



Prof. Dr. Marcelo Girardi Schappo
Física Atômica e Molecular

Oficina
**ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO
POR TRANSFORMADA DE FOURIER**



marcelo.schappo@ifsc.edu.br
www.professormarcelogs.com





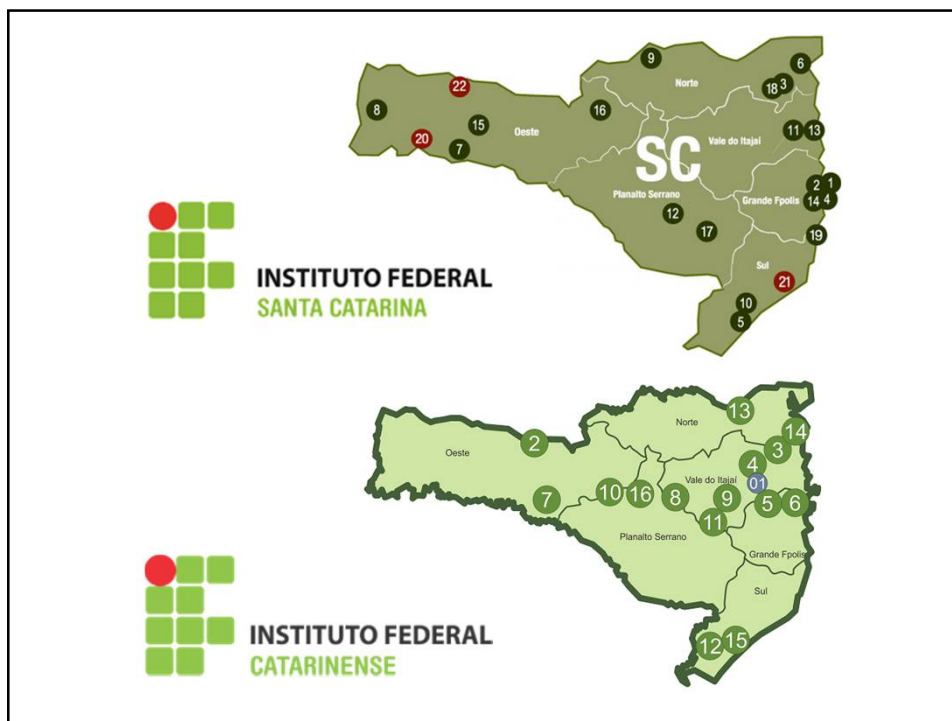
Ensino técnico – Início do Séc. XX – Escola de Aprendizes e Artífices
 Marca “IF” de 2008 – reforma dos CEFET’s.

Ensino médio técnico (integrado, concomitante, subsequente)
 Ensino superior (principalmente licenciaturas e cursos de tecnologia)
 Pós-graduações (especialização, mestrado e doutorado)
 Cursos de aperfeiçoamento para o mercado de trabalho (FIC)
 EJA – Educação de jovens e adultos
 Desenvolvimento regional com base em oferta específica por região
 Modalidades presencial e à distância

Ensino, Pesquisa e Extensão



www.ifsc.edu.br // www.sj.ifsc.edu.br



OBJETIVO DA OFICINA

Apresentação da técnica de infravermelho para complemento da formação dos profissionais das áreas de interesse (química, física, biologia, engenharias, alimentos, saúde, etc), visando uso futuro em pós-graduações e pesquisas científicas, trabalhos na indústria e/ou como ferramenta de ensino de espectroscopia para ensino superior ou médio.



REFERÊNCIAS

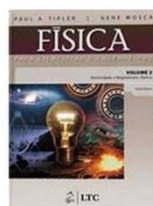
PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. *Introdução à Espectroscopia*. Tradução 4ª Ed. Norte Americana. Cengage Learning, 2010.

ENGEL, R.G.; KRIZ, G.S.; LAMPMAN, G.M.; PAVIA, D.L. *Química Orgânica Experimental*. Tradução 3ª Ed. Norte Americana. Cengage Learning, 2012.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7ª Ed. LTC, 2006.

TIPLER, P.A.; MOSCA, G. *Física para Cientistas e Engenheiros*. Volume 1, 6ª Ed. LTC, 2012.

SCHAPPO, M.G. *Estudo da Degradação Causada por Íons, Elétrons e Fótons Energéticos em PMMA*. Tese de Doutorado. UFSC, 2016.



Morphological, topographical and FTIR characterizations of Pd–C films

JOANNA RYMARCZYK¹, ANNA KAMIŃSKA¹, JUSTYNA KĘCZKOWSKA²,
MIROSLAW KOZŁOWSKI¹, ELZBIETA CZERWOSZ^{1*}

¹Tele & Radio Research Institute, Ratuszowa 11, 03-450 Warsaw, Poland

²Kielce University of Technology, al. 1000-lecia PP 7, 25-413 Kielce, Poland

*Corresponding author: elzbieta.czerwosz@itr.org.pl


The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures

P. A. Gerakines^{1,2}, W. A. Schutte¹, J. M. Greenberg¹, and E. F. van Dishoeck¹

¹Leiden Observatory, P.O. Box 9513, 2300 RA Leiden, The Netherlands

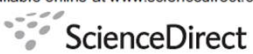
²Department of Physics, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY 12180 USA

(Accepted by *Astronomy & Astrophysics*)



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com



Current Opinion in
Structural Biology

From structure to cellular mechanism with infrared microspectroscopy


Lisa M Miller¹ and Paul Dumas²

Kidney Stone Analysis by Nicolet FTIR spectrometer

Kesner F., Dominak L.
NICODOM s.r.o., Hlavní 2727, CZ-141 00 Praha 4, Czech republic, Europe
ftir@ftir.cz

Abstract

The importance of kidney stone analysis by IR spectroscopy is growing. Spectra of pure components were measured, artificially mixed and spectral libraries were built. Special algorithm was created to calculate the components content. Function of this algorithm is described. Sample preparation methods and precision of the



DiscovIR™
Deposition and Detection System

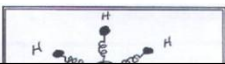
Application Note 30
June 2009

FORENSIC ANALYSIS OF DRUGS

Drug abuse is a destructive force in our society. There are over 300 substances in use as recreational drugs. This includes the illicit use of various pharmaceutical products, such as opioid analgesics, psychotropics, stimulants, and hallucinogens. It also includes various substances produced in thousands of clandestine labs, ranging from one-person operations to highly sophisticated chemical processing facilities operated by large crime syndicates. In the US there exists a network of several hundred city, county, state, and national forensic labs; tasked with analysis of samples obtained by law enforcement personnel, and with presentation of evidential materials to US courts. This

Infra-Red Analysis of Aspirin, Advil and Tylenol

Introduction



This laboratory experiment utilizes long wavelength electromagnetic energy called infra-red "light". The energy in the infra-red (IR) region of the "light" spectrum may be described as the energy contributing to the "heat" rising from the glowing red color of the wires one observes in a toaster. This overall energy, however, is "split" into each individual wavelength in an

FTIR Analysis of Protein Structure

Warren Gallagher

A. Introduction to protein structure

The first structures of proteins at an atomic resolution were determined in the late 1950's.¹ From that time to the early 1990's approximately 300 protein structures were added to the list, primarily using X-ray crystallography. Currently over 20,000 structures

Rapid Analysis of Trans Fat Content Using a Fourier Transform Infrared Spectrometer

Joni Miller, Mike Garry, Mike Bradley, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA

Introduction

Evidence continues to mount on the adverse affects of human consumption of *trans* fatty acids. A report by the



VISÃO GERAL DO CURSO

PARTE 1 – Fundamentos Básicos da Técnica (2h)

PARTE 2 – Fundamentos de Operação e Medidas (1h)

PARTE 3 – Experimental (1h)

Parte 1
FUNDAMENTOS BÁSICOS DA TÉCNICA

ONDAS

Perturbação energética que se propaga



Transporta energia e momento linear, e não transporta matéria!

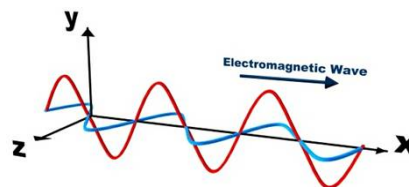
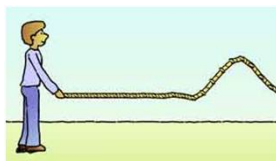
ONDAS

Ondas Mecânicas

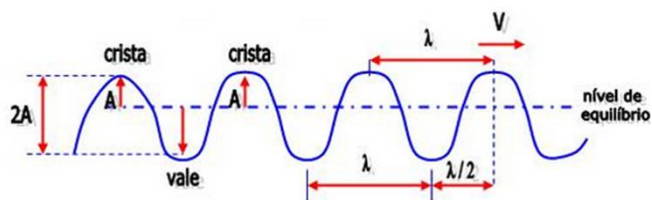
Formadas pela oscilação de partículas de um meio material.

Ondas Eletromagnéticas

Formadas pela oscilação de dois campos: elétrico e magnético.



REPRESENTAÇÃO GERAL DAS ONDAS



Crista: Ponto máximo das oscilações

Vale: Ponto mínimo das oscilações

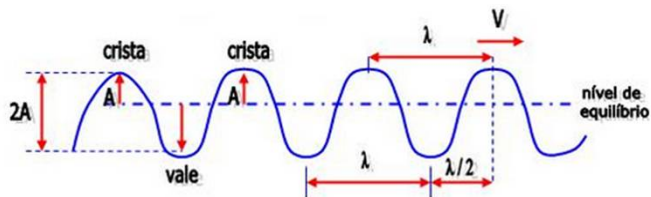
Velocidade (v): Relação entre o deslocamento da onda e o tempo

Amplitude (A): Distância entre eixo da onda e crista ou vale
(relação com energia!)

Altura: Distância entre vale a crista (dobro da amplitude)

Comprimento de onda (λ): Distância entre pontos em concordância de fase
(crista-crista, por exemplo)

REPRESENTAÇÃO GERAL DAS ONDAS



Período (T): Tempo de uma oscilação completa da onda

Frequência (f): Número de oscilações completas por unidade de tempo (geralmente segundo)

Número de onda (k), Núm. de onda angular (k) e Frequência angular (ω):
Definições matemáticas que vêm da equação geral de ondas

REPRESENTAÇÃO GERAL DAS ONDAS

Símbolo	Grandeza	Unidade SI	Unidade comum
v	Velocidade	m/s	m/s
Δx	Deslocamento da onda	m	m
Δt	Intervalo de tempo	s	s
T	Período	s	s
f	Frequência	Hz	Hz
λ	Comprimento de onda	m	nm
k	Número de onda	m^{-1}	cm^{-1}
ω	Frequência angular	Hz	Hz

EQUAÇÕES MATEMÁTICAS GERAIS

$$v = \lambda \cdot f$$

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$T = \frac{1}{f}$$

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$$

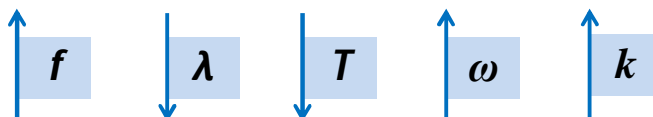
$$k = \frac{1}{\lambda}$$

$$k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda}$$

EQUAÇÕES MATEMÁTICAS GERAIS

Toda onda que não muda de meio de propagação, mantém sua VELOCIDADE fixa.

Logo, para ondas do mesmo tipo (mesma natureza), propagando-se no mesmo meio material, vale:



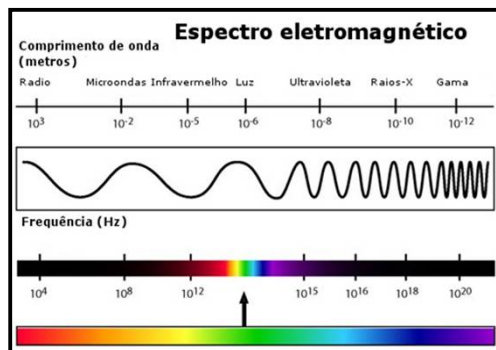
A amplitude só muda se mudar a quantidade de energia transportada pela onda, ela é independente dessas grandezas anteriores.

Todas as ondas eletromagnéticas possuem a mesma VELOCIDADE NO VÁCUO!

a velocidade da luz =

299 792 458 m / s

ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO



Todas essas ondas são de mesma natureza (campos elétricos + magnéticos)

A classificação em faixas tem relação com a INTERAÇÃO das mesmas

As regiões de transição NÃO são abruptas (difícil definir com exatidão)

ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

INFRARED – IR		
Near IR		
<i>Frequency</i>	4,29.10 ¹⁴ – 6,00.10 ¹³	Hz
<i>Photon Energy</i>	1,77 – 2,48.10 ⁻¹	eV
<i>Wavelength</i>	0,7 – 5,0	µm
<i>Wavenumber (ang)</i>	8,98.10 ⁵ – 1,26.10 ⁴	cm ⁻¹
<i>Wavenumber</i>	0,143.10 ⁵ – 2,00.10 ³	cm ⁻¹
Middle IR		
<i>Frequency</i>	6,00.10 ¹³ – 7,50.10 ¹²	Hz
<i>Photon Energy</i>	2,48.10 ⁻¹ – 3,10.10 ⁻²	eV
<i>Wavelength</i>	5,0 – 40,0	µm
<i>Wavenumber (ang)</i>	1,26.10 ⁴ – 1,57.10 ³	cm ⁻¹
<i>Wavenumber</i>	2,00.10 ³ – 250	cm ⁻¹
Far IR		
<i>Frequency</i>	1,20.10 ¹³ – 8,57.10 ¹¹	Hz
<i>Photon Energy</i>	4,96.10 ⁻² – 3,55.10 ⁻³	eV
<i>Wavelength</i>	25,0 – 350,0	µm
<i>Wavenumber (ang)</i>	2,51.10 ³ – 180	cm ⁻¹
<i>Wavenumber</i>	400 – 28,6	cm ⁻¹

FÓTONS

Energia é Quantizada!

DESCRIÇÃO: Fóton, a menor quantidade possível de energia que uma onda EM pode carregar e, por exemplo, fornecer a um elétron

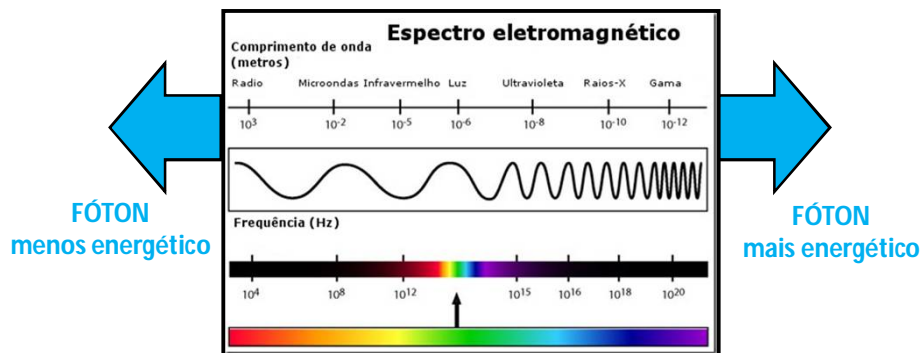
INTENSIDADE DA LUZ: Relacionada com o número de fótons transportados!

FÓTONS

Cálculo da energia de cada fóton pela relação de Planck:

$$E_1 = h \cdot f$$

$$h = 6,6 \cdot 10^{-34} J \cdot s$$

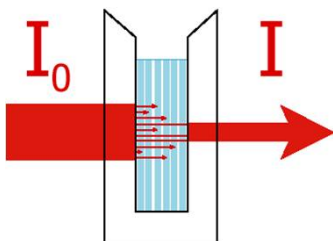


Intervalo...

ABSORÇÃO DE LUZ

A absorção de fóton gera um aumento no nível de energia

CONDIÇÃO: a DIFERENÇA de energia entre o nível final e inicial deve ser igual à energia do fóton absorvido!



Luz atenuada ao passar por um meio vai perder intensidade (NÚMERO DE FÓTONS OU AMPLITUDE), mas sua frequência permanecerá a mesma!

ABSORÇÃO DE LUZ

Fótons de luz visível, ultravioleta e raios-x

Tipicamente, geram mudanças nos níveis de energia eletrônicos!

Técnicas úteis: UV-Vis, XAS

Fótons na faixa de IV médio

Tipicamente, geram mudanças nos níveis de energia vibracionais!

Técnicas úteis: FTIR (transmissão), Raman (espalhamento)

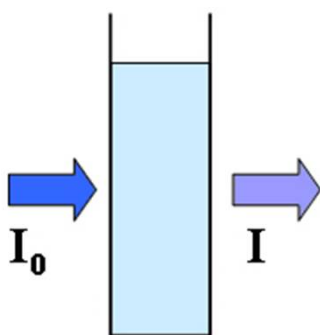
Fótons na faixa de IV distante e microondas

Tipicamente, geram mudanças nos níveis de energia rotacionais!

Técnicas úteis: Raman

ABSORÇÃO DE LUZ

Definições Matemáticas



$$T = \frac{I}{I_0}$$

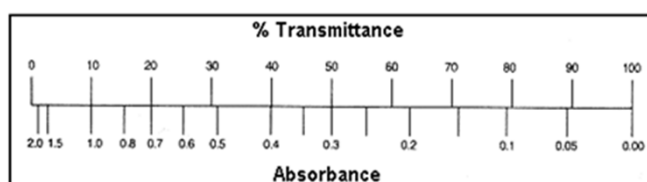
$$\%T = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

$$\%B = 100 - \%T$$

$$B = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

ABSORÇÃO DE LUZ

Simbolo	Grandeza	Unidade SI	Unidade comum
I_0	Intensidade inicial da luz	W/m ²	W/m ²
I	Intensidade final da luz	W/m ²	W/m ²
T	Transmitância	---	---
$\%T$	Transmitância percentual	---	---
$\%B$	Absorbância percentual	---	---
B	Absorbância	---	---

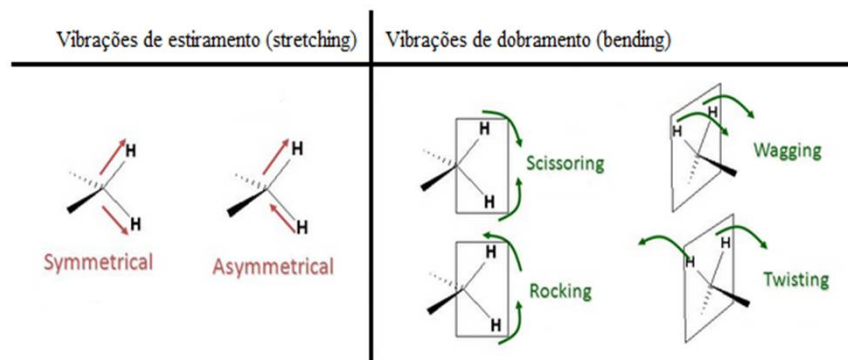


$$T \rightarrow [0 ; 1] \quad \%T \rightarrow [0 ; 100]$$

$$B \rightarrow [0 ; \infty[\quad \%B \rightarrow [0 ; 100]$$

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As moléculas não estão paradas... ENERGIA TÉRMICA!



Uma mesma molécula pode ter VÁRIOS modos de vibração, devido às diferentes ligações químicas presentes E diferentes modos de vibração de cada uma!

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Absorção de IV

Ocorre quando um modo de vibração aumenta sua amplitude OU uma das ligações da molécula passa de um modo de vibração para outro.

Em ambos os casos, a molécula ganha energia, e absorve um FÓTON IV!

Isso gera atenuação no sinal de infravermelho que passa pelo material.

Como cada molécula absorve em várias faixas (frequências, comprimentos de onda ou números de onda, tanto faz!), cada uma tem uma "ASSINATURA" em absorção de infravermelho!

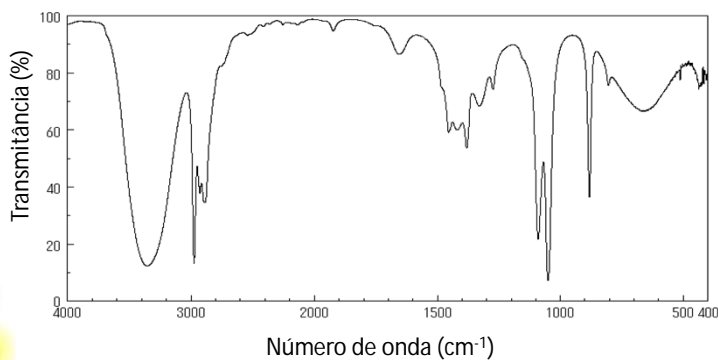
É essa assinatura que é medida num espectro de infravermelho!

A complicação está no fato de que, havendo várias moléculas DIFERENTES no caminho, o espectro será a SOMA de todas as assinaturas DIFERENTES entre si!

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Espectro de Infravermelho

É a representação gráfica do quanto foi absorvido de luz IV em cada uma das faixas (frequência, comprimento de onda ou número de onda!)



ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Identificação dos picos de absorção

Table 1 Absorption frequencies of some common bonds (shown in bold type)

<i>bond</i>		<i>type of compound</i>	<i>frequency</i>
$\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—H}$	(stretch)	alkanes	2800–3000
$\text{=}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—H}$	(stretch)	alkenes, aromatics	3000–3100
$\text{≡}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—H}$	(stretch)	alkynes	3300
—O—H	(stretch)	alcohols, phenols	3600–3650 (free) 3200–3500 (H-bonded) (broad)
—O—H	(stretch)	carboxylic acids	2500–3300
—N—H	(stretch)	amines	3300–3500 (doublet for NH_2)
$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—H}$	(stretch)	aldehydes	2720 and 2820
$\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{=}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}$	(stretch)	alkenes	1600–1680
$\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{=}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}$	(stretch)	aromatics	1500–1600
$\text{—C}\equiv\text{C—H}$	(stretch)	alkynes	2100–2270
$\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}$	(stretch)	aldehyde, ketones, carboxylic acids	1680–1740
$\text{—C}\equiv\text{N}$	(stretch)	nitriles	2220–2260
C—N	(stretch)	amines	1180–1360
—C—H	(bending)	alkanes	1375 (methyl)
—C—H	(bending)	alkanes	1460 (methyl and methylene)
—C—H	(bending)	alkanes	1370 and 1385 (isopropyl split)

Lembre-se que cada pico de absorção é devido a transições energéticas nos modos de vibração das ligações presentes na molécula analisada

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

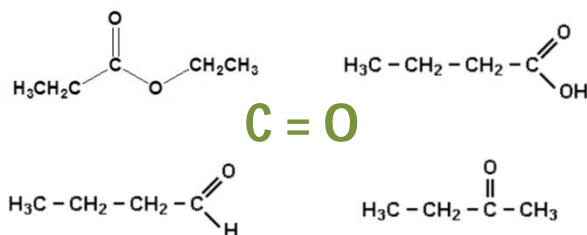
Fatores que Alteram a Absorção de uma Ligação

Tipos de átomos envolvidos na ligação (massa, tamanho)

Tipo de ligação (se tem momento de dipolo ou não, se é simples, dupla, tripla)

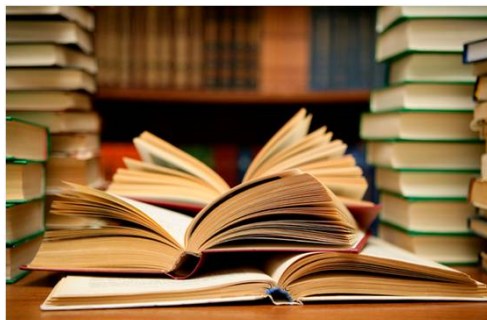
Geometria da molécula (formação e possibilidades de modos de vibração)

Ambiente químico onde a ligação está (influência eletromagnética)



ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Guia de Identificação de Grupos Funcionais e Moléculas



Os guias podem ser encontrados nos diversos livros de referência!

É IMPOSSÍVEL identificar TODOS os picos. É necessário concentrar-se na identificação de grupos principais!

FNADE 2014

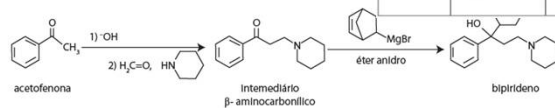
Faixas características de absorção no infravermelho

FUNÇÃO	VIBRAÇÃO	FREQUÊNCIA (cm ⁻¹)	FUNÇÃO	VIBRAÇÃO	FREQUÊNCIA (cm ⁻¹)
Ácido carboxílico	Axial O-H	3580-2950	Alcano	Axial C-H	2985-2840
	Axial C=O	1800-1680		Angular C-H	1475-1440
	Angular O-H	1440-1280		Angular C-H	1385-1360
	Axial C-O	1315-1075			
Alceno	Axial C-H	3100-3000	Álcool	Axial O-H	3645-3200
	Axial C=C	1680-1631		Angular O-H	1430-1200
	Angular C-H	1000-650		Axial C-O	1210-1000
Aldeído	Axial C-H	2900-2695	Cetona	Axial C=O	1725-1640
	Axial C=O	1740-1685		Angular C=O	1300-1050
	Angular C-H	1440-1325	Éter	Axial C-O-C	1225-1060

QUESTÃO 23

Uma reação de condensação aldólica que ocorre entre uma cetona, e possua hidrogênios ácidos, fornece uma β-hidroxicetona (aldol). Sob α,β-insaturadas. Essa reação é conhecida como reação de Claisen-Schmidt de enolatos com substâncias carboniladas. Uma variação dessa reação com compostos carbonílicos β-aminados. A reação inicia-se com a reação de base, sintetizando-se assim o composto carbonílico β-aminado.

A reação de Mannich, por ser segura e de fácil realização, tem sido síntese de diversos fármacos. Como exemplo, pode-se destacar a síntese contra o mal de Parkinson, representada abaixo.



Etapa de síntese do fármaco biperideno.

SOUZA, M.V.N. Estudo da síntese orgânica: baseado em substâncias bioativas. Campinas: Ed. Átomo, 2010, p.79-81 (adaptado).

Com base no texto e na figura acima, avalie as afirmações a seguir.

- I. O composto intermediário é formado pela reação de adição nucleofílica entre a base de Schiff e a acetofenona.
- II. A reação do composto intermediário com o reagente de Grignard acarreta a mudança de hibridização do carbono.
- III. A reação entre a piperidina e o formaldeído ocorre por um mecanismo de adição nucleofílica da amina sobre o formaldeído.

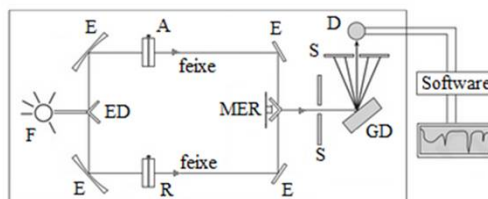
F IV. O espectro de infravermelho do biperideno mostra uma forte banda de absorção, em 1 700 cm⁻¹, característico de grupo funcional hidroxila.

É correto apenas o que se afirma em

- A** I e II. **B** I e IV. **C** II e III. **D** I, III e IV. **E** II, III e IV.

TIPOS BÁSICOS DE ESPECTROFOTÔMETROS IV

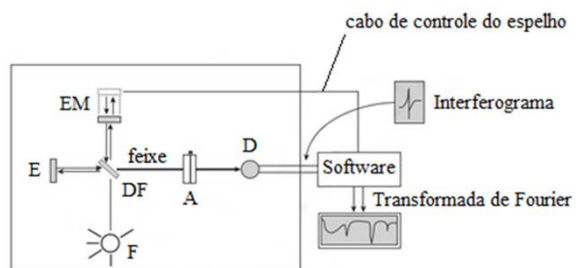
Espectrofotômetro IV Dispersivo



F - Fonte IV
 ED - Espelho dispersor
 E - Espelho
 A - Amostra
 R - Referência
 MER - Motor e espelho rotativo
 S - Fenda
 GD - Grade de Difração Monocromadora
 D - Detector

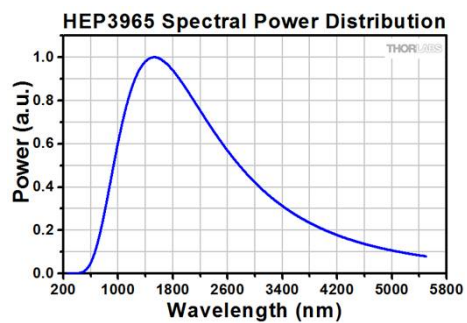
TIPOS BÁSICOS DE ESPECTROFOTÔMETROS IV

Espectrofotômetro IV por Transformada de Fourier (FTIR)



F - Fonte IV
 DF - Divisor de feixe
 E - Espelho
 EM - Espelho móvel
 A - Amostra
 D - Detector

FONTE DE INFRAVERMELHO



Geralmente usa-se um filamento aquecido para gerar IV

