

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Espectroscopia de Infravermelho e Suas Aplicações

Eder Prodossimo Marin

Prof.Dr. Francisco José dos Santos

Rio Claro (SP)

2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

EDER PRODOSSIMO MARIN

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E SUAS APLICAÇÕES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Campus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2013

541.3 Marin, Eder Prodossimo
M337e Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações / Eder
Prodossimo Marin. - Rio Claro, 2013
73 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas
Orientador: Francisco José dos Santos

1. Físico-química. 2. Termografia. 3. Sensoriamento
remoto. 4. Espectrômetro. I. Título.

EDER PRODOSSIMO MARIN

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO E SUAS APLICAÇÕES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Francisco José dos Santos (Orientador)

Prof. Dr. Edson José Vasques

Prof. Dr. Roberto Eugênio Lagos Mônaco

Rio Claro, 21 de Novembro de 2013.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Francisco José dos Santos pela orientação e apoio na elaboração deste trabalho.

Aos meus pais Nelson Marin e Rosa Prodossimo Marin e ao meu grande irmão Ricardo Prodossimo Marin pelo apoio imprescindível para a realização deste trabalho.

Aos grandes amigos que fiz durante a graduação: Daniel, Henrique, Bruno, Jorge, Antônio Roberto, Juan e em especial Adriano de Araújo Feitosa por todo incentivo e apoio logístico.

Aos meus amigos votuporanguenses: Michael de Melo e Danilo Fávaro Spada por fazerem parte desta minha caminhada.

A todos os professores, colegas e familiares não citados, mas de que alguma forma contribuiu para a realização deste trabalho.

Meu agradecimento em especial a minha companheira Ana Paula Ferreira de Brito, por todo apoio e carinho! Muito Obrigado!

RESUMO

A espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia (IV) é uma técnica de muita importância na análise química qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. Neste trabalho foi desenvolvido o estudo dos fundamentos teóricos da espectroscopia de infravermelho, estudo dos diferentes modos vibracionais, estudo de técnicas experimentais e na identificação e caracterização de sólidos. Foram estudados como aplicações: seu uso na termografia e no sensoriamento remoto por satélites.

Palavras Chave: Espectroscopia, espectrômetro, Infravermelho, termografia e sensoriamento remoto

ABSTRACT

Infrared spectroscopy (IR spectroscopy) explores the infrared region of the electromagnetic spectrum. Like any other spectroscopic technique, it can be used to identify a compound or the composition of investigate a sample. Spectroscopy (IR) is a very important technique in qualitative chemical analysis, widely used in the chemistry of natural products, organic synthesis and transformations. In this work we study of the theoretical foundations of infrared spectroscopy, the different vibration modes, experimental techniques, and the identification and characterization of solids. Were studied as applications: their use in thermograph and remote sensing satellites.

Keys Words: Spectroscopy, spectrometer, Infrared, thermograph and remote sensing

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
1.1. BREVE HISTÓRICO DA ESPECTROSCOPIA.....	9
2. VIBRAÇÕES MOLECULARES	11
2.1. Tipos de vibração molecular	13
3. CONCEITOS IMPORTANTES EM ESPECTROSCOPIA	15
3.1. Aproximação de Born-Oppenheimer.....	15
3.2. Intensidade de Radiação.....	17
3.3. Densidade de Energia	18
3.4. Lei de Beer-Lambert.....	18
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	19
4.1. Vibração de Moléculas Diatômicas	19
4.1.1. Modelo Clássico	19
4.1.2. Modelo Quântico	21
4.1.3. Espectro no Infravermelho	23
4.1.4. Rotação de Moléculas Diatômicas	26
4.1.5. Rotação de Moléculas Poliatômicas Lineares	29
5. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	32
5.1. Espectrômetro de IV Dispersivo.....	32
5.2. Espectrômetros de IV com Transformada de Fourier	33
5.2.1. Interferômetro de Michelson.....	34
5.2.2. Fontes e Detectores	36
5.2.3. Transformada de Fourier.....	36
5.2.4. Movimento dos Espelhos	37
5.2.5. Computadores	39
5.3. Métodos de Transmissão	39
6. INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS INFRAVERMELHOS DE FUNÇÕES ORGÂNICAS	40
6.1. Espectro de Algumas Funções Orgânicas.....	42
6.1.1. Aromáticos.....	42
6.1.2. Alcanos	45
6.1.3. Alcenos	46
6.1.4. Alcinos	46
6.1.5. Alcoóis	47
6.1.6. Fenóis	48
6.1.7. Éteres	48
6.1.8. Ácidos Carboxílicos	49

6.1.9.	Aldeídos e Cetonas	50
6.1.10.	Aminas.....	51
7.	CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE SÓLIDOS.....	53
7.1.	Espectros de IV em sólidos cristalinos.....	53
7.2.	Vibração da rede cristalina.....	56
7.3.	Vibrações da rede	57
7.4.	Vibrações de rede monoatômicas e diatômicas	57
7.5.	Estruturas Tridimensionais.....	61
7.6.	Absorção Infravermelha em Semicondutores	62
8.	APLICAÇÕES.....	64
8.1.	Termografia	64
8.1.1.	Termovisores	64
8.1.2.	Detectores de Infravermelho	65
8.2.	Sensoriamento Remoto.....	66
8.2.1.	Elementos da Fase de Aquisição.....	66
8.2.2.	Propriedades Espectrais dos Alvos.....	67
8.2.3.	Fontes de Radiação Eletromagnética	67
9.	CONCLUSÃO.....	71
10.	REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existem muitas técnicas para se obter informações sobre a estrutura da molécula, níveis de energia e ligações químicas. Entre elas podemos citar a ressonância magnética nuclear, o efeito Mössbauer, a difração de elétrons, a difração de nêutrons, a difração de raios X, a espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho. Neste trabalho iremos nos restringir apenas ao estudo da espectroscopia de infravermelho.

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria tendo como objetivo a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Através destas medidas de níveis de energia (diferença de energia entre os níveis) determinam-se as posições relativas dos níveis energéticos.

As ligações covalentes têm “elasticidade” e os átomos ou grupos de átomos podem sofrer rotação em torno de ligações covalentes simples. Os elétrons nas ligações podem se moverem de um nível de energia para outro como, por exemplo, os elétrons de uma orbital molecular ligante π podem ser promovidos para um orbital molecular antiligante π^* . Também certos núcleos comportam-se como partículas carregadas e podem trocar a energia do spin nuclear de um nível para outro. Assim, devido sua “flexibilidade”, um átomo ou molécula pode absorver frequências de energia do espectro eletromagnético passando de um estado de energia E_1 para E_2 e voltar ao estado fundamental emitindo o mesmo equivalente de energia absorvida. A espectroscopia molecular é um processo experimental que mede as variações energéticas que ocorrem numa molécula quando esta absorve ou emite frequências de radiação eletromagnética e correlaciona estas variações com a estrutura molecular da substância em particular (PIZZOLATTI, 2011).

No caso das moléculas, a região onde estas transições são observadas depende dos tipos de níveis envolvidos. Estes níveis podem ser eletrônico (ultravioleta ou visível), rotacional (micro-ondas) ou vibracional (infravermelho) (SALA, 1996).

A radiação infravermelha corresponde à faixa do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas (Figura 1). Essa radiação faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibram com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que as ligam. A chamada espectroscopia de infravermelho (IV) é o tipo de espectroscopia de absorção da região do infravermelho do espectro eletromagnético.

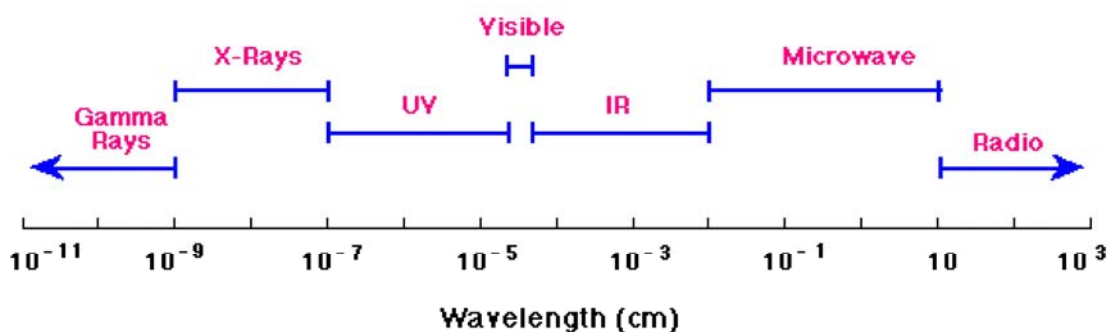


Figura 1. Espectro eletromagnético.

1.1. BREVE HISTÓRICO DA ESPECTROSCOPIA

A radiação infravermelha foi descoberta por Hershel em 1800 e em 1900, William Coblentz obteve vários compostos orgânicos nas fases: sólido, líquido e vapor.

Na década de 1960 ocorreu um grande avanço tecnológico da espectroscopia de infravermelho, com o desenvolvimento de espectrômetros interferométricos, utilizando transformada de Fourier.

William Wollaston e Joseph Von Fraunhofer desenvolveram o primeiro espectrômetro a fim de estudar essas impressões digitais dos espectros de cada elemento. Um espectrômetro é um instrumento que tanto difunde a luz quanto a exibe para estudo. A luz entra por uma fenda estreita e passa por uma lente que cria um feixe de raios paralelos. Os raios passam por um prisma, que desvia a luz. Cada comprimento de onda ganha um desvio diferenciado, de modo que uma série de faixas coloridas é produzida. Uma segunda lente concentra a luz para levá-la a uma fenda de saída, que permite que uma cor de luz passe de cada vez. Os cientistas muitas vezes utilizam um pequeno telescópio, montado em base giratória, para observar com mais facilidade a cor que sai pela fenda. Ao observar o ângulo do prisma ou do telescópio, se torna possível determinar o comprimento de onda da luz que está saindo. Usar um espectroscópio para analisar uma amostra pode demorar alguns minutos, mas pode revelar muito sobre a fonte de luz. Alguns espectrômetros, conhecidos como espectrógrafos, podem fotografar o espectro.

Com o avanço tecnológico dos computadores, a espectroscopia se desenvolveu consideravelmente tendo em vista que com os computadores atuais, situações como moléculas complicadas podem ser estudadas com mais rapidez e refinamento.

2. VIBRAÇÕES MOLECULARES

Numa molécula com N átomos, utilizamos as coordenadas x , y e z para descrever as posições de cada um dos átomos, desse modo, essa molécula possui um total de $3N$ coordenadas pra descrever as suas posições no espaço.

Portanto para descrever uma molécula (Figura 2) composta por quatro átomos, necessitamos num total de $3N = 3 \times 4 = 12$ coordenadas. Assim concluímos que esta molécula possui 12 graus de liberdade.

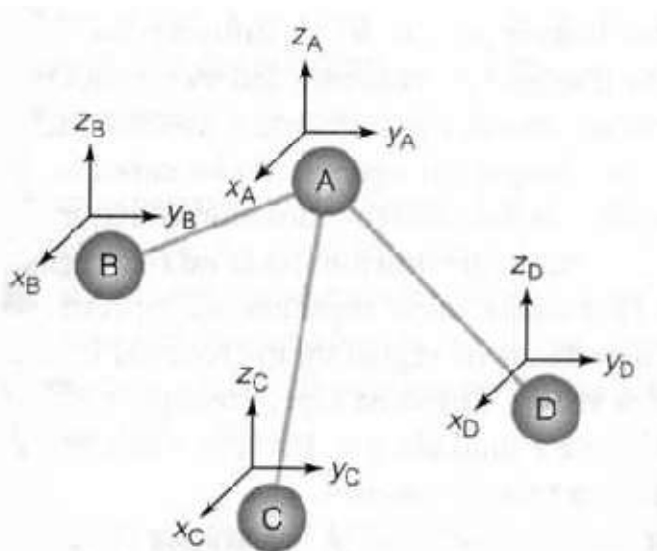


Figura 2. Graus de liberdade de uma molécula composta por quatro átomos.

Quando se tem variações na posição, o número de mudanças nas coordenadas é o mesmo. Tais mudanças nas coordenadas podem ter valores diferentes, ou seja, uma molécula que possui N átomos necessita num total de $3N$ mudanças de coordenadas para descrever seus movimentos.

Podemos escolher as coordenadas para que o movimento combinado de todos os átomos para três das $3N$ maneiras corresponda a todos os átomos se movendo numa direção x , y ou z . Como a molécula inteira se move no espaço, podemos descrever esses movimentos como translações do centro de massa da molécula.

A Figura 3 mostra esses três graus de liberdade translacionais. Como a molécula toda se move no espaço, podemos descrever esses movimentos como translações do centro de massa da molécula. Em movimentos translacionais, os átomos não se movem um em relação ao outro.

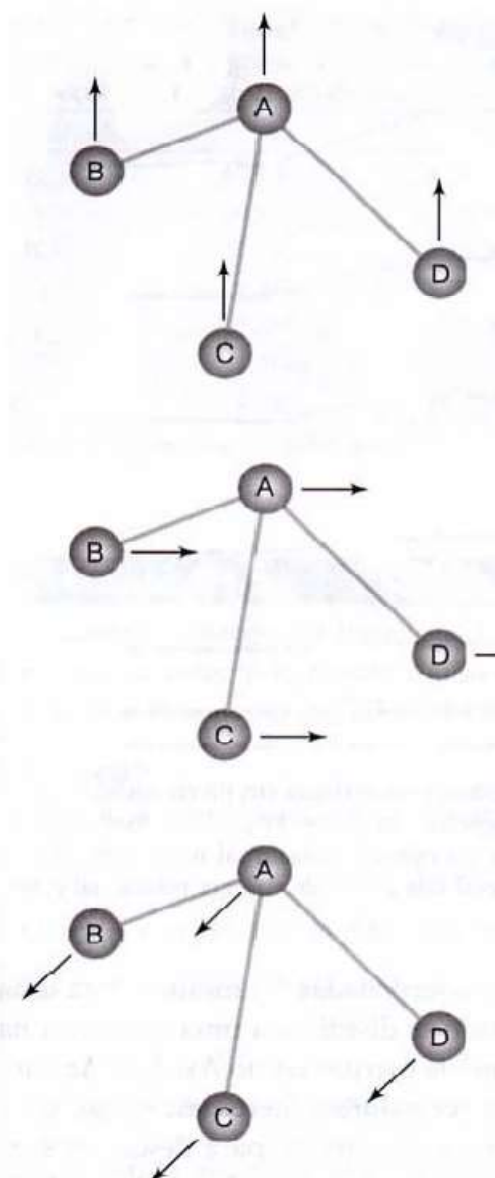


Figura 3. Três dos $3N$ graus de liberdade correspondem ao movimento de translação da molécula inteira (não existe movimento relativo dos átomos).

Tanto para as translações como para as rotações (Figura 4), os átomos das moléculas se movem juntos, mas diferentemente das translações, nas rotações o centro de massa da molécula não se move no espaço. Entretanto, como os movimentos translacionais os átomos não se movem uns em relação aos outros, o que resulta em $3N - 5$ para moléculas lineares ou $3N - 6$ para moléculas não lineares combinações de movimento dos átomos na molécula.

Nessas combinações, existem movimentos relativos entre os átomos, mas o centro de massa não muda. Esses movimentos atômicos internos na molécula são o que chamamos de vibração molecular.

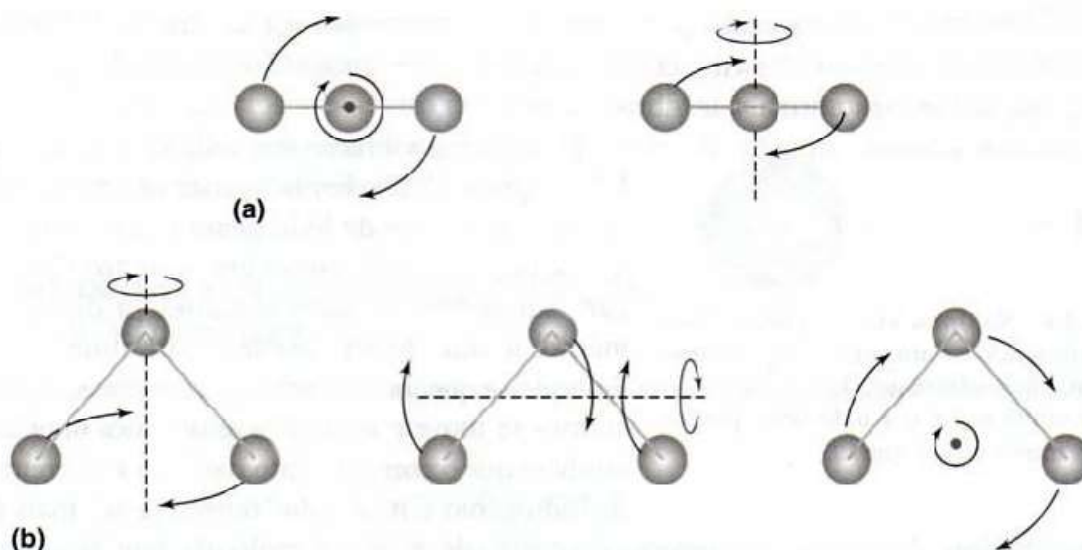


Figura 4. (a) Rotações nos 3N graus de liberdade para duas moléculas lineares e (b) três para não lineares.

2.1. Tipos de vibração molecular

Existem dois tipos básicos de vibração fundamental:

A) Estiramento: vibração que ocorre ao longo do eixo de ligação resultando em continuo alongamento e encurtamento da ligação. Para o caso de uma molécula triatômica, o modo de vibração pode ser:

- Simétrico: os dois átomos se afastam e se aproximam do átomo central ao mesmo tempo.
- Assimétrico: ocorre quando um átomo se afasta e o outro se aproxima do átomo central e vice-versa.

B) Deformação Angular: é o modo de vibração no qual os átomos se movimentam mudando o ângulo de ligação entre três átomos. Considerando três átomos definindo um plano no espaço, os átomos podem vibrar se movimentando sem sair deste plano ou também podem vibrar movimentando-se para fora do plano. A deformação angular no plano pode ser:

- Simétrica: ocorre quando dois átomos ligados a um terceiro átomo central se movimentam em direção oposta um do outro, aumentando ou diminuindo assim o ângulo de ligação (scissoring).

- Assimétrica: ocorre quando os átomos se movimentam angularmente no mesmo sentido em relação a um átomo central (rocking).

A deformação angular fora do plano também pode ser classificada como:

- Simétrica: ocorre quando os átomos se movimentam um para frente e outro para trás do plano (twisting).

- Assimétrica: ocorre quando ambos os átomos se movimentam na mesma direção, para frente ou para trás do plano (wagging).

Na Figura 5, abaixo, segue a ilustração dos dois tipos básicos de vibração.

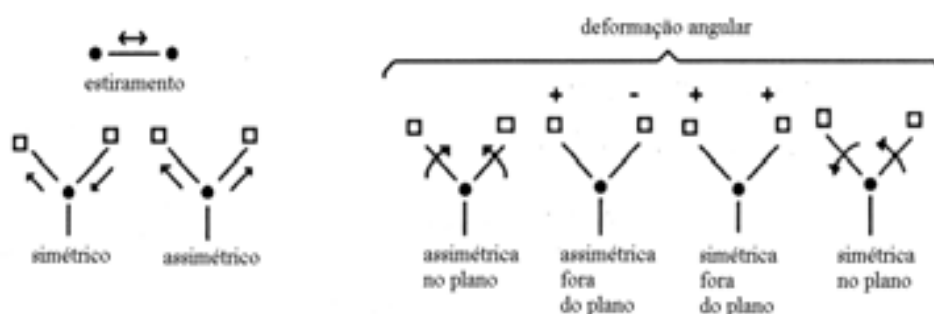


Figura 5. Tipos de vibrações (estiramento à esquerda e deformação angular à direita). (Fonte: Apostila PUC - Rio)

Uma abordagem matemática das vibrações nos mostra que sempre existe ao menos uma maneira de determinar as mudanças nas coordenadas, de modo que todos os movimentos possíveis dos átomos possam ser classificados em:

- $3N - 5$ = movimentos lineares
- $3N - 6$ = movimentos não lineares

Essas mudanças de coordenadas são conhecidas como modos normais de vibração ou apenas modos normais.

3. CONCEITOS IMPORTANTES EM ESPECTROSCOPIA

Serão estudados nesta seção alguns conceitos básicos em espectroscopia, tal como os fenômenos de absorção e também emissão de luz.

3.1. Aproximação de Born-Oppenheimer

O movimento de translação ocorre como um todo na molécula não importando as posições relativas das partículas que a constituem. As distâncias internucleares e os ângulos entre as ligações vibram, enquanto que a estrutura nuclear, como um todo gira. A esse movimento resultante desta superposição e interação de movimentos denomina-se roto-vibração molecular.

O movimento relativo elétrons-núcleo, ocorre devido a ambos se moverem a algum referencial fixo. Uma aproximação razoável seria considerar que a cada momento ao longo do movimento roto-vibracional a distribuição eletrônica espacial instantaneamente se ajusta às correspondentes posições nucleares, de modo a manter sempre mínima a energia molecular (BASSI, 2001).

Esta aproximação é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer, que permite resolver a equação de Schroedinger, para este movimento eletrônico. Esta aproximação trata-se de uma simplificação do problema molecular em mecânica quântica que é a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares. Esta aproximação é possível devido ao fato de que a massa nuclear é muito maior do que a massa dos elétrons, e, portanto, os núcleos se movem muito mais vagarosamente.

Consequentemente, os elétrons em uma molécula ajustam sua distribuição rapidamente quando os núcleos mudam de posição.

Esta aproximação é bastante satisfatória e possui um erro desprezível em comparação com outras aproximações.

A equação fundamental da aproximação de Born-Oppenheimer excluindo a energia translacional em cm^{-1} é:

$$\tilde{\nu}_t = \tilde{\nu}_{el} + \tilde{\nu}_e(\nu + 1/2) - \tilde{x}_e\tilde{\nu}_e(\nu + 1/2)^2 + \tilde{B}_vJ(J + 1) - \tilde{D}J^2(J + 1)^2 \quad (1)$$

A equação (1) corresponde ao número de onda correspondente à energia total de uma molécula diatômica.

O módulo $\tilde{\nu} = \frac{|E_{tfinal} - E_{tinicial}|}{hc} = |\nu_{tfinal} - \nu_{tinicial}|$, numa transição radiativa, é o número de onda absorvido quando $\nu_{tfinal} > \nu_{tinicial}$ ou o número de onda emitido quando $\nu_{tfinal} < \nu_{tinicial}$.

O número de onda $\tilde{\nu}_{el}$ que corresponde a E_{el} (energia do mínimo da curva considerada). Por causa do princípio de incerteza de Heisenberg, a energia de roto-vibração molecular não pode ser nula, logo $\nu_{tminimo} > \tilde{\nu}_{el}$. É definido como inteiro não negativo, os valores de ν_{el} que enumera as curvas do potencial na ordem crescente dos valores ν_{el} .

O número de onda $\tilde{\nu}_e$ que corresponde à frequência de vibração dos núcleos da molécula diatômica possui valor único para cada uma das curvas.

A constante de anarmonicidade $\tilde{x}_e$ serve para corrigir o modelo do oscilador harmônico.

O número quântico rotacional J, junto com n e ν , indica o nível de rotação-vibração em que se encontra o sistema.

A constante $\tilde{D}$, é a constante de distorção centrífuga, que é a principal correção ao modelo de rotor rígido. Este fator existe porque $R_{e\nu}$ (distância internuclear de equilíbrio para o nível vibrônico) aumenta com J, pois, a ligação não é rígida, logo $\tilde{B}_\nu$ e $R_{e\nu}$ dependem do nível de rotação-vibração e não apenas do nível de vibração. $\tilde{D}$ depende apenas de n, sendo único para cada um destes valores.

O significado de $\tilde{D}_0$ pode ser observado na Figura 6.

A Tabela 1 demonstra, para algumas moléculas, valores dos parâmetros espectroscópicos descritos na equação fundamental.

Tabela 1. Parâmetros espectroscópicos de algumas moléculas diatômicas no estado fundamental.

Molécula	$\tilde{B}_e / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\alpha}_e / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{D} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_e / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{x}_e \tilde{\nu}_e / \text{cm}^{-1}$	$R_e (v=0) / \text{pm}$	$D_0 / \text{kJ.mol}^{-1}$
H_2	60,853	3,0622	$4,71 \times 10^{-2}$	4401,213	121,336	74,14	432,1
$\text{H } ^{19}\text{F}$	20,9557	0,798	$2,15 \times 10^{-3}$	4138,320	89,880	91,68	566,2
$\text{H } ^{35}\text{Cl}$	10,5934	0,3072	$5,32 \times 10^{-4}$	2990,496	52,819	127,46	427,8
$\text{H } ^{79}\text{Br}$	8,4649	0,2333	$3,46 \times 10^{-4}$	2648,975	45,218	141,44	362,6
$\text{H } ^{127}\text{I}$	6,5122	0,1689	$2,07 \times 10^{-4}$	2309,014	39,644	160,92	294,7
$^{12}\text{C } ^{16}\text{O}$	1,9313	0,0175	$6,12 \times 10^{-6}$	2169,814	13,288	112,83	1070,2
$^{14}\text{N } ^{16}\text{O}$	1,6719	0,0171	$5,40 \times 10^{-6}$	1904,200	14,075	115,08	626,8
$^{14}\text{N } ^{14}\text{N}$	1,9982	0,0173	$5,76 \times 10^{-6}$	2358,570	14,324	109,77	941,6
$^{16}\text{O } ^{16}\text{O}$	1,4456	0,0159	$4,84 \times 10^{-6}$	1580,19	11,980	120,75	493,6
$^{19}\text{F } ^{19}\text{F}$	0,8902	0,1385	$3,30 \times 10^{-6}$	916,64	11,236	141,19	154,6
$^{35}\text{Cl } ^{35}\text{Cl}$	0,2440	0,00149	$1,86 \times 10^{-7}$	559,72	2,675	198,79	239,2
$^{79}\text{Br } ^{79}\text{Br}$	0,0821	0,0003187	$2,09 \times 10^{-8}$	325,321	1,0774	228,11	190,1
$^{127}\text{I } ^{127}\text{I}$	0,03737	0,0001138	$4,25 \times 10^{-9}$	214,502	0,6147	266,63	148,8
$^{35}\text{Cl } ^{19}\text{F}$	0,5165	0,004358	$8,77 \times 10^{-7}$	786,15	6,161	162,83	252,5
$^{23}\text{Na } ^{23}\text{Na}$	0,1547	0,0008736	$5,81 \times 10^{-7}$	159,125	0,7255	307,89	71,1
$^{39}\text{K } ^{39}\text{K}$	0,05674	0,000165	$8,63 \times 10^{-8}$	92,021	0,2829	390,51	53,5

Fonte: Bassi, 2001.

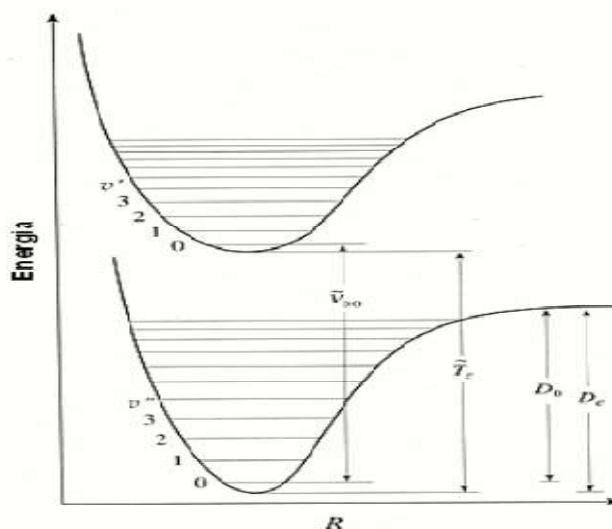


Figura 6. Representação gráfica de dois estados eletrônicos de uma molécula diatômica (Fonte: Bassi, 2001).

3.2. Intensidade de Radiação

Definimos a intensidade de radiação como a energia radiante que atravessa uma unidade de área ortogonal à direção de propagação da radiação por uma unidade de tempo. A intensidade da radiação monocromática quando as moléculas sofrem transição radiativa entre níveis de energia, a eles permitido com o número de onda

$$\tilde{\nu} = \frac{|E_{tfinal} - E_{tinicial}|}{hc} = |\nu_{tfinal} - \nu_{tinicial}| \quad (2)$$

tem o seu valor alterado em relação ao valor incidente sobre o material (BASSI, 2001).

A detecção e a medida destas variações são feitas e registrada por equipamentos denominados espectrofotômetros, cujos registros são chamados de espectros e será estudado mais adiante o seu funcionamento.

3.3. Densidade de Energia

A energia radiante total por unidade de volume é dado por

$$\rho_{tot} = \int_0^{+\infty} \rho(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \text{ e} \\ I = c\rho_{tot} \quad (3)$$

Onde $\rho(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ é a energia eletromagnética radiante com numero de onda entre $\tilde{\nu}$ e $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$, por unidade de volume e I é a intensidade de radiação. Os espectrofotômetros tanto de absorção quanto de emissão comparam os valores de ρ_{tot} incidente e emergente, sendo que $\Delta\tilde{\nu}$ é menor quando se aumenta a resolução do aparelho (BASSI, 2001).

3.4. Lei de Beer-Lambert

É uma relação empírica que relaciona a absorção (absorbância) de uma solução e a sua concentração quando atravessada por uma radiação monocromática colimada. A relação é dada pela intensidade de radiação incidente como (BASSI, 2001)

$$I_0(\tilde{\nu}) = I(\tilde{\nu}) \exp(lc\kappa) = I(\tilde{\nu}) 10^{lc\varepsilon(\nu)} \text{ e} \quad (4)$$

$$c\kappa(\tilde{\nu}) = N\sigma(\tilde{\nu}) \quad (5)$$

onde

$I(\tilde{\nu})$ é a intensidade da radiação emergente

$I(\tilde{\nu})/I_0(\tilde{\nu})$ é a transmitância

L é o comprimento do caminho óptico

C é a concentração molar (mol/L)

$\kappa(\nu)$ é o coeficiente neperiano da absorção molar (m²/mol)

$\varepsilon(\nu)$ é o coeficiente decimal de absorção molar (m²/mol)

N é o numero de moléculas absorventes por unidade de volume (m⁻³)

$\sigma(\tilde{\nu})$ é a seção transversal de absorção, cuja unidade é m².

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

3.5. Vibração de Moléculas Diatômicas

Antes de analisar a espectroscopia de infravermelho, verificar-se-á as vibrações que ocorrem nas moléculas. A rigor essas vibrações devem ser estudadas quanticamente.

Contudo, para o estudo das freqüências vibracionais podemos obter resultados parecidos tanto no método clássico como no método quântico.

Então, observaremos o caso de moléculas diatômicas, utilizando o modelo clássico do oscilador harmônico. Assim podem-se obter as equações de movimento a partir da equação de Newton e posteriormente introduzir as equações de *Lagrange* que nos dará o mesmo resultado das equações de *Newton*.

3.5.1. Modelo Clássico

Um dos modelos mais simples de uma molécula é o de massas pontuais ligadas por molas com massa desprezível como mostrado na Figura 7.

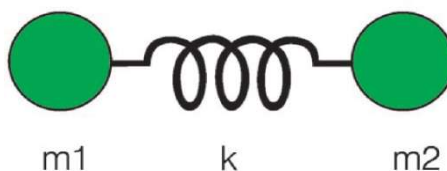


Figura 7. Representação do modelo diatômico por massas pontuais ($m_1 = m_2 = m$) e uma mola com constante de elasticidade k .

Assim considerando uma partícula, com massa m ligada a uma parede por uma mola de constante k . Para um pequeno deslocamento da partícula em relação à posição de equilíbrio existirá uma força de restauração que obedece a lei de Hooke. Igualando-se a força com a lei de Newton, temos

$$F = -k\Delta x = m\Delta\ddot{x}$$

$$\Delta\ddot{x} + \frac{k}{m}\Delta x = 0 \quad (6)$$

onde $\Delta\ddot{x}$ é a derivada temporal de segunda ordem e Δx é o deslocamento sofrido.

A solução desta equação é do tipo:

$$\Delta x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \Phi) \quad (7)$$

Substituindo Δx e $\ddot{x}$ na equação (6) obtemos:

$$v^2 = \frac{k}{4\pi^2 m} \quad (8)$$

Que resulta na equação de frequência de oscilação da partícula:

$$v = \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{k}}{m} \quad (9)$$

Considerando agora o modelo diatômico (constituído em duas massas pontuais m_1 e m_2 representando os núcleos ligados por uma mola de constante k). Na molécula esta mola corresponderia à ligação química (SALA, 1996).

Existe um pequeno deslocamento dos núcleos durante a vibração descrita pelas coordenadas cartesianas de deslocamento. Chamando as coordenadas (cartesianas) de deslocamento das massas m_1 e m_2 por Δx_1 e Δx_2 respectivamente, as equações para T (Energia cinética) e V (Energia potencial) ficam:

$$T = \frac{1}{2} (m_1 \dot{\Delta x}_1^2 + m_2 \dot{\Delta x}_2^2) \quad e \quad (10)$$

$$V = \frac{1}{2} k (\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 \quad (11)$$

A equação de Lagrange para cada coordenada resulta em:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \dot{\Delta x}_1} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_1} = 0$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \dot{\Delta x}_2} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_2} = 0 \quad (12)$$

Derivando (11) e substituindo em (12) obtemos:

$$m_1 \ddot{\Delta x}_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (13)$$

$$m_2 \ddot{\Delta x}_2 + k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (14)$$

Como soluções para este sistema temos:

$$\Delta x_1 = A_1 \cos(2\pi v t + \phi) \quad e \quad (15)$$

$$\Delta x_2 = A_2 \cos(2\pi v t + \phi) \quad (16)$$

Substituindo Δx_1 e Δx_2 e as suas derivadas em (13) e (14) e reagrupando segundo as amplitudes obtemos:

$$(-4\pi^2 v^2 m_1 + k) A_1 - k A_2 = 0 \quad (17)$$

$$-k A_1 + (-4\pi^2 v^2 m_2 + k) A_2 = 0 \quad (18)$$

Para este sistema de equações lineares homogêneas, além da solução trivial $A_1 = A_2 = 0$, é necessário que o determinante dos coeficientes das amplitudes seja zero. O resultado deste determinante nos leva a seguinte equação:

$$(4\pi^2 v^2) [4\pi^2 v^2 m_1 m_2 - (m_1 + m_2) k] = 0, \text{ que tem como raízes}$$

$$v = 0 \text{ e } v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (19)$$

onde: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ é a massa reduzida.

Substituindo a primeira raiz $v = 0$ em (18) obtemos

$$kA_1 = kA_2 \text{ ou } A_1 = A_2 \text{ ou ainda,}$$

$$\Delta x_1 = \Delta x_2,$$

que é o movimento de translação.

Agora substituindo a segunda raiz $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ em (18) e usando um pouco de algebrismo, temos como resultado

$$-\left(\frac{k}{\mu}\right)(m_1 A_1 + m_2 A_2) = 0, \text{ ou}$$

$$m_1 A_1 = -m_2 A_2, \text{ ou}$$

$$\frac{A_1}{A_2} = -\frac{m_2}{m_1} \quad (20)$$

que corresponde a $\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} = -\frac{m_2}{m_1}$.

Isto significa que ocorre um deslocamento das partículas em direções opostas (sinal negativo) e com amplitudes proporcionais às suas massas, executando assim um movimento vibracional.

Outra maneira de se resolver o problema vibracional seria utilizando coordenadas internas, definidas como a variação das distâncias de ligações químicas e dos ângulos de valência entre estas ligações (SALA, 1996).

3.5.2. Modelo Quântico

Podemos também resolver o problema do oscilador harmônico utilizando-se da função Hamiltoniana que é a energia total do sistema: $H = T + V$. A energia cinética para uma partícula pode ser escrita em função do momento linear, $p = m\dot{x}$:

$$T = \frac{1}{2m} p^2 \quad (21)$$

Na mecânica quântica o operador correspondente ao momento linear, no caso unidimensional é

$$p = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (i = \sqrt{-1}) \quad (22)$$

Onde: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ e h é a constante de Planck.

Para a molécula diatômica, utilizando a coordenada interna $q = \Delta r$ e a massa reduzida μ , tem-se:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} \quad (23)$$

e o operador de energia potencial para o oscilador harmônico é:

$$V = \frac{1}{2} k q^2 \quad (24)$$

Com estes operadores, a equação de Schrodinger, $H\psi = T\psi + V\psi = E\psi$, pode ser observada abaixo:

$$\frac{d^2}{dq^2} \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - \frac{kq^2}{2} \right) \psi = 0 \quad (25)$$

Considerando a função de onda

$$\psi(q) = A \exp\left(\frac{-\alpha q^2}{2}\right) \quad (26)$$

E verificar se esta função satisfaz a equação (25). Fazendo a derivada segunda

$$\frac{d^2}{dq^2} \psi(q) = -\alpha \psi + \alpha^2 q^2 \psi \quad (27)$$

Passando o segundo termo de (25) para o segundo membro, podemos igualá-lo com o segundo membro de (27)

$$-\alpha + \alpha^2 q^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{\mu k q^2}{\hbar^2}$$

Igualando os termos que dependem de q^2 , teremos:

$$\alpha = \frac{2\mu}{\hbar^2} E \quad \text{e} \quad (28)$$

$$\alpha^2 = \frac{\mu k}{\hbar^2} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}$$

Obtendo assim o autovalor substituindo este valor de α em (28)

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2} h \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2} h \nu \quad (29)$$

Sendo ν o valor da frequência de um oscilador clássico. Isto significa que a onda considerada em (26) satisfaz a equação (25). A equação (29) nos diz que o valor da energia cinética para a função de onda escolhida é a metade do valor clássico. Este valor é denominado de energia do ponto zero (estado fundamental). Multiplicando a função de onda (26) por um polinômio em q , obtemos estados de energia mais alta, que resulta nas frequências de onda do oscilador harmônico.

$$\psi_{\nu(q)} = N_{\nu} H_{\nu}(\sqrt{\alpha} q) \exp((- \alpha q^2) / 2) \quad (30)$$

onde N_ν é um fator de normalização e $H_\nu(\sqrt{\alpha q})$ são os polinômios de Hermite. Fazendo como exemplo $x = \sqrt{\alpha q}$, estes polinômios têm os seguintes valores em função de ν (número quântico vibracional) para ν de 0 a 3:

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x$$

Os autovalores correspondentes serão dados por:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (31)$$

A função proposta em (26) corresponde a $H_0(x) = 1$.

Existe uma diferença muito importante entre o modelo clássico e o quântico no estado de mais baixa energia. No modelo quântico o oscilador ainda possui energia $\frac{1}{2}h\nu$ do clássico, energia vibracional do ponto zero. Classicamente, no mínimo do poço a posição e a energia seriam perfeitamente determinadas, violando este princípio (SALA, 1996).

As transições vibracionais usualmente dadas em unidades de cm^{-1} (número de onda), os termos de energia podem ser escritas nesta unidade.

$$G_\nu(cm^{-1}) = \frac{1}{hc} E_\nu = \frac{\nu}{c} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (32)$$

onde: $\omega_e = \nu/c$, é o valor clássico do número de onda do oscilador em cm^{-1} . Nesta unidade temos os seguintes valores de energia: para $\nu = 0$, temos $E_0 = 1/2\omega_e$, para $\nu = 1$, temos $E_1 = 3/2\omega_e$, para $E_2 = 5/2\omega_e$, e assim por diante. Ocorrendo transição entre estados consecutivos (regra de seleção $\Delta\nu = \pm 1$), ou seja, se haver absorção ou emissão de radiação as diferenças de energia serão sempre iguais a ω_e .

Para que ocorra transição entre os estados correspondentes, ou seja, obter as regras de seleção do oscilador harmônico, obtido os níveis de energia precisamos determinar as condições para que isso aconteça (SALA, 1996).

3.5.3. Espectro no Infravermelho

Classicamente a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida à variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à oscilação do dipolo. Assim se o momento de dipolo μ (ou de um

de seus três componentes) oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. (SALA, 1996).

O momento dipolar de uma molécula é definido como a diferença entre as cargas vezes a distância entre as cargas diferentes. A distância entre as cargas varia conforme os átomos da molécula vibram; e à medida que a distância varia, um campo elétrico oscilante é criado, que pode interagir com o campo eletromagnético da luz.

A determinação do momento de dipolo é determinada pela configuração nuclear. A molécula quando vibra, o momento de dipolo pode sofrer variação. Para o caso da molécula diatômica a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna da ligação, q . Assim podemos expandir o momento de dipolo em série de Taylor da coordenada q , para cada um de seus componentes μ_x, μ_y, μ_z , ou em

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dq^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (33)$$

onde μ_0 é chamado de vetor de momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio. Neste caso podemos desconsiderar os termos de ordem mais alta, para pequenos deslocamentos em relação a esta posição.

Para haver absorção no infravermelho, a condição de variação de momento de dipolo com a vibração nos diz que $(d\mu/dq)_0 \neq 0$, ao menos de uma das componentes μ_x, μ_y , ou μ_z .

Já no caso da mecânica quântica, a transição entre dois estados, caracterizados pelas funções de onda ψ_m e ψ_n é descrita através do momento de transição de dipolo.

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau \quad (34)$$

ou pelas três dimensões (componentes)

$$(\mu_x)_{mn} = \int \psi_m \mu_x \psi_n d\tau$$

$$(\mu_y)_{mn} = \int \psi_m \mu_y \psi_n d\tau$$

$$(\mu_z)_{mn} = \int \psi_m \mu_z \psi_n d\tau$$

O momento de transição pode ser interpretado como a medida do dipolo associado com o movimento dos elétrons durante a transição entre os dois estados envolvidos. (SALA, 1996).

Determinamos a intensidade no infravermelho resolvendo estas integrais. Para a transição ser permitida pelo menos uma dessas integrais deve ser diferente de zero.

O momento de transição é causado pela perturbação do operador hamiltoniano pelo campo da radiação incidente que é

$$\vec{H} = H_0 + H' \quad (35)$$

onde: H' é a perturbação no hamiltoniano.

O campo elétrico que atua no momento de dipolo μ produz uma variação igual à $E\mu$, que é somada ao sistema.

Substituindo na expressão (34), o momento de dipolo em série de Taylor (33), temos

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (36)$$

Observamos que a primeira integral do segundo membro é zero pela ortogonalidade das funções de onda.

Para o segundo termo ser diferente de zero, é necessário que

- $(d\mu/dq)_0 \neq 0$, assim existirá uma variação do momento de dipolo com a pequena vibração na posição de equilíbrio e também que

- $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, ou seja, $\psi_m q \psi_n$ deve ser uma função par, mas como q já é uma função ímpar, é necessário que o produto $\psi_m \psi_n$ seja ímpar também. A regra de seleção para o oscilador harmônico é $\Delta v = \pm 1$, onde para a absorção é positivo e para emissão é negativo. Essa regra de seleção se aplica a todos os modos normais de vibração (SALA, 1996).

Na absorção a variação é $+1$. Isso implica que o modo normal atua como um oscilador harmônico ideal. Moléculas reais não agem como osciladores harmônicos ideais assim em alguns casos encontraram transições do tipo $\Delta v = \pm 2, \pm 3...$

Apesar de $(d\mu/dq)_0 \neq 0$, a molécula diatômica homonuclear não apresenta espectro vibracional no infravermelho, porque continua sendo zero seu momento de dipolo durante a vibração.

Notamos que no caso de uma molécula diatômica heteronuclear haverá uma variação do momento de dipolo causado pelo movimento vibracional e também absorção vibracional no infravermelho. A frequência observada, em cm^{-1} , é

$$G_{v+1} + G_v = \omega_e(v + 3/2) - \omega_e(v + 1/2) = \omega_e \quad (37)$$

A Figura 8 mostra o esquema dos níveis de energia e a curva de energia potencial, para o oscilador harmônico, notando-se que para o oscilador harmônico os níveis são igualmente espaçados e a separação é igual à frequência vibracional ω_e

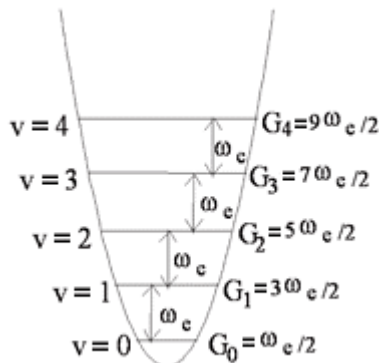


Figura 8. Curva de energia potencial, níveis vibracionais e transições para o oscilador harmônico (Fonte: Sala, 1996).

3.5.4. Rotação de Moléculas Diatômicas

Continuando a considerar o modelo de duas massas pontuais m_1 e m_2 ligadas rigidamente, de modo que não haja distensão desta com a rotação deste sistema.

Essas considerações serão feitas porque a massa do átomo está concentrada no núcleo e classicamente, podemos considerar o sistema girando em torno de um eixo, passando pelo centro de massa, com velocidade angular $\omega = 2\pi\nu_{rot}$.

A velocidade de uma partícula a uma distância r_i do centro de massa é

$$v_i = \dot{r}_1 = r_1 \theta = r_1 \omega \quad (38)$$

Como a energia potencial é nula, pois não há variação de distância, temos que a energia do sistema será dada apenas pela energia cinética:

$$E = T = \frac{1}{2}(m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2) = \frac{1}{2} \omega^2 (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \quad (39)$$

Como o momento de inércia é $I = \sum_i m_i r_i^2$, temos que $E = \frac{1}{2} I \omega^2$.

Considerando o centro de massas como origem do sistema,

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (r = r_1 + r_2)$$

Depois de um pouco de álgebra temos como resultado o momento de inércia:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2 \quad (40)$$

onde $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ é a massa reduzida do sistema.

Não haveria restrição quanto à velocidade angular, segundo a mecânica clássica, o que entra em contradição com o observado experimentalmente.

Usando a equação de Schroedinger da mecânica quântica, determinaremos os autovalores:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (41)$$

Contudo, o mesmo resultado seria obtido classicamente se considerarmos a quantização do momento angular, com uma pequena correção. Então

$$\sum_i (m_i v_i) r_i = \sum_i (m_i \omega r_i) r_i = \omega \sum_i m_i r_i^2 = I \omega = J \hbar \quad (42)$$

onde $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ e é chamado de número quântico rotacional.

Assim com este resultado teremos os seguintes valores de energia:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{8I\pi^2} J(J+1) \quad (43)$$

tomaremos como quantização do momento angular $\sqrt{J(J+1)} \hbar$, em vez de $J \hbar$.

Em unidade de cm^{-1} , a expressão para os níveis de energia será:

$$F_J(\text{cm}^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 I} J(J+1) = B J(J+1) \quad (44)$$

onde B é a chamada constante rotacional.

Além do número quântico rotacional J , existe o número quântico M , dos componentes do momento angular na direção do eixo z (eixo de ligação) $M \hbar$, onde

$$M = J, (J-1), (J-2), \dots, -J \quad (45)$$

As funções de onda normalizadas, para J até 2 podem ser assim descritas:

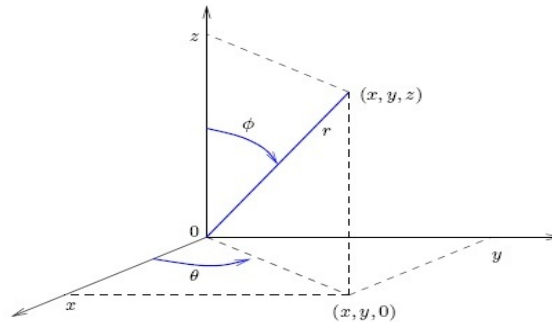


Figura 9. Coordenadas esféricas polares.

$$J = 0, M = 0; \quad \psi_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$J = 1, M = 0; \quad \psi_{10} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$$

$$J = 1, M = \pm 1; \quad \psi_{1\pm 1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$J = 2, M = 0; \quad \psi_{20} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$J = 2, M = \pm 1; \quad \psi_{2\pm 1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$J = 2, M = \pm 2; \quad \psi_{2\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

Quando há ausência de um campo, os estados são $2J + 1$ vezes degenerados, por exemplo, para $J = 2$ há degenerescência das 5 funções de onda, com, $M = 0, M = \pm 1$ e $M = \pm 2$.

No modelo de rotor rígido para determinarmos as regras de seleção no infravermelho, temos que considerar os elementos de matriz dos momentos de transição, cujas componentes são:

$$(R_x)_{J'M', JM'} = \int \psi_{J'M'} \mu_{0x} \psi_{JM'} d\tau$$

$$(R_y)_{J'M', JM'} = \int \psi_{J'M'} \mu_{0y} \psi_{JM'} d\tau$$

$$(R_z)_{J'M', JM'} = \int \psi_{J'M'} \mu_{0z} \psi_{JM'} d\tau$$

onde μ_{0x}, μ_{0y} e μ_{0z} são os componentes do momento de dipolo permanente.

Para termos atividade no infravermelho é preciso que μ_0 seja não nulo, ou seja, a molécula deve possuir momento de dipolo permanente. Em consequência disso, moléculas diatômicas homonucleares não apresentam espectro rotacional no infravermelho.

Através de uma análise detalhada das equações 43 e 44, concluímos que a regra de seleção para o infravermelho é $\Delta J = \pm 1$ e também existe uma regra de seleção para quando existe a presença de um campo elétrico ou magnético que é $\Delta M = (0, \pm 1)$.

Na Figura 10 temos as transições permitidas e o tipo de espectro observado. As transições permitidas envolvem diferenças de energia de $2B, 4B, 6B, \dots$. O espectro consiste de linhas igualmente espaçadas de $2B$, segundo a expressão:

$$F_{J+1} - F_J = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1) \quad (46)$$

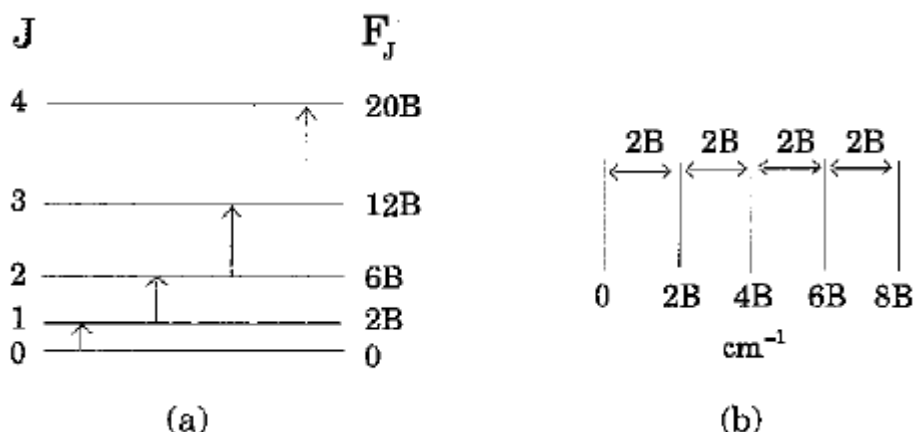


Figura 10. Níveis de energia (a) e do espectro de infravermelho (b). (Fonte: Sala, 1996)

3.5.5. Rotação de Moléculas Poliatômicas Lineares

A teoria que utilizamos para descrever o espectro das moléculas diatômicas pode ser estendida para o estudo das moléculas poliatômicas lineares.

No caso de uma molécula triatômica linear com três átomos diferentes, XYZ, pelo valor da constante rotacional B consegue-se calcular o valor do momento de inércia, mas não se calcula valores das distâncias interatômicas XY e YZ. Para calcularmos devemos obter espectros com diferentes espécies isotópicas.

3.5.6. Rotação-vibração

Quando ocorrem transições rotacionais simultaneamente com transições vibracionais, temos a origem de uma estrutura fina nas bandas vibracionais nos espectros de rotação-vibração de moléculas diatômicas no estado gasoso. Os espectros de rotação-vibração pode nos dar mais informações do que os de rotação pura, pois podemos determinar não somente as distâncias interatômicas no estado vibracional fundamental ($\nu = 0$), como também, estas distâncias para estados vibracionais excitados ($\nu = 1, 2, 3, \dots$) (SALA, 1996).

Um modelo para estudar o caso de rotação-vibração seria utilizar as aproximações de um oscilador Harmônico e de um rotor rígido, considerando os termos de energia como a soma dos mesmos. Em cm^{-1} , teríamos:

$$T_{VJ}(cm^{-1}) = \omega_{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + BJ(J + 1) \quad (47)$$

onde: $\omega_v = \left(\frac{1}{2\pi c}\right) \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ e $B = \frac{h}{8cI\pi^2}$

As regras de seleção ainda são válidas para o infravermelho

$$(\Delta v = \pm 1 \text{ e } \Delta J = \pm 1)$$

onde os dois sinais devem ser considerados.

Nos espectros de rotação-vibração, os números quânticos rotacionais J'' e J' designam o valor de J no estado vibracional inferior e superior, respectivamente.

Nos espectros de infravermelho, para a transição de $v = 0$ para $v = \pm 1$, as duas possibilidades $\Delta J = -1 (J'' = J \rightarrow J' = J - 1)$ e $\Delta J = +1 (J'' = J \rightarrow J' = J + 1)$ dão origem aos ramos P e R:

$$\nu_P = \omega_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \omega_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) + B(J - 1)J - BJ(J + 1) \quad (48)$$

$$\nu_P = -2BJ \quad (J = 1, 2, \dots)$$

$$\nu_R = \omega_e \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \omega_e \left(0 + \frac{1}{2}\right) + B(J + 1)(J + 2) - BJ(J + 1) \quad (49)$$

$$\nu_R = -2B(J + 1) \quad (J = 1, 2, \dots)$$

Nas equações acima o número quântico rotacional do estado vibracional mais baixo é representado por J (estado fundamental). Assim o espectro seria constituído de linhas igualmente espaçadas $2B$. A transição vibracional inativa ($J''=0 \rightarrow J'=0$), não é observada, mas pode ser determinada pelo espaçamento das bandas.

Nos espectros de rotação a intensidade relativa das bandas depende da distribuição de Boltzmann e também do peso estatístico, sendo proporcional a

$$N_J = N_0 (2J'' + 1) \exp \left[-\frac{J''(J''+1)h^2}{8\pi^2 I k T} \right] \quad (50)$$

Entretanto, nesses espectros estão envolvidos dois estados vibracionais e o peso estatístico de ambos irá contribuir para a intensidade. No lugar de $2J''+1$ deve-se utilizar o valor médio de $2J+1$, nos dois estados. A intensidade das bandas pode ser escrita:

$$I = K (J' + J'' + 1) \exp \left[-\frac{J''(J''+1)h^2}{8\pi^2 I k T} \right] \quad (51)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade.

Para o infravermelho, o espectro previsto seria simétrico em relação ao centro ($\Delta J = 0$) e caracterizado por linhas igualmente espaçadas, no entanto na realidade, o espaçamento dos espectros não é constante, do ramo P ele aumenta com o valor de J e do ramo R diminui com o aumento de J . Este efeito não pode ser atribuído à distorção centrífuga e nem à anarmonicidade. Devemos levar em consideração a

interação entre o movimento rotacional e vibracional, traduzida por um termo de acoplamento envolvendo os números quânticos ν e J . Assim, neste caso não se considera a aproximação de Born-Oppenheimer (SALA, 1996).

Os níveis de energia em cm^{-1} são escritos como

$$T_{\nu J} = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B_{\nu} J(J+1) \quad (52)$$

onde $B_{\nu} = B_e - \alpha_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$, sendo α_0 a constante de acoplamento rotação-vibração, B_{ν} e B_e , as constantes rotacionais para os níveis no estado vibracional ν e na posição de equilíbrio. Assim podemos escrever a equação como

$$T_{\nu J} = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) - \alpha_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \quad (53)$$

Com esta correção o ramo P, contendo as transições de $J'' = J(\nu = 0)$ para $J' = J-1(\nu = 1)$, resultaria:

$$\nu_P = \omega_e - (B_{\nu} + B_e)J + (B_e - B_{\nu})J^2 (J = 1, 2, 3 \dots) \quad (54)$$

E o ramo R, transições de $J'' = J(\nu = 0)$ para $J' = J+1(\nu = 1)$, resultaria em

$$\nu_R = \omega_e + 2B_{\nu} + (3B_{\nu} - B_e)J + (B_{\nu} - B_e)J^2 (J = 0, 1, 2, \dots) \quad (55)$$

Os espectros de vibração-rotação permite determinar os valores de B_{ν} e B_e . No diagrama dos níveis de energia, considerando pares de transições que partem do mesmo nível rotacional do estado $\nu = 0$ (uma de cada ramo R e P), obteremos informações sobre os espaçamentos energéticos entre níveis rotacionais diferentes em $\nu = 1$; transições que partem de níveis rotacionais diferentes em $\nu = 0$ e terminam num mesmo valor de J para $\nu = 1$, nos darão informações sobre os espaçamentos entre níveis rotacionais do estado vibracional fundamental (SALA, 1996).

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Para obter espectros de Infravermelho, eram utilizados os instrumentos dispersivos desde a década de 40. Mas nas últimas décadas esses instrumentos foram substituídos pelos espectrômetros utilizando análise de Fourier. A espectroscopia de infravermelho é uma técnica experimental para obter espectros a partir de amostras em solução ou no estado líquido, sólido ou mesmo gasosos (RESENDE, 2009).

4.1. Espectrômetro de IV Dispersivo

Os primeiros instrumentos de dispersão de IV através de prismas eram feitos de materiais tais como o cloreto de sódio. O elemento de dispersão em instrumentos dispersivos é contido dentro de um monocromador. A Figura 11 demonstra o caminho óptico de um espectrômetro de IV que se utiliza de um monocromador de grades. A dispersão ocorre quando a queda de energia na fenda de entrada é colimada para o elemento dispersivo e a radiação dispersa é refletida de volta, em seguida, para a fenda de saída onde se localiza o detector. A dispersão do espectro é verificada através da fenda de saída por rotação adequada de um componente dentro do monocromador. Tanto as larguras das fendas de entrada e saída podem ser variadas e programado para compensar qualquer variação de energia da fonte de energia com número de onda. Na ausência de uma amostra o detector então recebe radiação de aproximadamente a constante de energia para o espectro que é digitalizado.

As contribuições podem ser tomadas em conta por uso de um arranjo de duplo feixe no qual a radiação de uma fonte é dividida em dois feixes. Estes feixes passam através de uma amostra e num caminho óptico de referência do compartimento da amostra, respectivamente. A informação desses feixes é relacionada para obtenção do espectro da amostra desejada.

Um detector deve possuir uma sensibilidade adequada para a radiação que chega da amostra e do monocromador de toda a região do espectro exigido. Além disso, a fonte deve ser suficientemente intensa na faixa do número de onda e alcance da transmitância. Fontes de emissão de IV tem incluído o "Globar", que é constituído de carbono de silício. Existe também o filamento de Nernst, que é a mistura de óxidos de zircônio, ítrio e érbio. Um filamento de Nernst somente conduz eletricidade, a

temperaturas elevadas. A maioria dos detectores tem sido constituída de termopares de diferentes características.

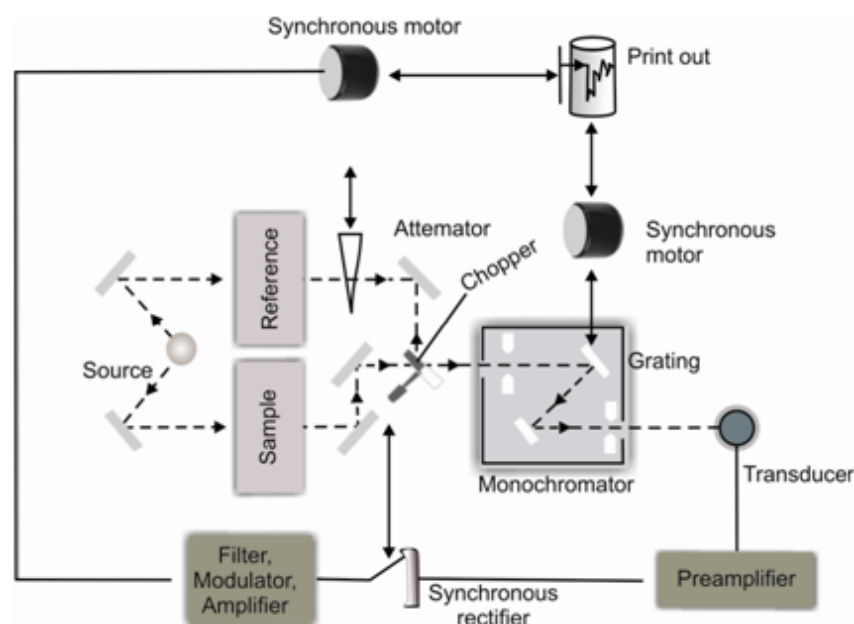


Figura 11. Espectrômetro de infravermelho dispersivo.

O problema essencial de um espectrômetro de dispersão encontra-se no seu monocromador. O problema deste espectrômetro é que ele possui fendas estreitas tanto na entrada e tanto na saída, o que limita o intervalo de número de onda da radiação de atingir o detector para uma resolução maior. As amostras para as quais uma medição muito rápida é necessária, por exemplo, no eluente de uma coluna de cromatografia, pode não ser estudado com instrumentos de baixa sensibilidade, pois não se pode verificar com rapidez. No entanto, estas limitações podem ser superadas através do uso de um espectrômetro de IV com transformada de Fourier.

4.2. Espectrômetros de IV com Transformada de Fourier

A FTIR spectroscopy se baseia na idéia da interferência de radiação entre dois feixes para produzir um interferograma. Este último é um sinal produzido como uma função da alteração do caminho óptico entre os dois feixes. Os dois domínios da distância e da frequência são interconvertíveis pelo método matemático de transformada de Fourier.

Os componentes básicos de um espectrômetro de IV serão visualizados esquematicamente na Figura 12. A radiação sai da fonte através de um interferômetro para a amostra antes de atingir um detector. Após amplificação do sinal, em que as

contribuições de alta frequência tenham sido eliminadas para um filtro; os dados são convertidos para a forma digitais através de um conversor analógico-digitais e depois transferidos para o computador pela transformada de Fourier.

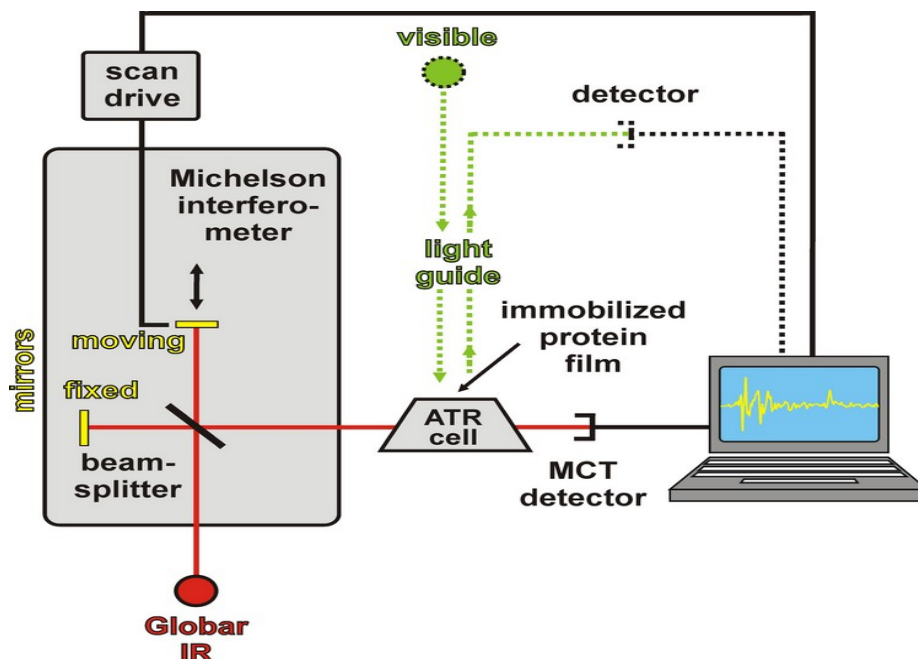


Figura 12. Desenho esquemático do espectrômetro de IV por transformada de Fourier.

4.2.1. Interferômetro de Michelson

O interferômetro mais comum usado em espectroscopia FTIR é o interferômetro de Michelson (Figura 13), no qual consiste de dois espelhos planos perpendiculares, um dos quais pode viajar na direção perpendicular para o plano. Um filme semi-refletor, o divisor de feixe, bisecta os planos em dois espelhos. O material do divisor de feixe é escolhido de acordo com a região examinada. Materiais tais como germânio ou óxido de ferro são revestidos sobre um substrato infravermelho transparente, tais como brometo de potássio ou iodeto de césio para produzir feixes separados para as regiões do infravermelho médio ou próximo. Finas películas orgânicas, tais como polietileno terifalado, são usados na região de IV distante.

Se um feixe colimado de radiação monocromática de comprimento de onda $\lambda(cm)$ é passado para um separador de feixe ideal, 50% da radiação incidente será refletida de um dos espelhos, enquanto que 50% serão transmitidos para outro espelho. Os dois feixes são refletidos desses espelhos, retornando para o separador de feixes onde eles se recombinaem e interferem. Metade do feixe refletido a partir do espelho fixo é transmitida através do divisor de feixe enquanto que outra metade é

refletida de volta na direção da fonte. O feixe que emerge do interferômetro a 90° para o feixe de entrada é chamado de feixe transmitido e este é o feixe detectado na espectroscopia FTIR.

O espelho em movimento produz um caminho óptico diferente entre os dois braços do interferômetro. Para as diferenças de caminho de $(n + 1/2)\lambda$, os dois feixes se interferem destrutivamente no caso do feixe transmitido e construtivamente no caso do feixe refletido. O padrão de interferência resultante é observado nas Figuras 14 e 15, por uma fonte de radiação monocromática e a outra por uma fonte de radiação policromática, respectivamente.

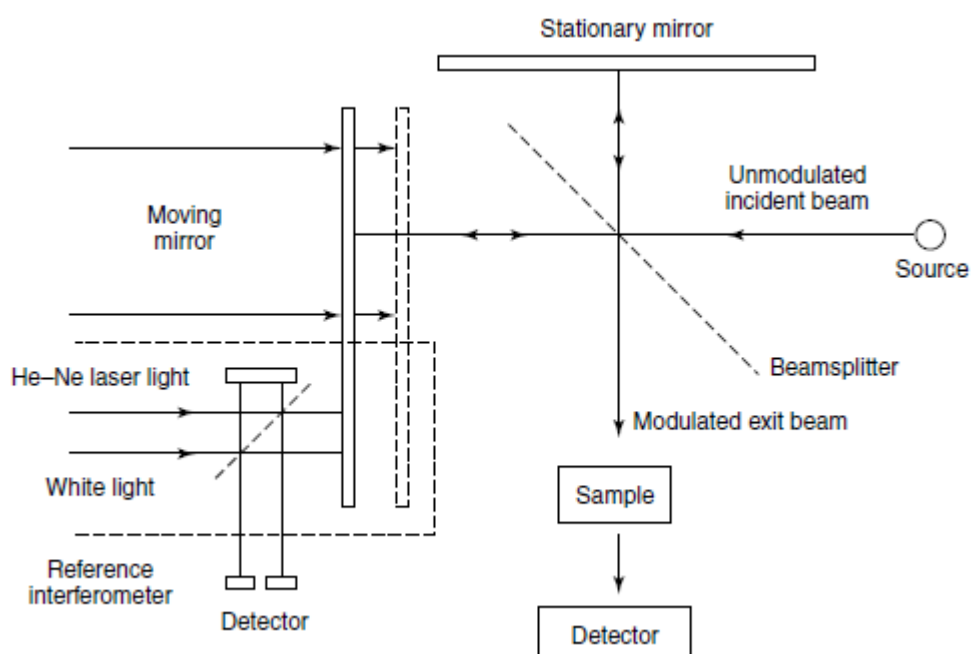


Figura 13. Interferômetro de Michelson (STUART, 1996)

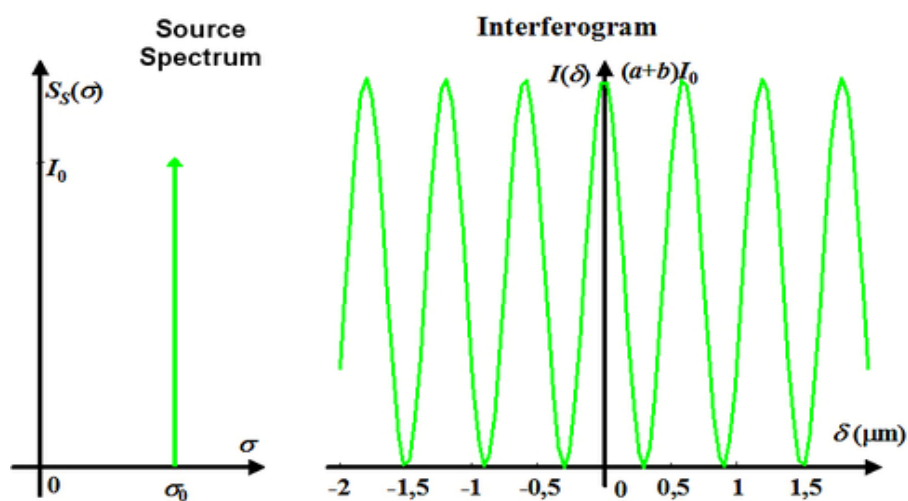


Figura 14. Interferograma obtido por uma radiação monocromática.

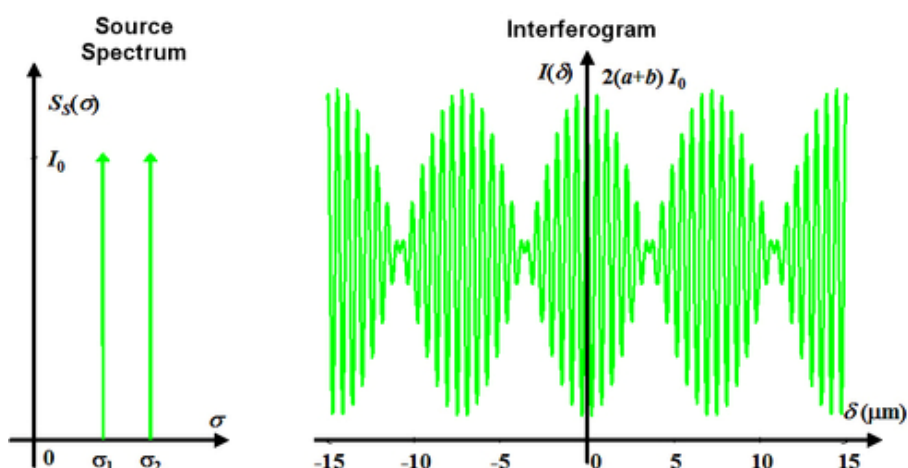


Figura 15. Interferograma obtido por uma radiação policromática.

4.2.2. Fontes e Detectores

Os espectrômetros de FTIR usam uma fonte Global ou Nernst para a região do IV médio. Se for examinada a região do IV distante, então pode ser usado uma lâmpada de mercúrio. Para o IV próximo, lâmpada de tungstênio-halogênio é usada como fonte. Existem dois detectores empregados para a região do IV médio. O detector normal para o uso de rotina é um dispositivo piroelétrico incorporado sulfato de deutério triglicina (DTGS) em uma temperatura resistente. Para o trabalho mais sensível, telureto de cádmio, mercúrio (MCI) podem ser utilizados, mas isso deve ser resfriado para temperaturas do nitrogênio líquido (STUART, 1996). Na região de IV distante, detectores de germânio ou índio-antimônio são utilizados, operando na temperatura hélio líquido. Para a região do IV próximo, os fotodetectores utilizados são geralmente sulfetos fotocondutores.

4.2.3. Transformada de Fourier

A equação básica para uma transformada de Fourier relaciona a intensidade relativa da queda no detector, $I(\delta)$, para a densidade de potência espectral em um número de onda particular, $\tilde{\nu}$, determinado por $B(\tilde{\nu})$, é

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (56)$$

Que é a metade de uma função cosseno par da transformada de Fourier, com a outra sendo

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (57)$$

Estas duas equações se convertem uma na outra, ou seja, são interconvertíveis, e conhecidas como transformada de Fourier. A primeira nos mostra a variação na densidade de potência como uma função da diferença no comprimento da trajetória, que é um padrão de interferência. A segunda mostra a variação de intensidade como uma função de número de onda. Cada uma pode ser convertida na outra pelo método matemático aqui estudado.

O experimento essencial para se obter um espectro de FTIR é produzir um interferograma com e sem uma amostra no feixe e as transformando um interferograma em espectros da fonte de absorção da amostra e a fonte sem absorções de amostra. A proporção entre a primeira e a segunda corresponde a um duplo feixe de espectro dispersivo (STUART, 1996).

4.2.4. Movimento dos Espelhos

Os espelhos em movimento são componentes que devem estar precisamente alinhados e devem ser capazes de digitalizar duas distâncias de modo que a diferença dos caminhos corresponda a um valor conhecido. Uma série de fatores associados aos espelhos em movimento precisa ser considerada quando se avalia um espectro infravermelho.

O interferograma é um sinal analógico no detector que deve ser digitalizada a fim de que a transformação de Fourier em um espectro convencional possa ser realizada. Existem duas fontes de erro na transformação de informação digitalizada sobre um interferograma num espectro. Em primeiro lugar, a transformação realizada na prática envolve uma fase de integração ao longo de um deslocamento finito em vez de um deslocamento infinito. A transformada de Fourier assume limites infinitos. A consequência dessa aproximação necessária é que a forma da linha aparenta de uma linha espectral como mostrado na Figura 16, onde a área da banda principal tem uma série positiva e uma série negativa de lóbulos laterais (ou cascas), com amplitudes decrescentes.

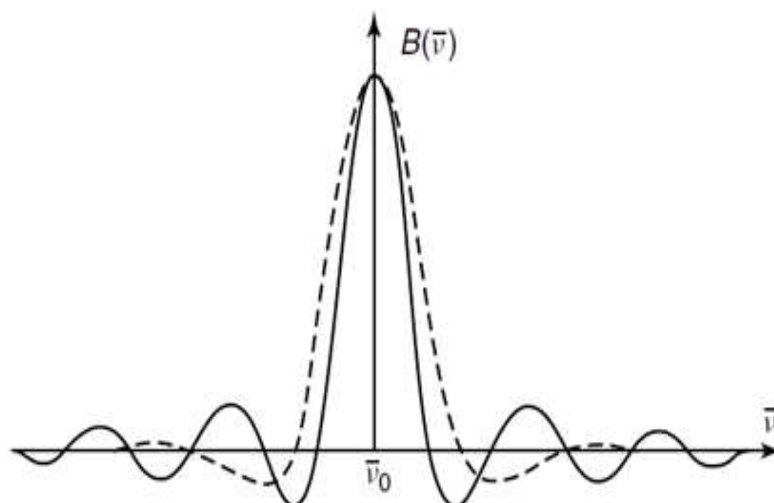


Figura 16. Forma da linha sem apodização (STUART, 1996).

O processo de apodização é a remoção dos lóbulos laterais multiplicando o interferograma por uma função adequada antes da transformada de Fourier ser calculada. A função adequada deve causar a intensidade no interferograma a cair suavemente a zero, nas suas extremidades. A maioria dos espectrômetros de FTIR oferece uma escolha de opções e uma boa proposta para uma função de apodização é a função cosseno como segue

$$F(D) = \frac{[1 + \cos(\pi D)]}{2} \quad (58)$$

onde D é a diferença de caminho óptico. A função cosseno fornece um compromisso entre a redução em oscilações e deterioração em resolução espectral. Quando formas de bandas precisas são necessárias, mais sofisticadas funções matemáticas podem ser necessárias.

Uma outra fonte de erro surge se os intervalos da amostra não são exatamente os mesmos em cada lado do correspondente máximo a zero das diferenças de caminho. A fase de correção é necessária, e este procedimento de correção assegura que os intervalos de amostragem são os mesmos em cada lado do primeiro intervalo e deverá corresponder um caminho diferente de zero. A resolução de um instrumento de FTIR está limitado pela diferença de caminho máximo entre os dois feixes. A resolução limitante em números de onda (cm^{-1}) é o inverso da diferença de comprimento da trajetória. Por exemplo, uma diferença de comprimento da trajetória de 10cm é necessário para alcançar uma resolução limite de $0,1\ cm^{-1}$. Este cálculo simples é apresentado para mostrar que é fácil atingir alta resolução. Infelizmente, esse não é o caso, uma vez que a precisão do sistema óptico e mecanismo de movimento do

espelho se tornam mais difíceis de conseguir deslocamentos mais longos do caminho óptico (STUART, 1996).

4.2.5. Computadores

O computador é de suma importância na espectroscopia IV moderna, pois executa uma série de funções importantes. Os espectros podem ser manipulados usando o computador, por exemplo, por adição e subtração de espectros ou na expansão das áreas do espectro de interesse. O computador é também utilizado para verificar continuamente os espectros e a média ou adiciona o resultado em sua memória. Análises complexas podem ser realizadas automaticamente, seguindo um conjunto de comandos pré-programados e também é utilizado para representar graficamente os espectros.

4.3. Métodos de Transmissão

A espectroscopia de transmissão é o método mais antigo e simples de infravermelho. Esta técnica baseia-se na absorção de radiação IV em comprimento de onda específicos à medida que passa pela amostra. É possível analisar amostras em líquidos, sólidos e gases ao utilizar esta abordagem.

5. INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS INFRAVERMELHOS DE FUNÇÕES ORGÂNICAS

Para interpretarmos o espectro de IV, dividimos o mesmo em três regiões: a região dos grupos funcionais, a região de impressão digital e a região das deformações angulares fora do plano. A Figura 17 nos mostra as faixas de frequências que são observadas para vibrações fundamentais do tipo deformações angulares e estiramento de diferentes ligações químicas numa mesma molécula orgânica.

Na região dos grupos funcionais, que é compreendida entre 4000cm^{-1} e 1200cm^{-1} , acontece a maior parte das vibrações de estiramento das ligações mais importantes dos grupos funcionais das moléculas orgânicas. Analisando as frequências de absorção pode-se determinar a presença ou não de grupos funcionais.

Na região de fingerprint (impressão digital), que situa entre 1300cm^{-1} e 900cm^{-1} , ocorre absorções do tipo deformação angular. É uma região muito complexa, pois cada molécula apresenta um padrão de absorção característico, como se fosse realmente uma impressão digital da substância, além de apresentar um grande número de bandas de absorção.

A região de deformações angulares fora do plano é representada pela faixa de frequência que fica entre 400cm^{-1} e 1000cm^{-1} aproximadamente.

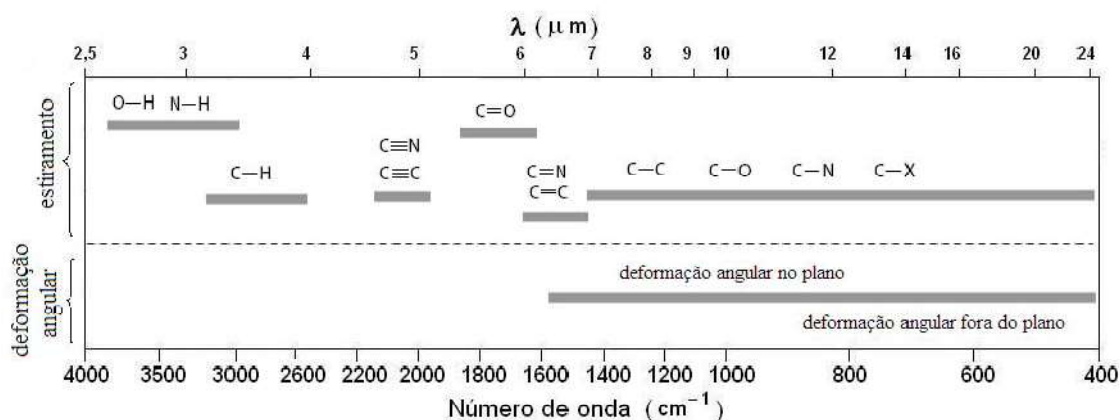


Figura 17. Faixa de frequências observadas para vibrações fundamentais (Fonte: Pizzolatti, 2011).

Para obter o maior número de informações estruturais de um espectro de IV, é necessário seguir algumas regras para facilitar o diagnóstico final:

- A) Analisar o grupo de absorções de maior número de onda ($>1600\text{cm}^{-1}$) e tentar propor os grupos funcionais presentes usando uma tabela de correlação de frequências (Tabela 2), fazendo uma lista de possibilidades.

Tabela 2. Grupos Funcionais com suas frequências de absorção característica.

Grupo Funcional	Ligação	Escala de Frequência cm^{-1}	Intensidade
Hidróxido (álcool)	O-H	3200-3700	Forte
Hidróxido (ác. Carboxílico)	O-H	2500-3300	Forte e Larga
Amina	N-H	3300-3500	Média
Alquil	$\equiv\text{C-H}$	3150-3300	Média
Alkenil	$=\text{C-H}$	3030-3100	Média
Aromático	C-H	3010-3050	Média
Alquil	C-H	2850-2980	Fraca
Aldeído	$=\text{C-H}$	2680-2720	Média
Nitrilas	$\text{C}\equiv\text{N}$	2200-2260	Média
Alquil	$\text{C}\equiv\text{C}$	2100-2260	Média
Carbonilas em geral	$\text{C}=\text{O}$	1630-1850	Muito Forte
Cetonas	$\text{C}=\text{O}$	1710-1720	Muito Forte
Esteres	$\text{C}=\text{O}$	1735-1750	Muito Forte
Lactonas	$\text{C}=\text{O}$	1740-1850	Muito Forte
Ácidos Carboxílicos	$\text{C}=\text{O}$	1630-1690	Muito Forte
Alkenil	$\text{C}=\text{C}$	1620-1680	Forte
Aromático	$\text{C}=\text{C}$	1450-1630	Forte
Alcool, Éter, Ester, Ácido etc.	C-O	1250-1050	Forte

Fonte: Pizzolatti, 2011

- B) Observar e analisar a região de deformações angulares para confirmar ou não possibilidades estruturais.

C) Analisar informações cruzadas como por exemplo: uma absorção forte em 1690cm^{-1} juntamente com uma absorção bastante larga na região de $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ indica um grupo ácido carboxílico. Mas se a mesma absorção em 1690cm^{-1} com ausência de absorção na região de estiramento O-H, indica uma função carbono α,β -insaturada (anel aromático ou ligação dupla).

D) Observar ausência de bandas em determinadas regiões do espectro. Por exemplo, se não for observada nenhuma absorção na região entre $3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$, pode-se dizer que nesta molécula não há grupos hidroxila. Pode também indicar a ausência de grupo N-H e de hidrogênio ligado ao carbono sp^2 .

E) Considerar a intensidade da absorção. Sabemos que por exemplo, o estiramento da ligação C-H resulta uma banda de absorção de fraca intensidade. Portanto se no espectro for observado uma banda intensa na região de $2820\text{-}2990\text{cm}^{-1}$, logo temos uma porção estrutural hidrocarbonada, e quanto mais intensa for esta absorção em relação a outra, maior será a cadeia carbonada.

F) Se atentar a pequenas variações de frequências. Elas podem ser causados pelo modo de se obter o espectro tal como um filme, pastilhas de KBr ou em solução, onde a frequência de absorção de alguns grupos são bastante sensíveis ao solvente.

G) Quando o espectro for obtido em solução, subtrair a absorção do solvente (PIZZOLATTI, 2011).

5.1. Espectro de Algumas Funções Orgânicas

5.1.1. Aromáticos

São caracterizados no espectro IV pelas frequências de estiramento das ligações C-H e C=C aromática nas regiões de $3000\text{-}3090\text{cm}^{-1}$ (duas a três bandas de intensidade média) e $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ (duas a três bandas de intensidade média a alta), respectivamente.

Na região de $700\text{-}690\text{cm}^{-1}$ aparecem as bandas de absorção de -CH angular fora do plano (Figura 19), essas bandas mostram informações a respeito dos substituintes no anel.

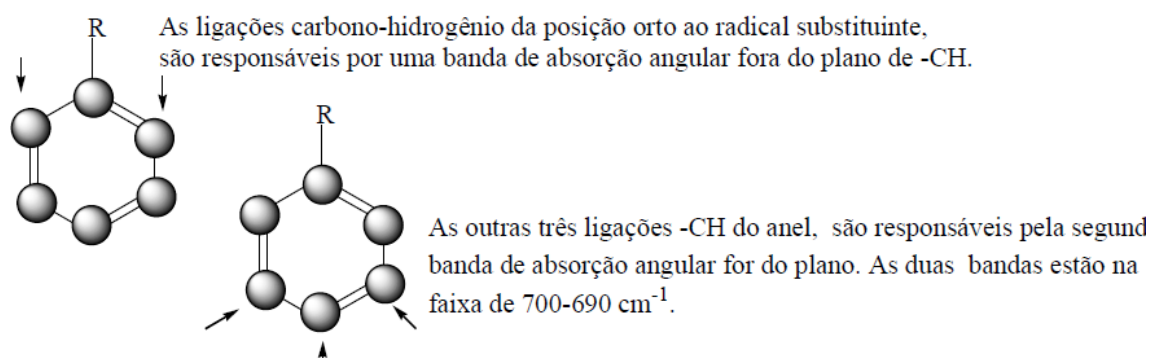


Figura 18. Bandas de -CH angular fora do plano.

O espectro IV do tolueno mostra absorções típicas de anel aromático representados pelo estiramento C-H aromático em 3028cm^{-1} , 3060cm^{-1} , 3075cm^{-1} ,

C=C aromático em 1490cm^{-1} e 1605cm^{-1} , deformação angular fora do plano do anel aromático em 696cm^{-1} e 730cm^{-1} , além de estiramentos e deformação angular das ligações C-H do grupo metil.

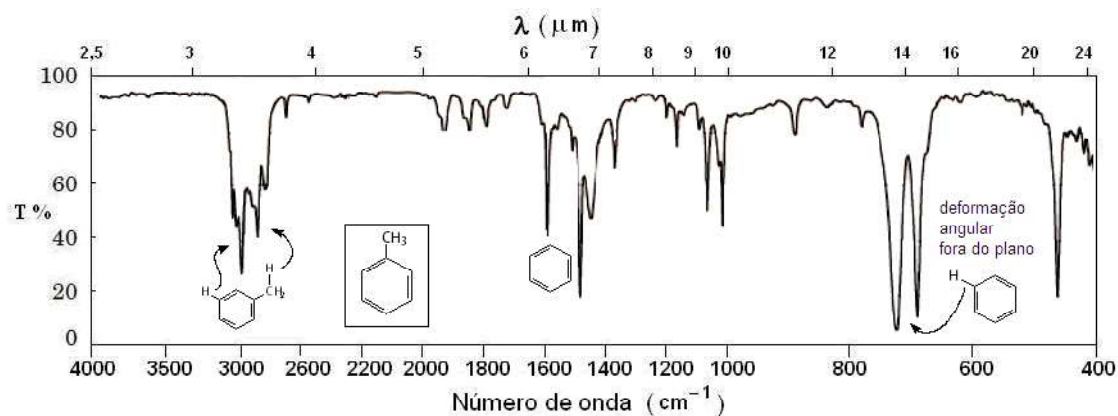
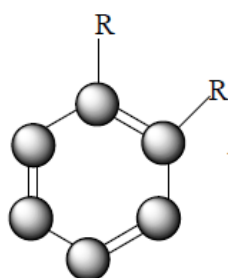


Figura 19. Espectro de IV do Tolueno (Fonte: Pizzolatti, 2011).



As ligações carbono-hidrogênio do anel são responsáveis por uma banda intensa de absorção angular fora do plano de -CH, na região $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$

Figura 20. Banda de -CH angular fora do plano de aromático com substituinte em posição orto.

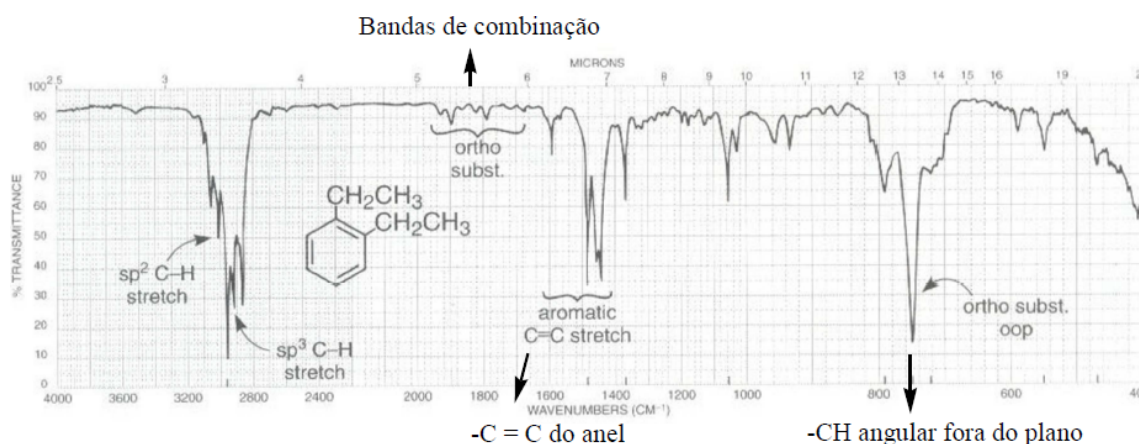
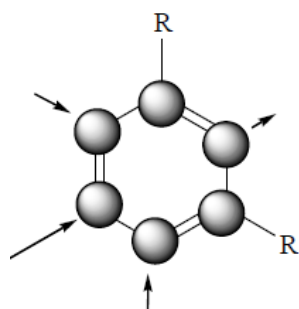


Figura 21. Espectro de IV do 1,2 dimetilbenzeno. (Fonte: Pavia, 1996)



As ligações carbono-hidrogênio do anel são responsáveis por três bandas de absorção angular fora do plano de -CH, na região 900-690 cm^{-1}

Figura 22. Banda de -CH angular fora do plano de aromático com substituinte em meta.

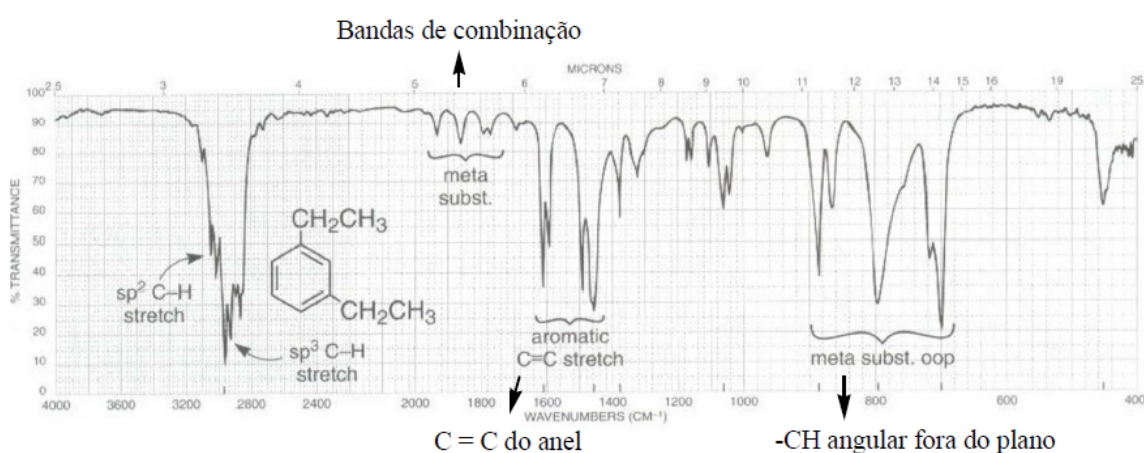
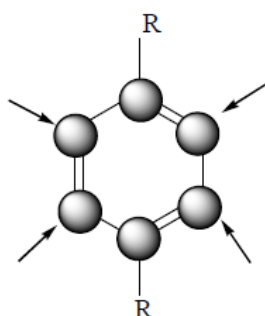


Figura 23. Espectro de 1,3 dimetilbenzeno. (Fonte: Pavia, 1996)



As ligações carbono-hidrogênio do anel são responsáveis por uma banda intensa, de absorção angular fora do plano de -CH, na região 900-690 cm^{-1}

Figura 24. Banda de -CH angular fora do plano de aromático dissustituído.

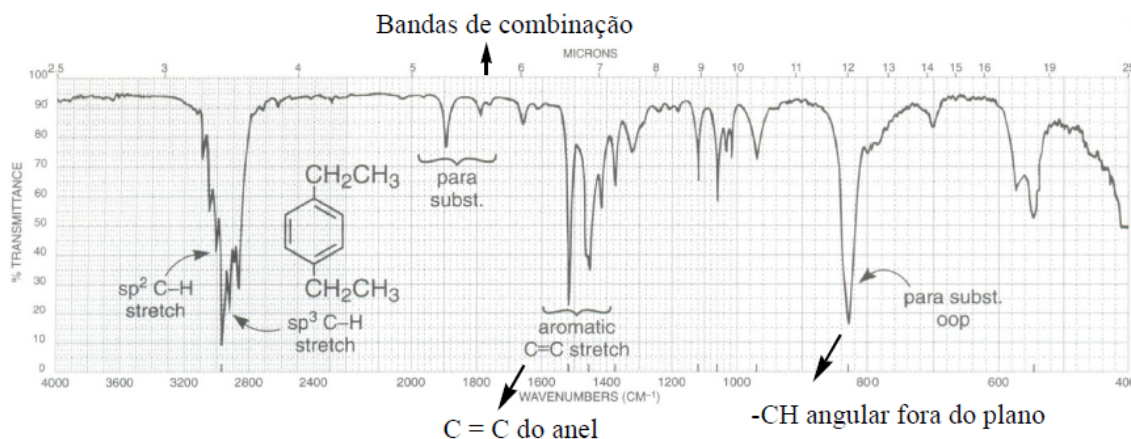


Figura 25. Espectro de IV do 1,4 dimetilbenzeno. (Fonte: Pavia, 1996)

5.1.2. Alcanos

São caracterizados por possuir no espectro de IV, intensa presença de bandas de estiramento C-H e de deformação C-H. As bandas de estiramento C-H apresentam-se na forma de duas bandas abaixo de 3000cm^{-1} . Aparelhos de alta resolução podem apresentar até quatro bandas.

Os grupos metilas, $\text{H}_3\text{C}-$, são diferenciadas com certa facilidade devido às bandas de deformação C-H anti-simétrica em torno de 1390cm^{-1} .

Bandas de alcanos são difíceis de ser atribuídas entre 800 e 1300cm^{-1} .

Observamos que um alcano possui um grupo de absorções na região de 2830 - 2990cm^{-1} com ausência de outras absorções acima de 1500cm^{-1} . Por exemplo, no espectro IV (Figura 26) do n-hexano, observamos múltiplas absorções entre 2850 - 2980cm^{-1} característico do estiramento C-H, e em 1465cm^{-1} absorção devido a deformações angulares dos grupos metileno. A absorção em 1380cm^{-1} é atribuída a frequência de deformação angular do grupo metil.

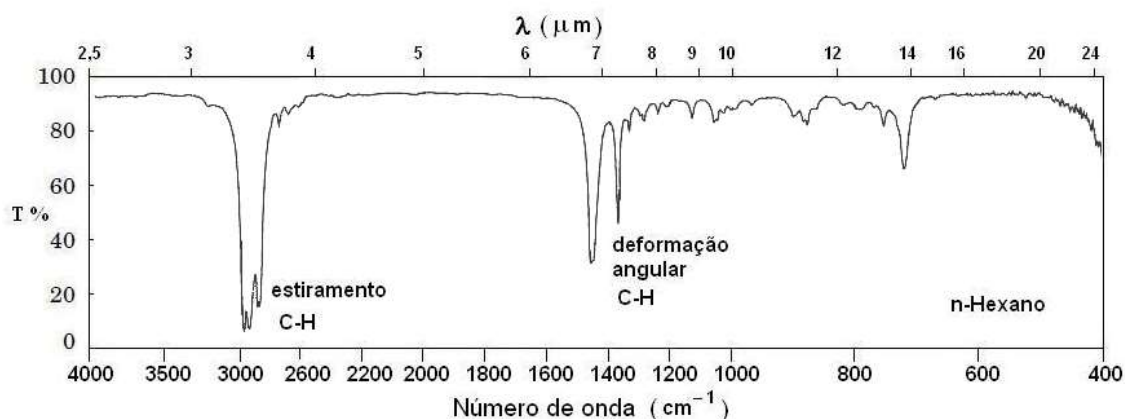


Figura 26. Espectro de IV do *n*-hexano.(Fonte: Pizzolatti, 2011)

5.1.3. Alcenos

Os alcenos são difíceis de detectar devido eles serem parecidos com os grupos aromáticos. As bandas de deformação C-H fora do plano em grupos C=C-H ocorrem entre 1800 e 2000cm^{-1} . Os alcenos *trans* substituídos dão bandas em 970cm^{-1} , *cis* substituídos apresentam bandas em 700cm^{-1} . Alcenos tetra-substituídos não apresentam bandas de estiramento C=C, ou então são muito fracas. As bandas de estiramento C=C em alcenos tri-, di- ou mono-substituídos ocorrem em torno da região de 1600cm^{-1} .

Analisando o espectro de IV (Figura 27) do 2-ciclohexeno, observam-se as frequências de absorção características do estiramento da ligação =C-H, que é representado pela fina banda de absorção em 3040cm^{-1} e da ligação C=C em 1640cm^{-1} .

As absorções em 995cm^{-1} e 908cm^{-1} são devidas a deformação angular fora do plano, característico de alcenos monosubstituídos. Além disso, estão presentes as bandas de absorção na região de estiramento e deformação angular C-H da porção saturada da molécula.

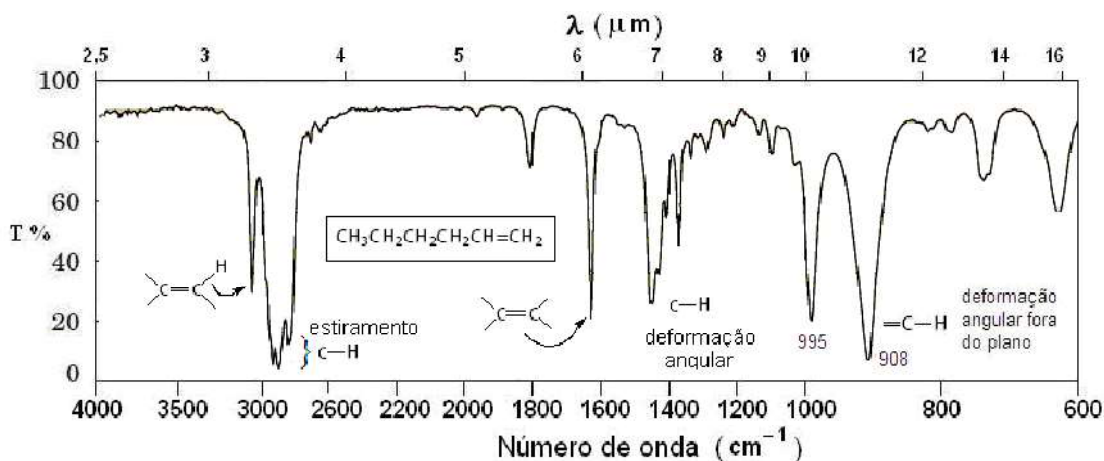


Figura 27. Espectro de IV do 2-ciclohexeno. (Fonte: Pizzolatti, 2011)

5.1.4. Alcinos

O grupo dos alcinos terminais, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, são fáceis de serem detectados devido à presença da banda forte de estiramento C-H em 3300cm^{-1} e uma banda de estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$ de menor intensidade a 2200cm^{-1} . Já alcinos di-substituídos são

muito difíceis de serem detectados, bandas $C\equiv C$ muito fracas. Na Figura 28 temos o espectro de infravermelho do 1-hexino.

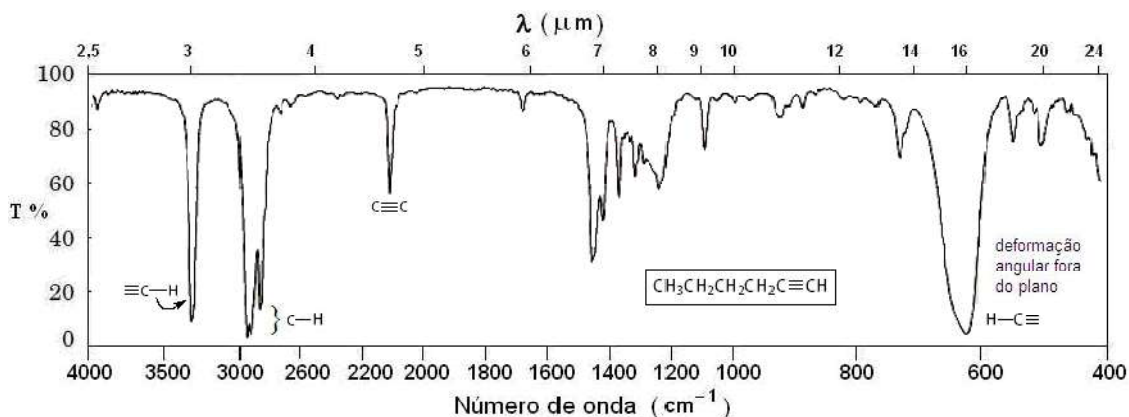


Figura 28. Espectro de IV do 1-hexino (Fonte: Pizzolatti, 2011)

5.1.5. Alcoóis

Os alcoóis são caracterizados por bandas de absorção devido ao estiramento da ligação O-H na região de $3200\text{--}3700\text{cm}^{-1}$ e da ligação C-O entre 1000 e 1280cm^{-1} . A banda de estiramento O-H é a absorção mais característica da natureza. A posição e a intensidade da absorção do estiramento da ligação O-H depende da extensão em que estes grupos estão envolvidos em ligações de hidrogênio.

À medida que o grupo OH compõe um sistema com ligação de hidrogênio, a ligação entre O-H torna-se fraca, precisando assim de menor energia para o estiramento, que, conseqüentemente acontece em menores frequências.

Observe no espectro de IV do etanol (Figura 29), que o estiramento encontra-se em 3340cm^{-1} como uma banda larga e intensa. O estiramento C-O aparece em 1050cm^{-1} . A banda pontilhada em 3650cm^{-1} mostra a absorção do grupo OH livre do etanol na fase gasosa.

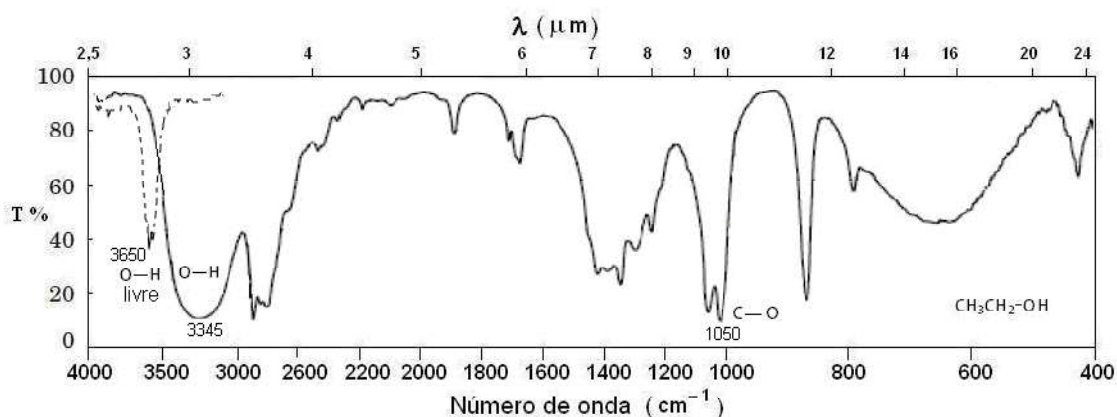


Figura 29. Espectro de IV do etanol (Fonte: Pizzolatti, 2011)

5.1.6. Fenóis

Além da banda característica entre 3300cm^{-1} e 3500cm^{-1} , os fenóis são característicos por exibir bandas de compostos aromáticos de pequena intensidade em torno de 3000cm^{-1} (C-H aromático) e de pequena intensidade em torno de 1600cm^{-1} (estiramento C=C). Às vezes, a banda de estiramento O-H é tão larga que chega a esconder a banda de estiramento C-H acima de 3000cm^{-1} .

5.1.7. Éteres

Não possuem absorção devido ao estiramento OH e possuem a presença de uma forte absorção referente ao estiramento da ligação C-O que aparece em 1130cm^{-1} no espectro de IV do éter etílico. No espectro de IV do éter dietílico (Figura 30), observamos que existe uma forte banda de absorção da ligação C-O na região de 1100cm^{-1} .

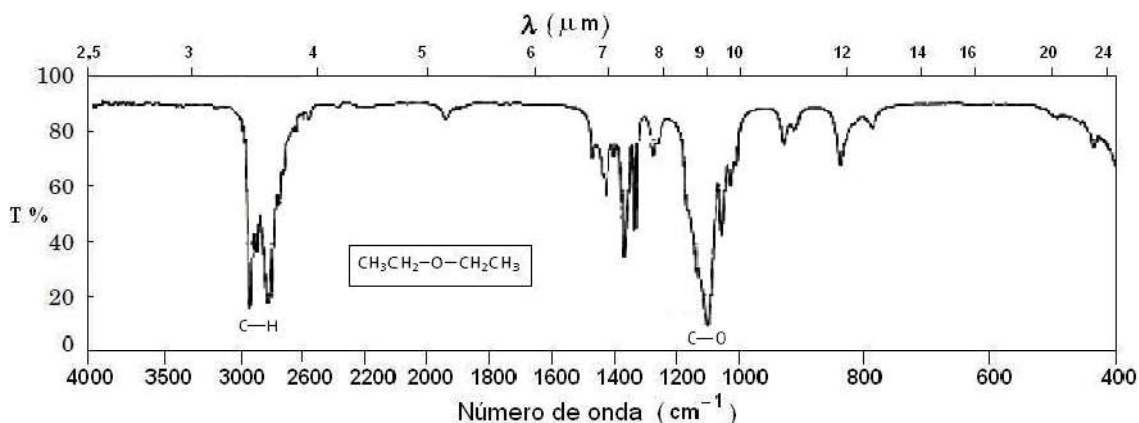


Figura 30. Espectro de IV do éter dietílico. (Fonte: Pizzolatti, 2011)

5.1.8. Ácidos Carboxílicos

Dímeros de ácidos carboxílicos produzem uma absorção de deformação axial do grupo hidroxila de forma intensa e muito larga na região compreendida entre 3300 e 2500cm^{-1} . As bandas de estiramento ou deformação axial aparecem superpostas com a banda da hidroxila. A banda de estiramento axial da carbonila para ácidos carboxílicos alifáticos saturados é cerca de 1760cm^{-1} . Na Figura 31, observamos o espectro de IV do ácido propanoico.

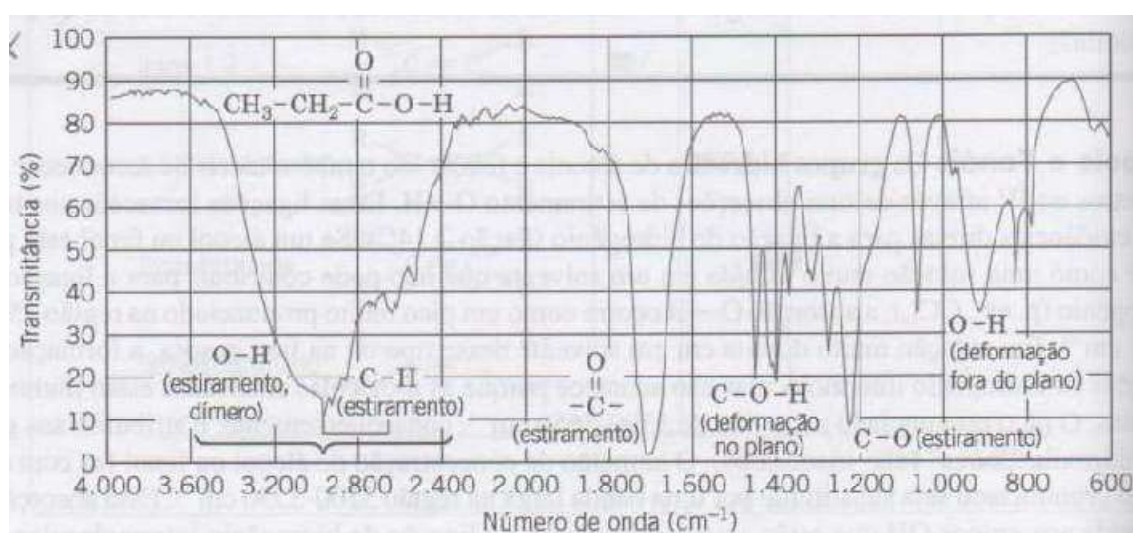


Figura 31. Espectro de IV do ácido propanoico. (Fonte: Pizzolatti, 2011)

5.1.9. Aldeídos e Cetonas

Normalmente as cetonas mostram uma frequência de absorção de carbonila em torno de 1715cm^{-1} , enquanto que a carbonila do aldeído se apresenta por volta de 1725cm^{-1} . A substituição de hidrogênio alfa por um átomo eletronegativo aumenta a frequência de absorção. O espectro da butanona (Figura 32) apresenta a vibração de estiramento axial da ligação -C-H por volta de 3000cm^{-1} . O grupo carbonila mostra vibração molecular por volta de 1715cm^{-1} .

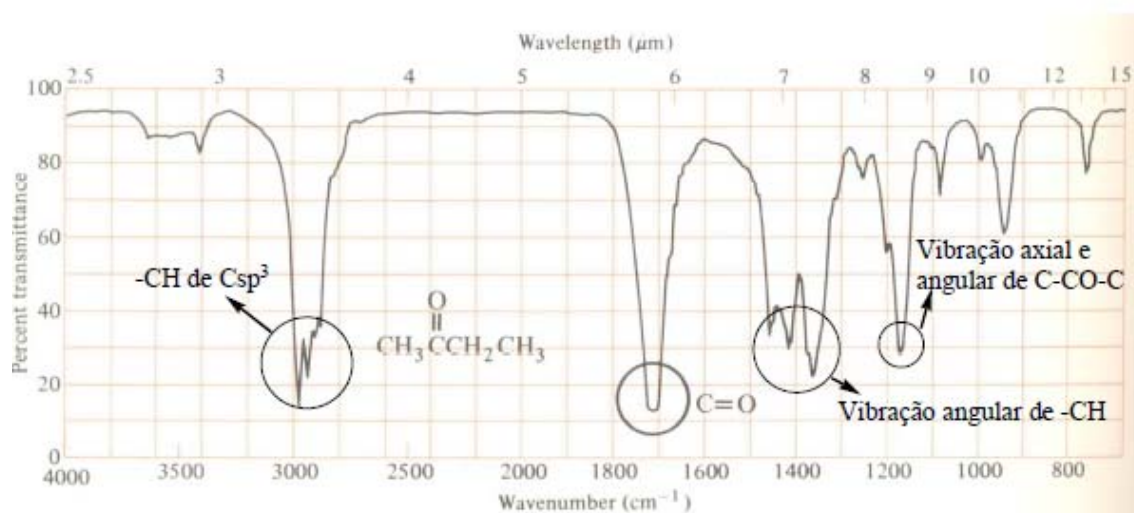


Figura 32. Espectro da butanona. (Fonte: Pizzolatti, 2011)

A frequência de estiramento do grupo carbonila é perturbada pela incorporação da carbonila em pequenos anéis, pela conjugação com ligação dupla ou anel aromático que diminui a frequência de estiramento do grupo carbonila. Os grupos que substituem retiram ou doam elétrons por indução na posição α -carbonila perturbando a frequência de absorção de estiramento da carbonila. Grupos doadores de elétrons sobre a carbonila estabilizam a estrutura iônica que contribui com a ressonância aumentando o caráter sigma da ligação dupla C=O , o que diminui sua frequência de estiramento. Os grupos que retiram elétrons tem o efeito oposto.

A absorção do acetaldeído ocorre em 1730cm^{-1} e do tricloroacetaldeído em 1768cm^{-1} . A presença de insaturação em aldeídos α,β insaturados desloca a absorção da carbonila para 1685cm^{-1} . Os aldeídos apresentam duas bandas de deformação axial de -CH do grupo formila na região de $2830\text{-}2695\text{cm}^{-1}$.

Quando observamos a presença de espectro de isômeros de função, que é característico de aldeído, conseguimos diferenciar um aldeído de uma cetona.

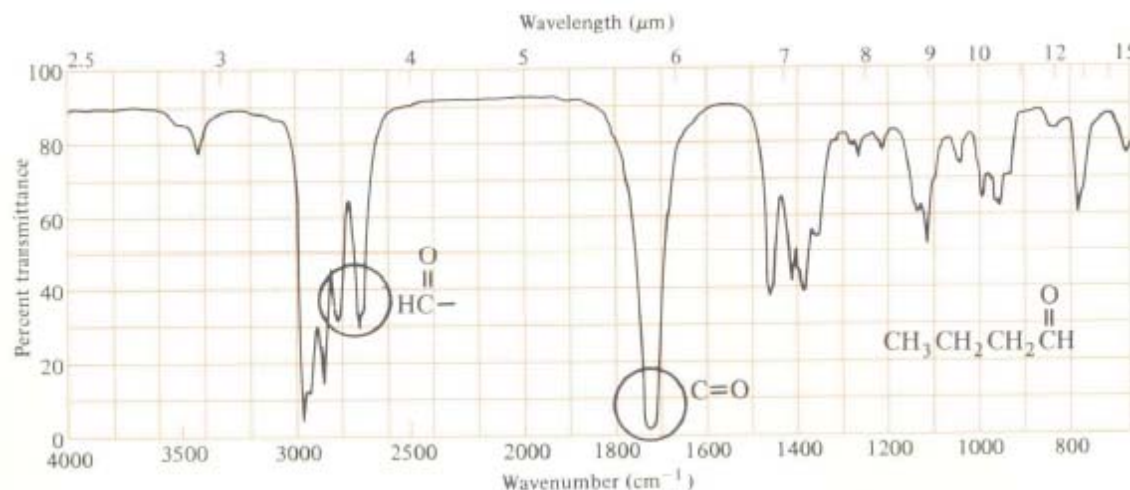


Figura 33. Espectro de IV do butiraldeído. (Fonte: Pizzolatti, 2011)

5.1.10. Aminas

Aminas primárias apresentam dois picos pronunciados de origem do estiramento simétrico e assimétrico das duas ligações N-H (Figura 34). A amina secundária possui uma única absorção de estiramento (Figura 35). Já a amina terciária, como não possui a ligação N-H, não absorve nessa região.

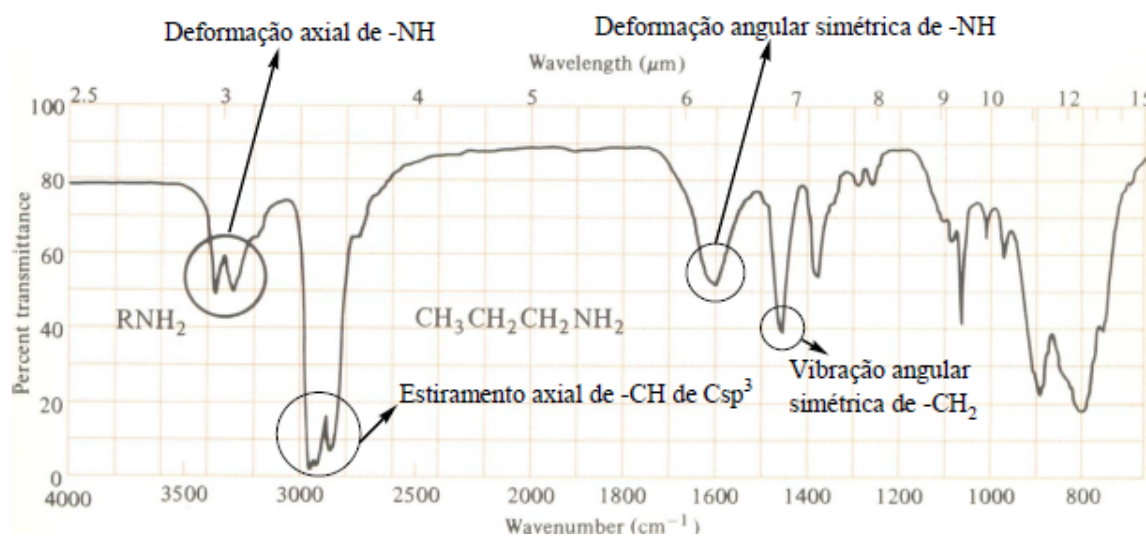


Figura 34. Espectro de IV da propilamina. (Fessenden, 1982)

As aminas secundárias apresentam uma única banda fraca na região de 3350-3310 cm^{-1} . A formação de ligações de hidrogênio desloca estas bandas de absorção para comprimentos de ondas maiores.

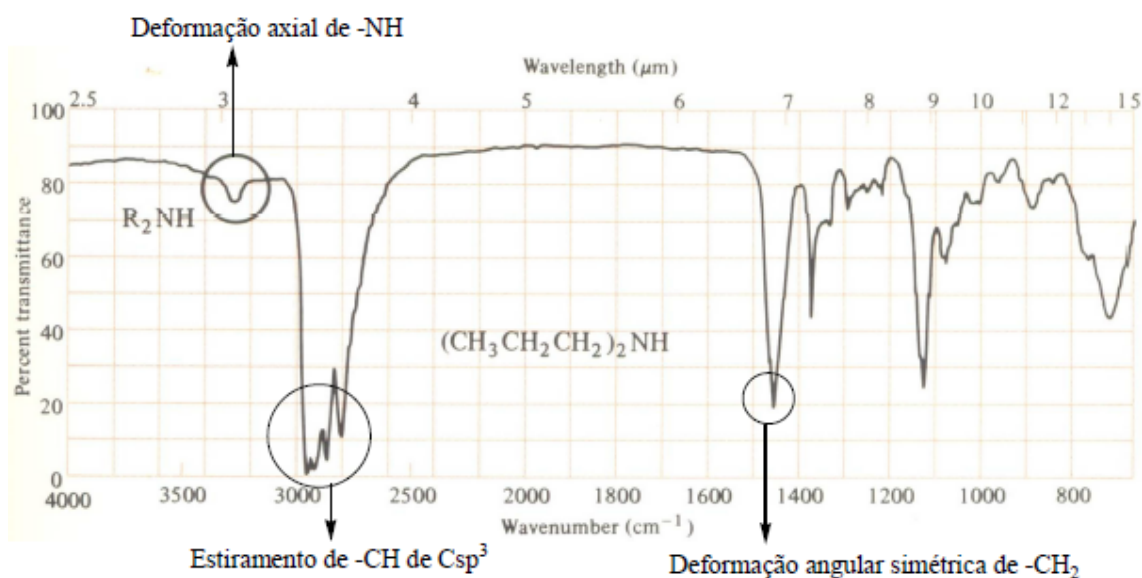


Figura 35. Espectro de IV do dipropilamina. (Fessenden, 1982)

6. CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE SÓLIDOS

Outra aplicação importante da espectroscopia de IV é na caracterização e identificação de sólidos que se dá nos espectros vibracionais de cristais moleculares como, por exemplo, a calcita $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e em cristais iônicos como por exemplo o LiF.

Também se pode determinar através da espectroscopia de infravermelho o gap de energia em semicondutores.

6.1. Espectros de IV em sólidos cristalinos

As bandas observadas nos espectros vibracionais de sólidos se dividem em modos externos, que consistem em bandas observadas em baixas frequências resultante do movimento dos íons e moléculas, uns em relação aos outros e nos modos internos, que consiste no movimento dos átomos no interior da molécula (DONOSO)

Utiliza-se como método de análise destes espectros o “Site Group Analysis” e também o método “Factor Group Analysis”.

O método site group analysis é empregado quando se conhece a simetria do sítio do íon da molécula. Os modos de rede (modos externos) resultam das vibrações individuais dos íons ou moléculas.

No caso do método factor group analysis existe acoplamento entre as vibrações. Todas as oscilações na célula unitária contribuem para as vibrações observadas.

Bandas observadas no estado gasoso podem aparecer desdobradas no estado sólido por causa da baixa simetria local da molécula na rede cristalina ou pelo acoplamento com vibrações de outras moléculas.

Na Figura 36 temos o espectro vibracional da calcita $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

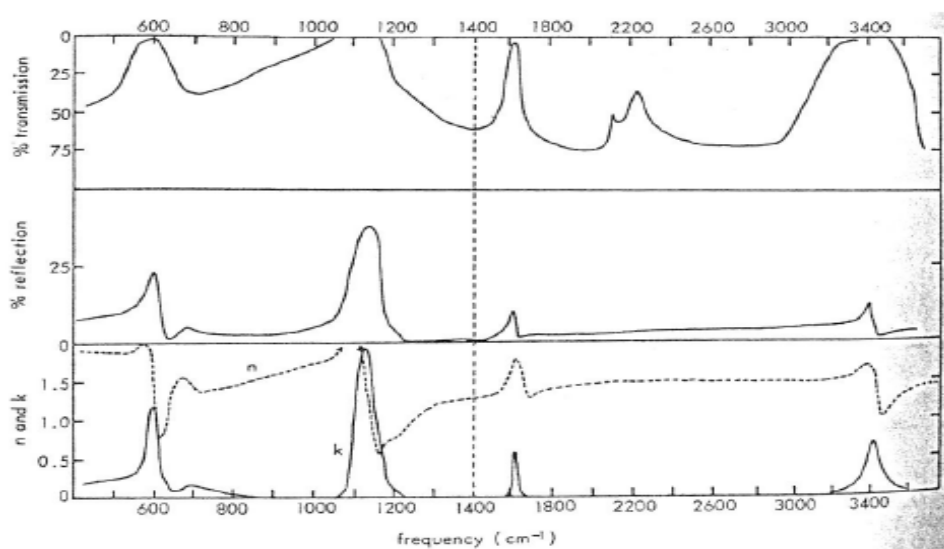


Figura 36. Espectros infravermelhos de transmissão e reflexão. Fonte: Donoso

A calcita possui três grupos estruturais que são os íons monoatômicos Ca^{2+} , os íons poliatômicos $[\text{SO}_4]^{2-}$ e as moléculas de água (H_2O).

Os modos internos são resultantes dos íons $[\text{SO}_4]^{2-}$ e das moléculas de água. Os modos externos resultam do movimento dos oito grupos estruturais, uns em relação aos outros. Para se determinar o número de modos internos é considerada primeiramente a rede composta unicamente pelo CaSO_4 , obtendo-se os modos fundamentais do grupo SO_4 . A seguir se considera a rede composta unicamente por moléculas de H_2O .

O íon livre $[\text{SO}_4]^{2-}$ tem simetria tetraédrica. A figura 37 mostra os tipos de simetria e a identificação dos modos normais de vibração de uma molécula XY_4 no grupo T_d . O modo $\nu_1(A_1)$ e o modo duplamente degenerado $\nu_2(E)$ são Raman ativos e IV inativos. Os dois modos triplamente degenerados $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$ são ativos em Raman e IV.

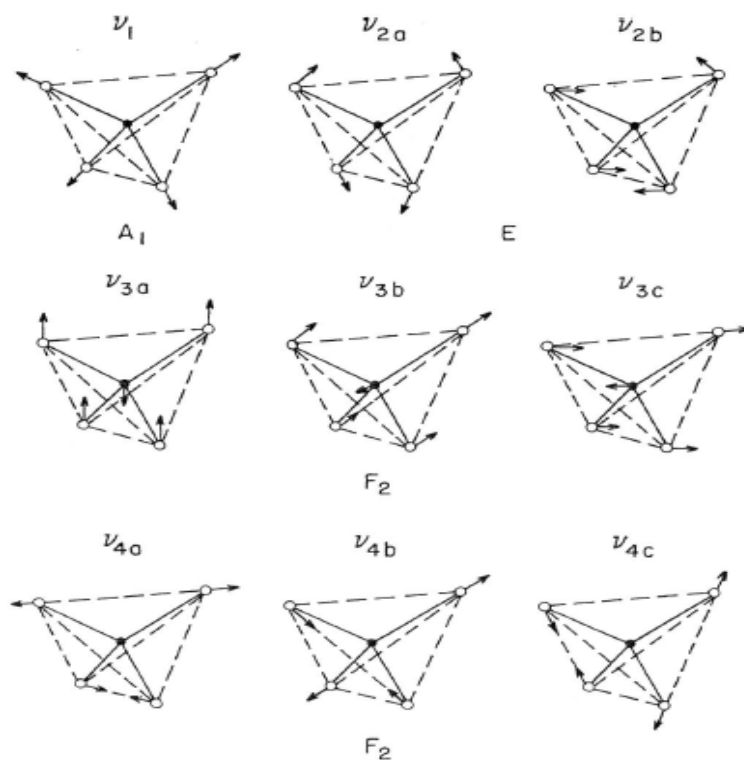


Figura 37. Vibrações de uma molécula XY_4 tetraédrica. (Fonte: Donoso)

Na Tabela 3 observamos as frequências das bandas de absorção no $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Tabela 3. Frequências das bandas observadas no $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Assignment	Species	Direction, [†] deg	Method [‡]	Frequency, cm ⁻¹	Intensity, [§] cm ⁻¹	Width, ^{**} cm ⁻¹
$\nu_{R'}(\text{H}_2\text{O})$	B_u	99	<i>R</i>	450	..	vb
$\nu_{R'}(\text{H}_2\text{O})$	A_u	..	<i>R</i>	580	..	b
$\nu_4(\text{SO}_4)$	A_u	..	<i>R</i>	602	30	17
$\nu_4(\text{SO}_4)$	B_u	9	<i>R</i>	604	30	20
$\nu_4(\text{SO}_4)$	B_u	99	<i>R</i>	672	35	16
$\nu_1(\text{SO}_4)$	A_u	..	<i>R</i>	1000	..	..
$\nu_3(\text{SO}_4)$	B_u	9	<i>R</i>	1118	120	32
$\nu_3(\text{SO}_4)$	A_u	..	<i>R</i>	1131	100	34
$\nu_3(\text{SO}_4)$	B_u	99	<i>R</i>	1142	130	27
$\nu_4 + \nu_4(\text{SO}_4)$	B_u	9	<i>R</i>	1205	..	..
$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$	B_u	9	<i>R</i>	1623	12	16
$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$	A_u	..	<i>R</i>	1685	6.5	25
$\nu_3 + \nu_1(\text{SO}_4)$	B_u	19	<i>T</i>	2112	..	..
$\nu_3 + \nu_1(\text{SO}_4)$	B_u	124	<i>T</i>	2130		
$\nu_{R''} + \nu_2(\text{H}_2\text{O})$	B_u	9	<i>T</i>	2198		
$\nu_{R''} + \nu_1(\text{H}_2\text{O})$	B_u	9	<i>T</i>	2235		
$\nu_2 + \nu_2(\text{H}_2\text{O})$	B_u	19	<i>T</i>	3248		
$\nu_2 + \nu_2(\text{H}_2\text{O})$	B_u	19	<i>T</i>	3350		
$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$	B_u	19	<i>R</i>	3410	42	49
$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$	A_u	..	<i>R</i>	3430	8	b
$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	B_u	..	<i>R</i>	3490	2	
$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	B_u	Unp ^{††}	<i>T</i>	3495		
$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	A_u	...	<i>R</i>	3537	60	67
$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	B_u	19	<i>T</i>	3560		

* Taken from Hass and Sutherland [11].

[†] Direction of transition moment in (010) plane.

[‡] *R* = data derived from reflection measurements; *T* = data derived from transmission measurements.

Fonte: Donoso

A polarizabilidade total se dá com a contribuição eletrônica, com a contribuição iônica e com a polarizabilidade dipolar (moléculas com momento dipolar permanentes).

6.2. Vibração da rede cristalina

A espectroscopia de infravermelho nos dá informações sobre as frequências de vibração no cristal e sobre as forças que controlam estas vibrações. Para conhecer os movimentos dos átomos num potencial periódico é necessário resolver a equação de onda deste sistema. O resultado nos diz que apenas certas frequências podem propagar-se através da estrutura enquanto outras são proibidas.

A relação $\omega - k$ geralmente mostra uma dispersão (ondas com frequências diferentes se propagam a diferentes velocidades). O conjunto dos k 's correspondem aos autovalores da equação de Schrodinger. As frequências determinadas pela relação $\omega - k$ nos dão os estados de energia do sistema.

6.3. Vibrações da rede

Um cristal que possui muitos átomos tem-se uma grande quantidade de frequências agrupadas e o termo da densidade de estados $\left(\frac{\partial k}{\partial E}\right)$ será uma função quase contínua e o espectro será um espectro de bandas.

Quando a onda se propaga no cristal, planos inteiros de átomos movem-se em fase com os deslocamentos, paralelos ou perpendiculares à direção do vetor de onda k .

Quando os cristais possuem mais do que um átomo em cada célula primitiva, como por exemplo, o NaCl, cada modo da polarização numa dada direção de propagação terá uma relação de dispersão ($\omega \times k$) em dois ramos, conhecidos como ramo acústico e o outro como ramo ótico.

6.4. Vibrações de rede monoatômicas e diatômicas

Tomando como exemplo um modelo de cadeia linear unidimensional de massas m e M separadas por uma distância a ligadas por molas de constante de força f (Figura 38)



Figura 38. Cadeia linear monoatômica. (Fonte: Donoso)

As soluções das equações de movimento longitudinal de m e M são:

$$x_{2n} = A \exp[i(\omega t + 2nka)] \quad (59)$$

$$x_{2n+1} = B \exp[i(\omega t + (2n + 1)ka)] \quad (60)$$

que substituindo nas equações de movimento longitudinal, nos dá o seguinte sistema

$$-\omega^2 MA - fB(e^{ika} + e^{-ika}) + 2fA = 0 \quad (61)$$

$$-\omega^2 mB - fA(e^{ika} + e^{-ika}) + 2fB = 0 \quad (62)$$

A solução (relação de dispersão) é:

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm f \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm} \right]^{1/2} \quad (63)$$

e a razão das amplitudes:

$$\left(\frac{A}{B}\right) = \left(\frac{2Mm\cos ka}{M-m \pm (M^2+m^2+2Mm\cos ka)}\right) \quad (64)$$

Em $k=0$, temos

$$A=B(\text{ramo acústico}) \quad (65)$$

$$A=-\left(\frac{M}{m}\right) B(\text{ramo ótico}) \quad (66)$$

Determinando a razão (A/B) caracteriza-se a natureza das vibrações de cada ramo. No ramo acústico, nos fônons com comprimentos de onda grande ($k \sim 0$) os átomos adjacentes se movimentam todos juntos, como nas ondas elásticas (som). Agora no ramo ótico, átomos adjacentes vibram uns contra os outros, entretanto, o centro de massa permanece fixo. Se os dois átomos possuem cargas opostas, teremos um dipolo elétrico oscilante que pode se acoplar a componente elétrica da radiação. Este é o modo responsável pela absorção nos cristais iônicos.

Para a radiação infravermelha, o vetor de onda é ordens de grandeza menor que o vetor de onda no limite da primeira zona de Brillouin (em cm^{-1}):

$$k(IV) = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 600 \ll k = \frac{\pi}{2a} \approx 10^8 \quad (67)$$

Assim pode-se considerar $k(IV) \cong 0$. Em $k = 0$, as frequências dos modos acústicos são nulas.

Na Figura 39, temos as curvas de dispersão para uma corrente diatômica e na Figura 40 temos o espectro de absorção infravermelha de alguns cristais iônicos.

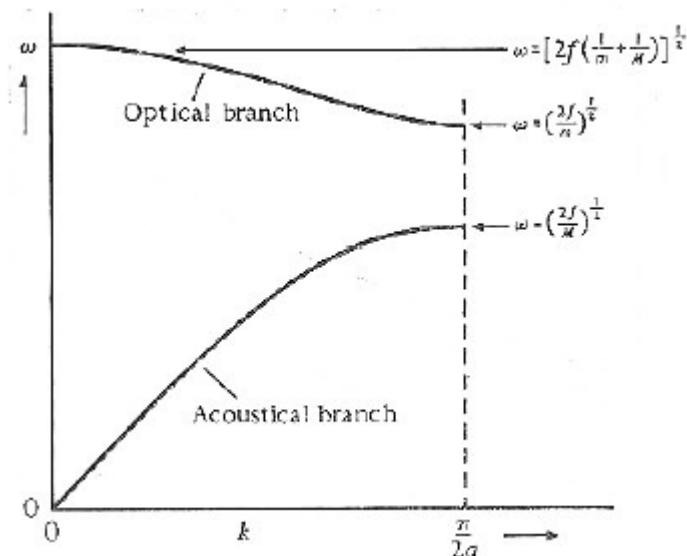


Figura 39. Curvas de dispersão para uma corrente diatômica. (Fonte: Donoso)

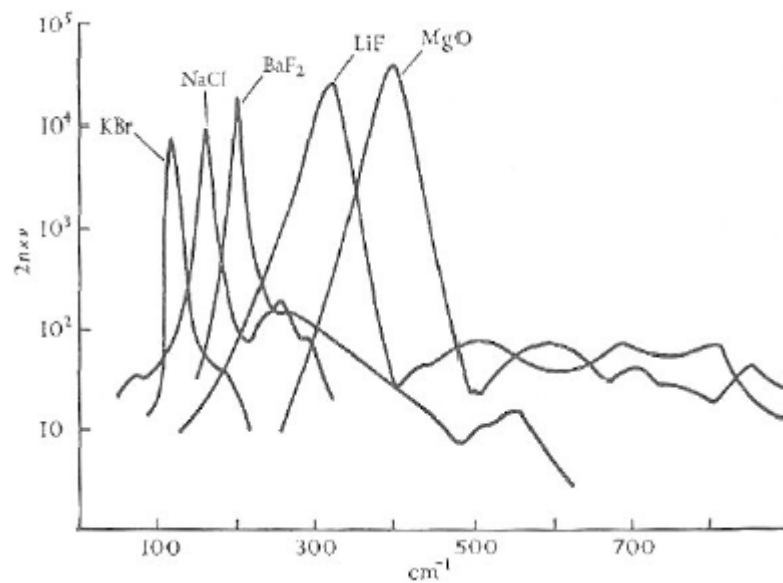


Figura 40. Espectro de IV de alguns cristais iônicos. (Fonte: Donoso)

No modelo clássico unidimensional existe uma banda de absorção na frequência do fônon ótico a $k = 0$

$$\omega_{max} = \sqrt{f \left(\frac{1}{m} \right) + \left(\frac{1}{M} \right)} \quad (68)$$

Em materiais polarizáveis, como por exemplo, os cristais iônicos, as ondas longitudinais se comportam de forma diferente que as transversais e suas frequências de vibração são mais altas. O valor de ω_2 pode ser obtido através da relação de Lyddane, Sachs e Teller:

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_2^2}{\omega_T^2} \quad (69)$$

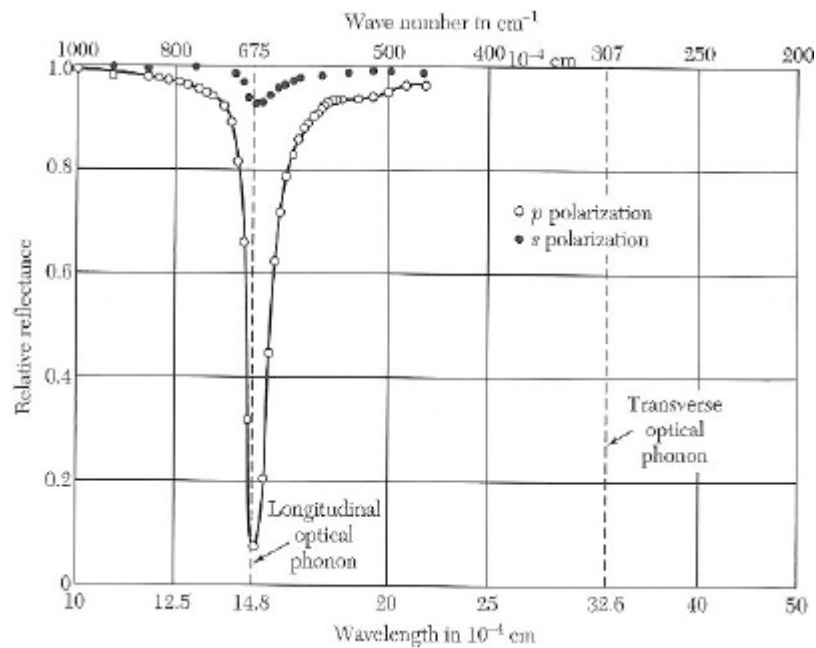
Na Tabela 4 podemos observar alguns cristais com seus respectivos parâmetros a 300K.

Tabela 4. Parâmetros de rede de alguns cristais a 300K

Crystal	Static dielectric constant $\epsilon(0)$	Optical dielectric constant $\epsilon(\infty)$	ω_T , in 10^{13} s^{-1} experimental	ω_{LO} , in 10^{13} s^{-1} LST relation
LiH	12.9	3.6	11.	21.
LiF	8.9	1.9	5.8	12.
LiCl	12.0	2.7	3.6	7.5
LiBr	13.2	3.2	3.0	6.1
NaF	5.1	1.7	4.5	7.8
NaCl	5.9	2.25	3.1	5.0
NaBr	6.4	2.6	2.5	3.9
KF	5.5	1.5	3.6	6.1
KCl	4.85	2.1	2.7	4.0
KI	5.1	2.7	1.9	2.6
RbF	6.5	1.9	2.9	5.4
RbI	5.5	2.6	1.4	1.9
CsCl	7.2	2.6	1.9	3.1

Fonte: Donoso

Analisando o espectro de infravermelho do LiF (Figura 41), podemos inferir que

**Figura 41.** Espectro de IV do LiF. (Fonte: Donoso)

$$\epsilon(0) = 9,3$$

$$\epsilon(\infty) = 1,92$$

$$\epsilon(\omega) = A \left(1 + \frac{B}{\omega_T^2 - \omega^2} \right) \quad (70)$$

Quando $\omega \rightarrow \infty$, $\epsilon(\infty) = A = 1,92$

Para $\omega \rightarrow 0$, $B = 3,84\omega_T^2$

O zero de refletância ocorre em

$$\lambda_0 \approx 14,8\mu(675\text{cm}^{-1}) \text{ e}$$

$$\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0} = 1,27 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

No zero de refletância:

$$\varepsilon(\omega_0) = 1 \Rightarrow \omega_T^2 = 0,11\omega_0^2$$

Assim

$$\omega_T = 5,24 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ ou } 304 \text{ cm}^{-1}$$

6.5. Estruturas Tridimensionais

Em redes diatômicas unidimensionais somente é permitido o deslocamento na direção da cadeia (ondas longitudinais). Nos cristais tridimensionais, existem também duas ondas transversais adicionais.

Só é possível a identificação separada dos modos de vibração em longitudinais e transversais em certas direções de simetria do cristal.

Existindo p átomos na célula primitiva, ocorrerão $3p$ ramos na relação de dispersão: três ramos acústicos e $(3p - 3)$ ramos óticos. No germânio $p=2$, possui seis ramos: um L.A.(longitudinal acústico), um L.O.(longitudinal ótico), dois T.A.(transversal acústico) e dois T.O.(transversal ótico), conforme figura 42 abaixo.

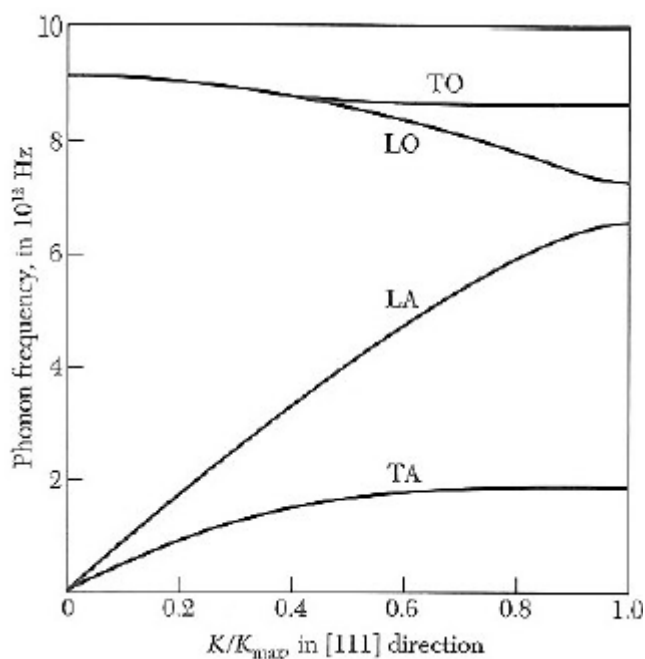


Figura 42. Relação de dispersão na direção [111] no germânio a 80K.
Fonte:Donoso.

Como as constantes de força que governam os movimentos são geralmente diferentes dependendo da direção de movimento, a relação de dispersão será diferente para os diferentes ramos (Figura 43).

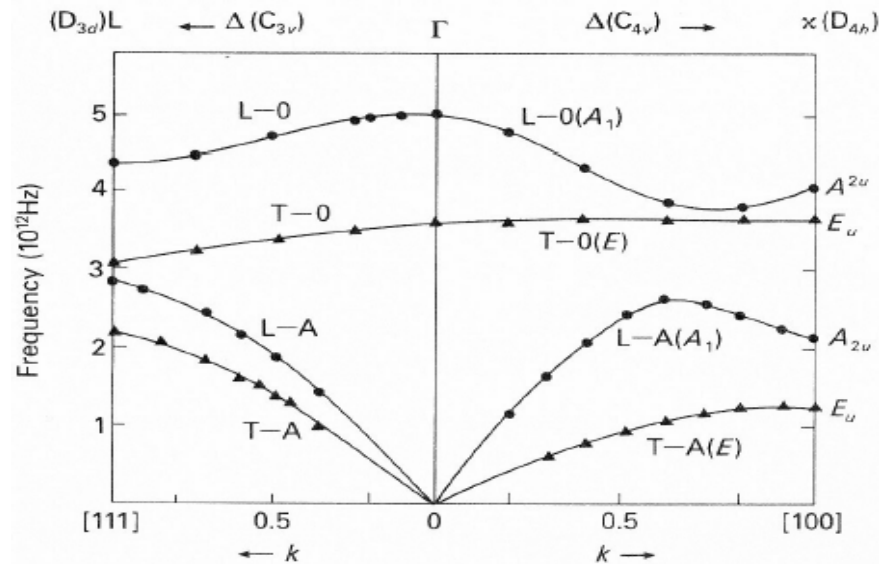


Figura 43. Curvas de dispersão do KBr a 90K. Fonte: Donoso

6.6. Absorção Infravermelha em Semicondutores

A uma determinada frequência, equivalente ao gap do condutor, o cristal muda de transparente para opaco e o coeficiente de absorção muda de várias ordens de grandeza. A Figura 44 mostra a absorção ótica no InSb. Observe que a transição é direta, pois, tanto a extremidade da banda de condução quanto a extremidade da banda de valência estão no centro da zona de Brillouin, $k=0$.

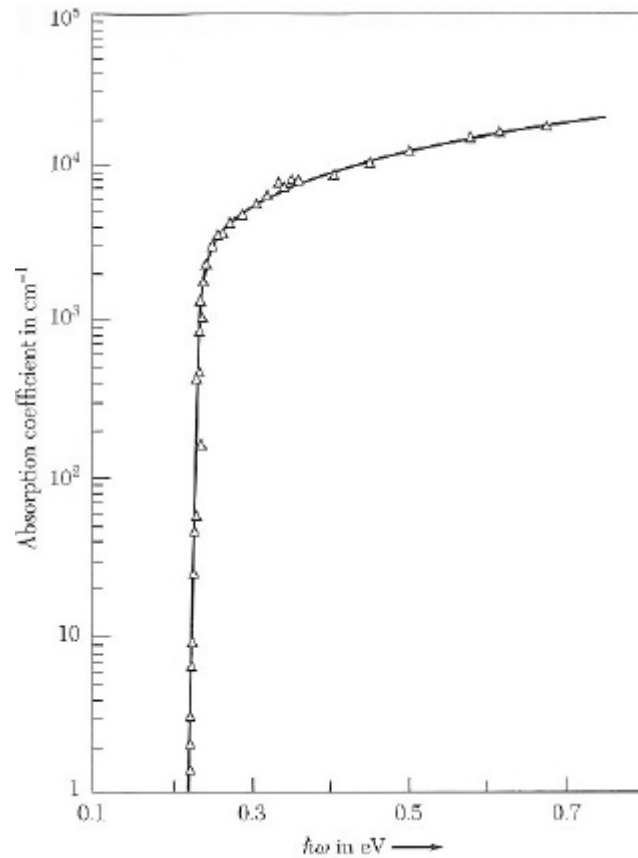


Figura 44. Absorção ótica no InSb. (Fonte: Donoso)

A frequência ω_g do início da absorção por transição direta determina a lacuna de energia do semiconductor.

$$E_g = \hbar\omega_g$$

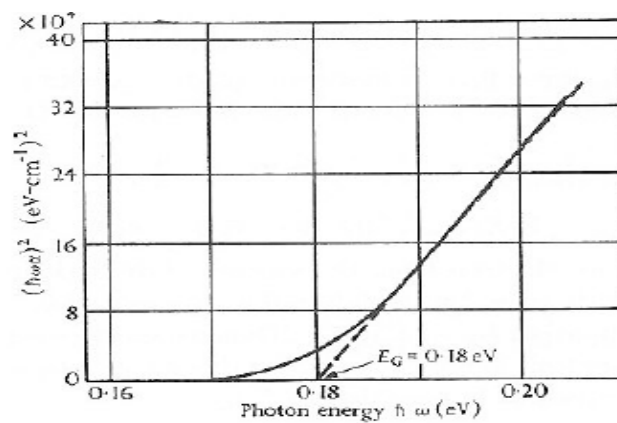


Figura 45. Coeficiente de absorção (linha cheia) fitada para a fórmula de transição direta. Fonte: Donoso

7. APLICAÇÕES

7.1. Termografia

Uma aplicação muito importante da espectroscopia do IV está na termografia, que consiste na detecção de radiação infravermelha emitida pelo corpo estudado (objeto), que é invisível ao olho humano, e a transforma em “imagens térmicas visíveis”, com a possibilidade de convertê-las para leituras de temperaturas.

Corpos ou objetos com temperaturas acima do zero absoluto emitem radiação térmica devido à agitação de átomos e moléculas dos quais são constituídos.

Essa radiação térmica pode ser emitida nas faixas de UV, visível, IV e até mesmo na faixa de microondas. Entretanto, para temperaturas típicas encontradas no nosso planeta, a maior parte da radiação térmica é emitida dentro da faixa de infravermelho. Assim sendo, a termografia se utiliza de termovisores, que nada mais são detectores que respondem na faixa do espectro.

8.1.1. Termovisores

O termovisor é o principal componente de uma inspeção termográfica. Por este equipamento, a radiação IV emitida pelo objeto é detectada e convertida em imagem visível e em leitura de temperatura. Abaixo visualizamos a Figura 46, que mostra o diagrama de um termovisor.

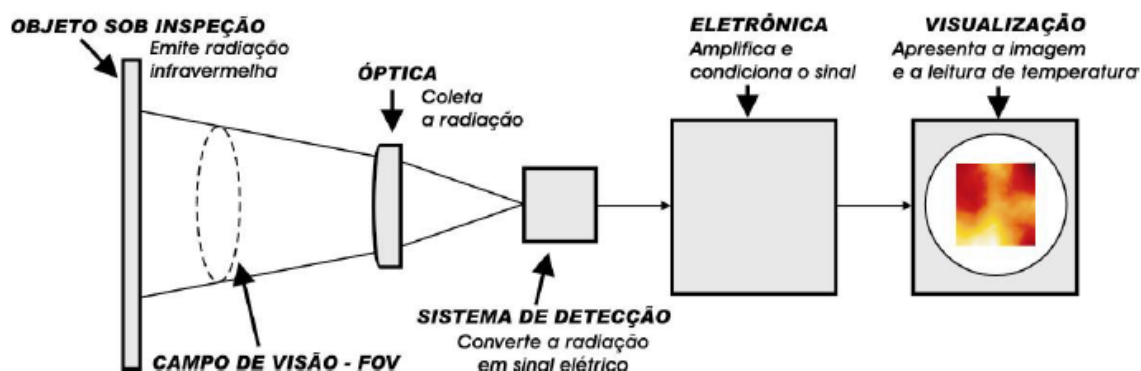


Figura 46. Diagrama de um termovisor genérico. (Fonte: Santos, 2006)

8.1.2. Detectores de Infravermelho

A aplicação da espectroscopia do infravermelho está nos detectores de IV, que é no caso o mais importante componente dos termovisores. Os detectores podem ser divididos em:

Detectores térmicos: são os que respondem a uma mudança de temperatura com uma variação de alguma propriedade física. Operam em temperatura ambiente e têm uma resposta espectral ampla e uniforme. Comparados aos fotodetectores possuem uma menor sensibilidade e tempo de resposta mais lento. Os mais comuns são os bolômetros e as termopilhas.

Detectores de fótons ou fotodetectores: utilizam a conversão direta dos fótons incidentes em portadores de carga via transição eletrônica num material semiconductor. Geralmente operam em temperaturas abaixo de zero para melhorar o desempenho. Para isso, precisam de resfriamento criogênico ou por processo elétrico. Possuem uma resposta espectral limitada, alta sensibilidade e rápido tempo de resposta. (Wolfe, 1996)

Abaixo temos uma Figura 47 de resposta espectral de alguns detectores de infravermelho.

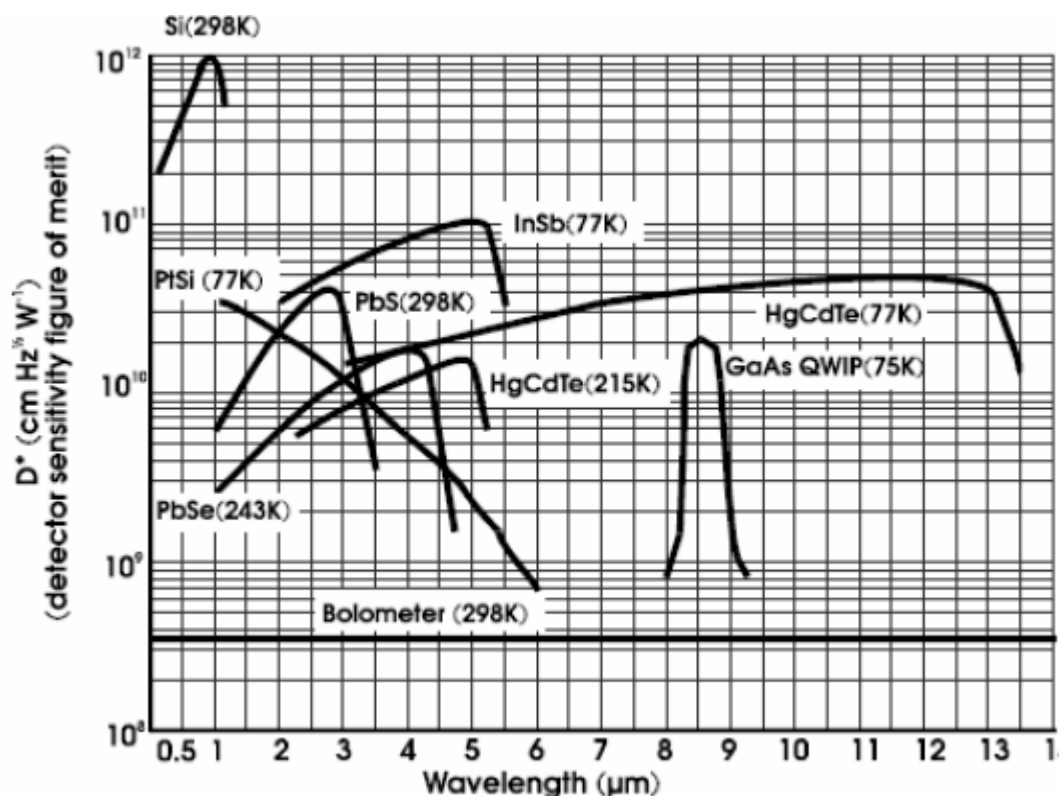


Figura 47. Resposta espectral de alguns detectores de infravermelho. (Fonte: Santos, 2006)

A radiação incidente sobre um detector de infravermelho é fornecida por um corpo negro calibrado, cuja radiação é modulada por uma reticula giratória que, alternadamente, deixa passar ou não a radiação incidente. Em retículos ou moduladores mecânicos (choppers) permitem a modulação na faixa de frequências de áudio, desde alguns poucos Hz até vários kHz.

7.2. Sensoriamento Remoto

O termo sensoriamento remoto refere-se ao conjunto de atividades relacionadas com a aquisição, o processamento e a análise de dados coletados por sensores acoplados em plataformas como aeronaves e espaçonaves, com o objetivo de estudar o ambiente terrestre, considerando o fluxo de energia emitido e/ou refletido pelos alvos que compõem a sua superfície.

7.2.1. Elementos da Fase de Aquisição

Na fase de aquisição, identificam-se elementos tais como a energia radiante, a fonte, o alvo, a trajetória e o sensor. A energia que é emitida pelo Sol (fonte), após atravessar a atmosfera (trajetória), irradia a superfície (alvo) sendo por ela refletida. Uma parte dessa energia atravessa novamente a atmosfera e é coletada pelo sensor, onde é detectada e registrada. Na Figura 48 temos os elementos da fase de aquisição.

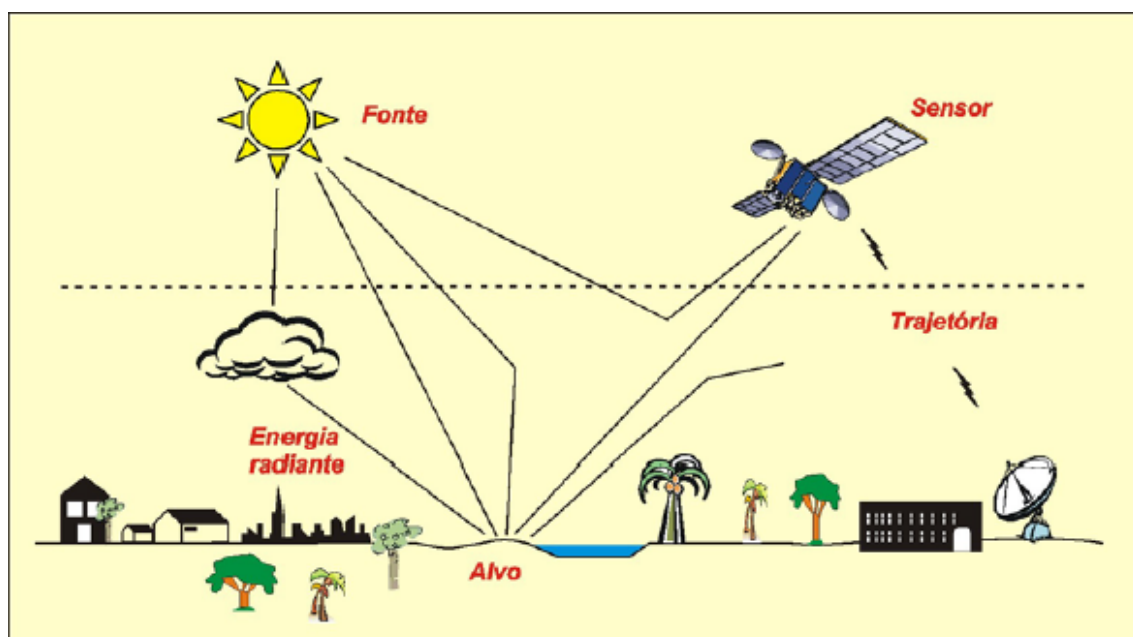


Figura 48. Elementos de aquisição. (Fonte: Watrin, 2005)

A radiação infravermelha é de suma importância para o sensoriamento remoto, por ter a característica de fácil absorção pela maioria das substâncias, nelas produzindo um efeito de aquecimento.

7.2.2. Propriedades Espectrais dos Alvos

A interação da radiação eletromagnética com os alvos da superfície terrestre é realizado através dos estudos das propriedades espectrais dos mesmos. Os objetos (alvos) da superfície terrestre como a vegetação, a água e o solo refletem, absorvem e transmitem radiação eletromagnética em diferentes proporções. O comportamento espectral das diversas substâncias é denominado assinatura espectral e que é utilizado no sensoriamento remoto para distinguir diversos materiais entre si.

7.2.3. Fontes de Radiação Eletromagnética

A energia pode ser refletida ou emitida pelos alvos naturais como, por exemplo, o Sol, a Terra e etc., ou por fontes artificiais como o LASER e o radar. No sensoriamento remoto, o Sol é a fonte de radiação eletromagnética mais importante.

O espectro de emissão de uma fonte de REM pode ser contínuo ou distribuído em faixas discretas.

Como cada corpo possui sua própria característica de emissão térmica, o espectro da radiação emitido pelo mesmo será então específico. Observe a Figura 49 que mostra o comportamento espectral de alguns alvos da superfície terrestre.

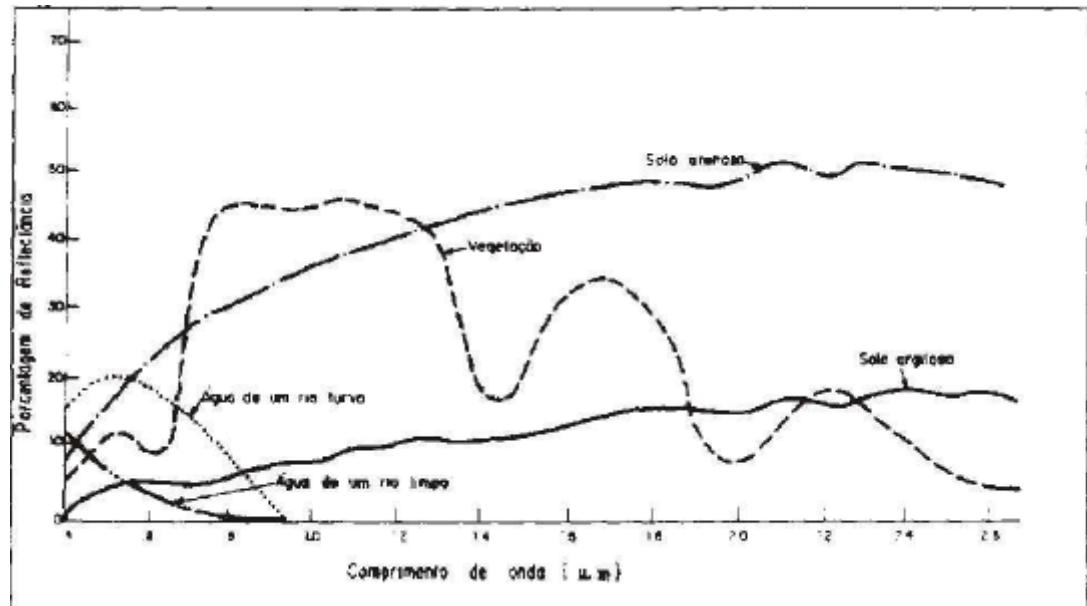


Figura 49. Comportamento espectral de alguns alvos da superfície terrestre. Fonte: Watrin, 2006)

Para interpretarmos os dados obtidos pelo sensoriamento remoto, devemos conhecer o comportamento espectral dos alvos tais como o solo, os minerais e rochas e a água (Figuras 50, 51, 52 e 53)

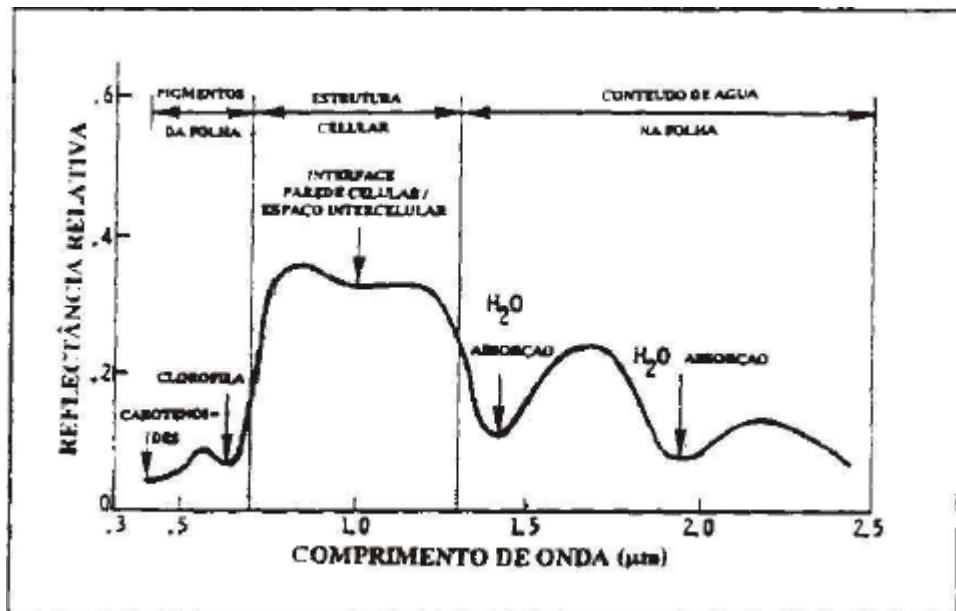


Figura 50. Curvas de refletâncias típicas de vegetação. (Fonte: Watrin, 2006)

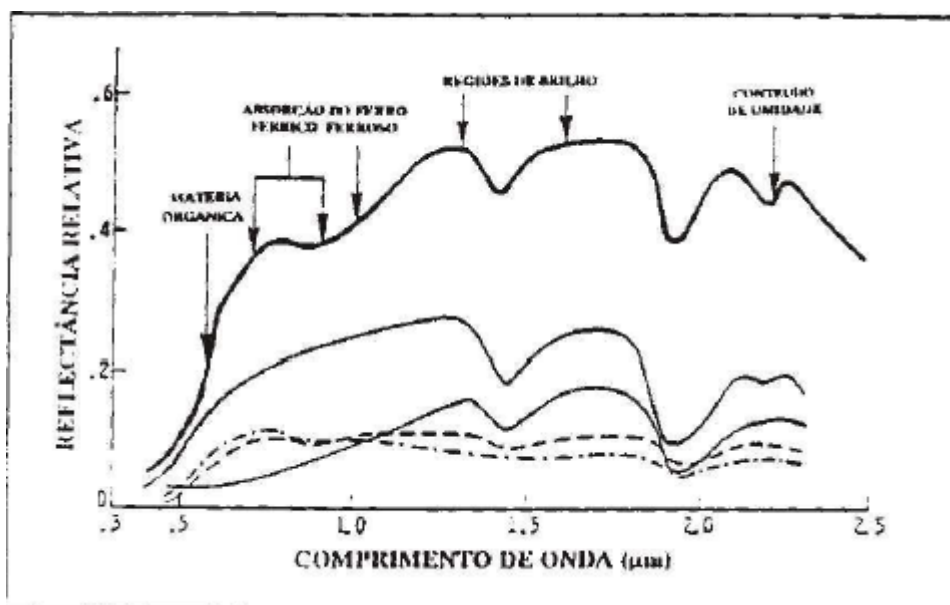


Figura 51. Curvas de refletâncias típicas para alguns solos. (Fonte: Watrin, 2006)

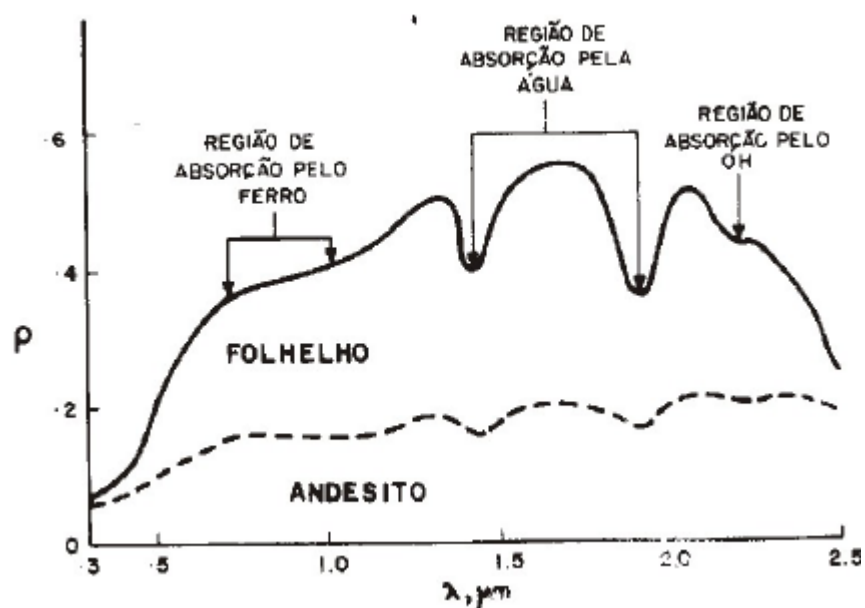


Figura 52. Curvas de refletâncias típicas para dois tipos de rochas. (Fonte: Watrin, 2006)

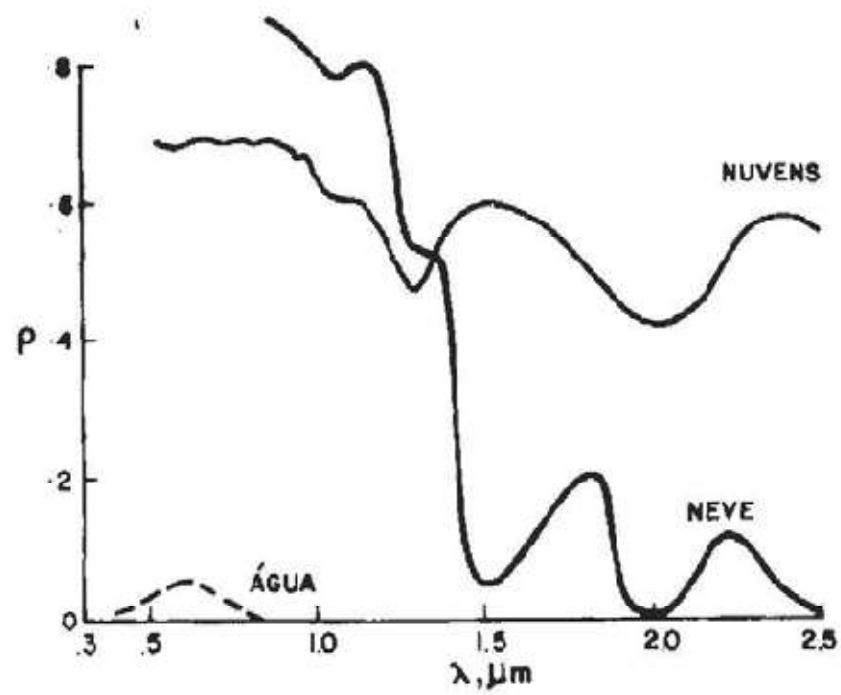


Figura 53. Comportamentos espectrais da água em seus diferentes estados físicos. (Fonte: Watrin, 2006)

8. CONCLUSÃO

De maneira geral pode se concluir deste trabalho que a espectroscopia no infravermelho é uma técnica de grande importância, pois pode ser utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra além de ser usada na análise orgânica qualitativa por ser uma técnica rápida e confiável para medidas, controle de qualidade e análises dinâmicas.

Pode se concluir também que este trabalho deva servir como material auxiliar para ser utilizado em outros trabalhos acadêmicos e até mesmo em pesquisas.

9. REFERÊNCIAS

BASSI, A. B. M. S. Conceitos Fundamentais em Espectroscopia. Publicação interna, Instituto de Química, UNICAMP.

DONOSO, J. P. Apostila: Espectroscopia de Infravermelho – Sólidos.

GEORGE, W. O.;Mcintyre, P.S. Infrared Spectroscopy. David J. Mowthorpe. Chichester : John Wiley, 1987.

HAAK, M.S. Análise de Materiais por Espectroscopia no Infravermelho Dentro do Sistema de Gestão de Qualidade Conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. TCC do Curso de Química, Universidade federal do rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

OHLWEILER, O.A.; Fundamentos de Análise Instrumental; Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981.

PAVIA, D. L. et al. Introduction to Spectroscopy, 4th Edition, Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.

PIZZOLATTI, G.M. Textos Curriculares de Análise Orgânica. Departamento de Química – UFSC, p. 104-144, 2011.

POUCHERT, C. J. The Aldrich Library of FT-IR Spectra. Milwaukee :Aldrich, 1985.

RESENDE, R.S. Utilização da Espectroscopia como Método de Análise de Materiais – Prospecção de Biodiesel. Ji-Paraná, 2009, Monografia – Universidade Federal de Rondônia.

SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo: Editora da UNESP, 1996.

SANTOS, L. Termografia de Infravermelho em Subestações de Alta Tensão Desabrigadas. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia) Itajubá – MG, Universidade Federal de Itajubá, 2006.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications. Wiley, 2004.

WATRIN, O.S.;MACIEL, M.N.M. Curso de Introdução às Técnicas de Sensoriamento Remoto. Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 04 à 27 de Maio de 2005.