

3

Espectroscopia no Infravermelho

3.1. Princípios Básicos

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo.

Em uma molécula, o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e sua atividade em cada tipo de espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo. Embora ambas as espectroscopias estejam relacionadas às vibrações moleculares, os mecanismos básicos de sondagem destas vibrações são essencialmente distintos em cada uma. Em decorrência disso, os espectros obtidos apresentam diferenças significativas: quando da ocorrência de um mesmo pico nos espectros Raman e no infravermelho observa-se que o seu tamanho relativo nos espectros é muito diferente. Existe, também, o caso onde um certo pico aparece em um espectro e é totalmente ausente em outro. Devido a essas diferenças, a espectroscopia no infravermelho é superior em alguns casos e em outros a espectroscopia Raman oferece espectros mais úteis. De modo geral, pode-se dizer que as espectroscopias Raman e infravermelho são técnicas complementares.

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Somente nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando

a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais (1).

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000cm^{-1}).

Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis. Se, em um sistema, há N átomos livres para se movimentarem nas três dimensões, o sistema terá $3N$ graus de liberdade. Se, no entanto, esses átomos estiverem ligados entre si, formando uma molécula, continuarão ainda existindo $3N$ graus de liberdade, sendo três graus para a translação do centro de massa da molécula e, para uma molécula não linear, três graus para a rotação da mesma em torno dos três eixos, restando, assim, $3N-6$ graus de liberdade para as vibrações. Para moléculas lineares, como não há rotação em torno do eixo internuclear, restam $3N-5$ graus de liberdade para as vibrações.

Esses graus de liberdade correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula. Um modo normal de vibração é aquele em que cada núcleo realiza uma oscilação harmônica simples em torno de sua posição de equilíbrio, todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase e o centro de gravidade da molécula permanece inalterado (1).

Na prática, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia (degenerescência), apresentando a mesma frequência e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro.

Além das frequências associadas às vibrações normais, frequências adicionais podem aparecer no espectro, resultantes dos seguintes fatores:

- Sobretons - bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais. Por exemplo, seja ν o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer com valores aproximados de 2ν , 3ν , etc.
- Bandas de combinação – são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas. Por exemplo, sejam ν_a e ν_b valores de frequência de modos normais de vibração, podem ocorrer as bandas de combinação $(\nu_a + \nu_b)$, $(\nu_a - \nu_b)$, $(\nu_a + 2\nu_b)$, etc.

As atividades dos sobretons e das bandas de combinação podem ser deduzidas pela teoria de grupos. Em todos os casos as intensidades dessas bandas serão menores quando comparadas com as dos modos normais.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano. Os diferentes tipos de vibração são mostrados na figura 1.

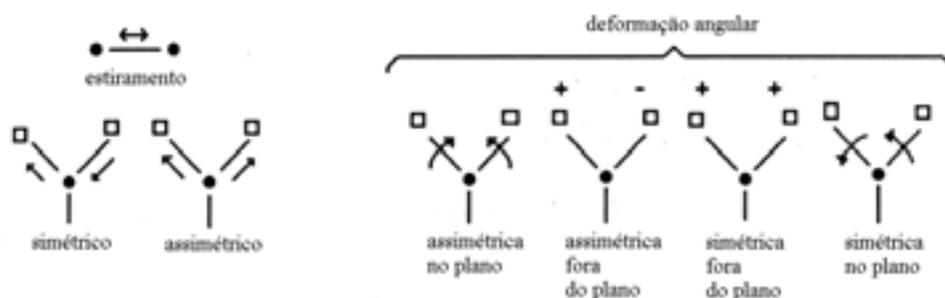


Figura 1- Tipos de vibrações.

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho se estende de aproximadamente $0,75\mu\text{m}$ até quase 1mm , mas o segmento mais freqüentemente utilizado pelos químicos está situado entre $2,5$ e $25\mu\text{m}$ (4000 a 400cm^{-1}), conhecido como região fundamental ou infravermelho médio. A região de mais baixa freqüência (600 a 200cm^{-1}) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta freqüência (4000cm^{-1} até a região do visível) como infravermelho próximo ou região de sobretons.

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos.

Uma outra importante aplicação do infravermelho, mas ainda bem menos utilizada, é a análise quantitativa de misturas de compostos. Como a intensidade de uma banda de absorção é proporcional a concentração do componente que causou esta banda, a quantidade de um composto presente em uma amostra pode ser determinada através de uma curva de calibração (intensidade da banda

versus concentração) construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão.

No entanto, quanto mais complexa é a amostra, ou seja, quanto maior o número de interferentes presentes, mais difícil se torna a construção de uma calibração univariada confiável, sendo necessário lançar mão de cálculos estatísticos mais rebuscados, que permitam a utilização de vários comprimentos de onda para determinação de uma única propriedade, obtendo-se, assim, uma calibração multivariada.

3.2.

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A base de qualquer espectrômetro FTIR é o interferômetro de Michelson (figura 2). Nesse sistema, a radiação de uma fonte monocromática hipotética é dividida em dois feixes, cada um correspondendo idealmente a 50% do original, no "beamsplitter" (divisor de feixe). Um dos feixes (A) segue em direção ao espelho de posição fixa no qual reflete de volta para o "beamsplitter", onde parte deste feixe reflete de volta para a fonte e parte vai para o detector. O outro feixe (B) parte do "beamsplitter" em direção ao espelho móvel. O espelho móvel também reflete o feixe B, parte de volta para a fonte e parte para o detector. Se a posição do espelho móvel é tal que o feixe B percorre a mesma distância que o feixe A antes de chegar ao detector ($\delta = n\lambda$, onde $n=0,1,2,\dots$), então os dois feixes estão em fase, reforçando um ao outro (interferência construtiva) e, neste caso, a energia que chega ao detector será máxima. Por outro lado, se a posição do espelho móvel for tal que o caminho do feixe B seja diferente daquele do feixe A por $(n+1)\lambda/2$, então os dois feixes estarão 90° fora de fase, cancelando um ao outro. A energia que chega no detector, nesse caso, será mínima (2).

Portanto, à medida que o espelho móvel percorre determinada distância, um interferograma, como o mostrado na figura 2, é formado. A intensidade da radiação que chega no detector, $I(\delta)$, varia como uma função cosseno da retardação óptica δ :

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\delta / \lambda) \quad \text{equação 1}$$

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) \quad \text{equação 2}$$

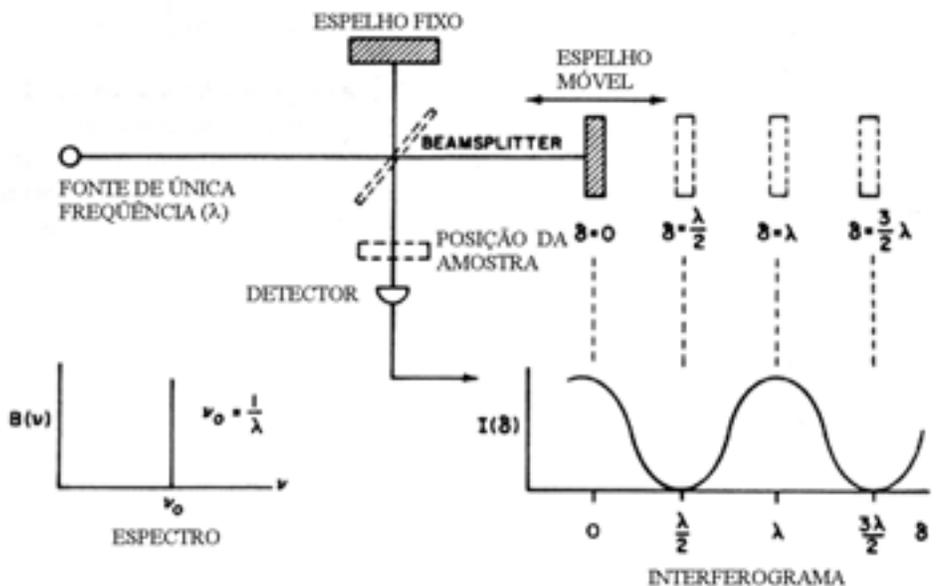


Figura 2- Diagrama de blocos mostrando os principais componentes de um espectrômetro FTIR.

Quando uma fonte de radiação policromática é usada, o interferograma pode ser interpretado como a soma dos cosenos das ondas que contribuem para a frequência e, para uma fonte contínua de infravermelho, esta soma torna-se uma integral:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad \text{equação 3}$$

O interferograma de uma fonte de frequência única é uma função coseno com periodicidade que varia com o valor da frequência. O interferograma de uma fonte de duas frequências pode ser calculado pela soma algébrica das duas funções coseno correspondentes a cada uma das linhas individuais da fonte, como mostrado na figura 3.

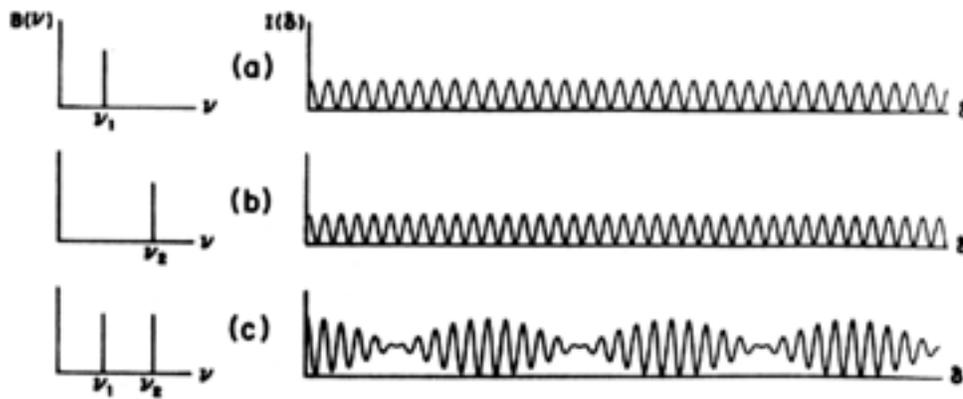


Figura 3- O interferograma de uma fonte de frequência única (a e b). Interferograma de uma fonte de duas frequências (c) (2).

Um interferograma típico de uma fonte de infravermelho é mostrado na figura 4. Nota-se que quando $\delta=0$, as ondas estão em fase e à medida que o espelho se move, a partir de δ , em ambas as direções, $I(\delta)$ varia de acordo com as contribuições das várias frequências que podem estar em fase ou fora de fase.

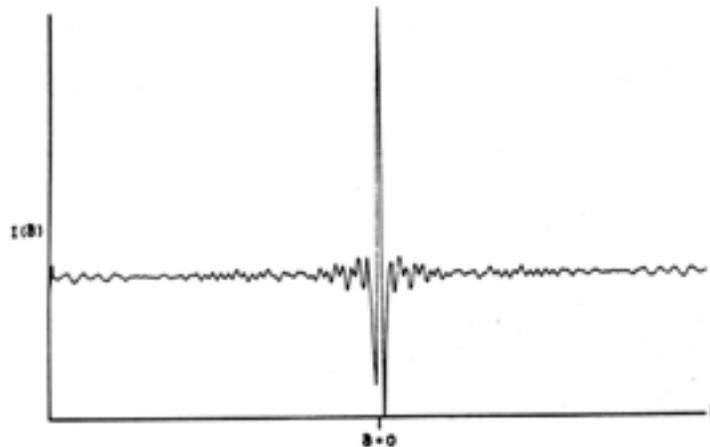


Figura 4- Interferograma de uma fonte de infravermelho típica (2).

Apesar de o interferograma conter toda a informação fornecida pelo espectrômetro sob um dado conjunto de condições, a forma com que essa informação se apresenta não é muito útil para os espectroscopistas, muito menos para os químicos analíticos. Essa informação é convertida em espectro, relacionando-se as intensidades com as respectivas frequências, através da transformada de Fourier (2). A relação entre o interferograma e o espectro é dada pela equação:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad \text{equação 4}$$

onde $B(\nu)$ é a intensidade do espectro em função da frequência.

O interferograma é, portanto, formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências que chegam ao interferômetro e possui todas as informações espectrais da amostra.

As principais vantagens da espectroscopia FTIR são:

- O instrumento apresenta poucos elementos ópticos e não necessita de fenda (vantagem de Jacquinot). A potência da radiação que chega ao detector é maior do que nos instrumentos dispersivos e maiores relações sinal/ruído são observadas.
- Melhores precisão e exatidão em termos de comprimento de onda.
- Todos os sinais da fonte alcançam o detector simultaneamente (vantagem de Fellgett ou multiplex). Essa característica torna possível a obtenção de todo o espectro de uma só vez e, com essa economia de tempo, é possível aumentar o número de varreduras (“scans”) para aumentar a razão sinal/ruído.

Apesar de a equação 4 mostrar que um espectro completo requer a integração de menos infinito a mais infinito, o deslocamento do espelho móvel num instrumento FTIR real não pode ser estendido ao infinito. É necessário, então, que um tratamento matemático, chamado apodização, seja feito no interferograma para que este possa ser convertido em espectro. As duas maneiras mais comuns, disponíveis na maioria dos instrumentos FTIR, são as apodizações boxcar e triangular, mostradas na figura 5.

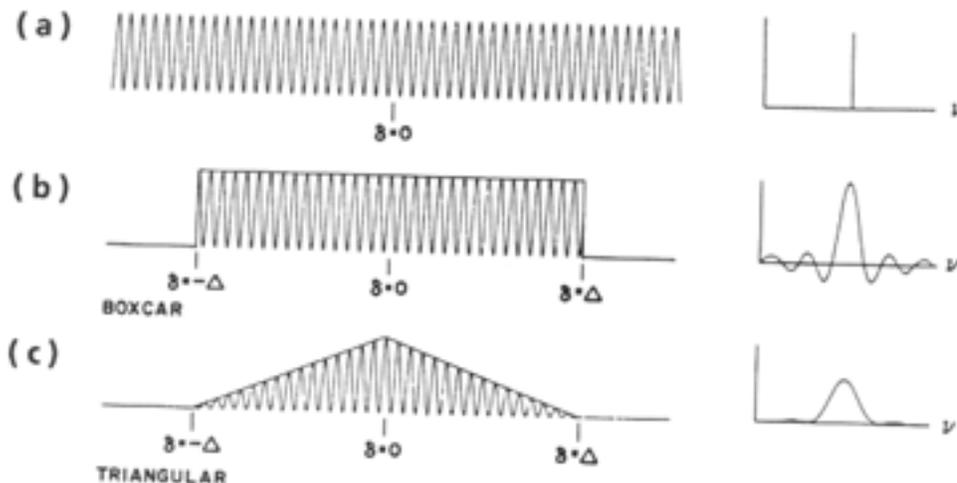


Figura 5- Efeito da apodização do interferograma sobre o espectro. (a) sem apodização; (b) apodização boxcar; (c) apodização triangular (2).

3.3.

Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)

A espectroscopia de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada (ATR) é uma técnica utilizada para se obter espectros no infravermelho de amostras como: pastas, adesivos e pó que não podem ser analisados pelos métodos normais, como pastilhas ou filmes.

O princípio deste tipo de espectroscopia baseia-se no fato de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão. A fração do feixe de luz incidente que é refletida aumenta conforme aumenta o ângulo de incidência, e quando excede um determinado ângulo crítico (α) a reflexão é completa. No ponto de reflexão (de acordo com observações experimentais) o feixe atua como se penetrasse a uma pequena distância dentro da amostra (3). A profundidade de penetração (d_p) é dada pela equação 5:

$$d_p = \lambda / \{2\pi n_1 [\sin^2(\theta) - (n_2/n_1)^2]^{1/2}\} \quad \text{equação 5}$$

Onde,

n_1 = índice de refração (cristal ATR);

n_2 = índice de refração (amostra);

θ = o ângulo de incidência;

λ = o comprimento de onda da radiação.

A radiação de penetração é chamada onda evanescente. Se a amostra absorve em certo comprimento de onda evanescente, há uma atenuação do feixe a comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção no infravermelho, originando o espectro (3).

A técnica ATR tem grande utilidade para examinar materiais densos ou com alta absorção, como é o caso da gasolina, e também soluções aquosas.

