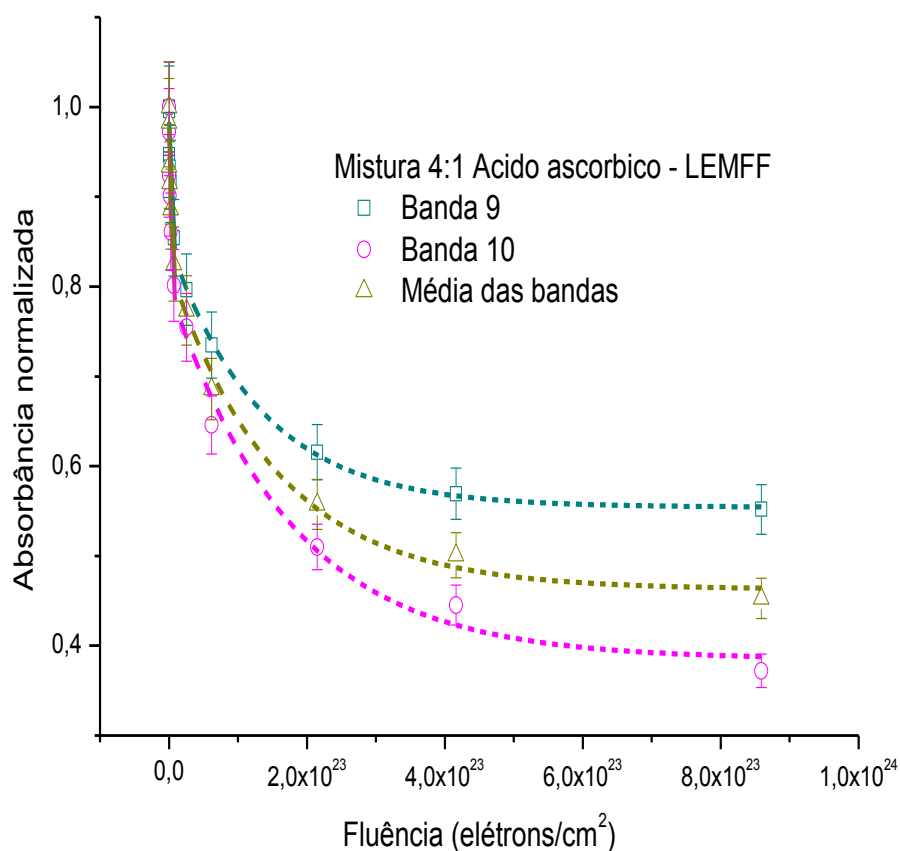


Figura 4.22b: Evolução da absorvância das bandas do ácido ascórbico na mistura 4:1.

Tabela 4.13b: Seções de choque para as bandas do ácido ascórbico na mistura 4:1 – elétrons.

Ácido ascórbico			
Bandas	Atribuições	$\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ( $\text{cm}^2$ )	$\sigma_d$ ( $\text{cm}^2$ )
6	$\delta\text{CH}_2$	...	...
7	$\delta\text{COH}, \rho\text{CH}_2$	...	...
8	$\nu\text{C-O}$	...	...
9	$\nu\text{C-O}, \delta\text{COH}$	$2,84 \times 10^{-22}$	$7,54 \times 10^{-24}$
10	$\nu\text{C-C}$	$4,15 \times 10^{-22}$	$5,73 \times 10^{-24}$
Média	...	$3,62 \times 10^{-22}$	$6,46 \times 10^{-24}$

Um estudo da evolução das bandas selecionadas também foi realizado com a mesma ideia de se observar como as estruturas destes compostos evoluem em função da fluência de elétrons, utilizando para isso os dados de área das bandas de vibração dos espectros no infravermelho destes compostos via FTIR.

## • Amostras Isoladas:

Como resultado inicial, podemos afirmar que de forma geral, a prolina e o ácido ascórbico possuem valores próximos para a seção de choque média ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ )  $\sim 10^{-22}$  cm<sup>2</sup>, contudo a prolina possui um valor ligeiramente menor, resultado este que acompanha a tendência do encontrado para a radiólise por íons, mostrando assim que a prolina resiste mais que o ácido ascórbico quando irradiados por elétrons com 2 KeV. Considerando a seção de choque ( $\sigma_d$ ), a prolina possui um valor ( $\sigma_d$ ) =  $4,44 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> e o ácido ascórbico possui um valor ( $\sigma_d$ ) =  $2,12 \times 10^{-23}$  cm<sup>2</sup>, valores quem indicam uma maior resistência da prolina em relação ao ácido ascórbico. Estes dados são apresentados nas tabelas 4.9 e 4.10 sendo que eles confirmam a ideia de que o ácido ascórbico é mais frágil do que a prolina.

Em relação à observação das bandas, como primeiro resultado temos que a estrutura com a maior seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) das bandas analisadas da prolina corresponde a banda 5, com um valor igual a  $1,30 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> associada a vibração  $\rho\text{CH}_2$ . Em relação ao ácido ascórbico, a banda com a maior seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) é a banda 6, com ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) =  $1,33 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup> possuindo uma vibração do tipo  $\delta\text{CH}_2$ . Considerando a seção de choque de destruição ( $\sigma_d$ ), a banda mais sensível da prolina continua sendo a banda 5 ( $\rho\text{CH}_2$ ), com ( $\sigma_d$ ) =  $5,37 \times 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>, já para o ácido ascórbico, a estrutura mais sensível corresponde a banda 8 ( $\nu\text{C-O}$ ), com ( $\sigma_d$ ) =  $5,20 \times 10^{-23}$  cm<sup>2</sup>.

Fazendo uma análise mais detalhada a respeito da evolução das áreas dos espectros FTIR, temos respostas diferentes em relação a irradiação por íons considerando o estudo das bandas. Para íons, as bandas mais frágeis estão associadas a espécies reativas de oxigênios (ERO). Já considerando a irradiação por impacto de elétrons, a banda com maior seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e ( $\sigma_d$ ) tanto da prolina quanto do ácido ascórbico, possui atribuição vibracional associada a estrutura  $\text{CH}_2$  (banda 5 e banda 6), esta estrutura faz parte da classe dos carbenos, sendo uma espécie bastante reativa [34], o que nos faz sugerir que o feixe de elétrons com uma energia de 2 keV, favorece a oxidação desta banda em relação as outras bandas da prolina e também do ácido ascórbico quando irradiadas por íons.

## • Das misturas das amostras

Para a irradiação por elétrons, também foi feito um estudo onde é possível visualizar de modo mais geral como ocorre o processo radiólise por impacto de elétrons

na prolina, ácido ascórbico e na mistura entre eles. Este resultado é apresentado na figura 4.23.

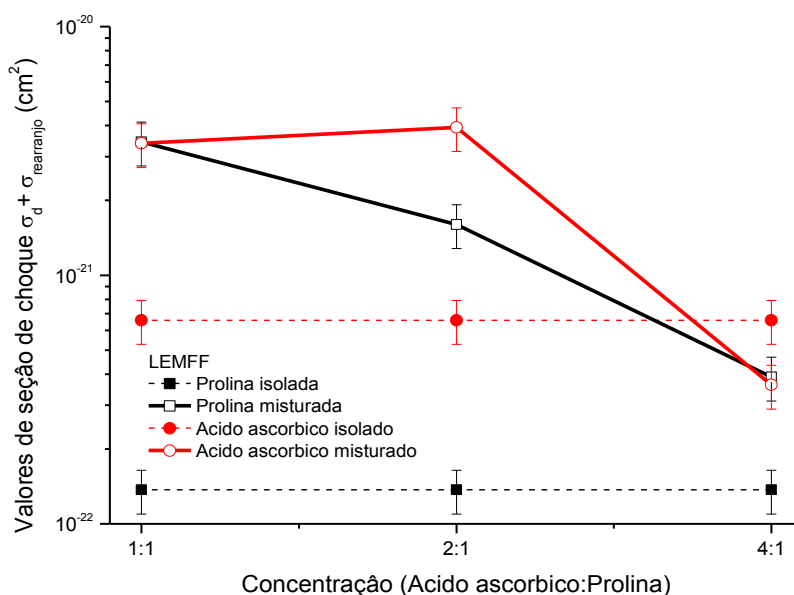


Figura 4.23: Mudanças de aspectos físico-químico da radiólise da prolina em função da concentração do ácido ascórbico.

Assim como ocorreu com os dados por impacto de íons, os resultados para o impacto de elétrons sugerem a existência da ação redutora do ácido ascórbico, sendo que este efeito torna-se evidente nas concentrações 2:1 e 4:1. Na concentração 1:1 o ácido ascórbico age na mistura contribuindo para o aumento dos valores da seção de choque e rearranjo, evidenciado assim o seu papel oxidante. Esta condição fica evidente quando olhamos para a banda 2 ( $\omega$  OH) que possui um valor quando isolada de seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) =  $3,58 \times 10^{-22}$  cm<sup>2</sup> e passa para um valor igual a  $2,62 \times 10^{-23}$  cm<sup>2</sup> na mistura 1:1, indicando que nesta concentração o ácido ascórbico contribui para a oxidação desta estrutura ligada a espécie reativa do oxigênio (ERO). Na concentração de 2:1 o valor da seção de choque desta banda diminui, chegando a  $5,20 \times 10^{-22}$  cm<sup>2</sup> para a mistura 4:1. Esta mesma tendência acontece para as bandas 1 e 3 ( $\nu$  ring) associadas a vibração do anel, deixando evidente que tanto para íons quanto para elétrons, o efeito oxirredutor do ácido ascórbico está condicionado a sua concentração na mistura. Um modelo de como ocorre o processo de oxidação e redução de espécies reativas é apresentado no capítulo 1.

Dos valores das médias das seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ), figura 4.22, podemos concluir que para irradiação por elétrons, o caráter antioxidante do ácido ascórbico na mistura com a prolina ocorre em função da sua concentração. Esta conclusão pode ser



determinada uma vez que os valores das seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ), tanto para a prolina quanto para ácido ascórbico (se comparadas quando isoladas), sofrem aumento quando temos a mistura 1:1 de pelo menos uma ordem de grandeza, passando na prolina de  $1,37 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$  para a prolina e de  $6,59 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$  para o ácido ascórbico quando isolados, para  $3,44 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  para a prolina e de  $3,39 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  para o ácido ascórbico, mostrando assim que para esta concentração, o ácido ascórbico de modo análogo a irradiação por íons, age contribuindo para uma maior degradação das estruturas da prolina evidenciando assim o seu caráter oxidativo.

Na mistura 2:1, os valores de seção de choque ainda permanecem elevados quando comparados com as amostras isoladas, onde na média as bandas da prolina possui um valor de seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) =  $1,60 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$  e para o ácido ascórbico este valor médio de seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) =  $3,93 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ , contudo já é visível uma diminuição e uma leve tendência de conservação das bandas da prolina. Para o ácido ascórbico o valor da seção de choque permanece na mesma ordem da mistura 1:1

Para a concentração 4:1, os valores de seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) para a prolina permanece diminuindo (diminui em uma ordem de grandeza), contudo ainda é maior do que quando ela sofre irradiação de modo isolado. Já para o ácido ascórbico, o valor é menor para seção de choque, deixando claro que ele se torna mais resistente ao impacto de elétrons com uma energia de 2 keV.

Dos valores de seções de choque das amostras ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ), retiramos os valores da meia vida das áreas das amostras em função da fluência de elétrons, dado este que deixa mais claro o quanto cada composto pode resistir a irradiação de elétrons com uma energia 2 keV. O cálculo de meia vida das áreas é determinado pela equação 4.1.

Os resultados obtidos foram:

- Prolina:  $5,05 \times 10^{21} \text{ íons/cm}^2$ ;
- Ácido ascórbico:  $1,05 \times 10^{21} \text{ íons/cm}^2$ ;
- Mistura 1:1:
  - Prolina:  $2,01 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^2$ ;
  - Ácido ascórbico:  $2,04 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^2$ ;
- Mistura 2:1:
  - Prolina:  $4,33 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^2$ ;
  - Ácido ascórbico:  $1,76 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^2$ ;

- Mistura 4:1:
  - Prolina:  $1,77 \times 10^{21}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $1,91 \times 10^{21}$  íons/cm<sup>2</sup>.

Destes valores podemos confirmar novamente a tendência de preservação em função da concentração do ácido ascórbico onde para a mistura 1:1 a média das bandas da prolina que é de  $2,01 \times 10^{20}$  íons/cm<sup>2</sup>, vai para  $1,77 \times 10^{21}$  íons/cm<sup>2</sup>. Este resultado também deixa evidente que a ação redutora do ácido ascórbico acontece em função da concentração do ácido ascórbico.

A partir dos valores médios de seção de choque ( $\sigma_d$ ), para as amostras isoladas e misturadas, também foi realizado um gráfico onde é possível observar o resultado da radiólise na prolina em função da concentração, figura 4.24.

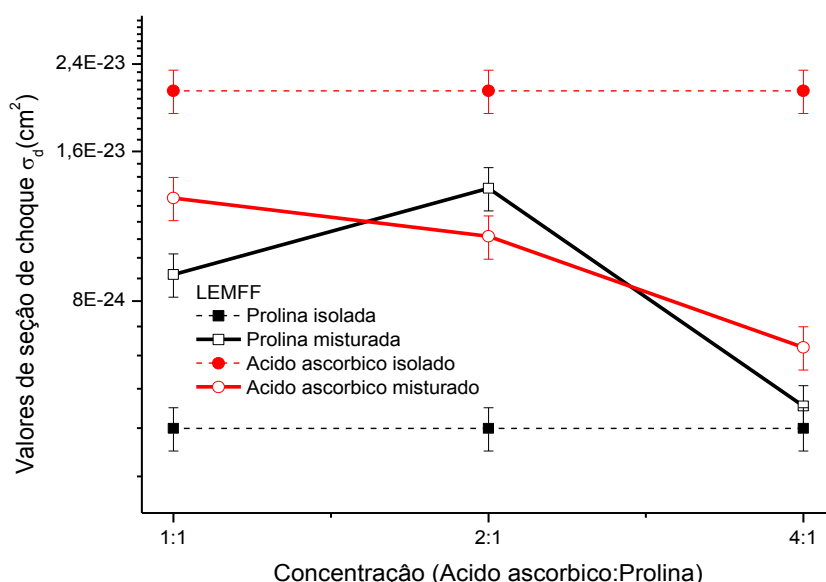


Figura 4.24: Mudanças de aspectos físico-químico da radiólise da prolina em função da concentração do ácido ascórbico.

Analisando figura 4.24 em relação as médias de seção de choque ( $\sigma_d$ ) as bandas da prolina mantem o mesmo padrão das medidas anteriores, onde inicialmente ela possui um valor baixo de ( $\sigma_d$ ) =  $4,44 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> quando irradiada por elétrons isoladamente, aumenta este valor para ( $\sigma_d$ ) =  $9,05 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> na mistura 1:1, mostrando assim a possibilidade de uma ação oxidante do ácido ascórbico na prolina. Já em relação ao ácido ascórbico existe uma situação nova, onde na mistura 1:1 o valor da seção de choque ( $\sigma_d$ ) diminui quando comparado com ele isolado, saindo de ( $\sigma_d$ ) =  $2,12 \times 10^{-23}$  cm<sup>2</sup> para ( $\sigma_d$ ) =  $1,29 \times 10^{-23}$  cm<sup>2</sup>, esses valores são próximos contudo pela primeira vez neste estudo, o

ácido ascórbico se mostra ser um agente redutor de oxidação na concentração 1:1. É importante levar em consideração que a análise na mistura 1:1 foi realizada sem os valores de três bandas, e essa falta pode ter alterado o cálculo da média.

Para a mistura 2:1, o valor de médio ( $\sigma_d$ ) da prolina continua elevado quando comparado com a amostra isolada, mostrando que para esta concentração o ácido ascórbico continua desempenhando um papel oxidante na mistura. Vendo o processo do ponto de vista do ácido ascórbico, o valor médio de ( $\sigma_d$ ) diminui ainda mais, podemos então sugerir que nesta concentração (2:1) o ácido ascórbico desempenha um papel oxidante em relação a prolina e um papel redutor em relação a ele mesmo. A tendência de preservação das bandas da prolina e do ácido ascórbico, é confirmada na mistura 4:1, onde o seu valor médio ( $\sigma_d$ ) é bem próximo ao valor da prolina isolada e para o ácido ascórbico os valor de ( $\sigma_d$ ) passa de  $2,12 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$  (isolado) para  $6,46 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$  (4:1), diminuindo o valor da seção de choque ( $\sigma_d$ ) em uma ordem de grandeza.

Para determinar a meia vida das áreas em função da fluência de elétrons vamos utilizar a equação 4.1. A meia vida das áreas nos ajuda a retirar informações a respeito da resistência das áreas das amostras irradiada por elétrons.

Os resultados obtidos foram:

- Prolina:  $1,56 \times 10^{23}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Ácido ascórbico:  $3,26 \times 10^{22}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Mistura 1:1:
  - Prolina:  $7,65 \times 10^{22}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $5,37 \times 10^{22}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Mistura 2:1:
  - Prolina:  $5,13 \times 10^{22}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $6,41 \times 10^{22}$  íons/cm<sup>2</sup>;
- Mistura 4:1:
  - Prolina:  $1,40 \times 10^{23}$  íons/cm<sup>2</sup>;
  - Ácido ascórbico:  $1,07 \times 10^{23}$  íons/cm<sup>2</sup>.

Destes valores podemos confirmar a tendência de preservação do ácido ascórbico e prolina em função da concentração do ácido ascórbico, onde os valores de meia vida médio das áreas evoluem de modo crescente partido, do valor na ordem de  $\sim 10^{22}$  íons/cm<sup>2</sup> na mistura 1:1 para o valor na ordem de  $\sim 10^{23}$  íons/cm<sup>2</sup> na mistura 4:1, resultados estes muito próximos dos valores das amostras quando irradiadas isoladamente. De modo geral

temos uma ação de oxirredução do ácido ascórbico, varia em função da sua concentração na mistura.

Um grupo da Ucrânia mapeou os canais de quebra do ácido ascórbico quando irradiados por baixas energias (7-30 eV) [88]. Esse estudo indica que o ácido ascórbico se quebra primeiro na ligação C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> ou C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> da cadeia lateral que pode estar associado a banda 10 (ν C-C), figura 4.25.

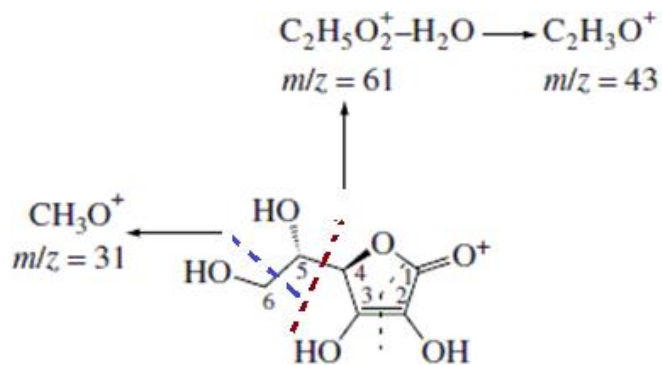


Figura 4.25: Abertura de canais de fragmentação do ácido ascórbico.

Situação similar ao encontrado pelo grupo ucraniano, também acontece com os nossos dados, onde a cadeia lateral do ácido ascórbico pode estar contribuindo para uma maior quebra das estruturas da prolina, vide o aumento acentuado nos valores de  $\sigma_d$  das bandas 1, 2, 3 e 5 na mistura 1:1. Os fragmentos desta cadeia lateral (Estruturas OH) somadas à radiação ionizante, pode estar contribuindo ainda mais para a instabilidade das bandas da prolina, onde o ácido ascórbico acaba atuando como um agente oxidante na mistura entre prolina e ácido ascórbico, figuras 4.26 e 4.27.

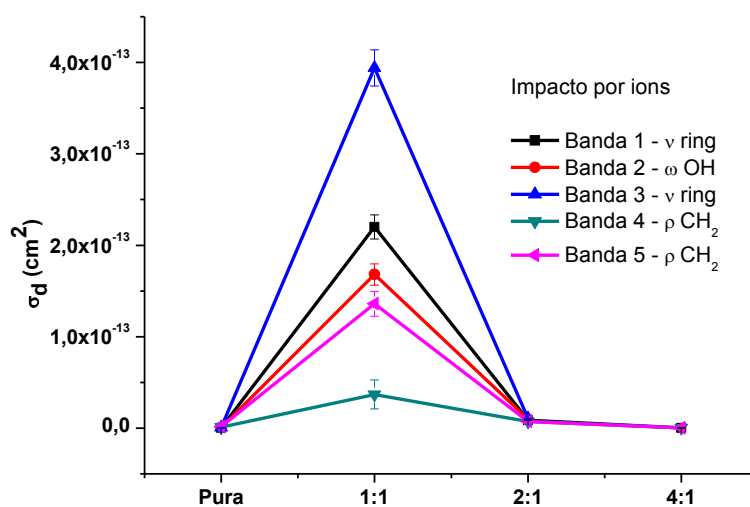


Figura 4.26: Mecanismo oxirredutor para as bandas da prolina isolada e misturas 1:1, 2:1 e 4:1.

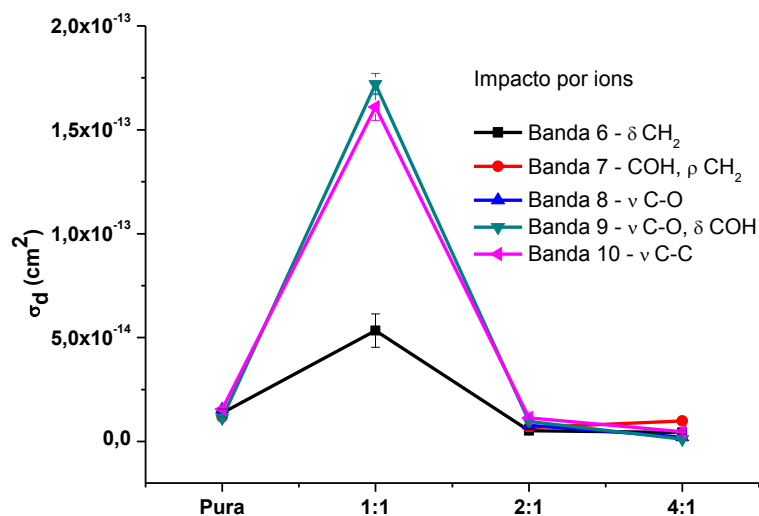


Figura 4.27: Mecanismo oxirredutor para as bandas do ácido ascórbico isolado e misturas 1:1, 2:1 e 4:1.

Na mistura 2:1 e 4:1 os valores de seção de choque  $\sigma_d$  da banda 10 ( $\nu$  C-C) passam a diminuir, e nesta situação o ácido ascórbico passa a atuar como um agente redutor da oxidação das estruturas da prolina, onde o hidrogênio ativo do antioxidante acaba neutralizando os radicais livres gerados na prolina pelo impacto de íons e elétrons.

Em relação ao modo de preparo das amostras a princípio podemos sugerir que os efeitos são similares, uma vez que o padrão de variação da evolução das áreas são parecidos, figuras 4.28 e 4.29.

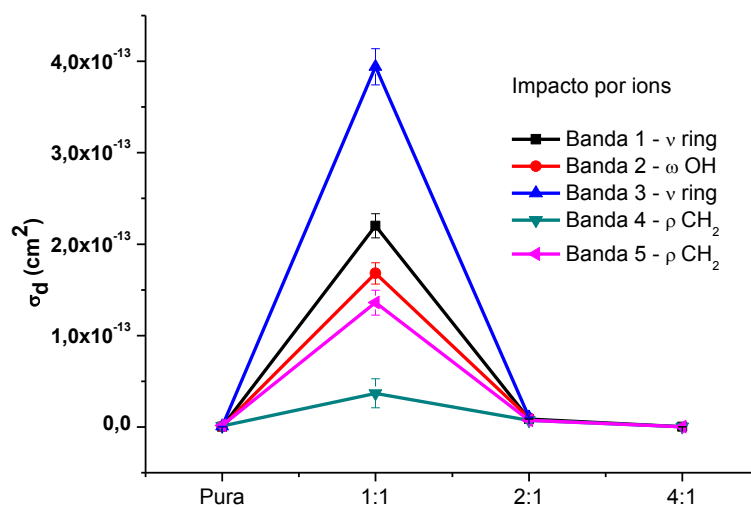


Figura 4.28: Evolução das bandas da prolina por impacto de íons.

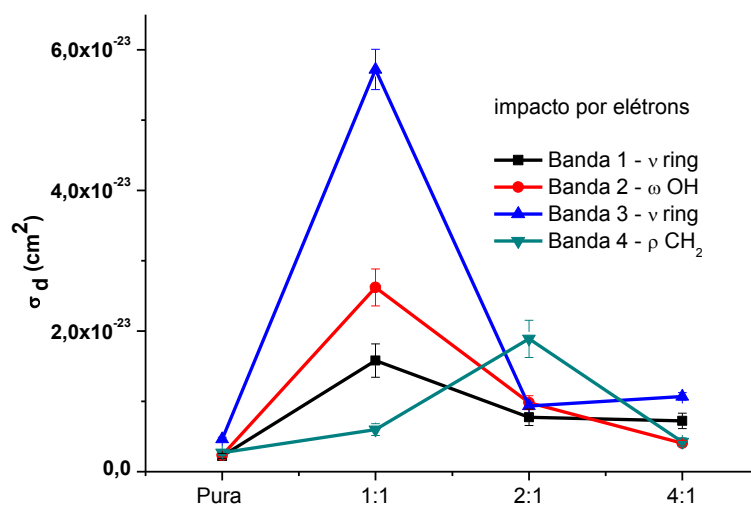


Figura 4.29: Evolução das bandas da prolina por impacto de elétrons.

Onde tanto para o impacto de íons quanto para o impacto de elétrons temos que na concentração 1:1 o ácido ascórbico age contribuindo para a oxidação e nas concentrações 2:1 e 4:1 ele acaba preservando, tornando-se um redutor.



## 5 Conclusões

Neste trabalho experimental, apresentamos novos resultados que podem auxiliar na compreensão de como ocorre a interação de um aminoácido (prolina), um antioxidante (ácido ascórbico) e a mistura entre eles em diferentes proporções (1:1, 2:1, 4:1), quando estes interagem com diferentes agentes ionizantes (íons de  $H^+$  com energia 1 MeV e elétrons com energia de 2 keV). Vale destacar que na faixa de energia em que este trabalho foi desenvolvido, íons e elétrons interagem eletronicamente com as nossas amostras.

Obtivemos seções de choque de destruição e rearranjo para as amostras separadas e a mistura entre elas em diferentes concentrações. A partir destes resultados, podemos concluir que a irradiação de íons e elétrons nas nossas amostras, faz com que exista processos físico-químicos nestas moléculas resultando na degradação e rearranjo das bandas selecionadas. Sugerimos que o processo de degradação e rearranjo molecular pode estar relacionado ao surgimento de radicais livres quando as amostras são expostas a radiação ionizante, onde um alto número destes radicais, muitas vezes derivados do oxigênio, causam defeitos na estrutura química destas amostras, principalmente danificando as ligações covalentes que existem nestes compostos.

Do estudo das amostras analisadas separadamente, concluímos que a prolina de modo geral é mais resistente a irradiação de íons e elétrons em relação ao ácido ascórbico, uma vez que os valores de seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) para a irradiação por íons foi de  $1,85 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  para a prolina e  $1,32 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  para o ácido ascórbico e para elétrons esses valores foram de  $1,37 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$  para a prolina e  $6,59 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$  para o ácido ascórbico. Considerando a seção de choque média ( $\sigma_d$ ) os resultados indicam um comportamento semelhante ao anterior, onde para a irradiação por íons a prolina na média obteve um valor de ( $\sigma_d$ ) =  $8,94 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  e para o ácido ascórbico este valor foi de ( $\sigma_d$ ) =  $1,32 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ , já na irradiação por elétrons a prolina teve um ( $\sigma_d$ ) =  $4,44 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$  e o ácido ascórbico ( $\sigma_d$ ) =  $2,12 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ . O fato de que a prolina resistir mais que o ácido ascórbico pode estar relacionado a própria estrutura química da prolina, uma vez que ela é coesa e rígida, sendo o aminoácido mais rígido dos vinte que são geneticamente codificados.

Ainda no estudo associado a irradiação por íons e elétrons das amostras isoladas, observou-se como resultado valores distintos das seções de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e ( $\sigma_d$ ) para as diferentes bandas, ou seja, cada banda se comporta de modo diferenciado quando irradiada. Por exemplo a banda 2 da prolina, que possui uma vibração no grupo funcional



OH, tem a menor de seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) entre as bandas selecionadas, já quando a irradiação é feita por elétrons esta mesma banda torna-se a segunda com o maior valor de seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ). Um resultado mais geral indica que todas as bandas comportam-se de modo similar quando irradiadas por íons e por elétrons.

Obtivemos também resultados a respeito da interação de agentes ionizantes (íons e elétrons) com a mistura em diferentes concentrações entre o aminoácido prolina e ácido ascórbico, composto este último que tem como principal característica ser um agente redutor de oxidação (antioxidante). Partimos da ideia de que a radiação ionizante que provoca danos a estrutura química da prolina, poderia ter os seus efeitos minimizados pela inserção do ácido ascórbico, na mistura entre eles.

Utilizando os valores médios de seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e ( $\sigma_d$ ) das amostras isoladas (serviram de parâmetro inicial) e misturadas, obtivemos gráficos (presentes no capítulo quatro) onde foi possível monitorar os efeitos da presença do ácido ascórbico na radiólise da prolina. Os resultados dos dados obtidos apontam que a ação redutora do ácido ascórbico, depende do valor da sua concentração na mistura com a prolina. Podemos concluir esta afirmação uma vez que na mistura 1:1 (ácido ascórbico:prolina), o ácido ascórbico tem um papel oxidante, contribuindo assim para a um acréscimo nos valores de seções de choque de destruição e rearranjo da prolina, evidenciando assim o seu caráter oxidativo. Sugerimos também um mecanismo oxirredutor, onde a quebra da ligação C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> ou C<sub>5</sub>-C<sup>6</sup> (banda 10) da cadeia lateral do ácido ascórbico pode contribuir para a oxidação da prolina.

Na mistura 2:1 tanto para íons e elétrons os valores da seção de choque ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e ( $\sigma_d$ ) permanecem elevados quando comparados com as amostras isoladas, porem para esta concentração já existe uma tendência de decréscimo nos valores de ( $\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}}$ ) e ( $\sigma_d$ ), já na mistura 4:1 temos a confirmação da ação antioxidante do ácido ascórbico. Chegamos a essa conclusão uma vez que os valores de seção de choque e rearranjo são menores quando comparados com as amostras na concentração 1:1. Em muitos casos esses valores de seção de choque e rearranjo são menores ou próximos quando as amostras estão sofrerem irradiação isoladamente.

Para confirmar esta análise de dados para as misturas, determinamos também a meia vida média das bandas das amostras sob a fluência de íons e elétrons. Este resultado mostrou que considerando a área média das amostras (prolina, ácido ascórbico e misturas), existe uma maior resistência das bandas quando ocorre um aumento na

concentração do ácido ascórbico, ou seja, mais íons ou elétrons tem que colidir com o alvo para que a área da banda caia a metade.

Logo, de modo geral, concluímos que a colisão de íons e elétrons causam danos a estrutura da prolina e que estes danos podem ser reduzidos através de um sistema de proteção, que no nosso trabalho foi realizado pelo ácido ascórbico que participa no processo de redução da oxidação das estruturas da prolina. Além disso, os resultados sugerem que o próprio ácido ascórbico pode atuar como um agente pró-oxidante (dados da mistura 1:1 tanto para íons quanto elétrons) fazendo que a prolina passe a ter valores de  $(\sigma_d + \sigma_{\text{rearranjo}})$  e  $(\sigma_d)$  maiores do que quando elas são irradiadas de modo isolado. Contudo com o aumento da concentração (2:1 e 4:1) o próprio ácido ascórbico tem um papel de agente redutor da oxidação aumentando assim a estabilidade das amostras fazendo com que elas se tornem menos sensíveis a irradiação por íons com energia de 1 MeV e elétrons com energia de 2 KeV.



## Referências

- [01] Boudaïffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A., Sanche L. **Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons.** *Science*, Vol. 287, 2000, 1658-1660.
- [02] Scheer, A. M., Mozejko, P., Gallup, G.A., Burrow, P. D. **Total dissociative electron attachment cross sections of selected amino acids.** *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, 2007, 174301.
- [03] Metreveli, N., Namicheishvili, L., Jariashvili, K., Dgebuadze, M., Chikvaidze, E., Sionkowska, A. **Identification of free radicals induced by UV irradiation in collagen water solutions.** *J. Photochemistry and Photobiology B.*, Vol. 93 (2), 2008, 61-65.
- [04] Tobias, C. A. **Future of heavy ion science in biology and medicine (Failla Memorial Lecture).** *Radiat. Res.*, Vol. 103, 1985, 1–33.
- [05] Mitin, M., Zietman, A. L. **Promise and Pitfalls of Heavy-Particle Therapy.** *J. Clin. Oncol.*, Vol. 32(26), 2014, 2855–2863.
- [06] Lacombe, S., Sech, C. Le., Esaulov, V. A. **DNA strand breaks induced by low keV energy heavy ions.** *Phys. Med. Biol.*, Vol. 49, 2004, N65–N73.
- [07] Pilling, S., Santos, A. C. F., Boechat-Roberty, H. M. **Photodissociation of organic molecules in star-forming regions.** *Astronomy & Astrophysics* Vol. 449, 2006, 1289-1296.
- [08] Brack, A. **Life in the solar system.** *Advances in Space Research.*, Vol. 24, 1999, 417-433.
- [09] Rice, J. M., Dudek, G. O. **Barber M. Mass Spectra of Nucleic Acid Derivatives.** *Pyrimidines* *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 87 (20), 1965, 4569–4576.
- [10] Garcia, G., Tejedor, G., Fuss, M. C., **Radiation Damage in Biomolecular Systems.** Springer Science, 2012.
- [11] Wolff, W., Luna, H., Sigaud, L., Tavares, A.C., Montenegro, E.C. **Absolute total and partial dissociative cross sections of pyrimidine at electron and proton intermediate impact velocities.** *J. Chem. Phys.*, Vol. 140 (6), 2014, 064309.
- [12] Sionkowska, A., Kaminska, A. **Thermal helix-coil transition in UV irradiated collagen from rat tail tendon.** *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 24, 1999, 337–340.
- [13] Miles, C. A., Sionkowska, A., Hulin, S. L., Sims, T. J., Avery, N. C., Bailey, A. J. **Identification of an intermediate state in the helix-coil degradation of collagen by ultraviolet light.** *Journal of Biological Chemistry*, Vol. 275 (42), 2000, 33014–33020.

- [14] Metreveli, N., Jariashvili, K. K., Namicheishvili, L., Svintradze, V. **UV–vis and FT-IR spectra of ultraviolet irradiated collagen in the presence of antioxidant ascorbic acid.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 73 (3), 2010, 448-455.
- [15] Hermann, J. R. **Protein and the Body**; Oklahoma Cooperative Extension Service, Division of Agricultural Sciences and Natural Resources, Oklahoma State University, 1995, T-3163-1.
- [16] Genton, L., Melzer, K., Pichard C. **Energy and macronutrient requirements for physical fitness in exercising subjects.** *Clinical Nutrition*, Vol. 29, 2010, 413-423.
- [17] Nelson, D. L., Cox, M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry.** 4th ed. New York, W. H. Freeman and Company, 2005.
- [18] Rich, A., Crick, F. H. C. **The Molecular Structure of Collagen.** *J. Mol. Biol.*, Vol. 3, 1961, 483-506.
- [19] Di Lullo, G. A., Sweeney, S. M., Korkko, J., Ala-Kokko, L., San Antonio, J. D. **Mapping the Ligand-binding Sites and Disease-associated Mutations on the Most Abundant Protein in the Human, Type I Collagen.** *The Journal of Biological Chemistry*, Vol. 277 (6), 2002, 4223-4231.
- [20] Silva, T. F., Penna, B. A. L. **Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais.** *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, Vol. 71(3), 2012, 530-539.
- [21] Swan, J. E., Torley, P. J. **Collagen: structure, functions and uses.** *Meat. Industry Research New Zealand Report*, Vol. 883, 1991, 49.
- [22] Wagner I., Musso, H. **New Naturally Occurring Amino Acids.** *Angewandte Chemie.*, Vol. 22 (11), 1983, 816-28.
- [23] David L. N., Michael, M. Cox. **Princípios de Bioquímica de Lehninger.** 6<sup>a</sup> ed., 2014.
- [24] Bhattacharjee, A., Bansal, M. **Collagen Structure: The Madras Triple Helix and the Current Scenario.** *Life*, Vol. 57(3), 2005, 161 – 172.
- [25] Carr, A., Frei, B. **Does vitamin C act as a pro-oxidant under physiological conditions?.** *The FASEB Journal*, Vol.13 (9), 2017, 1007-1024.
- [26] Oga, S., Camargo, M. M. A., Batistuzzo, J. A. O. **Fundamentos de Toxicologia.** 4<sup>a</sup> edição, 2014.
- [27] Valko, M., Izakovic, M., Mazur, M., Rhodes, C. J., Telser, J. **Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence.** *Molecular and Cellular Biochemistry*, Vol. 266, 2004, 37-56.
- [28] El-Agamey, A., Lowe, G. M., Mc Garvey, D. J., Mortensen, A., Phillip, D. M., Truscott, T. G., Young, A. J. **Carotenoid radical chemistry and antioxidant/pro-oxidant properties.** *Archives of Biochemistry and Biophysics*, Vol. 430, 2004, 37-48.

- [29] Gutteridge, J. M. C., Halliwell, B. **Antioxidants: Molecules, medicines, and myths.** Biochemical and Biophysical Research Communications, Vol. 393, 2010, 561-564.
- [30] Husain, S. R., Cillard, J., Cillard, P. **Hydroxyl radical scavenging activity of flavonoids.** Phytochemistry, Vol. 26, 1987, 2489-2491.
- [31] Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C. **Free Radicals in Biology and Medicine.** Oxford University Press, 2007.
- [32] Metreveli, N., Namicheishvili, L., Jariashvili, K., Chikvaidze, E., Mrevlishvili, G. **Ultraviolet (UV) irradiation on collagen: mechanisms of the influence.** J. of Biological Physics and Chemistry, Vol. 5, 2005, 133–136.
- [33] Halliwell, B., Patricia, J. E., Harparkash, K., Chirico, S. **Drug derived radicals: mediators of the side effects of anti-inflammatory drugs?.** Annals of the Rheumatic Diseases, Vol. 51, 1992, 1261-1263.
- [34] Barreiros, A. L. B. S. David, J. M. **Estresse oxidativo: Relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo.** Quim. Nova, Vol. 29 (1), 2006, 113-123.
- [35] Dizdaroglu, M., Jaruga, P., Birincioglu, M., Rodriguez, H. **Free radical-induced damage to DNA: mechanisms and measurement.** Free Radical Biology and Medicine, Vol. 32 (11), 2002, 1102–1115.
- [36] Duarte, T. L., Lunec, J. **When is an antioxidant not an antioxidant? A review of novel actions and reactions of vitamin C.** Free Radic. Res., Vol. 39 (7), 2005, 671–86.
- [37] Stohs, S. J., Bagchi, D. **Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions.** Free Radic. Biol. Med., Vol. 18 (2), 1995, 321–36.
- [38] Arruda, M. **Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do Ácido Fórmico na Região da Valência.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2009.
- [39] Viana, L. C. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de eucalyptus.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2008.
- [40] <http://www1.fis.puc-rio.br/site/acelerador-van-de-graaff/>; acessado em: 17/04/2018
- [41] Pilling, S., Mendes, L. A., Bordalo, V., Guaman, C. F., Ponciano, C. R., da Silveira E. F. **The influence of crystallinity degree on the glycine decomposition induced by 1 MeV proton bombardment in space analog conditions.** Astrobiology, Vol. 13(1), 2013, 79-91.
- [42] da Costa, C. A. P. **Radiólise de valina por íons de MeV analisada por espectroscopia no infravermelho.** Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2016.

- [43] Spohr, R. **Ion tracks and Microtechnology, Principles and Applications**. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 1990.
- [44] Toapanta, P. D. I. **Extensão do modelo de traço nuclear para descrever a dessorção iônica. Aplicações aos agregados de água**. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006.
- [45] Mejía, C. F. G. **Estudo dos efeitos produzidos no metano sólido por feixe de íons pesados rápidos**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2013.
- [46] Mejía, C. F. G. **Compaction of porous ices rich in water by swift heavy ions**. *Icarus*, Vol. 250, 2015, 222-229.
- [47] Seperuelo, E. D. **Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos**. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.
- [48] Petrenko, V. F., Whitworth, R. W. **Physics of ice**. Oxford University Press, 1999.
- [49] Papaléo, R. M. **Fast-Ion-Induced sputtering and modifications of molecular solids**. Tese de doutorado, Division of ion Physics, Department of Radiation Sciences, Uppsala University, Sweden, 1996.
- [50] de Castro, C. S. C. **Estudo dos mecanismos de dessorção de íons  $H^+$  e  $H^-$  emitidos por superfícies metálicas sob impacto de íons rápidos**. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1997;
- [51] Schwartz, K., Trautmann, C., Neumann, R. **Electronic excitations and heavy-ion-induced processes in ionic crystals**. *Nucl. Instrum. Methods B*, Vol. 209, 2003, 7384.
- [52] Schiwietz, G., Czerski, K., Roth, M., Staufenbiel, F., Grande, P. L., **Femtosecond dynamics -snapshots of early ion-track evolution**. *Nucl. Instrum. Methods B*, Vol. 226, 2004, 683704.
- [53] Bohr, N. **The penetration of atomic particles through matter**. *Mathematisk-Fysiske Meddelelser, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab* Vol. 18, 1948.
- [54] Iza, P., Farenzena, L. S., da Silveira, E. F. **Effects of projectile track charging on the  $H^-$  secondary ion velocity distribution**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 256, 2007, 483-488.
- [55] <http://www.fis.ufba.br/laboratorio-de-espectrometria-molecular-e-filmes-lemff>
- [56] Boylestad, R. L., Nashelsky, L. **Electrónica: Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos**. Pearson Education, 2009.
- [57] Santos, L. S. **Radiólise da alanina induzida por elétrons estudada pela técnica de infravermelho**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2017.

[58] Sales, R. M. **Estudo da degradação da glicina em fase isolada por impacto de elétrons**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2017.

[59] [www.kimballphysics.com](http://www.kimballphysics.com)

[60] Mendes, L. A. V. **Dessorção estimulada por elétrons mediante a utilização da técnica de tempo-de-vôo de polímeros**. Tese de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

[61] Eisberg, R. M. and Resnick, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas**. Editora Campus, 1979.

[62] Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

[63] Bethe, H., Ashkin, J. in **"Experimental Nuclear Physics**. ed. E. Segré, J. Wiley, New York, 1953.

[64] <https://www-nds.iaea.org/stopping/>; acessado em: 17/04/2018.

[65] Bohrer, A. C. A. **Comparação dos Sistemas Dosimétricos de Alanina e do Filme Radiocrômico B3 na Irradiação Industrial por Feixe de Elétrons**. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

[66] International Atomic Energy Agency, High dose dosimetry STI/PUB-671, Viena, 1985.

[67] Napchan, E. **Electron and photon – Matter interaction: Energy dissipation and injection level**. Journal de Physique Colloques, Vol. 50(C6), 1989, C6-15-C6-29.

[68] Grün, V. A. E. **Lumineszenz-photometrische Messungen der Energieabsorption im Strahlungsfeld von Elektronenquellen Eindimensionaler Fall in Luft**. Z. Naturforschg, Vol. 12a, 1957, 89-95.

[69] Everhart, T. E., Hoff, P. H. **Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials.**, Journal of Applied Physics, Vol. 42, 1971, 5837.

[70] Wu, C. J., Wittry, D. B., **Investigation of minority-carrier diffusion lengths by electron bombardment of Schottky barriers**. Journal of Applied Physics, Vol. 49 (5), 1978, 2827-2836.

[71] <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/> ; acessado em: 17/04/2018.

[72] Derrick, M. R., Stulik, D., Landry J. M. **Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific Tools for Conservation**. Getty Publications, 1999.

[73] Demtröder, W. **Atoms, Molecules and Photons**. Editora Springer, 2006.



- [74] Christy, A. A., Ozaki, Y., Gregoriou, V. G. **Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Editora Elsevier Science, 2001.
- [75] Alcantara, P. **Espectroscopia Molecular, Curso Física Moderna II**. Universidade Federal do Pará, 2002.
- [76] Sala, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª Ed, Editora UNESP, 2008.
- [77] Atkins, P., Paula J. **Elements of physical chemistry**. 5th ed., Oxford U.P., 2009.
- [78] Stuart, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, 2004.
- [79] Pilling, S., Seperuelo E. D., da Silveira, E. F., Balanzat, E., Rothard, H., Domaracka, A., Boduch, P. **Radiolysis of ammonia-containing ices by energetic, heavy, and highly charged ions inside dense astrophysical environments**. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 509, 2010, A87.
- [80] Seperuelo, E. D., Domaracka, A., Boduch, P., Rothard, H., Dartois, E., da Silveira, E. F. **Laboratory simulation of heavy-ion cosmic-ray interaction with condensed CO**. *Astronomy & Astrophysics*, Vol. 512, 2010, A71.
- [81] de Barros, A. L. F., da Silveira, E. F., D. Rothard, F. H., Boduch, P. **Ion irradiation of ethane and water mixture ice at 15 k: implications for the solar system and the ism**. *The Astrophysical Journal*, Vol. 824(81), 2016, 14.
- [82] Mary, Y. S., Ushakumari, L., Harikumar, B., Varghese, H. T., Panicker, C. Y. **FT-IR, FT-Raman and SERS Spectra of L-Proline**. *Journal of the Iranian Chemical Society*, Vol. 6(1), 2009, 138-144.
- [83] Bichara, L. C., Lanús, H. E., Brandán, S. A. **First Oxidation Product of Vitamin C, the Dehydro-L-Ascorbic Acid Dimer: A Study Based on FTIR-Raman and DFT Calculations**. *J. Chem. Chem. Eng.*, Vol. 5, 2011, 936-945.
- [84] [www.srim.com](http://www.srim.com)
- [85] Griffiths, P. R., Haseth, J. A., Winefordner, J. D. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. Wiley, 2007.
- [86] Shi, H., Zhou, W., Shao, R. R. Z. **Comparative study of doped ceria thin-film electrolytes prepared by wet powder spraying with powder synthesized via two techniques**. *Journal of Power Sources*, Vol. 195(2), 2010, 393-401.
- [87] Silveira, T. R. **Estudo da interação de fótons na região do ultravioleta de vácuo com moléculas de interesse biológicos em fase condensada**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2011.

[88] Zaviopulo, A. N., Romanova, L. G., Shpenik O. B. e Agafonova, A. S. Agafonova. **Electron-Impact Fragmentation of Ascorbic Acid**. Technical Physics, Vol. 54 (4), 2009, 463–468.



## Anexo 1

### Modelo clássico para Vibração de Moléculas Diatômicas.

A rigor, as vibrações moleculares devem ser tratadas quanticamente. Contudo, para algumas propriedades físicas resultados semelhantes podem ser obtidos tanto por método clássico como quântico [76].

Como o exemplo mais simples de vibrações moleculares, vamos considerar uma molécula diatômica, sendo que esta classe possui apenas uma vibração normal ( $3N - 5 = 1$ ), onde essa vibração é de alongamento e contração como mostra a figura A1. Vamos descrever o alongamento desta molécula de acordo com a mecânica clássica, assumindo que os núcleos são massas,  $m_1$  e  $m_2$ , e que a ligação entre os átomos seja feita por uma "mola" de constante  $k$  [76].



Figura A1: Modelo de alongamento de uma molécula diatômica.

Na figura acima  $k$  representa uma constante “força interatômica” dada pela lei de Hooke, onde podemos pensar  $k$  como uma força restauradora. Feito isto podemos explicar a vibração da molécula baseada na mecânica clássica. Agora, suponha que as massas  $m_1$  e  $m_2$  desloquem  $\Delta x_1$  e  $\Delta x_2$ , respectivamente, de suas posições de equilíbrio. Então, a energia potencial do sistema mostrado na figura A.1 será:

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 \quad \text{eq. A1}$$

e a energia cinética do sistema é,

$$T = \frac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{x}_2^2, \left(\dot{x}_i = \frac{dx_i}{dt}\right) \quad \text{eq. A2}$$

utilizando a equação de Lagrange para o movimento, temos

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \quad \text{eq.A3}$$

Antes de resolver a equação de Lagrange do movimento, é interessante introduzirmos novas coordenadas  $Q$  e  $X$ .

$$Q = \sqrt{\mu}(\Delta x_2 - \Delta x_1) \quad \text{eq.A4}$$

$$(\Delta x_2 - \Delta x_1) = \frac{Q}{\sqrt{\mu}} \quad \text{eq.A5}$$

e

$$X = \frac{m_1 \Delta x_1 + m_2 \Delta x_2}{\sqrt{m_1 + m_2}} \quad \text{eq.A6}$$

introduzindo também o conceito de massa reduzida.

$$\xi = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{eq.A7}$$

$Q$  representa uma coordenada do deslocamento de uma distância entre as duas massas, enquanto que o  $X$  é a coordenada do deslocamento do centro de gravidade do sistema. Usando  $Q$  e  $X$ , a energia potencial  $V$  e a energia cinética  $T$  podem ser escritas como,

$$T = \frac{1}{2} \dot{Q}^2 + \frac{1}{2} \dot{X}^2 \quad \text{eq.A8}$$

e

$$V = \frac{1}{2} k \frac{Q^2}{\xi} \quad \text{eq.A9}$$

Substituindo as equações (A8) e (A9) na equação de movimento de Lagrange, equação (A3), para  $x_i = X$ , obtemos:

$$\ddot{X} = 0 \quad \text{eq.A10}$$

Que representa um movimento de translação livre, que não é delimitada pela energia potencial. Por outro lado, a partir da equação de movimento de Lagrange em relação à coordenada  $Q(x_i = Q)$ , obtemos:

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + k \frac{Q}{\xi} = 0 \quad \text{eq.A11}$$

A partir da equação diferencial acima, podemos encontrar soluções da seguinte forma:

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu t + \varphi_0) \quad \text{eq.A12}$$

Logo temos um movimento harmônico simples com a frequência  $\nu$  e amplitude  $Q_0$ . Substituindo a equação (A12) na equação (A11), temos,

$$\left( -4\pi^2\nu^2 + \frac{k}{\xi} \right) Q = 0 \quad \text{eq.A13}$$

Logo a frequência será dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\xi}} \quad \text{eq.A14}$$

Como a frequência da mola corresponde à frequência de vibração molecular e a força de ligação química corresponde à lei de Hooke, temos que a frequência de vibração

molecular é proporcional à raiz quadrada da força e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa reduzida dos átomos.

A Tabela (A1) mostra as frequências de estiramento e as constantes de força de algumas moléculas diatômicas. Como pode ser visto na tabela (A1), quanto menor for a massa reduzida, maior será a frequência de vibração para a molécula [61,76].

Tabela A1: Frequências de vibração e força da constante  $k$  para moléculas diatômicas.

Molécula	Massa Reduzida ( $\zeta$ ) ( $1.66 \times 10^{-24}$ )	Constante $k$ ( $10^9$ dyne/cm) ( $N\ cm^{-1}$ )	$\sigma(\nu)$ ( $cm^{-1}$ )
H <sub>2</sub>	0.50	5.73	4160
HD	0.67	5.77	3631
D <sub>2</sub>	1.00	5.77	2944
<sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>	17.50	3.21	556
N <sub>2</sub>	7.00	22.9	2331
O <sub>2</sub>	8.00	11.8	1555
HF	0.95	9.17	3962
H <sup>35</sup> Cl	0.97	5.16	2886
HBr	0.98	4.06	2558
HI	0.99	3.12	2233
NO	7.46	15.9	1877
CO	6.85	19.0	2143

