

## **ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO**

### **(FTIR) Ficha técnica do equipamento**

Shimadzu IR Affinity-1 Spectrometer (espectrômetro com transformada de Fourier - FTIR)

---

**Fonte de excitação:** Fonte cerâmica de alta energia

**Divisor de feixe:** Germânio recoberto com KBr

**Interferômetro:** Interferômetro de Michelson, ângulo de incidência em 30°

**Detector:** L-alanina dopado com sulfato de triglicina deuterada (DLaTGS), com controle de temperatura

**Resolução:** 0,5; 1; 2; 4; 8; 16  $\text{cm}^{-1}$

**Faixa de varredura:** 7.800 a 350  $\text{cm}^{-1}$

---

### **Avaliação da precisão das análises por pastilhas de Si, KBr e por ATR**

Sir William Herschel, famoso astrônomo de princípios do século XIX, foi um dos primeiros cientistas a propor a existência de outras formas de radiação diferentes da luz visível. Herschel estava interessado em determinar a quantidade de calor associada com cada uma das cores do espectro visível e, para isso, planejou um experimento no qual difratava a luz solar mediante um prisma e com ajuda de um termômetro media a temperatura de cada uma das cores do espectro gerado. Herschel observou que a temperatura registrada aumentava ao passar da região azul para a vermelha do espectro visível. Quando colocou o termômetro em zonas abaixo do vermelho, notou que a temperatura era ainda maior. Herschel propôs a existência de uma nova forma de radiação abaixo da região vermelha do espectro, a radiação no infravermelho. Em março de 1800, durante um novo experimento Herschel observou que quando colocava uma amostra na trajetória da radiação, a temperatura registrada pelo termômetro diminuía. Com este simples experimento foram estabelecidas as bases da espectrometria no infravermelho.

Na atualidade a espectrometria no infravermelho é uma técnica analítica bem estabelecida e se fundamenta na capacidade das ligações covalentes para vibrar em frequências da mesma ordem das ondas da radiação infravermelho ( $\lambda$ :  $8 \cdot 10^{-5}$  e  $1 \cdot 10^{-2}$  cm).

A região do infravermelho compreende a faixa de comprimentos de onda entre o visível e as micro-ondas ( $\lambda$ :  $8 \cdot 10^{-5}$  e  $1 \cdot 10^{-2}$  cm). Os fótons de radiação infravermelha não têm energia suficiente para produzir transições eletrônicas, porém podem fazer com que grupos de átomos vibrem em torno das ligações covalentes que os mantêm unidos. Assim as moléculas podem absorver radiação infravermelha só de determinados comprimentos de onda correspondentes às energias requeridas para produzir transições rotacionais ou vibracionais das ligações presentes na molécula. Apenas moléculas que possuam momento de dipolo não nulo são capazes de absorver nessa faixa espectral, ou seja, oscilações simétricas formadas por grupos ou elementos idênticos não absorvem no infravermelho. Cada tipo de ligação tem sua própria frequência vibracional e como dois tipos idênticos de ligação em duas diferentes substâncias apresentam ambientes levemente diferentes, os padrões de espectros de infravermelho nunca são exatamente idênticos para estruturas moleculares diferentes, o que permite assim estudos de identificação e até mesmo quantificação de uma substância alvo, devido à sua identidade química única.

De forma simples, um espectrômetro de infravermelho normalmente está conformado por uma fonte de radiação IR (sólido aquecido entre 1500 e 2200 K) uma cela de amostragem e um detector. O espectrômetro de infravermelho mede as frequências que são absorvidas por um composto. Os espectrômetros mais simples utilizam dois feixes de luz, um para irradiar a mostra e outro de referência. O monocromador faz com que só entre uma frequência de luz por vez no detector, de forma que o equipamento faz uma varredura, sendo que as frequências são registradas (como número de onda  $1/\lambda$ ) no eixo  $x$  e no eixo  $y$  a diferença das intensidades da radiação transmitida e o feixe de referência.

É possível obter espectros de infravermelho para amostras em fase gasosa, líquida ou sólida. Em geral, a amostra é situada entre um par de placas, de algum material transparente à radiação IR, que posteriormente se situam na trajetória do feixe de luz. As técnicas de amostragem mais frequentemente empregadas em espectroscopia FTIR são:

a. Amostras gasosas

O gás é introduzido em uma célula cilíndrica, com janelas de KBr ou NaCl, de 10 cm de comprimento e irradiada no centro da radiação da região entre 4000 e 667  $\text{cm}^{-1}$ .

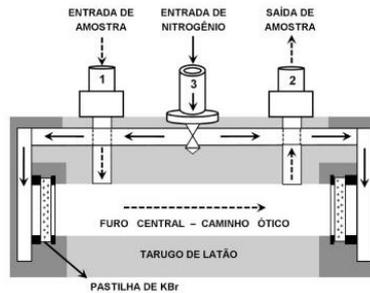


Figura 1. Esquema do dispositivo empregado em espectrometria FTIR para amostras gasosas

b. Amostras líquidas

Normalmente se introduze a amostra entre duas placas de um material transparente ao infravermelho (KBr, NaCl ou Si). Dependendo da disponibilidade e tamanho da amostra é possível dispor de diversos suporte de amostras para este fim.

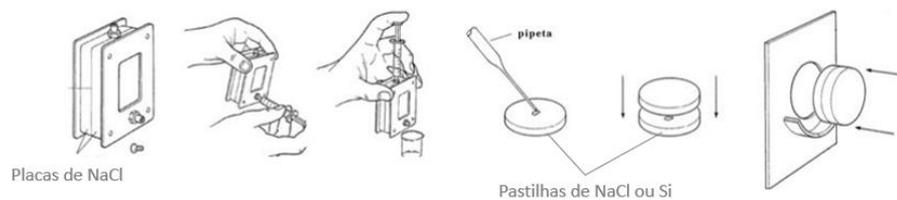


Figura 2. Dispositivos empregado em espectrometria FTIR para amostras líquidas.

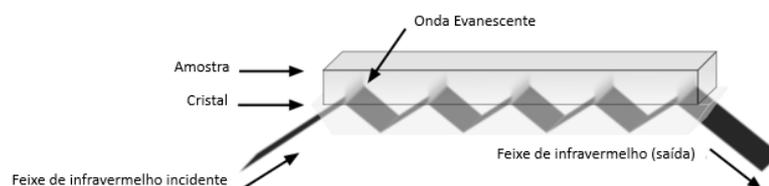
c. Amostras sólidas:

Existem duas estratégias, cujo uso depende da polaridade do analito, para obtenção de espectros de infravermelho de amostras sólidas. Os espectros de compostos apolares normalmente são obtidos a partir de uma emulsão do sólido em nujol (óleo de mineral, composto por parafinas pesadas) que posteriormente se situa entre duas placas de NaCl. Esta emulsão se prepara misturando num almofariz de ágata uma gota de nujol junto com aproximadamente um miligrama de amostra previamente moída. De outra parte, os espectros de compostos altamente polares são obtidos a partir de pastilhas de KBr. Assim a amostra é moída junto com 50 a 100 vezes sua massa de KBr num almofariz de ágata e, a mistura obtida se prensa a altas pressões de forma que seja formado um pequeno disco transparente que é colocado diretamente no suporte de amostras.

d. Espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR)

É uma técnica empregada para obter espectros FTIR de amostras de difícil manuseio tais como pastas, adesivos, fios, filmes ou amostras líquidas. Basicamente, se baseia na reflexão sofrida por um feixe de radiação quando

este passa de um meio mais denso para um menos denso. Assim a técnica utiliza um cristal de alto índice de refração, que permite a reflexão interna total do feixe do infravermelho quando este passa do cristal para a amostra. Pevia à reflexão o feixe penetra ligeiramente (Na ordem de vários  $\lambda$ ) no material menos denso formando uma onda evanescente. A amostra pode então absorver parte da radiação evanescente causando a atenuação da intensidade do feixe nos comprimentos de onda de absorção.



**Figura 3.** Esquema da obtenção de espectros de infravermelho via ATR.

Normalmente a espectrometria no infravermelho é usada apenas para fins qualitativos, especialmente em química orgânica para obter informação sobre os grupos funcionais possivelmente presentes em uma molécula determinada. Para identificação presuntiva mediante comparação com bancos de espectros, como a *Sadtler Database* ou fazer seguimento de reações orgânicas monitorando bandas de absorção determinadas.

Frequente a espectrometria no infravermelho não é usada com fins quantitativos. Pois os espectros IR da maioria das substâncias são complexos, e normalmente há sobreposição das bandas nos espectros obtidos a partir de misturas. Adicionalmente, com esta técnica, não é possível usar a lei de Beer diretamente, já que, seria necessário conhecer a absorvidade molar de cada pico. Além disso, desvios da lei de Beer são mais comuns em espectrometria FTIR, especialmente devido ao fato de que a largura das fendas requeridas para obter este tipo de espectros normalmente é da mesma magnitude da banda de absorção. Assim, ligeiros desvios no comprimento de onda podem dar origem a grandes variações em absorbância e com fendas muito largas, radiação dispersa (ou parasita) podendo afetar a absorbância. Finalmente, outra das principais dificuldades para quantificar utilizando espectrometria no infravermelho está relacionada com a impossibilidade de reproduzir o caminho óptico de um experimento para outro.

## DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

O formaldeído comercial é uma solução aquosa composta por 38% do gás formaldeído. Para evitar a polimerização do formaldeído, e conseqüente deterioração do produto, alguns laboratórios frequentemente adicionam em torno de 10% de metanol a sua formulação. Durante o desenvolvimento desta prática será estudada a precisão das análises de espectrometria no infravermelho utilizando filme sobre pastilhas de Si, pastilhamento com KBr e por ATR na análise das seguintes amostras:

Solução aquosa de formaldeído 38% livre de metanol

Solução aquosa de formaldeído 38% com metanol.

Metanol grau HPLC

Água ultrapura (MilliQ)

### ✓ *Análise com pastilhas de silício*

1. Instale o suporte de amostras baseado em pastilhas de silício e tome um branco das pastilhas empregadas.
2. Coloque umas das pastilhas de silício dentro do suporte de amostras, com devido cuidado e precaução garantindo que em todas as medidas as pastilhas sejam colocadas sempre da mesma forma.
3. Coloque 2  $\mu\text{L}$  de formaldeído comercial (Solução aquosa contendo metanol) no centro da pastilha de silício dentro do suporte. Coloque a segunda pastilha de silício sobre a gota adicionada. Feche o suporte de amostra. Coloque-o no compartimento de amostragem do espectrômetro e registre o espectro de infravermelho em modo de absorbância. Realize este procedimento por triplicata.
4. Repita o procedimento descrito no número anterior com 2  $\mu\text{L}$  de Água ultrapura, Metanol e formaldeído livre de metanol.
5. A partir dos espectros de formaldeído obtidos no numeral 3 e 4, selecione uma banda e calcule o erro padrão relativo nas medidas. Use para isto intensidade absoluta ou área desta banda.

### ✓ *Análise com pastilhas de KBr*

1. Instale o suporte de amostras baseado em pastilhas de KBr.
2. Moer a quantidade de KBr correspondente a uma ponta de espátula num almofariz de ágata. Colocar o KBr moído no suporte e realizar a pressão de forma que seja formado um pequeno disco transparente que é colocado diretamente no suporte de amostras.

3. Coloque uma pastilha de KBr dentro do suporte de amostras e tome um branco.
4. Coloque umas das pastilhas de silício dentro do suporte de amostras, com devido cuidado e precaução garantindo que em todas as medidas as pastilhas sejam colocadas sempre da mesma forma.
5. Coloque 2  $\mu\text{L}$  de formaldeído comercial (Solução aquosa contendo metanol) no centro da pastilha de KBr dentro do suporte. Feche o suporte de amostra. Coloque-o no compartimento de amostragem do espectrômetro e registre o espectro de infravermelho em modo de absorbância. Realize este procedimento por triplicata.
6. Repita o procedimento descrito no número anterior com 2  $\mu\text{L}$  de Água ultrapura, Metanol e formaldeído livre de metanol.
7. A partir dos espectros de formaldeído obtidos no numeral 3 e 4, selecione uma banda e calcule o erro padrão relativo nas medidas. Use para isto intensidade absoluta ou área desta banda.



#### *Análise por ATR*

1. Troque o suporte de amostra do espectrômetro e instale o módulo de ATR e tome o branco novamente.
2. Coloque 800  $\mu\text{L}$  de formaldeído comercial, livre de metanol, no suporte de ATR, feche o sistema e tome o espectro em modo de absorbância. Realize esta medida em triplicata.
3. Repita o procedimento descrito no item anterior com 80  $\mu\text{L}$  de Água ultrapura, metanol e formaldeído com metanol.
4. A partir dos espectros de formaldeído obtidos no item 2, selecione uma banda e calcule o erro padrão relativo nas medições. Use para isto intensidade absoluta ou área desta banda. Compare este resultado com o obtido previamente mediante o uso de pastilhas de silício e de KBr.

Usar o teste F para dizer se há diferença significativa entre as precisões por cada tipo de análise. Como poderia ser explicada esta diferença??

### **Tratamento dos dados**

#### *Obtenção dos espectros de infravermelho*

Os dados dos espectros de infravermelho devem ser extraídos do software do equipamento no formato .txt, os espectros devem obtidos traçando os dados

utilizando a software Origin<sup>®</sup> ou outro equivalente.