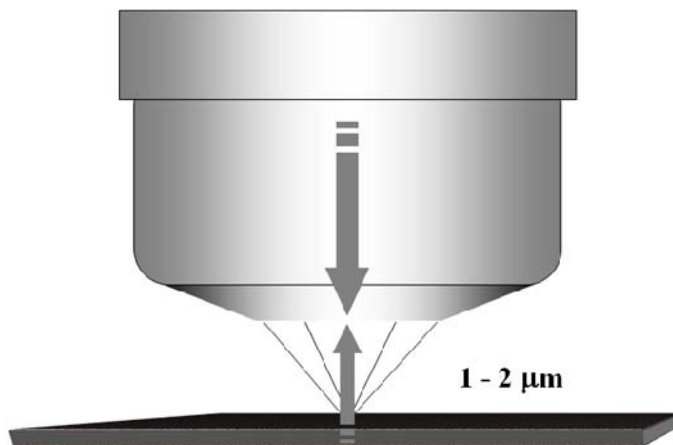


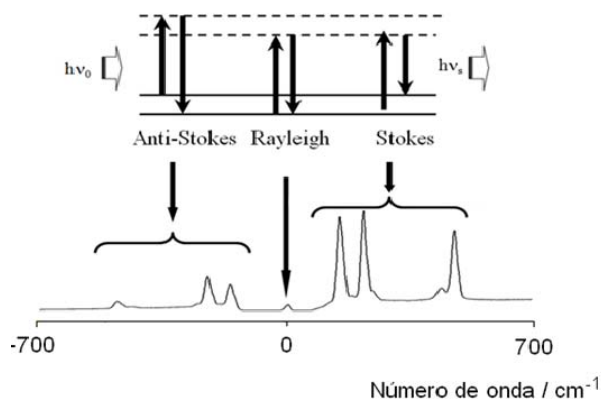
## Entenda o que é espectroscopia Raman

Muito se tem falado ultimamente sobre as aplicações da Espectroscopia Raman nos mais variados campos do conhecimento mas, o que é Espectroscopia Raman? Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ( $E = h\nu$  ou  $E = h.c.\lambda^{-1}$ ). Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman. Caso seja utilizado um microscópio óptico convencional no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a Microscopia Raman, a qual permite o estudo de áreas de até  $1 \mu\text{m}$  ( $10^{-6} \text{ m}$ ) de diâmetro. (Veja figura 1)



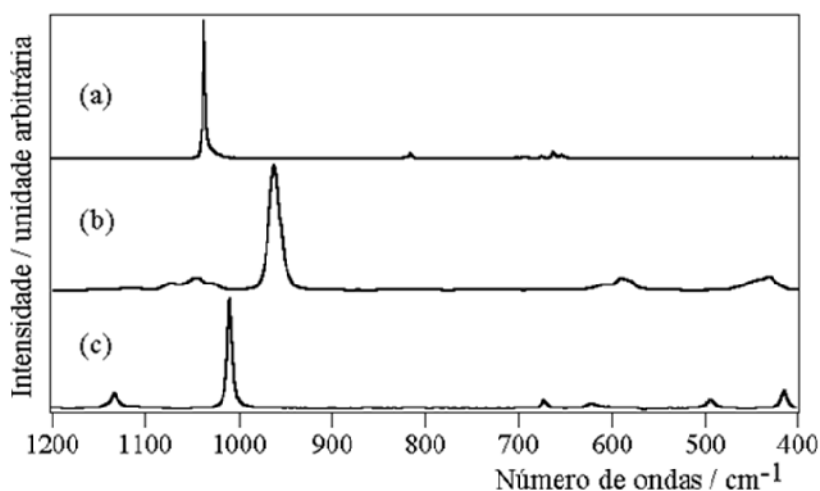
**Figura 1:-** Na Microscopia Raman a objetiva do microscópio é usada tanto para focalizar o laser sobre a superfície da amostra quanto para coletar a radiação espalhada.

O interessante é que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada (Figura 2) corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas. É por esse motivo que essa ferramenta é tão poderosa, permitindo inclusive a diferenciação de polimorfos, isto é, substâncias que tem diferentes estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química, como o massicote e litargírio, ambos óxidos de chumbo ( $\text{PbO}$ ) porém com diferentes estruturas cristalinas (ortorrômbica e tetraédrica, respectivamente).



**Figura 2:-** Esquema geral representando o espalhamento de luz. Os traços contínuos são níveis de energia próprios da substância em estudo e os tracejados são níveis transitórios, de tempo de vida muito curtos (da ordem de femtosegundos ou  $10^{-15}$  s);  $h\nu_0$  é a energia da radiação incidente e  $h\nu_s$  refere-se à radiação espalhada.

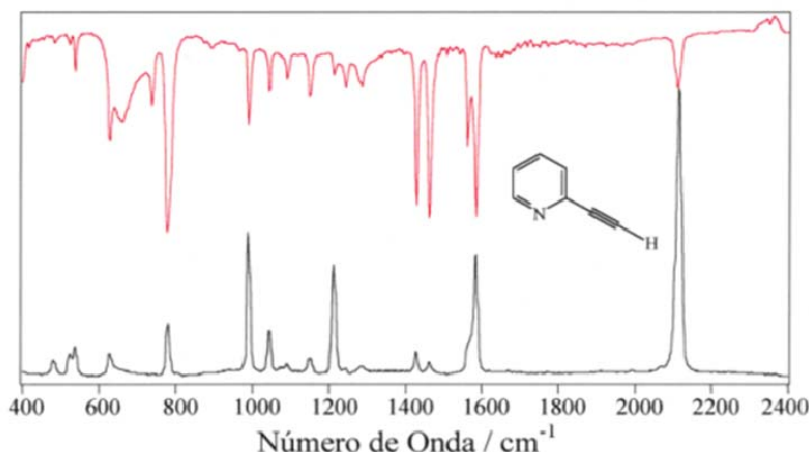
Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia (dada em uma unidade chamada de *número de onda* e expressa em  $\text{cm}^{-1}$ ) é chamado de espectro Raman. Cada espécie química, seja um pigmento, corante, substrato, aglutinante, veículo ou verniz, fornece um espectro que é como sua impressão digital (ver exemplos na Fig. 3), permitindo sua identificação inequívoca ou, por exemplo, a detecção de alterações químicas decorrentes de sua interação com outras substâncias ou com a luz.



**Figura 3:-** Exemplo do uso da Espectroscopia Raman na identificação de substâncias. Os espectros mostrados são todos de pigmentos brancos: (a) branco de chumbo (carbonato de chumbo); (b) branco de ossos (fosfato de cálcio) e (c) gipsita (sulfato de cálcio hidratado).

O espectro Raman contém informações similares às de um espectro de absorção no infravermelho (FTIR), como mostrado na Figura 4, apesar da natureza

dos fenômenos físicos ser diferente (espalhamento no caso da espectroscopia Raman e absorção no caso do FTIR)<sup>1</sup>.



**Figura 4:-** Comparação dos espectros de absorção no infravermelho (FTIR, linha superior) e Raman (linha inferior).

A análise por Espectroscopia Raman é feita sem necessidade de preparações ou manipulações de qualquer natureza, como pulverização por exemplo. Quando a amostra é muito grande, ela pode ser examinada através de um sistema especial de lentes ou através de fibras ópticas. Atualmente são comercializados tanto microscópios Raman dedicados quanto equipamentos convencionais que podem ter o microscópio como acessório e em ambos os casos a utilização de fibras ópticas é um recurso essencial quando o objeto analisado é muito grande para caber no compartimento de amostras ou quando seu transporte até o laboratório não é possível.

Um outro aspecto importante é a possibilidade de exploração de alguns efeitos especiais, como o efeito Raman ressonante e efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*).

O efeito Raman ressonante é particularmente útil no caso de obras de arte, sendo observado quando se utiliza uma linha laser que coincida com uma banda de absorção intensa da espécie de interesse. Nessa circunstância ocorre uma grande intensificação (que pode chegar a 4 ou 5 ordens de grandeza) na intensidade das bandas associadas ao grupo cromofórico (parte da molécula responsável pela coloração que a substância apresenta). Esse fenômeno tanto permite identificar espécies químicas presentes em soluções em baixas concentrações (da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol/L) quanto também permite atribuir transições eletrônicas em espécies químicas mais complexas. Foi empregando esse efeito para identificar os cromóforos do lápis lazuli (lazurita), um mineral azul largamente empregado como pigmento: a cor do mineral deve-se a íons  $S_3^{2-}$ , responsáveis pela intensa absorção no vermelho ( $\lambda_{m\acute{a}x}$  em ca. 600 nm), presos em uma matriz de aluminossilicato.



Artigo publicado pelo QuímicaViva - CRQ-IV

[http://www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimica\\_viva](http://www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimica_viva)

**Profa. Dra. Dalva L. A. de Faria**

[dlafaria@iq.usp.br](mailto:dlafaria@iq.usp.br)

Laboratório de Espectroscopia Molecular

Instituto de Química da USP

<http://lem.iq.usp.br>

Revisão: Prof. Antonio Carlos Massabni

Unesp-Araraquara

### **Bibliografia consultada**

1. (a) D.L.A. de Faria, L.G.C. Santos e N.S. Gonçalves, *Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman*, Química Nova 20, 319, 1997; (b) O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora da Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 1995.
2. R.J.H. Clark, T.J. Dines, *Resonance Raman-Spectroscopy, and its Application to Inorganic-Chemistry*, Ang. Chem. Int. Ed. English 25 ,131,1986.
3. D.L.A. de Faria, M.L.A. Temperini, O. Sala, *Vinte Anos de Efeito SERS*, Química Nova 22, 541, 1999.
4. R.J.H. Clark e M.L. Franks, Chem. Phys. Lett., 34, 69, 1975.

Publicado em 01/07/2011