


LQES	VIVÊNCIA LQES
	<p><b>ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO. ASPECTOS EXPERIMENTAIS. PARTE I: CUIDADOS COM O MATERIAL ÓPTICO</b></p> <p><b>Oswaldo Luiz Alves</b></p>

## 1. Aspectos Gerais

A Espectroscopia Infravermelho (EIV) é, efetivamente, uma das técnicas mais importantes colocadas à disposição do químico moderno. Graças ao fato de ter uma abrangente e extensa literatura (aspectos teóricos, experimentais, interpretação de espectros e aplicações) e, ainda, à possibilidade de “hifenar” com outras técnicas, entre elas a análise termogravimétrica, cromatografia gasosa e líquida, etc., seu uso é bastante intensivo e diversificado, tanto nos ambientes acadêmicos quanto nos industriais [1-8].

Não obstante à farta literatura, existem vários aspectos que, dado seu caráter eminentemente prático, muitas vezes não são do conhecimento de número considerável de muitos usuários e, sobretudo, daqueles potenciais.

Nesta série de textos - à qual este dá início, como parte da proposta do site, dentro da rubrica **Vivência LQES** -, procuraremos abordar vários procedimentos experimentais, apresentando algumas “dicas” com o objetivo de passar ao usuário da técnica (pesquisadores, estudantes, técnicos, etc.) toda a experiência adquirida em quase 30 anos de uso contínuo das mesmas em nossas atividades.

Tais informações visam, acima de tudo, atingir três objetivos: i) permitir a obtenção de espectros infravermelhos confiáveis, de qualidade; ii) permitir que se tire o melhor partido da técnica, em seus mais diferentes aspectos e, iii) permitir um melhor manuseio do material óptico a ela associado.

## 2. Diferentes Tipos de Janelas

Nos espectros obtidos no modo transmissão ou absorção, o feixe infravermelho atravessa os seguintes elementos, na seqüência: uma primeira janela, a região onde se encontra o material que está sendo analisado e uma segunda janela, antes de atingir o detector. Este é um arranjo comum para sólidos, líquidos e gases, guardadas suas especificidades.

Tais janelas, em função do material de que são fabricadas, delimitam a região espectral de uso, ou seja, a região onde diferentes materiais não absorvem a radiação infravermelho.

Dependendo das características das amostras sob análise, e também da região espectral de interesse, podem ser usados vários tipos de janela. Na Tabela 1 é apresentada uma lista dos tipos mais comuns, utilizados na região espectral de número de onda de 5000-20  $\text{cm}^{-1}$ , como também características adicionais sobre suas propriedades e preços.

**Tabela 1.** Materiais mais comuns utilizados como janelas e suas propriedades

Material	Faixa ( $\text{cm}^{-1}$ )	Solubilidade em g/100 ml de $\text{H}_2\text{O}$	Outras propriedades
NaCl	50.000 - 650	35,7	Quebra e pode ser polida com facilidade. Muito utilizada.
KBr	10.000 - 450	53,8	Quebra e pode ser polida com facilidade. Um pouco mais cara que a de NaCl.
$\text{CaF}_2$	48000-1250	$1,7 \times 10^{-3}$	Não quebra. Dificuldades no polimento. Relativamente mais cara que a de NaCl.
CsI	10.000-200	44	Não quebra. Moderadamente fácil de ser polida. Mole, deforma com facilidade. Muito cara
AgCl	4000-450	$8,9 \times 10^{-5}$	Não quebra. Moderadamente fácil de ser polida. Mole, deforma com facilidade. Fica escura quando submetida à radiação UV.
Irtran-2	17000-715	Insolúvel	Não quebra. Difícil de ser polida. Alta perda por reflexão. Muito cara.
KRS-5	20000-250	Insolúvel	Não quebra. Difícil de ser polida. Tóxica (venenosa). Alta perda por reflexão. Muito cara.
Polietileno	600-1	Insolúvel	Não quebra e não pode ser polida. Porosa em relação a certas substâncias. Possui fortes absorções na região fundamental. Usável somente na região do "far-infrared". Descartável, por ter preço acessível.
TPX	300-20	Insolúvel	Não quebra e não pode ser polida. Usável na região do "far-infrared". Após limpeza pode ser reutilizada algumas vezes.

De modo geral, a disponibilidade de janelas de NaCl e KBr é suficiente para a maioria dos trabalhos. Tais janelas permitem, respectivamente, trabalhar na faixa de número de onda de  $5000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  e  $5000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , faixa na qual a maioria dos grupamentos químicos absorve. Todavia, se for necessário obter informações sobre vibrações que envolvem átomos pesados (Bromo, Telúrio, Bismuto, Mercúrio, etc.), sistemas com ligações fracas (tais como metal-ligante em complexos de coordenação) e modos externos de vibração (fônons) tem-se que trabalhar com números de onda menores, abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ . Em tais casos, utilizam-se janelas de CsI (até  $200\text{ cm}^{-1}$ ) ou TPX (polímero à base de tereftalato) ou Polietileno, até cerca de  $50\text{ cm}^{-1}$ .

As janelas normalmente são guardadas em suas próprias embalagens (pequenas latas de metal contendo dessecante) (Figura 1) e, posteriormente, acondicionadas em dessecadores com sílica gel contendo íons cobalto, como indicador de saturação com  $\text{H}_2\text{O}$ . Tais tipos de cuidados são suficientes para estocar as janelas quando não estão em uso.



**Figura 1.** Janelas de haletos alcalinos e suas respectivas embalagens.

No caso das janelas de AgCl e AgBr, além dos cuidados mencionados, as mesmas devem ser, no máximo possível, resguardadas do contato com a luz ultra-violeta, dado que ficam enegrecidas quando entram em contato com tal radiação.

### ***3. Cuidados a serem observados com as janelas***

Na maioria dos casos, as amostras são montadas no interior de algum tipo de cela (cela para líquidos ou gases), ou fixadas num suporte visando sua introdução no compartimento de amostras do equipamento. Fica claro que as janelas têm que ser transparentes à faixa de radiação de nosso interesse.

Como vimos, as janelas são geralmente à base de cristais iônicos, sendo cortadas de monocristais. São frágeis, além de facilmente riscáveis e sensíveis à umidade. Assim, precisam ser manipuladas com cuidado, não podendo **nunca** ser deixadas sobre superfícies sujas, duras ou úmidas.

Recomenda-se ao usuário o uso de dedeiras de látex (polegar e indicador) e, **em nenhum momento**, as superfícies ópticas devem tocadas com as mãos, sem tal proteção.

As janelas, para serem usadas na obtenção dos espectros, devem estar muito limpas, pois isto garante a transparência na região escolhida. Às vezes, as mesmas ficam muito danificadas devido a eventuais reações com as amostras analisadas, arranhões, ou mesmo ataque pela água, eventualmente presente nas amostras objeto de análise. As diferentes situações serão tratadas separadamente.

### **3.1. Como limpar as janelas após a obtenção de um espectro**

As janelas, após a obtenção dos espectros, ficam “sujas” com as substâncias que foram analisadas. Sua limpeza depende do tipo de amostragem utilizada, ou seja: amostra sólida, líquida ou gasosa. Para o caso dos líquidos, em que se utiliza as chamadas **celas de líquido**, o assunto será tratado em outro texto, quando da apresentação da técnica de amostragem de líquidos e soluções, dado que as celas podem ser limpas usando-se procedimentos específicos, sem que precisem ser desmontadas.

No caso de gases, é preciso apenas que se evacue o gás da cela e a “lave” com correntes de gás N<sub>2</sub> seco, várias vezes, até que o gás em estudo tenha sido todo retirado. A eficiência do procedimento pode ser testada pela obtenção do espectro da cela contendo N<sub>2</sub>, o qual não deverá apresentar qualquer absorção na região de trabalho das janelas.

Por outro lado, para o caso de serem utilizadas amostras sólidas, dispersas em óleos (Nujol<sup>®</sup> ou Fluorolube<sup>®</sup>), após a separação das janelas, as mesmas, geralmente, serão melhor limpas, utilizando-se tecido aflanelado (incolor) ou papéis, tais como os do tipo do lenço de papel Kleenex<sup>®</sup> ou higiênico superior (que apresente superfície bem uniforme e seja incolor). Neste caso, sugere-se as seguintes etapas:

- com o auxílio de uma piceta, umedeça um pedaço de tecido ou papel com álcool anidro (99 GL). Alguns autores sugerem o uso de acetona, entretanto, verifica-se que em muitos casos, não obstante uma evaporação mais rápida, as janelas ficam bastante opacas, opacidade que, entretanto, pode ser removida numa etapa de polimento;
- forre uma superfície plana, de preferência de vidro, com tecido ou papel, para que as janelas fiquem bem protegidas. Remova o material de suas superfícies, através de movimentos

cuidadosos com o papel ou tecido que, previamente, foi umedecido com o solvente. Repita esta operação (trocando o tecido ou papel umedecido), até que toda a amostra seja retirada e que as janelas adquiram a melhor transparência possível;

#### **CUIDADO !**

**Muitas vezes, se as amostras sólidas não foram suficientemente bem trituradas, quando da obtenção da dispersão, as partículas sólidas, na fase de remoção, poderão riscar (criar sulcos) nas janelas, via de regra causando danos que poderão ser irreparáveis. Daí a necessidade de se ratificar que a remoção da amostra deve ser feita do modo mais cuidadoso possível.**

- para verificar se a transparência das janelas está adequada para a realização de novo espectro, obtenha um espectro da janela. Tal procedimento permitirá avaliar se a transparência original foi restabelecida, ou se pequenas quantidades da amostra analisada anteriormente não foram removidas. Caso não seja restabelecida a transparência - situação muito freqüente (janelas opacas) -, é necessário que se realize a etapa de polimento que é descrita no item 3.3. Lembrar que as janelas, após o uso, devem ser acondicionadas em suas próprias embalagens, resguardadas da umidade.

### **3.2. Observações finais sobre a limpeza das janelas**

A experiência adquirida no LQES tem mostrado que os resultados, quando se utiliza álcool absoluto (95° GL), são muito bons, permitindo uma excelente remoção das amostras. É importante ter em mente que as janelas são geralmente feitas de sais inorgânicos, portanto solúveis em água (veja Tabela 1), o que implica em que a quantidade de água no álcool não pode ser elevada.

Em alguns casos, podem ocorrer reações entre as janelas e a amostra. Tal situação é comum quando se faz uso de janelas de KBr e CsI na amostragem de compostos que podem sofrer reações redox. Neste caso, após a obtenção dos espectros, as janelas apresentam uma coloração, geralmente castanha, devido à liberação de iodo ( $I_2$ ) ou bromo ( $Br_2$ ). Normalmente, as janelas de NaCl são mais resistentes. Não se recomenda o uso de janelas de KBr ou CsI na amostragem, via dispersão em óleos, para compostos que apresentem o íon  $Cu^{2+}$ . Caso não haja alternativa, os espectros precisam ser obtidos com um número pequeno de acumulações (espectro rápido) ou mudança do método de amostragem: refletância difusa, por exemplo. No primeiro caso, a remoção da amostra é feita utilizando-se o mesmo procedimento já descrito.

### 3.3. Como desgastar e polir as janelas

Como observado no item precedente, muitas vezes temos que recuperar a transmitância das janelas, causada pelo ataque da água, ou polir uma janela adquirida sem polimento. Tal qual o procedimento de limpeza, o polimento deve ser feito de maneira bastante cuidadosa, para não causar danos irreparáveis às janelas.

Existem no mercado kits para polimento de janelas, a exemplo daquele comercializado pela empresa Specac (USA), apresentado na Figura 2.



**Figura 2.** Componentes do Kit de Polimento P/N 400 Specac, contendo: placas de vidro de alta planicidade [1]; frasco de polietileno para o etanol [2]; frasco de polietileno para o pó de polimento (óxido de cério)[3]; tecido afanelado para polimento [4]; esponja para limpeza das placas de vidro [5] e escova para limpeza[6].

Um kit, “caseiro”, pode ser constituído com os seguintes elementos: uma placa de vidro plano, de 15 x10 x 2 cm; uma piceta para álcool; óxido de cério (220 mesh) e pedaços de pelica macia ou tecido afanelado (incolores e com dimensão ligeiramente maior que as dimensões da placa de vidro, para que possam ser fixados mediante utilização de elásticos).

Algumas vezes, o grau de comprometimento das janelas é tal, que há necessidade de se realizar um procedimento anterior, visando a corrigir sua planicidade ou eliminar sulcos. Neste caso, sugere-se o seguinte procedimento:

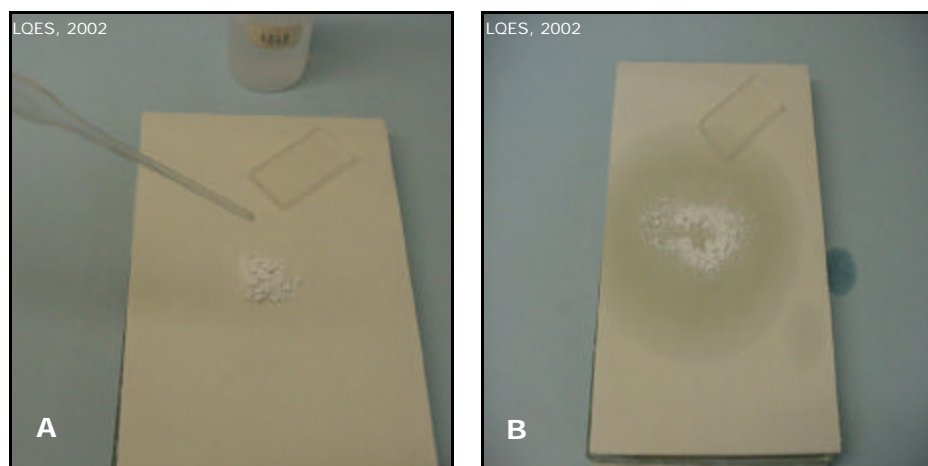
- coloque uma lixa d’água 200 sobre uma superfície plana e desgaste as janelas (uma por vez) fazendo, levemente, um movimento em **forma de 8**. Os movimentos em **forma de 8**

reduzem a possibilidade de se deixar a janela com uma superfície convexa. O procedimento deve ser feito até que as imperfeições tenham sido removidas;

- repita a operação anterior utilizando, agora, uma lixa d'água muito mais fina (600, por exemplo), fazendo o mesmo movimento em **forma de 8**. Neste procedimento, procure eliminar todos os riscos ou estrias presentes;

Após a realização destes procedimentos, as janelas estarão prontas para ser polidas. Neste caso, siga o seguinte procedimento:

- ponha no centro da pelica ou do tecido aflanelado, colocado sobre a superfície da placa de vidro, uma pequena quantidade do óxido de cério (2-3g) e, sobre este, pingue algumas gotas do etanol, de modo a obter uma pasta;

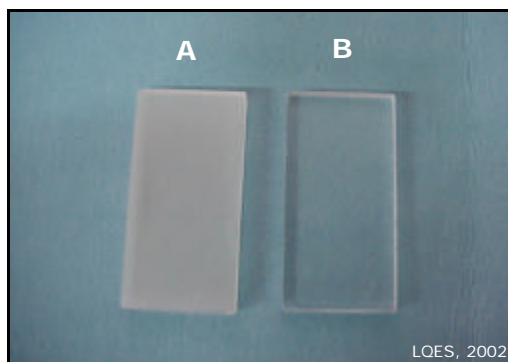


**Figura 3.** Placa de vidro recoberta com o tecido de polimento, contendo algumas gramas de óxido de cério, sobre o qual está sendo gotejado o etanol [A]. Aspecto após a adição do etanol sobre o pó de polimento.

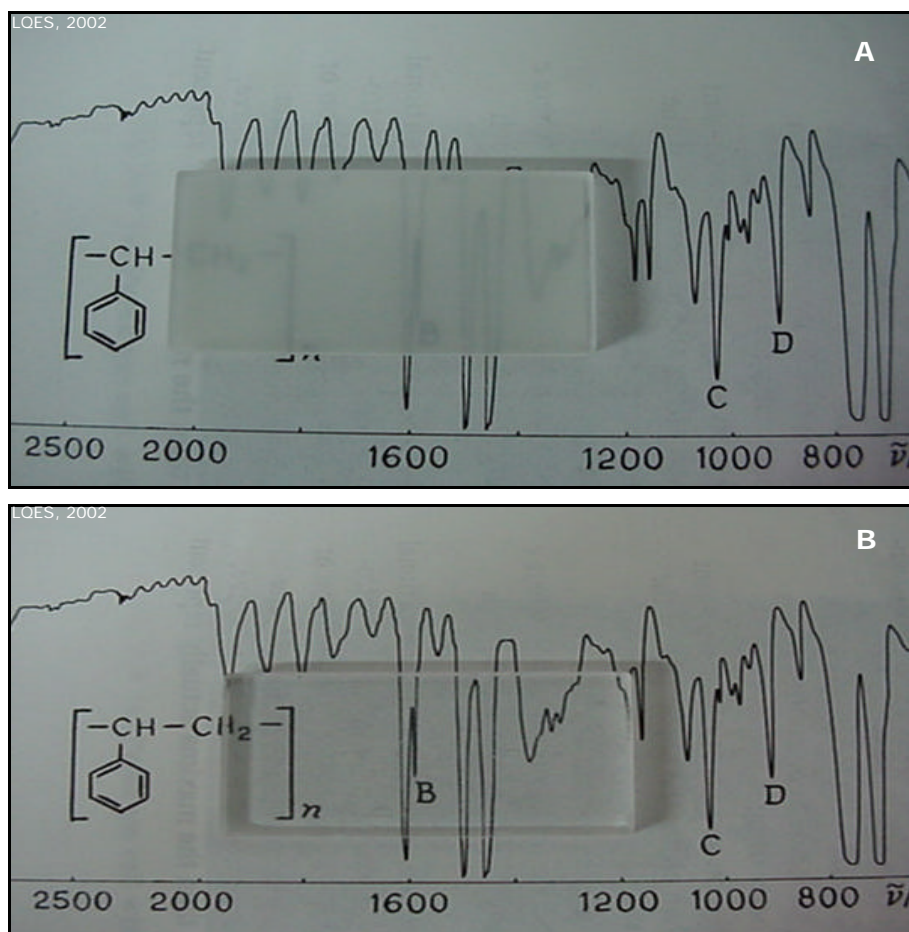
- faça o polimento da superfície das janelas executando o movimento na **forma de 8** sobre o óxido de polimento. (Use luvas ou dedeira !);
- após a realização do polimento, por alguns minutos, remova o material de polimento com um papel umedecido com álcool e seque rapidamente;
- verifique, por inspeção visual, se a superfície está bem polida (livre de riscos, estrias, pontos ou outras imperfeições). Caso contrário, repita o procedimento de polimento. Se necessário, adicione mais álcool ao óxido de polimento, antes de reutilizá-lo;
- ao constatar que a superfície está bem polida, faça o polimento da outra superfície, utilizando o mesmo procedimento;

- após ambas as superfícies estarem bem polidas, remova eventual óxido de polimento que tenha restado nas janelas e obtenha seu espectro infravermelho, na região da janela óptica.

Na Figura 4 é mostrado o efeito do polimento obtido pelo procedimento descrito, para janelas de KBr.



**Figura 4.** Janelas de KBr. Antes do polimento (A) e após o polimento (B).



**Figura 5.** Exemplificação da qualidade do polimento e sua comparação com uma janela não polida. Janela não polida (A) e janela polida, própria para a obtenção dos espectros (B).



Na Figura 5 é observado o efeito do polimento sobre duas janelas de KBr. Nesse caso, as janelas foram colocadas sobre espectros para a comparação de suas transparências. Pode-se observar que a janela sem polimento, e/ou fortemente atacada pela água ou outros reagentes, é opaca e impede a leitura das informações constantes na folha impressa. Por sua vez, a janela que sofreu o processo de polimento apresenta alta transparência, o que permitirá, em princípio, a obtenção de espectros de grande qualidade.

### Referências Bibliográficas

- [1] *E.B. Wilson Jr., J.C. Decius and P. C. Cross, "Molecular Vibrations – The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra"*, McGraw-Hill, New York (1955).
- [2] *N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"*, (3rd edition), Academic Press, New York (1990).
- [3] *K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, (3<sup>rd</sup> edition), John Wiley, New York (1978).
- [4] *W.F. Sherman and G.R. Wilson, "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy"*, Heyden, London (1980).
- [5] *R.G.J. Miller and B.C. Stace, "Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy"*, (2<sup>nd</sup> edition), Heyden, London (1972).
- [6] *J.R. Ferraro and K. Krishnan (eds.), "Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Industrial and Laboratory Chemical Analysis"*, Academic Press, New York (1990).
- [7] *K.E. Stine, "Beckman Infrared Laboratory Manual"*, Beckman Instruments, Fullerton, CA, USA (1975).
- [8] Operating Manual, Polishing Kit P/N 400, Graseby Specac, Fairfield, CT , USA.