

PORTA-AMOSTRAS POLIMÉRICO PARA ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA DE SISTEMAS LÍQUIDOS AQUOSOS OU ORGÂNICOS

Adriana I. Wassermann, Carlos J. P. Gorga e Ricardo Baumhardt-Neto

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Av. Bento Gonçalves 9500 - CP 15003 - 91501-970 - Porto Alegre - RS

Recebido em 2/1/97; aceito em 23/7/97

POLYMERIC SAMPLE HOLDERS FOR INFRARED SPECTROSCOPY OF AQUEOUS OR ORGANIC LIQUID SYSTEMS. Infrared spectroscopy laboratories works under permanent care with respect to water contamination, mainly in liquid samples. In this case crystal plates destruction or damage are frequent, increasing the operational expenses. On the other hand, the laboratory which produces such samples must be very careful in drying liquid samples. In this work we develop a simple and inexpensive way to operate in such conditions using polypropylene and HDPE films which were thermally soldered resulting little containers or sample holders. The spectra of sample/sample holder is achieved having the sample holder as background.

Keywords: infrared; aqueous; polymer.

INTRODUÇÃO

A utilização da técnica de espectroscopia infravermelha é de extrema importância na atualidade, tanto em análises rotineiras em laboratórios de síntese orgânica, catálise e materiais de instituições de pesquisa, quanto em centros de pesquisa e em controle de qualidade. O investimento inicial para instalar tais laboratórios pode ser extremamente variado, dependendo dos objetivos do mesmo. Os custos operacionais são relativamente baixos, normalmente associados à manutenção de equipamentos, elevando-se ao considerarmos os insumos (KBr, NaCl, CsI, nujol, solventes, etc.) envolvidos na preparação de amostras. Recentemente, Oberg e Palleros¹ propuseram um novo tipo de porta-amostras, com o objetivo de diminuir tais custos, utilizando politetrafluoretileno. Da mesma forma nosso interesse diz respeito à diminuição de custos, mas também busca o desenvolvimento de uma nova metodologia² que viabilize novos tipos de análise através de procedimentos simplificados e ao alcance de qualquer laboratório. Uma das razões de risco permanente em laboratórios de infravermelho diz respeito à contaminação de amostras com água causando danos às janelas, e à dificuldade intrínseca em se trabalhar com sistemas aquosos neste tipo de análise. Neste trabalho propomos a utilização de suportes poliméricos descartáveis os quais podem operar em sistema aberto ou fechado, reduzindo os riscos e custos operacionais envolvidos, e gerando novas possibilidades em termos de análises de produtos em solução aquosa. Adicionalmente, também a preparação de amostras (secagem) em nível de seu laboratório de origem pode ser simplificada em análises de rotina.

Os polímeros que utilizamos são polipropileno e polietileno de alta densidade, são de baixo custo, apresentam excelente inércia química e formam filmes finos com facilidade, tanto por processos de extrusão/sopro quanto por prensagem a quente.

EXPERIMENTAL

Polipropileno (PP) foi fornecido pela OPP Petroquímica (Trinifo, RS) na forma de filmes obtidos por extrusão/sopro, sendo um produto comercial disponível em diversas formas (pó, grânulos, filmes, placas, etc.) enquanto o polietileno de alta densidade

(PEAD) que utilizamos é um produto comercial normalmente utilizado para embalagem de alimentos a serem armazenados em congeladores ou preparados em fornos de microondas.

Os filmes de PEAD foram utilizados sem qualquer tipo de tratamento ou modificação, enquanto os filmes de PP foram estirados para redução de espessura (inicial : $0,05 \pm 0,02$ mm; final: $0,02 \pm 0,01$ mm). O estiramento (que pode ser também aplicado ao PEAD) foi realizado em máquina de ensaios em quatro condições experimentais diferentes (100°C e $100\text{mm}/\text{min}$; 100°C e $150\text{mm}/\text{min}$; 130°C e $100\text{mm}/\text{min}$; 130°C e $150\text{mm}/\text{min}$). Esta preparação foi realizada em máquina universal de ensaios (Wolpert TZZ equipada com câmara termostatizada) para melhor controle experimental, mas também pode ser feita manualmente e a frio, desde que partindo-se de filmes não muito espessos.

Na figura 1 é ilustrado o comportamento do filme de PP ao ser estirado. A taxa de estiramento utilizada neste caso variou entre $\lambda = 1$ e $\lambda = 3$, onde $\lambda = (L-L_0)/L_0$ (L_0 é o comprimento inicial do filme e L o comprimento final). Caso as dimensões da câmara termostatizada não permitam que se atinjam valores altos de λ em um único passo, é possível atingí-los ciclicamente (seqüência: estiramento - recorte - estiramento, V. Figura 1).

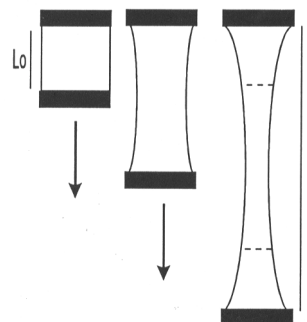


Figura 1. Estiramento de filme de polipropileno, destacando-se a melhor região para retirada de amostra (entre as linhas tracejadas), ou para a repetição do processo (valores de λ mais altos).

A preparação do porta-amostras é feita com o auxílio de uma seladora térmica (doméstica ou de laboratório). Dois filmes são sobrepostos e soldados nas dimensões e formato desejados.

* e-mail: RBAUM@IF.UFRGS.BR

Ao mesmo tempo em que a resistência elétrica aquecida realiza a soldagem, o excesso de polímero é cortado. A solda pode ser realizada em três ou nas quatro bordas do porta-amostras, evitando-se ao máximo a formação de enrugamentos ou ondulações. Caso a opção seja por soldar inicialmente apenas em três bordas, a amostra pode ser inserida no sistema através da extremidade aberta com o auxílio de uma seringa, evitando-se furar as paredes da célula. Caso a opção tenha sido a de soldar as quatro bordas da célula, a inserção da amostra na mesma pode ser realizada também com uma seringa, com os mesmos cuidados, em uma das extremidades, de tal forma que, em ambos os casos, uma nova soldagem seja possível fechando completamente o sistema (o fechamento pode ser também realizado com fita adesiva caso a amostra analisada seja inerte frente a este material). Na figura 2 são ilustrados aspectos relativos à construção do porta-amostras polimérico.

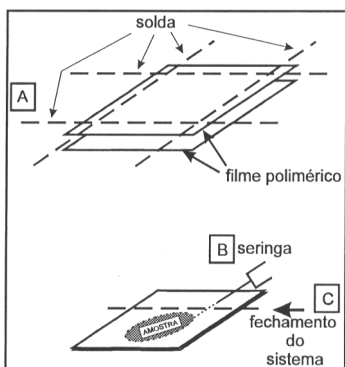


Figura 2. Preparação da célula (porta-amostra): (A): dois filmes de PP ou PEAD são sobrepostos e soldados (linhas tracejadas); (B): a amostra é injetada com o auxílio de uma seringa; (C): a célula pode ser fechada por soldagem térmica ou com o auxílio de uma fita adesiva.

Uma vez que PP e PEAD são hidrofóbicos, soluções ou amostras polares (e em pequeno volume) não apresentam bom espalhamento sobre os mesmos. Isto requer alguma atenção no momento de colocar o sistema no suporte do equipamento. Estes pequenos ajustes podem ser realizados com uma espátula, visando alterar a distribuição da amostra no interior da célula polimérica.

A fixação do conjunto na área de amostras do equipamento pode ser realizada utilizando-se uma cartolina vazada ou mesmo os suportes metálicos de células convencionais para líquidos ou filmes. Uma alternativa adicional pode ser a inserção do porta-amostras polimérico entre placas de KBr (utilizando o suporte convencional). Isto facilita a distribuição da amostra no interior da célula polimérica, porém, a compensação dos sinais na região de 3000 cm^{-1} não se mostra tão efetiva.

Com relação à obtenção do espectro, podem ser utilizadas duas possibilidades: a) obter a referência com o porta-amostras polimérico e posteriormente o espectro do conjunto porta-amostras/amostra. b) obter o espectro do porta-amostras, gravá-lo em disco; e posteriormente o espectro do conjunto porta-amostras/amostra, realizando então a subtração do primeiro. Neste trabalho utilizamos um equipamento FTIR Mattson Galaxy 3020 com o aplicativo computacional First (aquisição e tratamento de dados). Todos os espectros apresentados foram obtidos com 32 varreduras.

RESULTADOS

Na figura 3 são apresentados os resultados de absorvância da banda a 1377 cm^{-1} de polipropileno, em função do estiramento aplicado ao filme. Observa-se que há uma forte redução

na absorvância, e portanto na espessura do filme. Na faixa de λ entre 0 e 1,5 o desvio padrão pode ser estimado em 5%, enquanto entre 1,5 e 3 os valores tem variação de 10%.

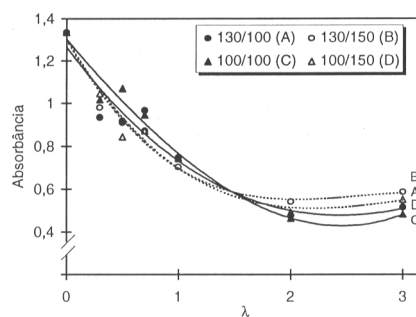


Figura 3. Absorvância da banda a 1377 cm^{-1} de amostras de PP versus estiramento aplicado, para quatro conjuntos de condições experimentais [130°C e 100mm/min (A); 130°C e 150mm/min (B); 100°C e 100mm/min (C); 100°C e 150mm/min (D)].

Valores maiores de λ resultam em maiores desvios não somente em função da drástica diminuição de espessura dos filmes mas também de possíveis processos diferenciados de relaxação do material polimérico. Como consequência ocorrem maiores variações de espessura e também alterações morfológicas, particularmente no que diz respeito a cristalinidade do material.

Neste trabalho optamos por utilizar filmes com $\lambda = 3$, como forma de assegurar a obtenção de filmes com a menor espessura possível.

Na figura 4 são apresentados os espectros de PEAD, PP (espessura inicial) e PP estirado a $\lambda = 3$. A comparação das curvas 1 e 2 permite observar a redução de absorvância e espessura resultante do processo de estiramento.

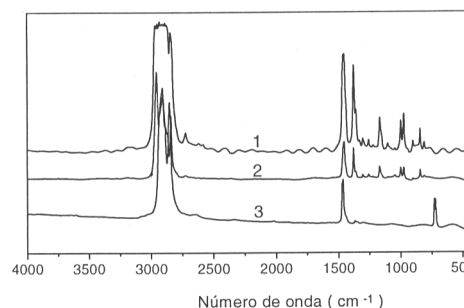


Figura 4. Espectro FTIR PP (1), PP estirado até $\lambda = 3$ (2) e PEAD (3).

Na figura 5 é possível comparar os espectros de etanol/PP (tendo PP como referência) e o espectro de etanol entre janelas de KBr.

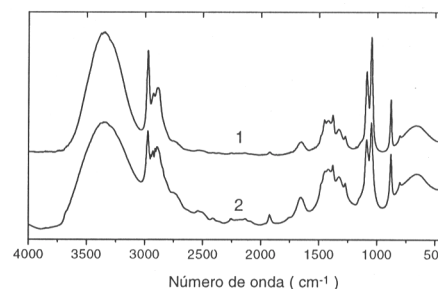


Figura 5. Espectros FTIR de etanol/KBr (1) e etanol/PP (referência PP)(2).

Na figura 6 são apresentados os espectros de CCl_4/KBr , CCl_4/PP e CCl_4/PEAD . Em todos estes casos podemos verificar a existência de pequenos sinais não compensados oriundos do porta-amostras polimérico, principalmente a 2900 cm^{-1} (estiramento C-H do polímero).

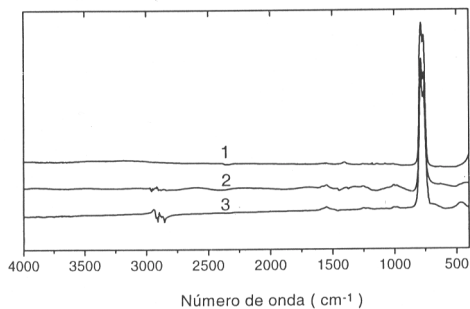


Figura 6. Espectros FTIR de CCl_4/KBr (1), CCl_4/PP (2) (referência PP), e CCl_4/PEAD (3) (referência PEAD).

Na figura 7 são apresentados três espectros: água/PP (referência PP); água/PP (subtração de espectro) e água/NaCl. A subtração de espectros pode resultar tão efetiva quanto a realização dos mesmos tendo o polímero como referência. Evidentemente, a última forma é mais simples e rápida.

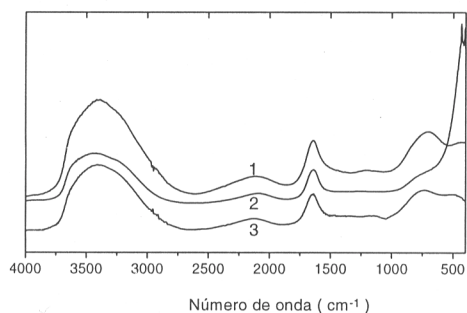


Figura 7. Espectro FTIR de $\text{H}_2\text{O}/\text{PP}$ (1) (referência PP), $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ (2), e $\text{H}_2\text{O}/\text{PP}$ (3) (subtração).

Espectros praticamente idênticos foram obtidos para acetona/PP e acetona/KBr, conforme é mostrado na figura 8.

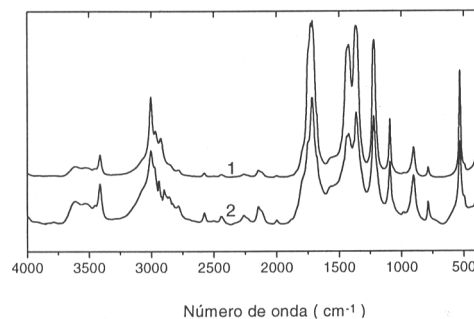


Figura 8. Espectro FTIR de acetona/KBr (1) e acetona/PP (2) (referência PP)

Os espectros apresentados nas figuras 4-8 são todos em absorbância, e sobrepostos sem observação de escala, para melhor visualização.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados permitem concluir que o tipo de porta-amostras polimérico descrito neste trabalho pode substituir as tradicionais janelas de KBr e NaCl em análises de rotina, diminuindo os riscos operacionais envolvendo amostras hidratadas ou os custos de preparação (secagem) de amostras em seus laboratórios de origem.

Outras aplicações podem ser desenvolvidas pelos usuários, à medida em que este tipo de porta-amostra apresenta boa inércia química e resistência a temperaturas mais elevadas (a temperatura de fusão de polipropileno situa-se em torno de $160\text{ }^\circ\text{C}$ e de polietileno de alta densidade em torno de $135\text{ }^\circ\text{C}$, o que permite, por exemplo acompanhar espectroscopicamente o desenvolvimento de reações químicas, nas quais água esteja presente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS pelo apoio financeiro e ao CNPq pelas bolsas de iniciação científica (AIW e CJPG).

REFERÊNCIAS

- Oberg, K. A.; Palleros, D. R.; *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 857.
- Wassermann, A. I.; Baumhardt-Neto, R.; Anais do VII Salão de Iniciação Científica, UFRGS, outubro de 1995.