



## **INTRODUÇÃO A ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER E ESPALHAMENTO RAMAN**

Hugo Shigueo Tanaka dos Santos (PIBIC/CNPq-UEM), Antonio Medina Neto (Orientador), e-mail: medina@dfi.uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas /  
Departamento de Física / Maringá, PR.

### **Ciências Exatas e da Terra/Física**

**Palavras-chave:** espectroscopia vibracional, FTIR, espalhamento Raman.

### **Resumo:**

Neste trabalho realizamos um estudo introdutório a espectroscopia vibracional utilizando as técnicas de espalhamento Raman e espectroscopia no Infra-vermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Inicialmente obtivemos e caracterizamos os espectros vibracionais de substâncias padrões como água (Mili-Q), etanol (92,8%) e acetona (P.A.). Foram identificados e indexados os principais picos dos espectros, os quais foram associados aos grupos funcionais presente em cada substância, e aos diferentes modos vibracionais. Também realizamos medidas em ossos de peixe (linguado) calcinados a 900°C por oito horas. Os resultados mostram espectros característicos do composto hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) com a presença de tricálcio fosfato ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), cuja quantidade diminui com o aumento do tamanho do peixe, revelando assim a redução desta fase com a idade do animal.

### **Introdução**

Espectroscopia vibracional é a técnica de análise na qual se utiliza radiação eletromagnética para testar o comportamento vibracional das moléculas, observando-se a absorção ou o espalhamento dessa radiação. Uma das técnicas mais utilizadas é a espectroscopia no Infra-vermelho por transformada de Fourier (FT-IR) no modo de transmitância, na qual determinam-se as frequências vibracionais características a partir da radiação absorvida pelo material ao ser atravessado pelo feixe de radiação infra-vermelho (COLTHUP et al., 1990). No entanto, quando a luz interage com a matéria pode sofrer um espalhamento inelástico por vibrações



moleculares, dando origem à espectroscopia Raman, na qual as frequências vibracionais são obtidas pela diferença entre a energia da radiação incidente e a espalhada (FERRARO et al., 2003).

Existem equipamentos que obtêm o espectro Raman utilizando transformada de Fourier (FT-Raman), nestes equipamentos, em particular, o laser de excitação é o laser de Nd:YAG, onde a emissão está em 1064nm, o que faz com que problemas como a fluorescência sejam diminuído, permitindo assim, a utilização da técnica também para o estudo de materiais biológicos. Como nosso país possui grande biodiversidade, existe um grande potencial para a exploração das citadas substancias. A espectroscopia vibracional (FTIR e Raman), com todas as vertentes de suas metodologias, pode ser aplicada para a caracterização e determinação estrutural de materiais sólidos, líquidos e gasosos, a aplicação nas ciências básicas (Física, Química, Biologia) e nas ciências aplicadas (Farmácia, Engenharias, etc.). Para que as medidas sejam otimizadas, é necessário um conhecimento básico dos efeitos de interação da radiação-matéria, do funcionamento dos espectrômetros, condições das amostras e uma biblioteca de referência (espectros e amostras padrões) que auxiliem na identificação das estruturas. O intuito principal do presente trabalho é promover o contato do acadêmico com estas técnicas, tanto de um ponto de vista teórico, quanto aos aspectos experimentais de cada equipamento, tendo como meta a preparação do aluno para estudos avançados no tema.

## **Materiais e métodos**

No desenvolvimento experimental, inicialmente obtivemos e caracterizamos os espectros dos seguintes líquidos: água (Mili-Q), etanol (92,8%) e acetona (P.A.). Os resultados das medidas em FT-Raman foram utilizados para observar os modos vibracionais de cada amostra. Para obter o espectro Raman de cada amostra, foi utilizado um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70V, com o sistema RAMII, o qual permite a realização das medidas com um laser de excitação de Nd: YAG emitindo em 1064 nm, com até 500 mW de potência de saída, a resolução espectral foi de  $4\text{ cm}^{-1}$ , e a relação sinal-ruído foi otimizada fazendo-se 250 varreduras (WARTEWIG, 2003). As medidas nos ossos de peixe (Linguado) foram realizadas através da técnica de FTIR no mesmo equipamento citado. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas no intervalo de 70 a  $3600\text{ cm}^{-1}$  e no intervalo de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  para o FTIR.

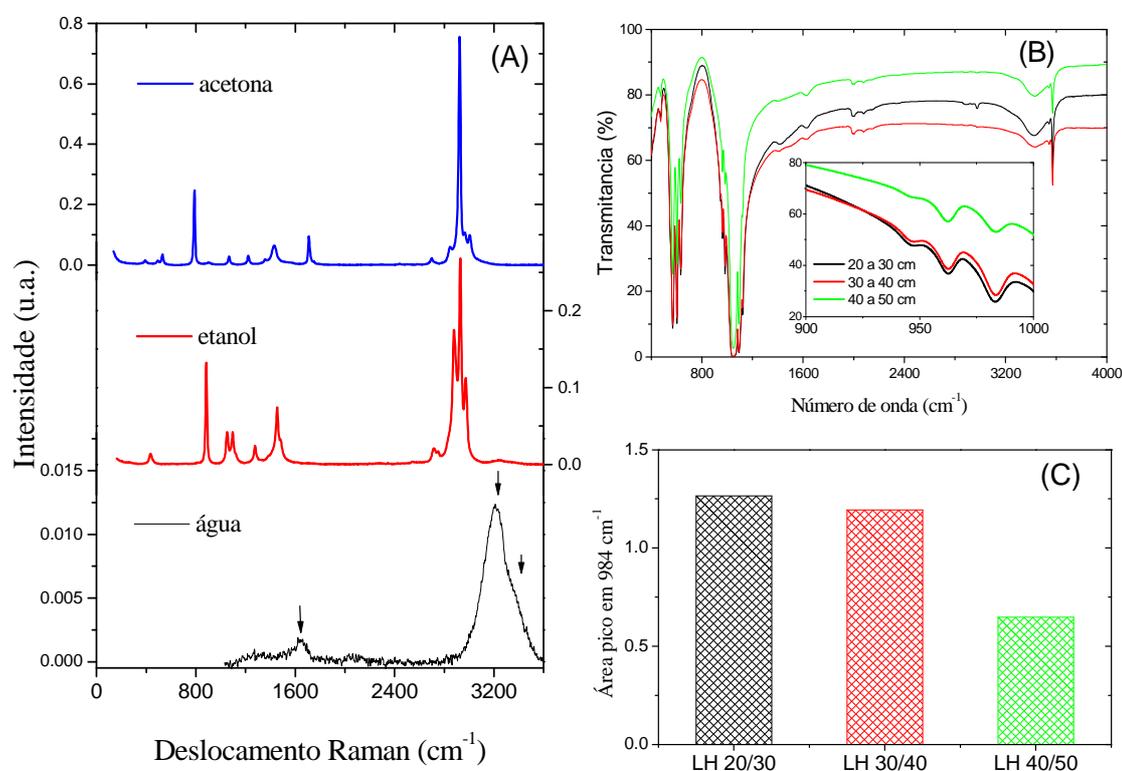
## **Resultados e Discussão**

A Figura 1(A) mostra os espectros Raman para água, etanol e acetona. Para a água, podemos observar a presença de três picos (marcados pelas setas)



em  $3390$ ,  $3210$  e  $1640\text{cm}^{-1}$ . Os picos estão associados aos modos vibracionais do grupo funcional OH:  $\nu_3$  (stretch assimétrico),  $\nu_1$  (stretch simétrico) e  $\nu_2$  (bend) (SALA, 2008), respectivamente.

Para o etanol foram identificados 12 picos, os quais foram associados aos modos vibracionais dos grupos funcionais  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CC}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{OH}$ . Enquanto para a acetona observamos 15 picos, atribuídos aos grupos funcionais  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CC}$ ,  $\text{CO}$  (OLIVEIRA, 2002).



**Figura 1** – (A) Espectros Raman obtidos para água, etanol e acetona. (B) Espectros de FTIR no modo transmitância obtidos para ossos de peixe (linguado) com diferentes tamanhos, o “inset” mostra detalhe da região com pico característico da fase tricálcio fosfato em  $984\text{cm}^{-1}$ . (C) Área do pico em  $984\text{cm}^{-1}$  para os peixes com diferentes tamanhos.

A Figura 1(B) mostra os espectros de FTIR obtidos para as amostras de peixes com diferentes tamanhos. No “inset” é mostrada no detalhe a região espectral na qual se observa um dos modos vibracionais característicos do composto tricálcio fosfato (em  $984\text{cm}^{-1}$ ). Podemos observar que este pico apresenta uma forte redução com o aumento do tamanho do peixe. Este fato



pode ser melhor observado no gráfico da área deste pico em função do tamanho do peixe, mostrado na Figura 1(C). Isto indica a redução da quantidade deste composto com o aumento da idade do peixe.

## Conclusões

Neste projeto realizamos a revisão bibliográfica visando estudar os conceitos básicos da espectroscopia vibracional, enfocando sempre nas técnicas de espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espalhamento Raman. Foram realizadas medidas de espalhamento Raman para amostras de água, etanol e acetona. Os picos foram identificados e associados a seus grupos funcionais. Concluimos que o espalhamento Raman para a água é muito menor do que para o etanol e para a acetona, mostrando que a utilização da água como solvente, quando possível, é bem menos prejudicial para a análise dos resultados dos espectros Raman, já que a contribuição desta é muito menor, se for comparada aos demais solventes estudados. Os espectros FTIR de ossos de peixe (linguado) mostraram a presença de tricálcio fosfato, cuja quantidade diminui com o aumento da idade do peixe. Este resultado comprova a aplicabilidade destas técnicas ao estudo e caracterização de materiais biológicos e biocompatíveis.

## Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, a FINEP e a Fundação Araucária pelo suporte financeiro e ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá por disponibilizar os equipamentos.

## Referências

- COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3<sup>a</sup> ed. San Diego, CA: Academic Press, 1990.
- FERRARO, J. R., NAKAMOTO, K., BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2<sup>a</sup> ed., San Diego, CA: Elsevier, 2003.
- OLIVEIRA, G. M. de. Espectroscopia Vibracional: Sistemática para o Cálculo dos Estiramentos CO de Complexos Carbonílicos e Determinação da sua atividade IV e Raman. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 648-656, 2002.
- SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2<sup>a</sup> ed., São Paulo : Editora UNESP, 2008.
- WARTEWIG, S. **IR and Raman Spectroscopy, fundamental processing**. 1<sup>a</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH Verla GmbH & Co., 2003.