

LQES	VIVÊNCIA LQES
	<p>ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO. ASPECTOS EXPERIMENTAIS. PARTE II: AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS – DISPERSÃO EM ÓLEOS (“EMULSÃO” EM NUJOL)</p> <p>Oswaldo Luiz Alves</p>

1. Introdução

Os sólidos cristalinos espalham a radiação de modo bastante acentuado. Como consequência, a amostragem de sólidos em espectroscopia infravermelho deve ser realizada visando a reduzir este espalhamento. De modo geral, os efeitos de espalhamento são evidenciados por um abaixamento da linha do “background” (parte onde não há absorção), no lado dos comprimentos de onda menores do espectro e ainda, por uma distorção não simétrica da forma das bandas [1].

Tal espalhamento tem lugar quando a partícula e o meio circundante apresentam uma grande diferença nos seus **índices de refração**. A distorção da forma das bandas recebe o nome de **Efeito Christiansen**, efeito este que é causado pela variação do índice de refração nas proximidades da banda de absorção. Em outras palavras: o índice de refração torna-se maior ou menor que a sua média em comprimentos de onda menores ou maiores que o centro da banda, para amostras que foram trituradas de forma insuficiente. Na Figura 1 é ilustrada a distorção causada pelo **Efeito Christiansen**.

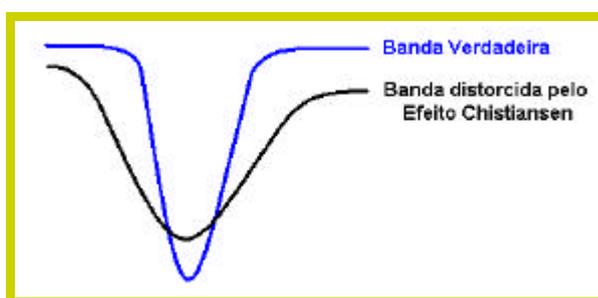


Figura 1. Ilustração do Efeito Christiansen na distorção de bandas [2].

Algumas soluções são utilizadas para reduzir os efeitos de espalhamento. Dentre elas podem ser citadas: i) trituração adequada do pó, o que propicia, preferencialmente, um tamanho de partícula menor que o comprimento de onda que está sendo usado e ii) envolvimento das partículas com um material cujo índice de refração seja relativamente similar ao da amostra.

2. A Técnica de dispersão em óleos

A técnica de dispersão em óleos - bastante conhecida como “**emulsão em Nujol**” -, é uma técnica muito usada na amostragem de sólidos. Alguns autores consideram os espectros obtidos através dessa técnica um tanto ambíguos, dado ao fato de não se saber com clareza a que estado o material em análise está se referindo. O próprio termo emulsão, usado para identificar a técnica, leva a alguma ambigüidade. Preferimos, neste texto, utilizar o termo dispersão ou suspensão, uma vez que não se trata rigorosamente de uma emulsão.

Basicamente a técnica de dispersão em óleos consiste em misturar a amostra, na forma de um pó finamente dividido, com um dispersante líquido viscoso. A pasta formada é, então, “espalhada e espremida” entre duas janelas (haletos de metais alcalinos, entre outras), de modo a formar um filme contínuo, de pequenas partículas suspensas no óleo. Tal dispersante tem a função não apenas de diminuir as perdas de radiação por espalhamento ou reflexão, como ainda permitir que o material possa ser fixado na área de medida.

Além dos aspectos já mencionados relativamente à questão do espalhamento, nesta técnica tem-se a vantagem da não reatividade do óleo com as amostras, a presença de amplas regiões do espectro nas quais os óleos não absorvem, e também a rapidez da preparação.

Neste ponto, uma questão é inevitável: quais óleos dispersantes são mais utilizados? São o **Nujol**[®], um óleo mineral pesado, altamente refinado, contendo hidrocarbonetos (alcanos) com C₂₀-C₃₀; o **Fluorolube**[®], um perhalocarboneto com número de carbonos próximo ao do **Nujol**, porém com ligação C-F, ao invés de C-H, e o hexaclorobutadieno.

O critério para a escolha dos óleos dispersantes depende da região espectral em que se está interessado em investigar. Isto equivale a dizer que os óleos dispersantes também têm seus próprios espectros e, ainda, que a informação espectral de nossa amostra deve estar contida nas regiões onde tais óleos não absorvem, ou que tenham uma absorção tolerável, isto é: a informação sobre a amostra não pode ser obscurecida pela presença das bandas dos dispersantes.

As Figuras 2 e 3 mostram os espectros infravermelho, na região de 4000-600 cm⁻¹, para o **Nujol** e **Fluorolube**, respectivamente.

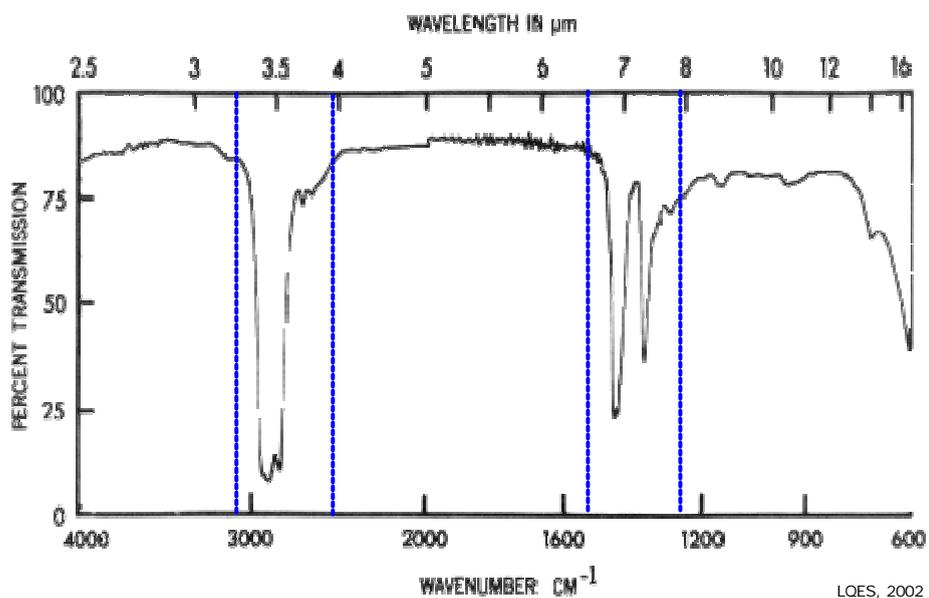


Figura 2. Espectro infravermelho do **Nujol**.

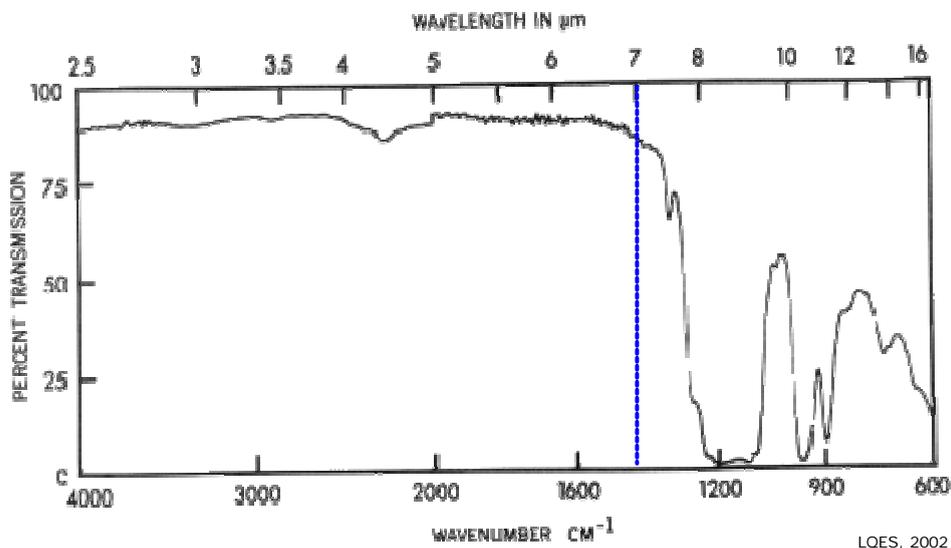


Figura 3. Espectro infravermelho do **Fluorolube**.

Através do espectro do **Nujol** (Figura 1), é possível observar que o mesmo pode ser usado para o estudo de amostras sólidas. Entretanto, é importante colocar que este dispersante tem intensas absorções na região compreendida entre 3000 e 2800 cm^{-1} . Absorções de moderada

intensidade são observadas ao redor de 1400 cm^{-1} , enquanto que uma absorção relativamente fraca é observada cerca de 720 cm^{-1} . Tais absorções estão relacionadas com vibrações associadas com a presença de ligações C-H e de ângulos de valência H-C-H.

É importante verificar que as regiões obscurecidas pelo **Nujol** não o são pelo **Fluorolube** (Figura 2), principalmente na região compreendida entre 4000 e 1330 cm^{-1} . Isto significa que, se precisarmos obter informações espectrais na região de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, ou mesmo $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, poderemos seguir a seguinte estratégia, visando a trabalhar virtualmente livre das bandas dos óleos dispersantes:

- de $4000 - 1330\text{ cm}^{-1}$, trabalhar com dispersões em **Fluorolube** e janelas de NaCl, KBr ou CsI.
- de $1330 - 200\text{ cm}^{-1}$, trabalhar com dispersões em **Nujol**. Neste caso, deve-se levar em conta o uso das seguintes janelas: até 600 cm^{-1} (NaCl); até 400 cm^{-1} (KBr) e até 200 cm^{-1} (CsI).

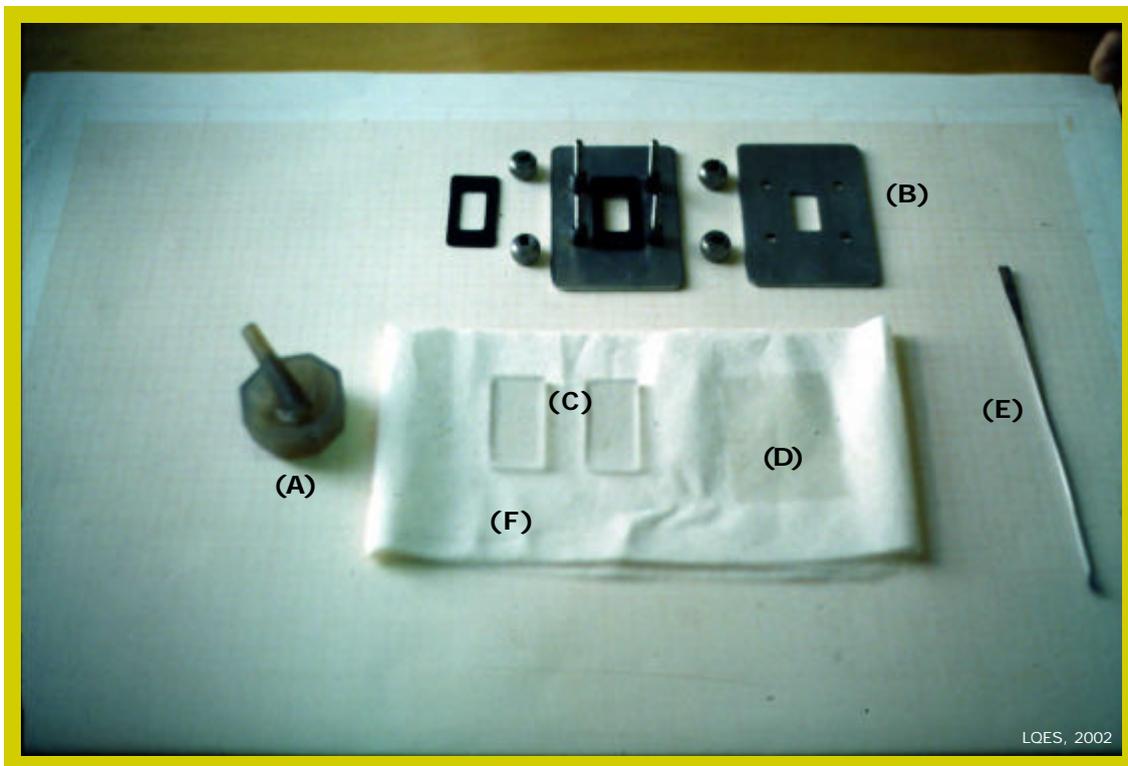
O hexaclorobutadieno, por sua vez, pode ser usado na região compreendida entre 4000 e 1700 cm^{-1} . Abaixo destes números de onda apresenta fortes absorções, absorções estas ligadas à presença de vibrações associadas à presença de ligações C=C, C-Cl. Todavia, apresenta algumas desvantagens: baixa viscosidade, alta volatilidade e a possibilidade de reagir com as amostras. O hexaclorobutadieno pode reagir com carbonilos metálicos! [3].

Finalmente, é preciso que se destaquem alguns aspectos, não menos importantes. Os espectros de amostras totalmente insolúveis nos dispersantes podem ser considerados como "espectros verdadeiros de amostras policristalinas". Se, por ventura, a amostra possuir uma solubilidade intermediária no dispersante, o espectro obtido será constituído de partes superpostas, devidas ao sólido e devidas à solução. Neste caso, a concentração da amostra na dispersão tem papel importante, variando de uma amostragem para outra.

3. Como preparar as amostras para as medidas

Pela técnica de dispersão em óleos a preparação das amostras sólidas é feita em várias etapas. A apresentação das mesmas será feita mediante imagens tomadas e produzidas no **Laboratório de Química do Estado Sólido**, visando a uma padronização dos procedimentos. Tal situação permite, no limite, não só a comparação entre os espectros, mas também servir de "input" na construção de coleções de espectros, tais como o "**Atlas LQES de Espectros Infravermelhos**" (em elaboração) que contém sistemas de interesse e/ou estudados no Laboratório.

IMAGEM 1



INSTRUÇÕES/COMENTÁRIOS

- Na **Imagem 1** são mostradas as “ferramentas” para a obtenção dos espectros de sólidos, na forma de dispersão em óleos: (A) almofariz de ágata com pistilo, onde a amostra será triturada; (B) suporte universal para fixação de janelas retangulares; (C) par de janelas polidas de haletos alcalinos; (D) pedaço de celulóide para remoção da amostra do almofariz após a obtenção da dispersão; (E) espátula para colocação da amostra no almofariz para a trituração e (F) papel tipo Kleenex.

- As janelas e suas regiões de trabalho podem ser encontradas em:

http://lqes.iqm.unicamp.br/institucional/vivencia_lqes/vivencia_lqes_meprotect.html

IMAGEM 2**INSTRUÇÕES/COMENTÁRIOS**

- Colocação da amostra, para trituração, no almofariz de ágata. Geralmente são utilizadas de 100-150 mg da amostra.
- Certifique-se de que a amostra esteja seca, a fim de evitar danos às janelas. (Lembre-se que as janelas são feitas de haletos alcalinos!). Use um sistema de vácuo ou uma estufa, caso necessite secar a amostra. No segundo (uso da estufa), tome cuidado para que a amostra não sofra decomposição térmica.

IMAGEM 3**INSTRUÇÕES/COMENTÁRIOS**

- A amostra é triturada vigorosamente, por cerca de 5 minutos, devendo ser transformada em um pó de partículas muito finas.
- Após esta operação, a amostra deve apresentar uma aparência fofa e lustrosa.
- Esta é uma etapa muito importante pois, caso fiquem pedaços grandes, não triturados, de amostra, o fato poderá acarretar a quebra da janela, quando da montagem do suporte universal.

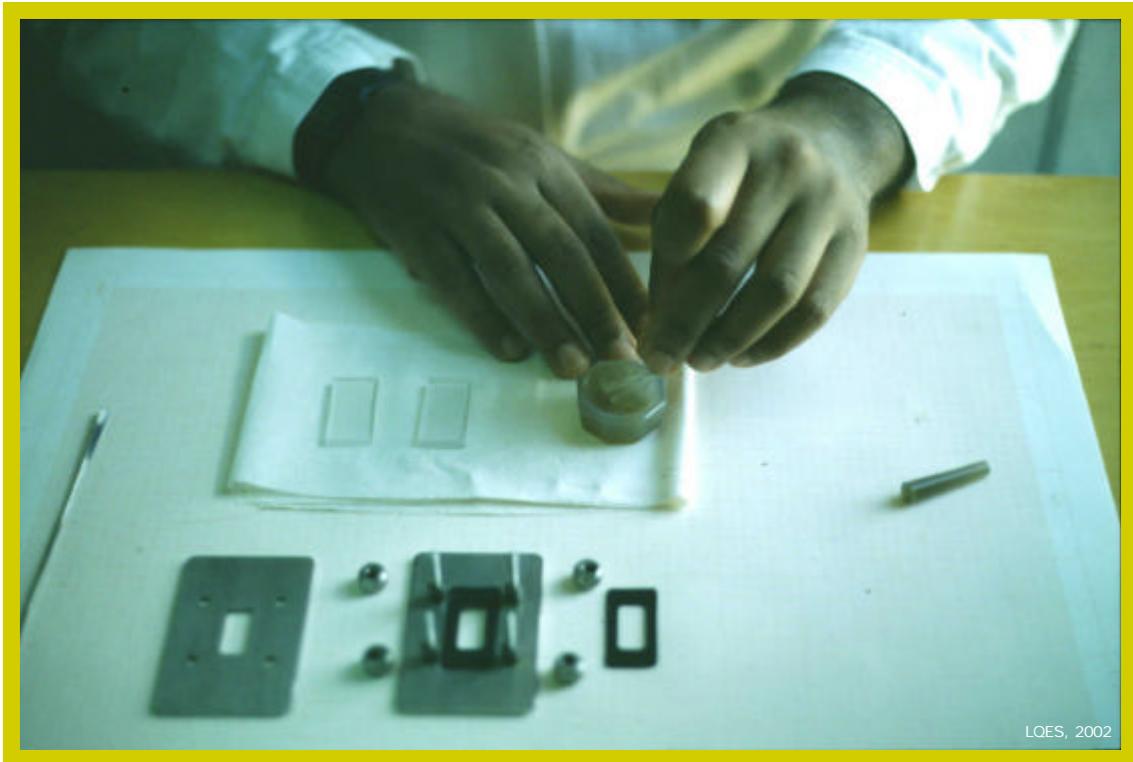
IMAGEM 4**INSTRUÇÕES/COMENTÁRIOS**

- Com um bastão de vidro, adicione uma gota do dispersante (**Nujol**) e triture vigorosamente por alguns minutos. Caso parte da amostra ainda se mantiver fofa (sinal de que não foi totalmente “molhada” pelo dispersante), adicione mais uma gota do óleo.
- O **Nujol** comercial tem, por vezes, uma pequena quantidade de água ou pode estar impuro. Para purificá-lo, faça uma destilação, à pressão reduzida, utilizando uma coluna Vigreux, de 25 cm.
- Procure guardar o **Nujol** num pequeno frasco (10-20 mL), de preferência sobre um pequeno pedaço de fio de sódio. Mantenha o frasco dentro de um dessecador.
- O **Fluorolube** geralmente vem acondicionado num frasco de plástico que contém um bico dosador. Deve também ser mantido em dessecador.

IMAGEM 5**INSTRUÇÕES/COMENTÁRIOS**

- Após a adição do dispersante, a amostra é vigorosamente triturada por alguns minutos.
- Repita o procedimento das Imagens 4 e 5 até que toda a amostra esteja suspensa na mínima quantidade de óleo dispersante.
- Após este processo, a dispersão deverá ter o aspecto de "pasta de dentes".

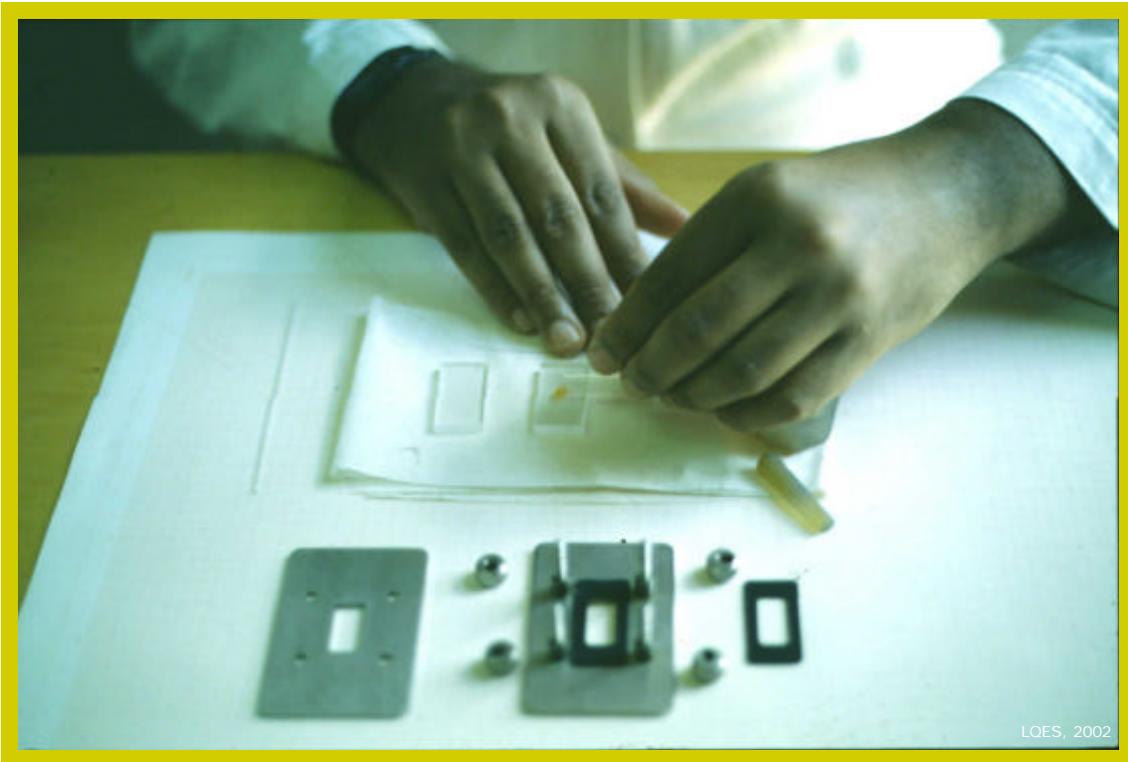
IMAGEM 6



INSTRUÇÕES/COMENTÁRIOS

- Agora faça uso do pedaço de celulóide : dobre-o e retire, cuidadosamente, parte da dispersão contida no almofariz.

IMAGEM 7



INSTRUÇÕES/COMENTÁRIOS

- Deposite o material no centro de uma das janelas.

IMAGEM 8



INSTRUÇÕES/COMENTÁRIOS

- Cubra a emulsão com a segunda janela e prenda, suavemente, uma janela contra a outra, através de movimentos rotatórios, de modo a formar um filme fino e contínuo.
- O filme apropriadamente preparado tem aparência ligeiramente translúcida, não sendo observadas falhas, tais como bolhas ou riscos.
- Tanto diluições adequadas da dispersão quanto a espessura da amostra são conseguidas por tentativa e erro. Caso muita quantidade da amostra esteja presente, o caminho óptico poderá ser diminuído fazendo-se uma maior pressão de uma janela contra a outra, o que levará a um afinamento, *in situ*, do filme.
- A montagem do conjunto deve ser feita no suporte universal, de modo que a emulsão venha a cobrir a maior parte da abertura.
- O conjunto deve ser colocado sobre uma gaxeta de neopreno, para que se evite o contato direto metal-janela. Deve ser feito o mesmo quando da colocação da parte superior do suporte.

IMAGEM 9

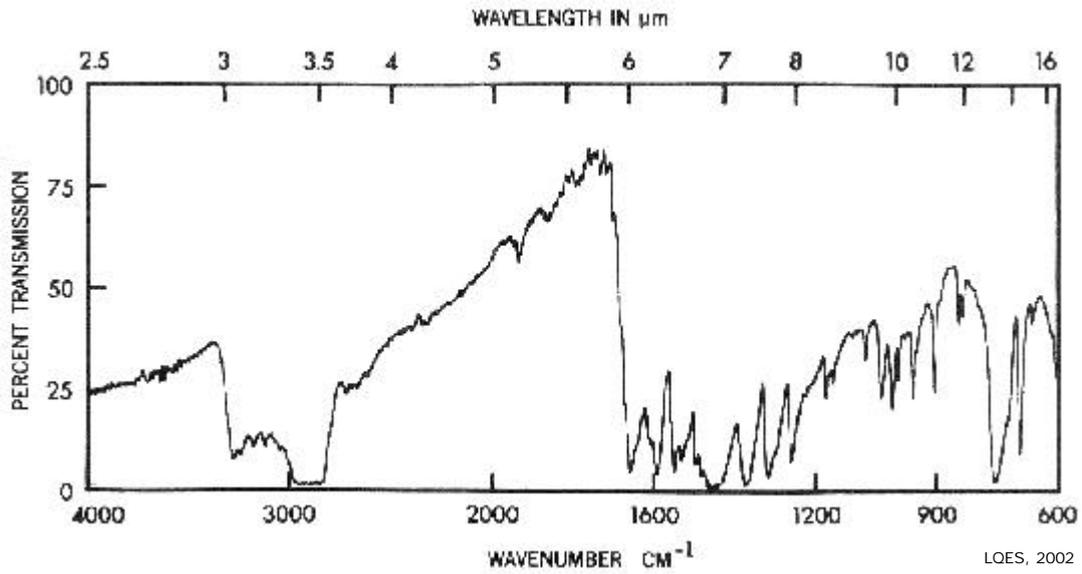


INSTRUÇÕES/COMENTÁRIOS

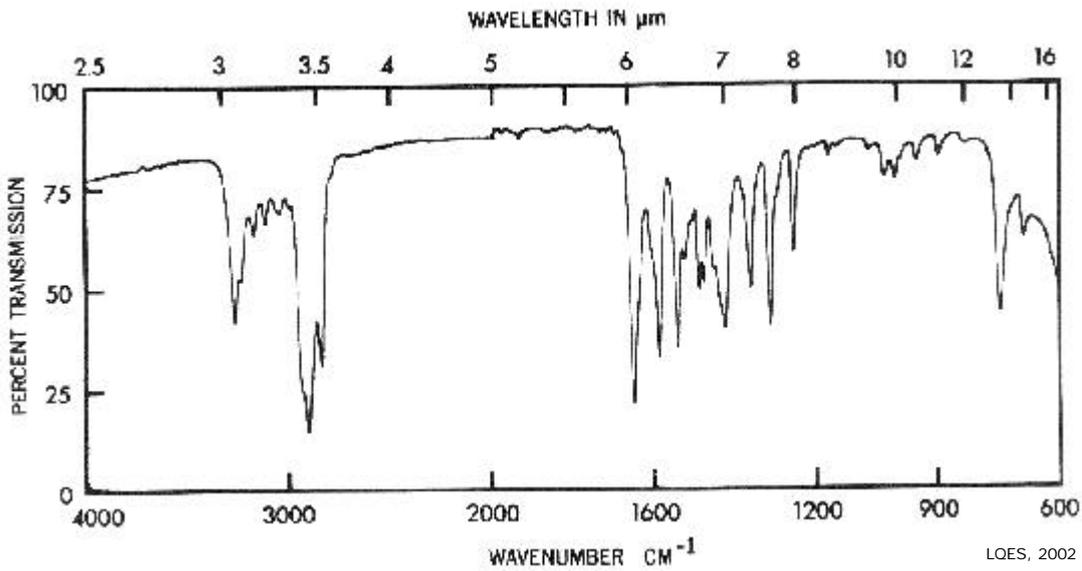
- Coloque a parte superior do suporte universal e as respectivas porcas.
- Aperte as porcas (suavemente), dois a dois, na diagonal.
- **As porcas devem ser apertadas o mínimo suficiente para que as janelas possam ficar fixadas. Pressão excessiva pode levar à quebra das janelas!**
- Coloque o suporte no porta-suporte do espectrômetro. Agora faça uma checagem da qualidade e espessura do filme, realizando uma "corrida" preliminar.
- Caso o filme esteja muito fino, separe as janelas, adicione mais amostra e refaça o filme usando menos pressão. Execute estas operações com muito cuidado, pois nestes procedimentos é bastante comum ocorrer a quebra das janelas.
- Para a limpeza das janelas e polimento veja instruções apresentadas em:
http://lqes.iqm.unicamp.br/institucional/vivencia_lqes/vivencia_lqes_meprotec.html

4. Qualidade dos espectros

4.1. Espectros em Nujol

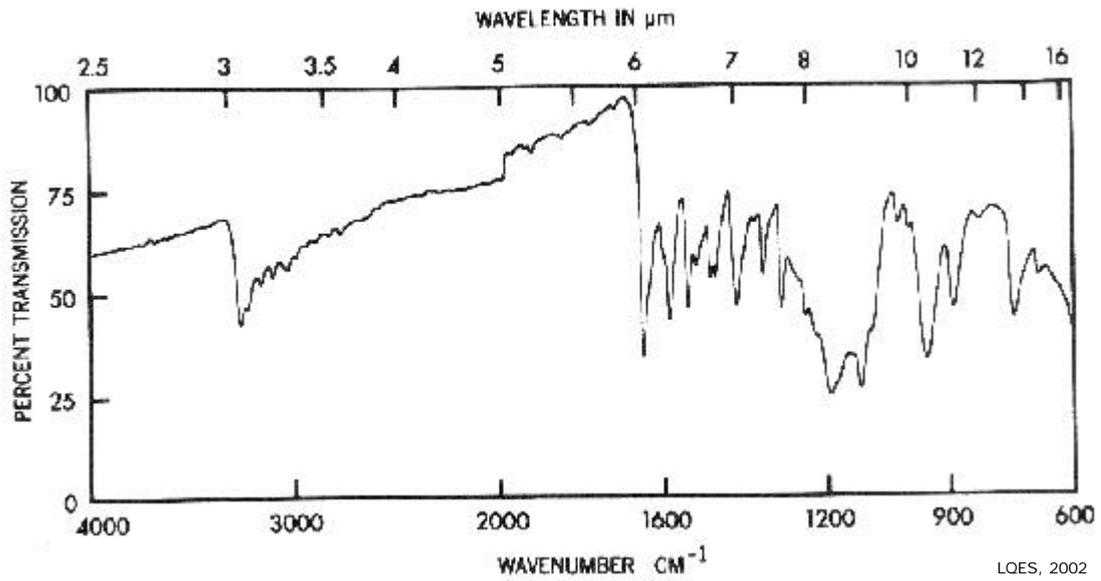


Espectro infravermelho, de baixa qualidade, da acetanilida em Nujol.

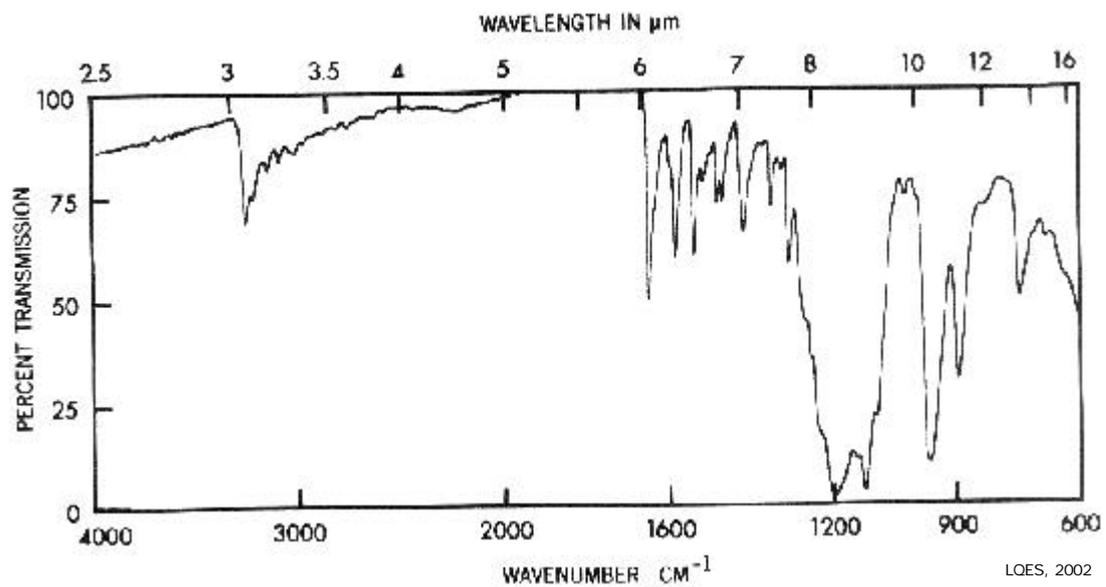


Espectro infravermelho, de alta qualidade, da acetanilida em Nujol.

4.2. Espectros em Fluorolube



Espectro infravermelho, de baixa qualidade, da acetanilida em Fluorolube.



Espectro infravermelho, de alta qualidade, da acetanilida em Fluorolube.

Os aspectos que caracterizam um espectro de baixa qualidade, como os apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, são : **i)** linha de base inconstante (fortemente ascendente na região de 4000-2000 cm^{-1}) ; **ii)** picos com transmissão muito baixa, próxima de 0% (os chamados “picos estourados”), que apresentam fortes distorções impedindo, assim, não só a visualização do posicionamento correto das bandas, mas também seus detalhes.

É importante assinalar que algumas amostras, independentemente da qualidade da amostragem, apresentam as características destacadas em **i**, ou seja: linha de base ascendente. Contudo, neste caso, tal comportamento é devido ao seu caráter semiconductor, o qual faz com que tenhamos transições eletrônicas que avançam na região do infravermelho. Estes efeitos são típicos em amostras escuras que tendem para o preto.

5. Considerações finais

A técnica de dispersão em óleos (Nujol e Fluorolube) é muito usada na identificação de amostras sólidas, orgânicas e inorgânicas. É importante que sejam bem conhecidas as regiões nas quais os diferentes dispersantes absorvem, afim de se evitar erros de interpretação quanto a presença ou não dos diferentes grupos funcionais. Deve-se ainda ter em mente que a técnica de dispersão em óleos é praticamente “**destrutiva**”, ou seja: existem poucas possibilidades de que a amostra possa ser recuperada pura para ser analisada por outras técnicas. Assim, se a quantidade de amostra disponível é muito pequena, ou ainda se estamos trabalhando com uma substância de preço muito elevado, deve ser avaliada a pertinência do uso desta técnica, *viz-à-viz*, às outras possibilidades existentes para a obtenção de espectros de amostras sólidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberley, “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, (3rd edition), Academic Press, New York (1990).*
- [2] *K.E. Stine, “Beckman Infrared Laboratory Manual”, Beckman Instruments, Fullerton, CA, USA (1975).*
- [3] *P.S. Braterman, “Metal Carbonyl Spectra”, Academic Press, New York (1975).*

Nota Final do Autor: O presente texto procurou não só condensar a experiência existente no **Laboratório de Química do Estado Sólido**, mas também tratar dados e informações existentes

na literatura, dando-lhes um novo enfoque, ou mesmo atualizando-os. O Autor agradece a Maria Isolete Alves (revisão) e Italo O. Mazali (edição) e aos Programas CEPID-CEPOF (FAPESP) e, em particular, ao Instituto do Milênio de Materiais Complexos, IM²C, (CNPq), pelo financiamento.

