UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS ALESSANDRO DA SILVA

ENSAIOS DE ANÁLISE ESTRUTURAL E ÓPTICA DE UMA RESINA

VEGETAL



LUCAS ALESSANDRO DA SILVA

ENSAIOS DE ANÁLISE ESTRUTURAL E ÓPTICA DE UMA RESINA VEGETAL

TCC apresentado ao curso de Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de licenciando em Física.

Orientador: Prof. Dr. Celso de Araújo Duarte

CURITIBA 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

ATA DA APRESENTAÇÃO E ARGUIÇÃO ORAL DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 02 dias do mês de setembro de 2022, às 9 horas e 30 minutos, na sala PE03, do Centro Politécnico, na Universidade Federal do Paraná, compareceu o acadêmico Lucas Alessandro da Silva, aluno do Curso de Licenciatura em Física do Setor de Exatas da Universidade Federal do Paraná, para fazer a apresentação e arguição oral relativa ao seu Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), intitulado "ENSAIOS DE ANÁLISE ESTRUTURAL E ÓPTICA DE UMA RESINA VEGETAL", orientado pelo Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte, perante a banca examinadora, que foi assim constituída: Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte, como Presidente da Banca, Prof. Dr. Evaldo Ribeiro, como 1º Membro da Banca e Prof. Dr. Emerson Cristiano Barbano, como 2º Membro da Banca. Após assistirem a exposição do acadêmico acima nomeado e arguirem-no sobre diferentes aspectos do TCC apresentado, os membros da banca reuniram-se para atribuição da nota final, a qual foi 90 (noventa), de acordo com o Relatório de Avaliação de TCC, que acompanha esta Ata, estando o acadêmico aprovado na disciplina TCC2, com a recomendação de que todas as sugestões de correções indicadas pela Banca sejam atendidas e que a versão definitiva do TCC seja entregue conforme as regras estabelecidas pelo Colegiado de Curso e no prazo fixado. A nota final foi comunicada ao acadêmico. Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente da Banca declarou encerrada a seção e todos os membros da Banca assinaram a presente Ata.

Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte Presidente da Banca

Prof. Dr. Evaldo Ribeiro 1º Membro da Banca

nerso. Gistia

Prof. Dr. Emerson Cristiano Barbano 2° Membro da Banca

uno

Lucas Alessandro da Silva Orientando



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

RELATÓRIO DE AVALIAÇÃO DE TCC

CURITIBA, 02 DE SETEMBRO DE 2022

ACADÊMICO: Lucas Alessandro da Silva

TEMA: "ENSAIOS DE ANÁLISE ESTRUTURAL E ÓPTICA DE UMA RESINA VEGETAL"

ORIENTADOR (PRESIDENTE):

Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte

DEMAIS MEMBROS DA BANCA:

Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

vallo

Prof. Dr. Emerson Cristiano Barbano Emerson Gintiano Barbano

NOTAS ATRIBUÍDAS (ENTRE 0,0 E 10,0)

	Nei	NOi
1º MEMBRO	8.5	9,0
2° MEMBRO	8.5	9,5
3° MEMBRO	8.5	10,0
MÉDIAS	NE = 8,5	NO = 9,5
NOTA FINAL	9,0	



Dedico esse trabalho a minha família, que sempre se preocupou com minha educação e me apoiou em minhas decisões. Dedico também ao meu falecido pai, uma das pessoas mais excepcionais que conheci.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família, que não mediu esforços para me motivar e auxiliar com minha permanência nessa jornada.

Aos meus amigos mais próximos, Eleelson e Henrique, que não somente sempre estiveram ao meu lado nos momentos de necessidade, mas também tornaram o ambiente acadêmico muito mais leve.

A todos os professores do setor de exatas e educação, que além de terem sido fundamentais para todo o meu aprendizado, também se tornaram uma referência para minha carreira docente.

Ao Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte por sua excepcional orientação e consideração, além de sua grande atenção e dedicação ao longo do desenvolvimento do projeto.

"A natureza é um enorme jogo de xadrez disputado por deuses, e que temos o privilégio de observar. As regras do jogo são o que chamamos de física fundamental, e compreender essas regras é a nossa meta."

Richard Feynman

RESUMO

Um trabalho foi realizado com intenção de investigar características ópticas e estruturais de uma secreção vegetal de uma árvore. Foram utilizadas técnicas de caracterização que incluem a difração de raios X, fotoluminescência em função da potência e da variação de temperatura, além de uma espectroscopia de transmitância e absorbância. A partir disso, investigou-se a possibilidade da presença de estruturas cristalinas na resina, além de uma análise de picos de emissão fotoluminescente e sua dependência com grandezas como temperatura, tempo de exposição e potência do laser UV. Com relação a técnica de difração de raios X, as amostras analisadas indicaram uma estrutura totalmente amorfa na resina. Observou-se uma relação inversa entre a temperatura da amostra e a intensidade de fotoluminescência, onde teorizou-se que o intercâmbio de portadores e os fônons são responsáveis pelo efeito. Por fim, discutiu-se a possível presença do efeito de espalhamento Rayleigh da luz a partir de uma análise de transmitância de diferentes espessuras da resina.

Palavras-chave: Resina. Transmitância. Ultravioleta. Fotoluminescência. Difração de raios X.

ABSTRACT

A work was elaborated with the intention of examining the optical and structural characteristics of a tree secretion resinous. Characterization techniques include x-ray diffraction, photoluminescence as a function of power and temperature characterization, besides transmittance and absorbance spectroscopy. This enables an investigation of the possibility of the presence of crystalline structures in the resin, in addition to an analysis of photoluminescent emission and its dependence on quantities such as temperature, exposure time and UV laser power. With the x-ray technique, the differences indicate an amorphous structure in the resin. An inverse relation between the sample temperature and the photoluminescence intensity was observed, where it is theorized that the exchange of the electrons and the phonons are responsible for the effect. Finally, the possible presence of the Rayleigh scattering of light was discussed from a transmittance analysis of different resin thicknesses.

Keywords: Resin. Transmittance. Ultraviolet. Photoluminescence. X-ray diffraction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DE DIFRAÇÃO	16
FIGURA 2 – ESTRUTURA E POLÍMEROS DO ISOPRENO	18
FIGURA 3 – AMOSTRA DA RESINA	20
FIGURA 4 – AMOSTRAS CLIVADAS DA RESINA	20
FIGURA 5 – AMOSTRAS EM PÓ	20
FIGURA 6 – AMOSTRA COM MENOR ESPESSURA	21
FIGURA 7 – DIFRATÔMETRO SHIMADZU	21
FIGURA 8 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO DIFRATÔMETRO	22
FIGURA 9 – ESQUEMA DE MONTAGEM EXPERIMENTAL DE	
FOTOLUMINESCÊNCIA	23
FIGURA 10 – AMOSTRA EM PÓ NO PORTA AMOSTRA DO DIFRATÔMETRO)26
FIGURA 11 – INCIDÊNCIA DO LASER NA AMOSTRA: PONTO CLARO INDICA	ADO
PELA SETA	26
FIGURA 12 – INCIDÊNCIA DO LASER NA RESINA A 16 K	32
FIGURA 13 – RESINA APÓS A VARIAÇÃO DE TEMPERATURA	34

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 -	DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA COM VARREDURAS DE 10° A 80
	°, 33° A 35° E 20 A 23° COM RESPECTIVAS VELOCIDADES DE
	VARREDURA 2,0°/min, 0,01°/min E 0,005°/min24
GRÁFICO 2 -	DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA EM PÓ COM VARREDURA DE 10°
	A 80° COM PICOS REFERENTES AO ALUMÍNIO, ALÉM DE OUTRA
	VARREDURA EM 18° A 22° COM APARENTE CONCAVIDADE EM
	20°
GRÁFICO 3 –	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DA CONSECUTIVOS DA
	RESINA VEGETAL ENTRE UMA FAIXA DE 270 nm E 1100 nm COM
	VARIAÇÃO DE TEMPO DE 18 MINUTOS27
GRÁFICO 4 -	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM UMA REGIÃO
	ESPACIAL B DA RESINA VEGETAL EM UMA FAIXA DE 332 nm A
	420 nm
GRÁFICO 5 -	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA COM VARIAÇÃO DE UM
	TOTAL DE 64 MINUTOS DE DE EXPOSIÇÃO A UV ENTRE
	ENERGIAS DE 1,12 eV E 4,6 eV COM ABERTURA DE FENDA DO
	MONOCROMADOR DE 100 um
GRÁFICO 6 -	INTENSIDADE INTEGRADA PARA O PICO DE 3,55 eV EM FUNÇÃO
	DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO À UV COM AJUSTE EXPONENCIAL
	DECRESCENTE ENTRE 0 E 70 MINUTOS
GRÁFICO 7 -	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA NORMALIZADOS EM
	FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER COM VARIAÇÃO DE 0,01 uW E
	4,1 uW EM UMA FAIXA DE 270 nm E 1100 nm
GRÁFICO 8 -	INTENSIDADE INTEGRADA PARA OS PICOS CENTRALIZADOS
	EM 3,54 eV, 2,14 eV E 1,22 eV EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO
	LASER, DE 0,01 μ W a 4,1 μ W (EM ESCALA NOMINAL) COM
	APARENTE LINEARIDADE ENTRE AS GRANDEZAS
GRÁFICO 9 -	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA NORMALIZADOS COM
	VARIAÇÃO DA POTÊNCIA (EM μW) À TEMPERATURA DE 16 K
	ENTRE UMA FAIXA DE 270 nm E 1100 nm
GRÁFICO 10	– ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA COM VARIAÇÃO DA
	TEMPERATURA ENTRE 16 K E 300 K EM UMA FAIXA DE 270 pm E

	1100 nm COM UM PICO DE CENTRO 374 nm E LARGURA DE 90	
	meV3	3
GRÁFICO 11	– ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DAS AMOSTRAS DE	
	ESPESSURAS DECRESCENTES ATÉ 2 mm NORMALIZADAS COM	N
	RELAÇÃO A MAIOR INTENSIDADE EM UMA FAIXA DE 200 nm A	
	800 nm. AS CURVAS FORAM NORMALIZADAS PELO VALOR DE	
	TRANSMITÂNCIA DE 800 nm	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	JUSTIFICATIVA	14
1.2	OBJETIVOS	14
1.2.1	Objetivo geral	14
1.2.2	Objetivos específicos	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1	FOTOLUMINESCÊNCIA	15
2.2	ESTRUTURA CRISTALINA	15
2.3	ESTRUTURA AMORFA	16
2.4	ABSORBÂNCIA E TRANSMITÂNCIA	17
2.5	CARACTERÍSTICAS DA RESINA	18
3	MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1	MANIPULAÇÃO DE AMOSTRAS	19
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	21
3.3	FOTOLUMINESCÊNCIA	22
3.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA E TRANSMITÂNCIA	24
4	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	24
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	24
4.2	FOTOLUMINESCÊNCIA	26
4.3	ABSORBÂNCIA E TRANSMITÂNCIA	34
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	37
	REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

A resina vegetal é originada em algumas espécies de árvores como um mecanismo de defesa. Na presença de alguma lesão, como galhos quebrados, cortes estruturais e picadas de insetos invasores, uma substância viscosa permeia a ferida. Inicialmente ocorre a perda de óleos essenciais via evaporação ou destilação, deixando assim um resíduo sólido pouco duro, insolúvel em água, mas solúvel em álcool e em hidrocarbonetos. Com o passar do tempo, devido à oxidação e polimerização de alguns dos seus componentes, acaba se tornando cada vez mais duro e insolúvel, onde isso justifica a sua capacidade de fossilização. Isso fornece uma proteção eficaz contra a perda de substâncias vitais e patógenos. Os terpenos, substância mais abundante das resinas, possuem componentes voláteis que liberam um odor atraente para animais predadores de insetos herbívoros. Dessa maneira, esses animais impedem que as árvores sejam danificadas por insetos e patologias enquanto a resina ainda está fresca e no estágio de endurecimento (ECYCLE, 2022).

A versão fossilizada da resina, denominada como âmbar, foi reconhecida por Tales de Mileto em 600 a. c, pois atraia pequenos pedaços de palha ao ser esfregada na pele de animais (ARAÚJO, 2018). Essa capacidade peculiar e intrigante possibilitou o início da história da eletricidade, por isso o termo grego utilizado para designar a pedra (eléktron) foi utilizado para fenômenos de mesma natureza. Além disso, foi popularizada com o filme "Jurassic Park" devido ao seu potencial de fossilização, que possibilitou a preservação de diversos tipos de insetos, plantas e animais durante dezenas de milhões de anos de idade. Por esse motivo, a substância viabilizou grande parte do conhecimento acerca da evolução de insetos e plantas, sendo uma importante descoberta para a paleontologia (BRANCO, 2022).

Atualmente, a utilidade da resina envolve a proteção e preservação de superfícies, uso como isolantes e adesivos, além de fins medicinais e cosméticos. Porém, devido ao desenvolvimento industrial e à elevada procura deste tipo de material, as resinas naturais têm sido substituídas por sua versão sintética e por outros produtos. No entanto, algumas resinas naturais, devido às suas propriedades físicas e químicas, ainda são utilizadas na fabricação de cosméticos, farmacêuticos, tintas e vernizes (GIGANTE, 2005).

1.1 JUSTIFICATIVA

As discussões possibilitadas pelo estudo podem aprofundar o conhecimento referente às características físicas da resina. Além disso, a motivação do estudo é baseada na descoberta de nanoestruturas cristalinas em subprodutos do asfalto (DUARTE e GEPIAK, 2022).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O desenvolvimento desse estudo tem como objetivo investigar características estruturais e ópticas de uma secreção resinosa produzida por uma árvore encontrada em Curitiba.

1.2.2 Objetivos específicos

Investigar a presença de estruturas cristalinas através da técnica de difração de raios X. Estudar os picos de emissão luminescente através da fotoluminescência e sua dependência com grandezas como temperatura, tempo de exposição ao ultravioleta e potência do laser. Além disso, verificar o intercâmbio de portadores na amostra. Por fim, verificar energias de transição a partir das medidas de absorbância.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência é um fenômeno que consiste na emissão de luz por um material (luminescência) a partir da incidência de luz por uma fonte externa. O processo pode causar a excitação de um elétron para um determinado nível de energia, que irá permanecer nesse estado por um certo tempo e retorna ao estado de energia original. Isso pode ocorrer através de vários canais possíveis, onde entre eles estão canais radioativos para os quais a relaxação acontece com emissão de fótons de energia menor ou igual à do fóton recebido. Nesse processo, a energia emitida é menor que a recebida por uma amostra pois o excesso de energia do sistema excitado pode ser dissipado de outras formas, como por exemplo, através de fônons. (MACHADO, 2010).

Em materiais orgânicos, os sistemas moleculares apresentam bandas de energia, que são separadas por faixas de energia não ocupáveis pelos elétrons (ou buracos), denominados gaps de energia. Nessa estrutura de níveis energéticos, a distribuição de elétrons segue uma ocupação seguindo o princípio da exclusão de Pauli, em que as bandas são preenchidas. Distingue-se, assim, as bandas ou níveis orbitais moleculares ocupados e não ocupados, e nesse âmbito, temos os chamados níveis HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), formando-se entre eles um espaço vazio, desocupado, que corresponde a um gap de energia. Assim, numa excitação óptica, decorrente da absorção de um fóton por um elétron, este pode saltar do nível HOMO para o nível LUMO, desde que a energia do fóton seja suficiente para essa transição. Após esse processo, o elétron sofre uma série de processos de espalhamento dentro da banda cujo mínimo de energia é o LUMO, até que atinja esse mínimo valor. E, passado um tempo característico, o elétron retorna do nível LUMO para o nível HOMO (localizado na banda de energia inferior), emitindo um fóton com energia exatamente igual ao gap entre as duas bandas. Esse fóton é justamente o que corresponde à luminescência da amostra, e que é detectado através da técnica de fotoluminescência. Está claro, portanto, que essa técnica revela informação valiosa sobre a estrutura energética do material.

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA

Uma estrutura cristalina constitui-se de um agrupamento ordenado de átomos, íons ou moléculas que apresenta um padrão que se repete nas três dimensões. Isso possibilita que, ao conhecer a posição de um átomo da rede, pode-se determinar com precisão a posição de um outro átomo qualquer, independente da distância entre ele e o primeiro. (CALLISTER, 2016).

Uma técnica eficaz para determinar a possibilidade de estrutura cristalina é a difração de raios X. Isso ocorre pois os raios X tem comprimento de onda muito próximo aos valores de distância entre planos cristalinos. Pode-se considerar um conjunto de planos paralelos separados por uma distância (d), onde ao incidir um feixe com comprimento de onda (λ), a diferença do caminho percorrido entre planos vizinhos é de ($2d \operatorname{sen} \theta$), como demonstra a FIGURA 1. Caso os raios refletidos por diferentes planos tenham interferência construtiva, a diferença de percurso é descrita conforme a lei de Bragg (HALLIDAY, 2009):

$$2d \, \mathrm{sen} \,\theta = n\lambda \tag{1}$$

d





2.3 ESTRUTURA AMORFA

P1

Os sólidos que não possuem cristalinidade em nenhuma escala significativa são denominados como amorfos, ou até mesmo de líquidos super-resfriados, visto que suas estruturas atômicas podem lembrar as de um líquido. A distinção entre uma estrutura cristalina e amorfa depende da facilidade pela qual sua estrutura atômica aleatória no estado líquido pode se transformar em um estado ordenado, durante o processo de solidificação. Dessa maneira, pode-se dizer que os materiais amorfos são diferenciados dos cristalinos por suas estruturas atômicas ou moleculares relativamente complexas, que podem se tornar ordenadas somente com alguma dificuldade.

Em ambos os tipos de estruturas, os átomos estão vibrando constantemente em frequências muito altas e com amplitudes relativamente pequenas devido às suas temperaturas. Essas vibrações de átomos vizinhos estão acopladas em virtude de suas ligações atômicas. Essas vibrações são coordenadas de modo a produzir ondas que se propagam pela rede. A energia térmica vibracional para um material consiste em uma série dessas ondas elásticas, com uma faixa de distribuições e frequências. Apenas certos valores de energia são permitidos, e um único quantum de energia vibracional é chamado fônon. Uma característica das estruturas amorfas é que elas contêm um espalhamento de fônons de maneira muito mais eficiente que as cristalinas, pois nesse tipo de estrutura, geralmente os fônons são responsáveis pela condução de calor, e não os elétrons (CALLISTER, 2016).

2.4 ABSORBÂNCIA E TRANSMITÂNCIA

A transmitância é uma definição que demonstra qual proporção da luz de determinado comprimento de onda atravessa o material. Essa quantidade é descrita pela equação (2) onde (*I*) é a densidade do fluxo transmitida e (I_0) é a densidade do fluxo incidente (HECHT, 1991):

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{2}$$

Já a absorbância é um conceito que exprime a capacidade dos materiais em absorver luz de determinado comprimento de onda (BRASLAVSKY, 2007). Essa grandeza depende da transmitância (*T*) conforme equação (3):

$$A = -\log_{10}T\tag{3}$$

Ambas as grandezas são adimensionais. Ao medir a absorbância de uma amostra para comprimentos de onda variáveis, pode-se verificar as energias de transição eletrônicas de um material.

FIGURA 2 – ESTRUTURA E POLÍMEROS DO ISOPRENO

2.5 CARACTERÍSTICAS DA RESINA



C₁₀ - monoterpenos C₁₅ - sesquiterpenos C₂₀ - diterpenos

> C_{25} - sesterterpenos C_{30} - triterpenos C_{40} - carotenos $(C_5)n$ - poliisoprenos

FONTE - GIGANTE (2005).

Sua composição orgânica varia muito dependendo da origem botânica, mas existem variações de terpenos em comum a todas as resinas. Os terpenos são uma classe extensa de compostos químicos muito abundantes na natureza. Eles são definidos como polímeros do isopreno (C5 H8). Existe uma classificação em função do número de carbonos do terpeno, que nas resinas, pode chegar até 30 carbonos, estrutura denominada como triterpeno, conforme FIGURA 2. As resinas naturais geralmente apresentam mono-, sesqui-, di- e tri-terpenos. A composição química das resinas pode sofrer alteração ao longo do tempo, devido à processos como a isomerização, oxidação e também polimerização. Tudo isso ocorre devido à exposição ao ar e à luz ou aos diferentes tipos de processamento a que são submetidas. Estas alterações fazem com que a resina sofra alterações da cor com progressivo escurecimento, perda de transparência e de brilho (GIGANTE, 2005). As resinas geralmente não possuem estruturas cristalinas, sendo assim classificadas como materiais amorfos. No entanto, existem estudos que demonstram que o âmbar, versão fossilizada da resina, possui componentes cristalinos (BRANCO, 2016).

As substâncias resinosas apresentam-se inodoras ou com um ligeiro aroma, além de características translúcidas ou transparentes, cuja cor vai do amarelo ao castanho escuro. Menos frequentemente, as cores podem incluir tons variados de vermelho, branco, marrom, verde, azulado e tons profundos de outras cores, onde isso depende da árvore produtora. Sua versão fossilizada, pode quebrar como o vidro, quando aquecido amolece e pode chegar a fundir, podendo inflamar-se com uma chama até se transformar em fuligem. Seu ponto de derretimento varia entre 200 a 380°C, mas geralmente a tendência é fazer com que a superfície fique mais queimada do que propriamente derretida. Isso ocorre pois a substância não é uma condutora térmica efetiva. As cores fluorescentes comuns do âmbar incluem azul ou amarelo e, menos frequentemente, verde, laranja ou branco. Apesar dessas características serem referentes ao âmbar, algumas podem ser similares a uma resina em sua forma sólida (GETTY, 2013).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MANIPULAÇÃO DE AMOSTRAS

A amostra utilizada está exposta na FIGURA 3. Ela foi encontrada como sendo a secreção endurecida na superfície de um tronco de uma árvore, localizada na calçada Av. Francisco H. dos Santos, vizinha ao campus Centro Politécnico, sendo a árvore presumivelmente do gênero Acácia (vulgarmente, das acácias). A secreção foi encontrada já no estado condensado, como um rígido material de cor caramelo escuro com bastante resistência mecânica e ao fogo. Como a resina estava presente na superfície de uma árvore, houveram influências externas, como a condição climática. Dessa maneira, é possível que a resina possa ter sofrido várias agregações e transformações que não diziam respeito a sua natureza intrínseca. Mesmo assim, o manuseio da amostra foi criterioso para evitar-se a contaminação com qualquer agente (uso de luvas, pinças, etc.).

Para utilização do equipamento de difração de raios X a amostra deve ter uma superfície plana. Isso ocorre pois a distância entre a amostra e a fonte de raios X deve ser fixa. Superfícies de amostra irregulares alteram essa distância, facilitando assim a ocorrência de erros de medida. Dessa maneira, buscou-se manipular a resina de maneira a atender esse requisito. Como o material é de difícil manipulação devido à sua dureza, optou-se por clivar múltiplas vezes a amostra da resina, utilizando-se uma lâmina e um martelo, conforme FIGURA 4.

Também considerou-se transformar o material em pó para comparação com o resultado das superfícies clivadas, demonstrado na FIGURA 5. O pó foi obtido pressionando-se um pedaço da amostra entre duas chapas de alumínio. Escolheu-se

esse material pois uma eventual contaminação da amostra com o alumínio não poderia prejudicar as medidas, já que o porta amostras do equipamento é constituído de alumínio. Sendo assim, a medida de espalhamento de raios X obtida pelo equipamento já vai vir intrinsicamente contaminada com linhas de difração do alumínio, oriundas da substância e do porta amostras.

FIGURA 3 – AMOSTRA DA RESINA



FONTE: O autor (2022).

FIGURA 4 – AMOSTRAS CLIVADAS DA RESINA



FONTE: O autor (2022).

FIGURA 5 – AMOSTRA EM PÓ



FONTE: O autor (2022).

Para a utilização da amostra no espectrômetro de transmissão, considerou-se deixar a amostra com menor espessura possível utilizando-se uma grosa, para aumentar o sinal de luz transmitida, conforme FIGURA 6.

.

FIGURA 6 – AMOSTRA COM MENOR ESPESSURA

FONTE: O autor (2022).

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O difratômetro utilizado é da marca Shimadzu, equipamento multiusuário do LORXI – Departamento de Física da UFPR, conforme FIGURA 7.

O funcionamento do equipamento é baseado na irradiação de raios X no material, de maneira a medir o ângulo e a intensidade dos raios que deixam a superfície. Isso é feito com um detector de raios X, que em conjunto com a fonte se movem de forma circular, onde a amostra é fixada no centro dessa circunferência, conforme FIGURA 8.



FIGURA 7 – DIFRATÔMETRO SHIMADZU

FONTE: O autor (2022).



FIGURA 8 – ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO DIFRATÔMETRO

FONTE: Difração de Raios X. Instituto de Física Gleb Wataghin, 2014. Disponível em: https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/. Acesso em: 30 abr. 2022.

Isso funciona pois os átomos de um cristal são espaçados de forma simétrica, fazendo com que um padrão de interferência seja criado a partir da incidência, onde esse comportamento é descrito pela lei de Bragg. As diferenças de fase que diferem de números inteiros são aniquiladas, onde o detector apenas registra os ângulos que indicam planos cristalinos. Todas as medidas foram executadas com passo de 0,02° na configuração $\theta - 2\theta$.

3.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

Para a coleta de dados de fotoluminescência, pode -se utilizar equipamentos que podem ser visualizados na FIGURA 9 Para a excitação dos elétrons da amostra, o sistema conta com um laser ultravioleta de modelo QSL- 266-5S4B da fabricante *Lasermate*, cujo comprimento de onda é de 266 nm. O feixe gerado passa por um filtro de densidade neutra, para controlar a intensidade do sinal. Após atingir a amostra localizada no criostato, irá ocorrer a emissão de luz, que irá passar por duas lentes coletoras de sinal, uma para transformar o sinal em raios paralelos, outra para convergir esses raios para o monocromador. As lentes contam com reguladores, o que possibilita maximizar a intensidade do sinal medido. A abertura da fenda do monocromador conta com regulagem do tamanho, variando de 100 um a 500 um. Esse equipamento está acoplado a um detector CCD (*Charged Coupled Device*) modelo DV401A – UV. Como os espectros são medidos em comprimento de onda em nm, é possível realizar uma conversão para a energia equivalente, em eV, conforme

equação (4). Isso pode ser feito pois em alguns casos há uma discussão referente às transições eletrônicas.

$$E[eV] = \frac{1239,852}{\lambda[nm]}$$
(4)



FIGURA 9 – ESQUEMA DE MONTAGEM EXPERIMENTAL DE FOTOLUMINESCÊNCIA

FONTE: O autor (2022).

A fonte do laser ultravioleta é originada a partir de um laser verde com faixa de 532 nm, que ao atravessar um dobrador de frequência, gera o sinal observado de 266 nm. Isso repercute na captura do espectro de fotoluminescência, pois pode-se verificar a ocorrência de picos nas faixas de 532 nm, 798 nm e 1064 nm. Esses picos são múltiplos de emissões do laser, onde devido à inexistência de filtros seletivos apropriados no laboratório, alguns espectros de fotoluminescência coletados apresentam esses picos. Um controlador modelo Lakeshore 331 é acoplado ao criostato, cujo conjunto possibilita a variação de temperatura da amostra, podendo alcançar até 16 K. As medidas que não usaram esse equipamento foram realizadas na temperatura ambiente. Todas as medidas foram executadas com CCD configurado com *overlap* de 30%.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA E TRANSMITÂNCIA

Para medir as grandezas de absorbância e transmitância, o modelo do equipamento utilizado é o Perkin Elmer Lambda 1050 UV/NIS/NIR. Ele é capaz de caracterizar amostras nas regiões de comprimento de onda entre o ultravioleta, visível e infravermelho. Seu funcionamento é baseado em uma fonte de luz e um monocromador, que separa a luz em diferentes comprimentos de onda individuais para ser capturada por um detector.

4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X



GRÁFICO 1 – DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA COM VARREDURAS DE 10° A 80°, 33° A 35° E 20 A 23° COM RESPECTIVAS VELOCIDADES DE VARREDURA 2,0°/min, 0,01 °/min E 0,005°/min

FONTE: O autor (2022).

Com relação à primeira amostra, foi feita uma varredura de 10° a 80° com *scan speed* (velocidade de varredura) de 2,0 °/min, conforme GRÁFICO 1. Após isso, para verificar a possibilidade de picos estreitos, duas medidas foram feitas com *scan speed* menor, uma em 21° e outra em 34°. A primeira foi executada valor de 0,01 °/min e a segunda com 0,005°/min.

O difratograma de um corpo cristalino é sempre caracterizado pela presença de picos estreitos. Já o difratograma de um material amorfo é caracterizado pela ausência de picos estreitos, que dão lugar a picos largos e difusos. Em confronto com a observação do GRÁFICO 1, constatou-se que não há fases cristalinas na resina, sendo assim, a resina analisada possui estrutura amorfa. O mesmo procedimento foi repetido com a amostra da resina em pó, conforme GRÁFICO 2 e FIGURA 10.





FONTE: O autor (2022).



FIGURA 10 – AMOSTRA EM PÓ NO PORTA AMOSTRA DO DIFRATÔMETRO

FONTE: O autor (2022).

Com a observação do difratograma, é possível visualizar somente picos largos ao longo da variação angular. Os três picos mais estreitos são referentes a estrutura cristalina do alumínio. Como no primeiro caso, suspeitou-se de um pico entre 18° e 22°. Dessa maneira, nessa região, duas medidas foram feitas com *scan speed* menor. A primeira foi executada com 1,0 °/min e a segunda com 0,15°/min. Em todas as três medidas, é perceptível uma concavidade em 20 °. Posteriormente, para uma medida com maior precisão, o equipamento foi configurado com *scan speed* de 0,30° /min numa faixa de 10° a 70°, onde não foram encontrados picos estreitos.

4.2 FOTOLUMINESCÊNCIA

A FIGURA 11 mostra a incidência do laser na amostra, onde a localização do feixe está indicada por uma seta. Também pode-se observar que a cor da fotoluminescência da resina é azulada.

FIGURA 11 – INCIDÊNCIA DO LASER NA AMOSTRA: PONTO CLARO INDICADO PELA SETA.



FONTE: O autor (2022).

As primeiras medidas da intensidade estão expostas conforme GRÁFICO 3, onde a legenda descreve a ordem temporal de cada espectro. É necessário ressaltar que os picos estreitos em 532 nm, 798 nm e 1064 nm são réplicas do laser. Sendo assim, é possível observar a existência de 4 picos mais evidentes, todos centralizados em 345 nm, 602 nm, 694 nm e em 965 nm. Um padrão foi identificado, onde pode-se perceber que em grande parte do espectro, ocorre uma perda progressiva de intensidade de fotoluminescência com o tempo. Em outras regiões, como o pico em 602 nm, ocorre um ganho progressivo de intensidade. Presumivelmente, o pico em 694 nm pode ser uma réplica de segunda ordem do primeiro pico.

GRÁFICO 3 – ESPECTROS DE INTENSIDADE DE FOTOLUMINESCÊNCIA CONSECUTIVOS DA RESINA VEGETAL ENTRE UMA FAIXA DE 270 nm E 1100 nm COM VARIAÇÃO DE TEMPO DE 18 MINUTOS



FONTE: O autor (2022).

Essa alteração na intensidade pode ser causada pela exposição ao laser UV, causando assim uma alteração energética ou estrutural na amostra. Para explorar mais esse comportamento, uma outra região da amostra independente foi analisada,

pois houveram alterações na região inicial. Foram feitas 6 medidas em sequência, onde posteriormente interrompeu-se a exposição do laser para a sétima medida (B7) conforme GRÁFICO 4. A amostra foi exposta novamente para a próxima medida (B8).



GRÁFICO 4 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM UMA REGIÃO ESPACIAL B DA RESINA VEGETAL EM UMA FAIXA DE 332 nm A 420 nm

FONTE: O autor (2022).

Como a curva B7 permaneceu com a mesma intensidade de que a curva anterior, pode-se concluir que a supressão do laser cessou a modificação observada, enquanto que a reativação demonstra novamente uma redução de intensidade, já que o espectro B8 continua a perder intensidade. Nesse gráfico a distinção dos intervalos de tempo não foi relevante, porém, a exposição ao laser encobriu um total de 26 minutos entre a primeira e a última medida. Uma sequência de medidas foi feita com intervalos de tempo controlados, com abertura de fenda de 100 µm e potência do laser regulada no máximo, conforme GRÁFICO 5.

O eixo horizontal de comprimento de onda foi transformado para a unidade de energia em eV utilizando a equação (4). O primeiro comportamento a ser notado é que o espectro se altera com o aumento do tempo de exposição da amostra à radiação. Dessa maneira, pode-se observar que há 5 regiões em que ocorre a variação da intensidade nas seguintes energias: (1,2 eV) (1,4 eV) (1,6 eV) (2,2 eV) e (3,6 eV).

GRÁFICO 5 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA COM VARIAÇÃO DE UM TOTAL DE 64 MINUTOS DE EXPOSIÇÂO AO UV ENTRE ENERGIAS DE 1,12 eV E 4,6 eV COM ABERTURA DE FENDA DO MONOCROMADOR DE 100 μM



FONTE: O autor (2022).

A primeira, terceira e quinta região sempre diminuem de intensidade, enquanto a segunda e quarta sempre aumentam. Há a hipótese de que as três regiões que diminuem de intensidade fazem parte da mesma estrutura, onde podem ceder elétrons para as duas regiões que aumentam de intensidade. Utilizando esses dados, pode-se integrar todas os espectros referentes ao pico de 3,55 eV e inserir os respectivos valores em função do tempo, conforme GRÁFICO 6.

Como os pontos seguem uma simetria de exponencial decrescente, um ajuste foi feito baseado nessa função. Dessa maneira, pode-se concluir que esse efeito culmina em saturação. Utilizando a continuidade do decaimento exponencial, demoraria 400 minutos para a intensidade integrada decair para 63,2 % de seu valor inicial. Pode-se então verificar se existe alguma relação entre a potência do laser e a variação de intensidade dos picos. Para isso, foi utilizado um medidor de potência de laser modelo *power mate*, setado em 532 nm. Foram executadas um total de 9 medidas, onde variou-se a potência do laser em uma faixa de 0,01 μ W até 4,1 μ W de maneira crescente, conforme GRÁFICO 7.

GRÁFICO 6 – INTENSIDADE INTEGRADA PARA O PICO DE 3,55 eV EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO À UV COM AJUSTE EXPONENCIAL DECRESCENTE ENTRE 0 E 70 MINUTOS



FONTE: O autor (2022).

GRÁFICO 7 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA NORMALIZADOS EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER COM VARIAÇÃO DE 0,01 μW E 4,1 μW EM UMA FAIXA DE 270 nm E 1100 nm



FONTE: O autor (2022).

Tanto o primeiro espectro, como a intensidade do pico localizado em 345 nm foram usados para normalização dos espectros restantes. Por exemplo, a intensidade do pico de 3,0 μ W é de 11949, deve-se dividir pelo fator 260 para igualar-se com a intensidade inicial. O padrão observado é o relativo decréscimo de intensidade conforme o aumento da potência até a quinta medida. Nas 4 últimas, pode-se observar um relativo acréscimo de intensidade com o aumento da potência. Utilizando essas medidas, pode-se integrar todas as curvas com picos centralizados em 350 nm, 583 nm e 1005 nm para assim plotar esses valores em função da potência nominal do laser, conforme GRÁFICO 8.

GRÁFICO 8 –INTENSIDADE INTEGRADA PARA OS PICOS CENTRALIZADOS EM 3,54 eV, 2,14 eV E 1,22 eV EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DO LASER, DE 0,01 μW a 4,1 μW (EM ESCALA NOMINAL) COM APARENTE LINEALIDADE ENTRE AS GRANDEZAS



FONTE: O autor (2022).

Pode-se concluir que a dependência entre as grandezas é linear, ou seja, a intensidade dos picos é aproximadamente proporcional a intensidade do laser. Posteriormente, pode-se então verificar qual a influência da temperatura na dependência da potência com os espectros, conforme GRÁFICO 9. A abertura da fenda foi mantida a 500 µm. A temperatura da amostra 1 foi reduzida a 16 K, onde

utilizou-se um criostato e controlador de temperatura da marca *Lake Shore*, conforme FIGURA 12. Durante a quarta medida, ocorreu a saturação do ccd. O tempo de exposição foi alterado de 2,0 s para 0,5 s, com objetivo de reduzir a intensidade na medida posterior.



FIGURA 12 – INCIDÊNCIA DO LASER NA RESINA A 16 K

FONTE: O autor (2022).



GRÁFICO 9 – ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA NORMALIZADOS COM VARIAÇÃO DA POTÊNCIA (EM μW) À TEMPERATURA DE 16 K ENTRE UMA FAIXA DE 270 nm E 1100 nm

FONTE: O autor (2022).

A partir da observação do gráfico, alguns picos podem ser identificados. Um em 409 nm referente a 0,1 μ W e outro em 374 nm referente a potência máxima de 4,0 μ W. Suspeitou-se que esses picos são referentes a estruturas cristalinas, porém, como demonstrado pelo difratograma, isso não é possível. Posteriormente, verificouse a influência da variação da temperatura nos espectros de fotoluminescência, conforme GRÁFICO 10. A variação contou com temperatura inicial de 16 K e final de 300 K.





FONTE: O autor (2022).

Ao observar a primeira região do gráfico, entre 300 e 400 nm, pode-se perceber que, na temperatura de 16 K, ocorre a aparição de uma elevação suave em 374 nm e outra em 376 nm. A largura total dessa estrutura é de 10 nm, o que equivale a aproximadamente 90 meV de energia. Conforme a temperatura da amostra aumenta, as elevações somem e o pico tende a retornar a sua posição original, em 350 nm. Algo similar ocorre em 900 nm, onde uma elevação evidente vai se tornando cada vez mais imperceptível a medida em que a temperatura se eleva. Pode-se concluir que esses picos só aparecem a máxima potência de laser e mínima temperatura.



FIGURA 13 – RESINA VEGETAL APÓS A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

FONTE: O autor (2022).

Após a retirada do criostato, verificou-se que a amostra ficou com uma aparência esbranquiçada, conforme FIGURA 13, ou seja, não retornou a sua estrutura original após a variação da temperatura. Isso pode ter ocorrido devido a ocorrência de microfraturas na estrutura da resina durante a variação de temperatura.

4.3 ABSORBÂNCIA E TRANSMITÂNCIA

A amostra analisada passou por sete processos consecutivos de diminuição de espessura, onde foram medidas a absorbância para cada uma das espessuras. A amostra 1 é a mais espessa, enquanto a 8 é a mais fina entre todas, com espessura de 2 mm. Os dados obtidos foram transformados em valores de transmitância utilizando uma manipulação da equação (3) conforme GRÁFICO 11. As oscilações e picos observados para a amostra 8, logo acima de 300 nm, são ocasionadas pelo artefato instrumental (ruído). A observação desse gráfico revela uma série de curvas cuja transmitância cai a zero em comprimentos de onda tanto menores quanto menor a espessura da amostra. Esse fenômeno é possivelmente devido ao conhecido processo de espalhamento Rayleigh da luz que ocorre quando há partículas muito menores que o comprimento de onda da luz, no material. Esse bem conhecido

fenômeno, que explica a cor azul do céu e seu avermelhamento ao pôr do sol, faz uma seletividade da luz transmitida em função do comprimento de onda.





FONTE: O AUTOR (2022).

No caso das amostras menos espessas, a quantidade de partículas que espalham a luz em seu trajeto ao cruzar a amostra é menor, e assim o espalhamento Rayleigh é menos pronunciado. Por outro lado, quando a espessura é maior, uma maior quantidade de partículas espalha a luz, e isso ocorre primariamente para os menores comprimentos de onda. Assim, partindo da amostra menos espessa para a mais espessa, devemos ver que a supressão dos comprimentos de onda menores vai sendo reduzida. Em face dessa explicação, podemos inferir que, para espessuras virtualmente nulas, o espalhamento Rayleigh caia a zero. Nesse caso, veremos uma curva de transmitância que revele a estrutura energética intrínseca da amostra, em que o comprimento de onda de anulamento da transmissão esteja na faixa do *gap* de

energia entre os níveis HOMO e LUMO. Apesar de não se poder fazer uma tal medida, pode-se, entretanto, fazer um gráfico do comprimento de onda de anulamento da transmitância em função da espessura: espera-se que nesse gráfico possa-se traçar uma linha de projeção dirigida ao valor de espessura zero, que cruze o eixo vertical de comprimentos de onda nalgum valor: esse será, como esperado, o valor que corresponde ao *gap* intrínseco da amostra. Infelizmente esse estudo não pôde ser realizado neste trabalho, mas é um ótimo método para trabalhos futuros.

Outro fato que se observou (não visível no gráfico, devido ao procedimento de normalização indicado em sua legenda), é que não se verificou uma dependência sistemática e monotônica da intensidade transmitida com a espessura, fato que se esperaria em virtude da maior transparência para menor espessura. Isso deve revelar: 1) a inomogeneidade do material das amostras e/ou 2) uma desigual colocação das amostras no equipamento, devido a suas formas diferentes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Utilizando a técnica de caracterização óptica de fotoluminescência, uma análise dos espectros sob influência da variação da potência do laser, do tempo e da temperatura foi feita. Com relação à difração de raios X, tanto a amostra clivada como a em pó indicaram somente estruturas amorfas na resina. Outro comportamento observado foi que intensidade dos picos é aproximadamente proporcional a intensidade do laser.

Um padrão que pode ser observado é a diminuição de intensidade a medida em que a temperatura da amostra é aumentada. Uma possibilidade de explicação é que elétrons em determinados níveis energéticos podem sofrer espalhamento por partículas chamadas fônons. Isso faz com que o elétron possa cair para um nível de energia menor, processo denominado como "relaxação". Esse fenômeno faz com que exista uma perda de eficiência óptica, e é aumentado a medida com que a temperatura se eleva. Isso ocorre pois o número de fônons é aumentado conforme o corpo esquenta (DUARTE, 2002). Além disso, conforme discutido anteriormente, as estruturas amorfas contêm espalhamento de fônons de maneira muito mais eficiente. Ou seja, com a amostra em 16 K há um espalhamento de fônons menos intenso que a temperatura ambiente. Portanto, existe um ganho de eficiência óptica de fotoluminescência para baixas temperaturas, onde o efeito é intensificado devido à estrutura amorfa da amostra.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seria interessante efetuar medidas dos espectros de fotoluminescência com uma variação de tempo superior a 400 minutos, pois o tempo exposto ao UV não foi suficiente para verificar a saturação do efeito observado. Também pode-se fazer um estudo para um maior conhecimento referente à composição da resina. Dessa maneira, pode-se efetuar medidas de fotoluminescência para cada substância encontrada na resina e assim efetuar um somatório de contribuições e verificar a similaridade com o espectro medido da resina.

Também seria interessante o resfriamento da resina para temperaturas menores que 16 K, além de criar um esquema de lentes para intensificar a potência do laser, tudo isso com intuito de aumentar a intensidade do pico observado em 374 nm. Outra possibilidade é verificar a dependência da intensidade de fotoluminescência com a temperatura para valores maiores que 300 K.

Finalmente, o ensaio da determinação do comprimento de onda de anulamento da transmitância, em função da espessura das amostras, como descrito ao fim da última seção, é um importante procedimento neste caso.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A.; BOAVENTURA, W; TONIDANDEL, D. História da Eletricidade e do Magnetismo: da Antiguidade à Idade Média. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.40, n.4, 2018.

BRANCO, P. M. Âmbar: Uma gema com registro de vida. CPRM. 2016. Disponível em: <u>http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Ambar%3A-uma-</u> <u>gema-com-registro-de-vida-1265.html</u>. Acesso em: 30 abr. 2022.

BRASLAVSKY, S. E. Glossary of terms used in photochemistry. **Pure Appl. Chem.** v. 79, p. 293-465, 2007.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH D. G. Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

Difração de Raios X. Instituto de Física Gleb Wataghin, 2014. Disponível em: <u>https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/</u>. Acesso em: 30 abr. 2022.

DUARTE, C. A. A; GEPIAK, A. R. Optical Characterization of Bitumen: Inspecting the Quantum Size Effect in Nanostructured Phase. Sage Journals. **APPLIED SPECTROSCOPY**, 2022.

DUARTE, C. A. Processos de recombinação em pontos quânticos em amostras com diferentes espessuras de camadas de InAs utilizando a técnica de fotoluminescência. Dissertação de mestrados, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

Ecycle. Disponível em: <u>https://www.ecycle.com.br/resinas-conheasa-diferentes-tipos-</u> <u>composiasao-e-sua-historia-milenar/</u>. Acesso em: 20 ago. 2022. GIGANTE, B. Resinas naturais. **Conservar património**, Lisboa, n. 1, p. 33-46, 2005. Disponível em: <u>https://www.redalyc.org/pdf/5136/513653425004.pdf</u>. Acesso em: 30 abr. 2022.

HALLIDAY, D., RESNICK, R., & WALKER, J. **Fundamentos de física**. Rio de Janeiro: LTC, v. 4, 2009.

HECHT, E. Óptica. 2ª. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.

MACHADO, F. S. Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos
de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS. Dissertação (Mestrado)
- Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Belo Horizonte. 2010.

Temasatuaisembiologia.Disponívelem:http://www.temasbio.ufscar.br/?q=artigos/%C3%A2mbar-uma-c%C3%A1psula-do-tempo-para-o-mundo-dos-dinossauros.Acesso em: 20 ago. 2022.

The Properties of Amber. Getty Foundation, 2013. Disponível em: <u>https://www.getty.edu/publications/ambers/intro/6/</u> Acesso em: 30 abr. 2022.