

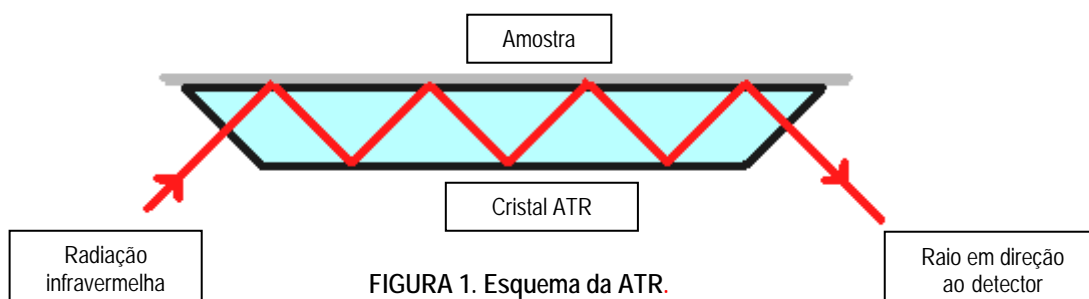
ATR: AVANÇO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO NA ANÁLISE DE MATERIAIS PLÁSTICOS

Raquel Massulo Souza

A espectroscopia de infravermelho é, talvez, a técnica analítica mais comumente utilizada para a identificação de materiais poliméricos constituintes de embalagens plásticas rígidas e flexíveis, monocamada ou com múltiplas camadas. Este recurso analítico baseia-se no fato de que diferentes grupos funcionais que compõem as moléculas orgânicas absorvem a radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético, em comprimentos de onda característicos dependente da natureza particular das ligações químicas envolvidas entre os átomos que compõem os grupos químicos funcionais.

Dentre os métodos de análise que utilizam os equipamentos de espectroscopia, denominados espectrofotômetros, que operam com Transformada de Fourier (FT-IR), proporcionam, os que possuem acessórios para espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) têm revolucionado o processo de análise de amostras sólidas e líquidas, o que se deve principalmente ao fato deste método combater os mais desafiantes problemas obtidos nos métodos convencionais de transmissão e absorção, que são: o dispendioso preparo de amostras e a obtenção de espectros pouco reprodutíveis.

Na espectroscopia ATR, a amostra sólida ou líquida é posicionada em cima de um cristal opticamente denso com alto índice de refração (entre 2,38 e 4,01 a 2000 cm^{-1}), no caso da amostra sólida é necessário pressioná-la de tal modo a proporcionar o máximo contato. A radiação que é produzida e direcionada, a um ângulo específico, pelo equipamento e que passa através do cristal em direção à amostra é totalmente refletida em sua superfície interna. Desta forma, o feixe de luz penetrará numa camada fina da superfície da amostra absorvente ($0,5\text{ }\mu\text{m} - 5,0\text{ }\mu\text{m}$) e sofrerá perda de energia naqueles comprimentos de onda em que o material absorve (Figura 1). A intensidade da radiação é atenuada devido às múltiplas reflexões ao longo do comprimento da amostra, ou seja, ocorre refletância total atenuada e um espectro de superfície é produzido.



Os espectros ATR são obtidos na mesma faixa de trabalho dos métodos convencionais, na região do infravermelho médio que compreende os comprimentos de onda de $2,5\text{ }\mu\text{m}$ a $25\text{ }\mu\text{m}$ (números de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}), faixa utilizada com o propósito de identificação dos compostos químicos. Podem ser apresentados de duas formas: em porcentagem de absorbância versus número de onda (cm^{-1}) ou em porcentagem de transmitância versus número de onda (cm^{-1}). A escolha da forma de apresentação depende da finalidade a que se destina. Em análises quantitativas a primeira é preferida, no entanto, grande parte das bibliotecas de padrões de referência aparece na forma de porcentagem de transmitância e, por essa razão, esta é em geral utilizada.

As aplicações analíticas desta técnica, com respeito à análise de polímeros e plásticos, são inúmeras e incluem: identificação e determinação da pureza de materiais, controle de qualidade de materiais e processos, estudo de deteriorações e seleção de materiais para o desenvolvimento de produtos. Nestas aplicações, em muitos casos, é geralmente necessária a utilização de algum tipo de espectro de referência. Estes espectros podem ser obtidos pela geração de um banco de dados próprio, a partir de amostras denominadas padrões, ou pela utilização de um banco de dados contido em bibliotecas informatizadas adquiridas comercialmente. Com o objetivo de identificação, os espectros de referência são utilizados em comparação com o obtido para a confirmação da identidade da amostra. Para controle de qualidade, espectros de referência são úteis na seleção de bandas de absorção

específicas, características de grupos funcionais, recurso muito utilizado em análises quantitativas ou para o monitoramento de possíveis mudanças químicas durante o processamento dos materiais.

Na Figura 2, estão apresentados espectros de uma única amostra de filme de polietileno de baixa densidade (PEBD) obtidos pelas técnicas de transmissão e de ATR e as vantagens da utilização desta última podem ser evidenciadas principalmente no que se refere à qualidade espectral. Para a obtenção dos espectros, foi utilizado um filme de espessura média de 40 μm e observa-se que enquanto o espectro de transmissão exibe numerosas bandas de absorção total de radiação infravermelha, o que pode dificultar uma possível busca por padrão de referência em uma base de dados espectral, o espectro ATR é claro e exibe um excelente resultado.

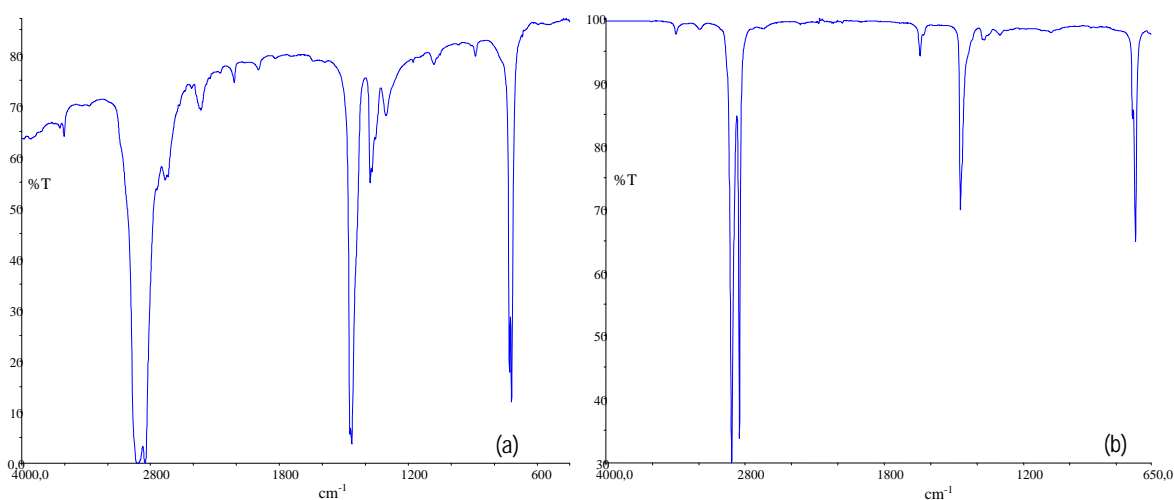


FIGURA 2. (a) Espectro de PEBD obtido pelo método de transmissão e (b) Espectro de PEBD obtido pelo método de ATR.

Nas Figuras 3 e 4, pode-se comparar, ainda, os dois espectros quanto à reprodutibilidade, enquanto o espectro de transmissão tende a exibir diferenças significativas a cada vez que se realiza a leitura direta (Figura 3) devido à diferença de homogeneidade do filme e interferências do ambiente, como picos decorrentes das absorções de CO_2 (por volta de 2300 cm^{-1}), o espectro de ATR apresenta mínima variação espectral nas diferentes leituras (Figura 4), favorecendo a sua utilização em análises quantitativas, em que se faz necessário realizar curvas de calibração com espectros de intensidades reprodutíveis.

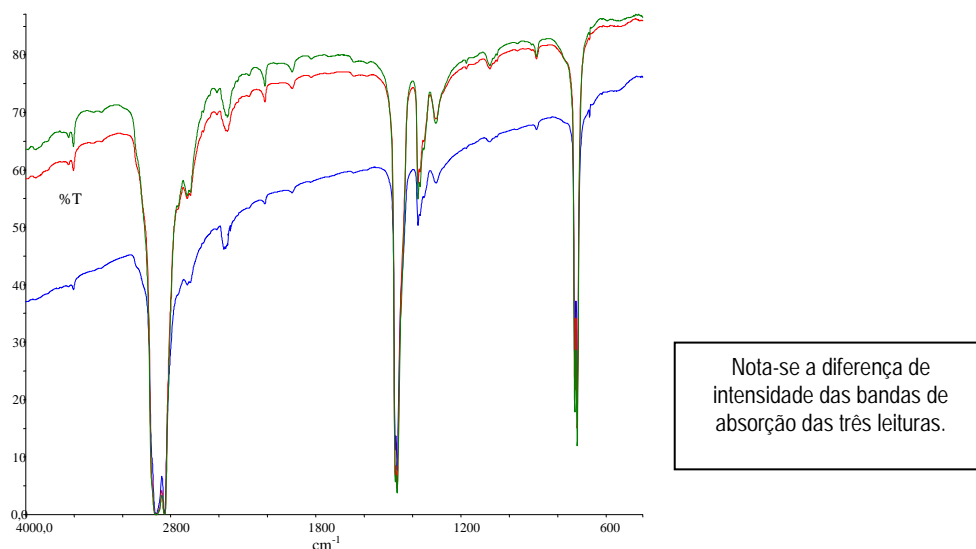


FIGURA 3. Espectros de uma amostra de filme de PEBD, obtidos pelos métodos de transmissão a partir de três diferentes regiões da amostra.

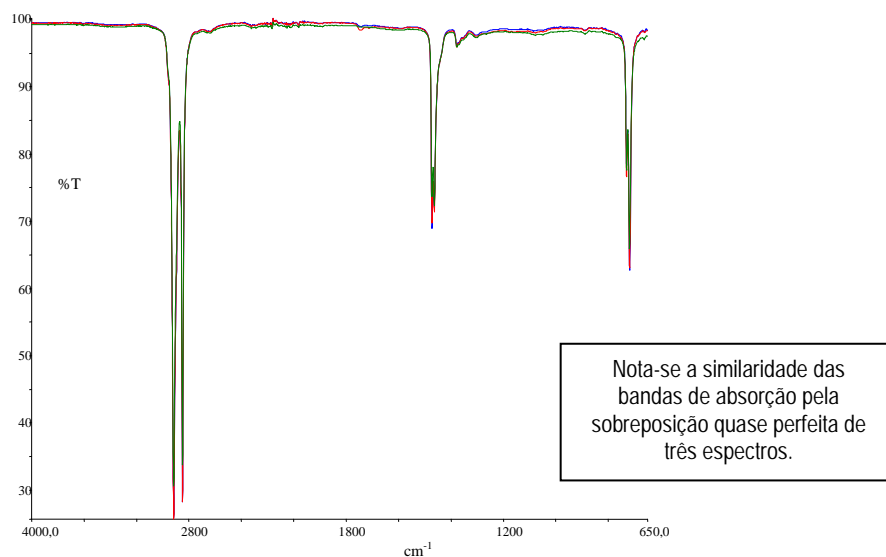


FIGURA 4. Espectros de uma amostra de filme de pelo método de ATR a partir de três diferentes regiões da amostra. PEBD, obtidos

Estão citadas abaixo mais vantagens da aplicação da técnica de refletância total atenuada:

- Rápida amostragem, dispensando o preparo de amostra como, por exemplo, a necessidade de solubilização em solventes para posterior formação de filmes ou a prensagem para diminuição da espessura de amostras sólidas formadas por uma ou duas camadas, assim como, a utilização de celas seladas no caso de amostras líquidas.
- As amostras sólidas podem ter espessuras superiores a 20 μm .
- Dispensa a utilização de gás N_2 para purga, já que devido ao íntimo contato total entre a amostra e o cristal, o CO_2 e a umidade não interferem na obtenção do espectro.
- Alguns equipamentos possuem *softwares* avançados que permitem a prévia visualização dos espectros, garantindo o monitoramento da qualidade do mesmo antes da captura da imagem.

Vale ressaltar que apesar dos benefícios, esta técnica possui algumas limitações que incluem:

- Sensibilidade inferior em comparação à proporcionada pelos métodos convencionais;
- Não facilita a análise de materiais compostos por mais de duas camadas, pois devido ao fato de ser uma técnica aplicada à superfície, amostras multicamadas deverão sofrer um tratamento de delaminação para que as partes internas constituintes do material possam ser analisadas.

O CETEA dispõe de um moderno equipamento espectrofotômetro FT-IR com acessório de ATR (Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer) amplamente utilizado em análises que envolvem identificação e controle de qualidade de embalagens plásticas de mono e múltiplas camadas, o qual se encontra à disposição para possíveis trabalhos.

Referências

1. STUART, B. H. *Polymer Analysis*, London: John Wiley & Sons, 2002. 279 p.
2. FT-IR Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance (ATR). Disponível em: <http://las.perkinelmer.com/Content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf>. Acesso em: set. 2009.
3. BUFFETEAU, T.; DESBAT, B.; EYQUEM, D. Attenuated total reflection Fourier transform infrared microspectroscopy: Theory and application to polymer samples, *Vibrational Spectroscopy*, v. 11, p. 29-36, 1996.