

Importância da Preparação de Amostras em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na Investigação de Constituintes em Materiais Compostos

Rita de Cássia Lazzarini Dutra, Marta Ferreira Koyama Takahashi e Milton Faria Diniz

Resumo - Constituintes de materiais compostos podem ser separados e identificados por FTIR quando se utiliza corretamente as diferentes técnicas de preparação de amostras. Os procedimentos discutidos neste trabalho são perfeitamente viáveis e constituem uma contribuição para elucidação de problemas desta natureza, freqüentemente encontrados em Indústrias e Centros de Pesquisa.

Palavras-chave: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), técnicas de preparação de amostras, materiais compostos.

INTRODUÇÃO

A amostragem de polímeros para análise é baseada em princípios gerais, de modo a obter uma amostra representativa do material [1a]. Os métodos de separação do polímero dos demais componentes dependem da composição da amostra que está sendo analisada [1a]. Para polímeros contendo aditivos, por exemplo, um procedimento para análise FTIR é, basicamente, extração com solventes adequados e o exame de seus extratos [1a][2].

As cargas inorgânicas podem ser separadas pela dissolução do polímero, seguida de centrifugação [1b]. Pirólise também pode ser aplicada a polímeros insolúveis altamente carregados [2].

O polímero separado da carga pode, após evaporação do solvente ou como pirolisado, ser analisado por FTIR como um filme. A carga é examinada através das técnicas de pastilha e suspensão [2]. A aplicação de

diferentes técnicas de preparação de amostras pode desta forma colaborar para a adequada identificação de constituintes de materiais compostos.

O reconhecimento da composição de artefatos industriais é importante para a sua caracterização e controle. Este trabalho enfoca o uso da técnica FTIR para investigação dos principais constituintes de três materiais compostos, com aplicações industriais diferentes e visa contribuir com os laboratórios que estejam adquirindo experiência em análise (FTIR) de polímeros.

EXPERIMENTAL

Materiais:

Os materiais compostos, enviados ao laboratório, por solicitantes diferentes, são mencionados no texto como descrito a seguir (letras A até C), com as únicas características obtidas anteriormente à análise:

Rita de Cássia Lazzarini Dutra*, Marta Ferreira Koyama Takahashi e Milton Faria Diniz, IAE, Centro Técnico Aéreo Espacial, São José dos Campos, SP (Enviar correspondência para *)

Amostra A - material importado, que deve basicamente conter resina fenólica e borracha nitrílica (NBR);

Amostra B - material nacional que contém constituintes desconhecidos;

Amostra C - material sinterizado nacional com constituintes desconhecidos.

As amostras foram preparadas para a análise espectroscópica FTIR, inicialmente, sem tratamento segundo a técnica de pastilha de brometo de potássio (KBr) (10:400mg).

A amostra A foi então sucessivamente extraída em extrator Soxhlet por 8 horas, com metanol, acetona e tolueno. Os solventes foram evaporados antes da obtenção dos espectros e os resíduos analisados sob a forma de filmes e como pastilha de KBr (10:400mg) após centrifugação.

Pirólise, antes e após tratamento com solventes adequados, foi outra técnica utilizada para as amostras. Os materiais obtidos foram analisados sob a forma de filmes líquidos. Os pirolisados obtidos para a amostra C foram, também, tratados com etanol e acetona.

O espectrofotômetro utilizado foi o de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 1750, PERKIN-ELMER (região de 4000 a 500 cm^{-1} , ganho 1, resolução 4 cm^{-1} , 40 varreduras).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são discutidos com base em tabelas de absorções de grupos funcionais [3][4] e coletâneas de espectros IR [5-8].

ANÁLISE POR FTIR DA AMOSTRA A

A Figura 1A revela as absorções FTIR da amostra A, sem tratamento, segundo a técnica de pastilha de KBr. A provável atribuição das principais bandas está na Tabela 1 [9]. As absorções FTIR observadas indicam compostos com grupos hidroxilas, ésteres, fenólicos e

nitrílicos sugerindo a presença de um aglomerante constituído de resina fenólica além de outro componente, o copolímero de butadieno e acrilonitrila (NBR), cuja confirmação só é obtida através da separação dos componentes por tratamento com solvente e pirólise. O espectro FTIR do pirolisado da amostra A (Figura 1B) revela melhor a presença de resina fenólica e borracha nitrílica. Essa identificação preliminar permite a escolha dos solventes adequados para a separação desses materiais.

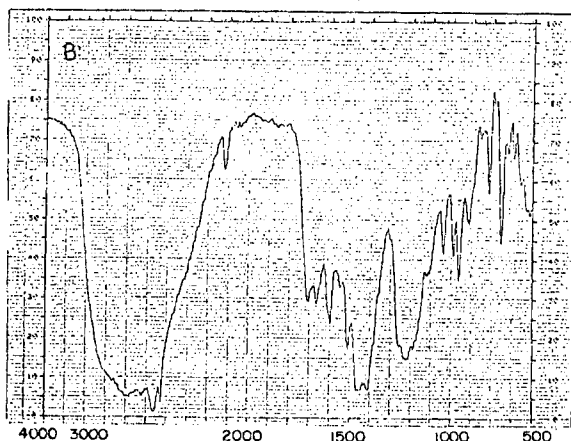
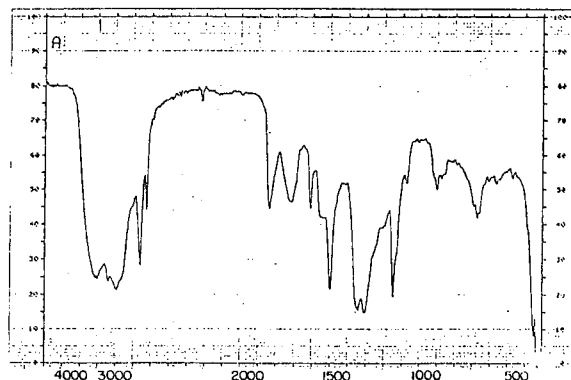


Figura 1 - Espectros FTIR da amostra: **A)** sem tratamento; **B)** pirolizado

Tabela 1 - Atribuição provável das principais absorções FTIR da amostra **A** (pastilha de KBr)

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	GRUPO FUNCIONAL	MODO VIBRACIONAL
3409	OH-álcool (hidroxila)	estiramento
3193	OH-fenólico	estiramento
2923	CH ₂ (metileno)	estiramento assimétrico
2852	CH ₂	estiramento simétrico
2240	C≡N (nitrila)	estiramento
1737	C=O (carbonila de éster)	estiramento
1623	C=C (grupo vinil)	estiramento
1510	OH	deformação angular
1401	C-C aromático	estiramento
1245	CH ₂ -C≡N	deformação angular
1213	COOC (éster)	estiramento
1051	CO fenólico	estiramento
804	COOC (éster)	estiramento
	C-O (álcool)	estiramento
	C-H aromático	deformação angular

Metanol e acetona foram escolhidos visando a separação de NBR, pois o primeiro é adequado à retirada de seus aditivos [10a], cujas absorções podem interferir na interpretação dos espectros. No segundo, a resistência do elastômero é fraca [10b], ou seja, o material não vulcanizado é dissolvido. Dados sobre solventes para extração de borrachas e resistência destes materiais em vários líquidos podem ajudar à seleção de um solvente adequado para uma aplicação específica [10a]. A extração da amostra A somente com acetona, não é adequada, porque resina fenólica não

vulcanizada solubiliza neste solvente [1c]. As principais absorções FTIR do resíduo obtido após extração com acetona da amostra A, já extraída com metanol (Figura 2), são similares às encontradas no espectro de um copolímero de butadieno e acrilonitrila [6a].

A análise FTIR do resíduo obtido após centrifugação do extrato, em metanol, (Figura 3 e Tabela 2) mostra indícios de outros componentes: compostos halogenados, confirmados com teste positivo de halogênio (Beilstein) [9] e sulfato de amônio [7-8], este posteriormente confirmado pelo solicitante.

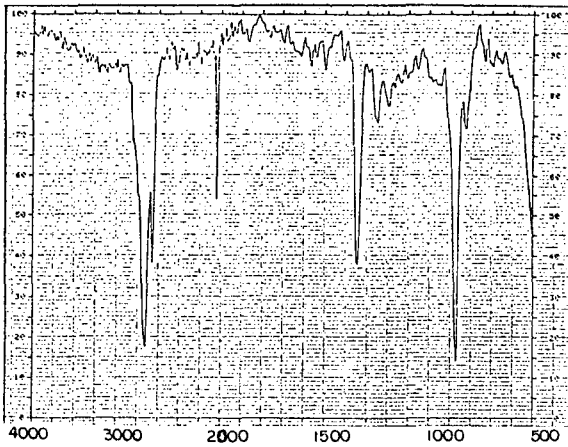


FIG. 2 - Espectro FTIR do resíduo obtido após extração com acetona da amostra A, já extraída com metanol

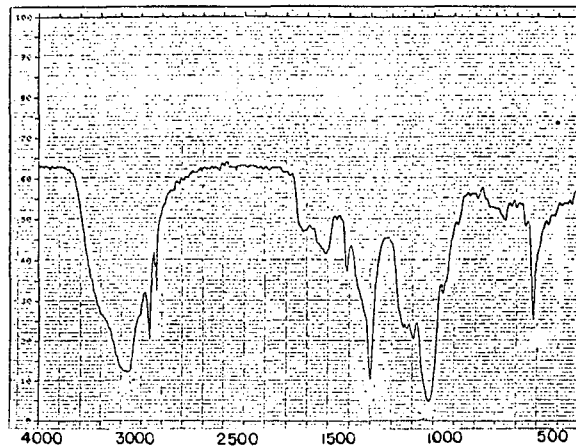


FIG. 3 - Espectro FTIR do resíduo após centrifugação do extrato, em metanol, da amostra A

Tabela 2 - Atribuição provável das principais absorções FTIR do resíduo obtido após centrifugação do extrato, em metanol, da amostra **A**

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	MODO VIBRACIONAL
3142	OH, NH ₄ ⁺	estiramento
2919	CH ₂	estiramento assimétrico
2851	CH ₂	estiramento simétrico
1608	OH	deformação angular
1400	NH ₄ ⁺	deformação angular
1250	C-F	estiramento
	CH ₂ Cl	deformação angular "wagging"
1200	C-F	estiramento
	CH ₂ Br	deformação angular "wagging"
1125	C-O, C-N, C-F	estiramento
	SO ₄ ⁼	vibração do ânion
619	C-Br, C-Cl	estiramento

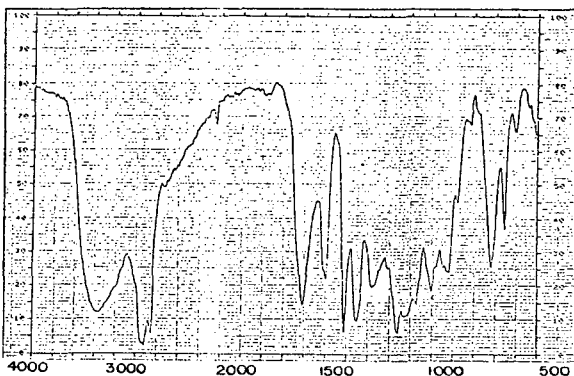


FIG. 4 - Espectro FTIR do resíduo obtido após tratamento da amostra A com tolueno

As bandas características de resina fenólica são observadas no espectro FTIR do resíduo obtido após tratamento da amostra A com tolueno (Figura 4)[6b].

Análise por FTIR da amostra B

Um procedimento similar foi feito com a amostra **B**, pois era esperado que seus constituintes fossem os mesmos de **A**, entretanto, a análise FTIR mostrou o contrário. Na figura 5A e 5B, espectros FTIR da amostra **B** obtidos sem tratamento (técnica de pastilha) e pirolísado, a presença de borracha nitrílica não pode ser indicada. Isto pode ser devido ao baixo teor deste componente ou à sua ausência. A provável atribuição das

Tabela 3 - Atribuição provável das principais absorções FTIR do pirolisado da amostra **B**.

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	MODO VIBRACIONAL
3263	OH	estiramento
3022	C-H aromático	estiramento
2923	CH ₂	estiramento assimétrico
2852	CH ₂	estiramento simétrico
1708	C=O	estiramento
1642	C-C aromático e/ou C-C	estiramento
	OH	deformação angular
1604	C-C aromático	estiramento do anel
1513	C-C aromático	estiramento do anel
1458	CH ₃	deformação angular assimétrica
	CH ₂	deformação angular assimétrica
1374	CH ₃	deformação angular simétrica
1269	C-O éster e/ou fenólico	estiramento
1034	C-O (álcool)	estiramento
993	C=C vinil	deformação angular "wagging"
967	C=C trans	deformação angular "wagging"
911	C=C vinil	deformação angular "wagging"
820	C-H aromático	deformação angular
752	C-H aromático	deformação angular
700	C-H aromático	deformação angular

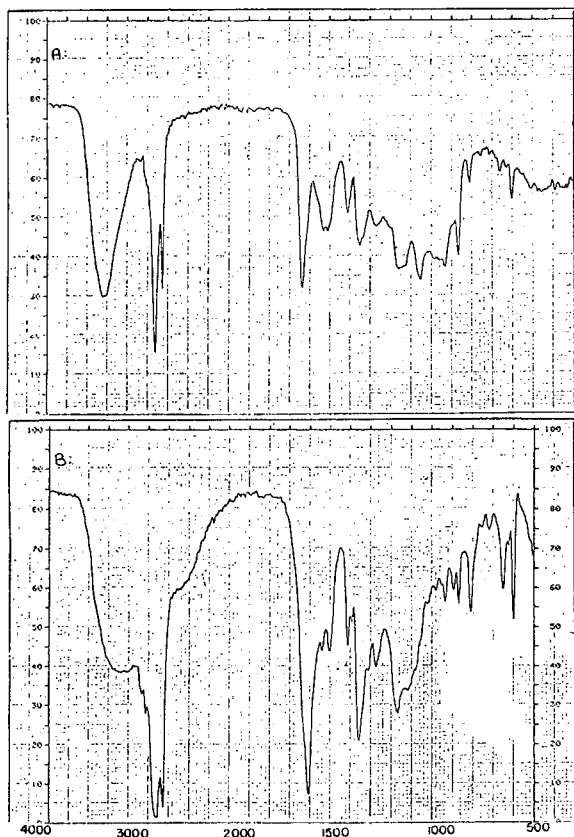


Figura 5 - Espectros FTIR da amostra **B**: A) sem tratamento; B) pirolisado

principais absorções desse pirolisado (tabela 3) sugere a presença de um ou mais constituintes aromáticos, que

podem incluir resina fenólica e copolímero de butadieno-estireno (SBR) [6c-6d].

O espectro FTIR do resíduo obtido após evaporação do extrato, em metanol, da amostra **B** sugere a presença de resina fenólica modificada com éster ftálico [6e] (figura 6 e tabela 4)

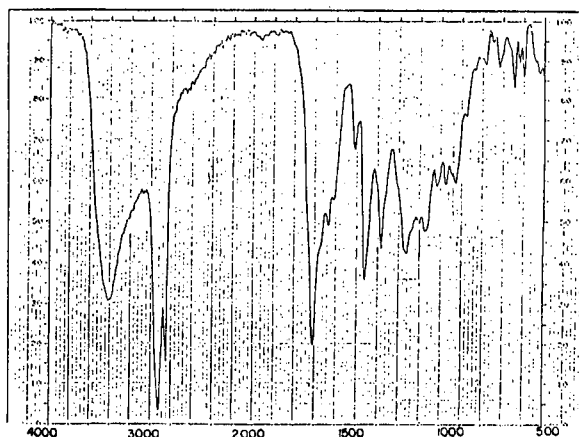


Figura 6 - Espectro FTIR do resíduo obtido após evaporação do extrato, em metanol, da amostra **B**

Análise por FTIR da amostra **C**

A análise por FTIR (dados de intensidade, formato e posição de bandas) da amostra **C**, sem tratamento (Figura 7A) revela, basicamente, a presença de compostos orgânicos incluindo éster tipo acetato (bandas em 1738cm⁻¹ grupo C=O e 1245cm⁻¹ grupo COC) e inorgânicos (bandas em 1100-600cm⁻¹ - região de absorções encontradas em compostos a base de sílica,

Tabela 4 - Atribuição provável das principais absorções FTIR da Amostra **B** extrato em metanol

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	MODO VIBRACIONAL
3419	OH	estiramento
2923	CH ₂	estiramento assimétrico
2853	CH ₂	estiramento simétrico
1710	C=O	estiramento
1636	OH	deformação angular
1510	C-C aromático	estiramento do anel
1463	C-C aromático	estiramento do anel
	CH ₂	deformação angular
1385	CH ₃	deformação angular
1264	C-O éster, fenólico	estiramento
1180	C-O éster	estiramento
1028	C-O	estiramento
821	C-H (substituição aromática)	deformação angular
747	C-H (substituição aromática)	deformação angular
724	C-H (substituição aromática)	deformação angular
701	C-H (substituição aromática)	deformação angular

silicato e sulfato) [2-4]. A presença de material inorgânico foi comprovada calcinando a amostra em bico de Bunsen e comparando o espectro do resíduo obtido (Figura 7B) com espectros de sílicas, silicatos e sulfatos [5a-5c].

O pirólisado da amostra forneceu duas fases, uma sólida e outra líquida. As principais absorções da fase sólida (Figura 8A e Tabela 5) [11] sugerem a presença de éster tipo acetato de glicol e de um composto de cadeia alifática longa, tipo poliolefina. Buscando elucidar a natureza dos compostos, a amostra recebeu vários tratamentos por lavagem com solventes. O melhor resultado foi obtido com o tratamento do pirólisado da amostra, técnica até então não encontrada na literatura disponível nos nossos arquivos de análise FTIR.

A amostra foi inicialmente lavada com tolueno e em seguida com etanol, pirólisada e o resíduo obtido foi lavado com etanol, e em seguida com acetona. O objetivo do uso destes solventes, com base em dados de solubilidade dos possíveis componentes [1,12] era separar o componente poliolefinico. A presença de polietileno (PE) foi comprovada como mostra a Figura 8B [6f].

Por haver possibilidade da presença de compostos parafínicos na amostra, esta foi lavada a frio com acetona e pirólisada. As principais absorções observadas no espectro do resíduo obtido (Figura 8C) estão nas mesmas regiões de absorções de PE mas não apresentam o duplete característico deste polímero em 730 e 720cm⁻¹ [5d].

Assim fica evidente a importância do tratamento adequado da amostra, pois de outra forma não se conseguiria perceber o componente parafínico na presença de polietileno pois suas absorções FTIR se sobrepõem.

A parte líquida obtida na pirólise da amostra C sem tratamento, forneceu o espectro mostrado na Figura 9A, cujas principais absorções indicam a presença de acetato de glicol. O extrato em acetona da amostra C, concentrado quase a secura, forneceu um espectro FTIR (Figura 9B e Tabela 6), característico de glicerol diacetato [5e].

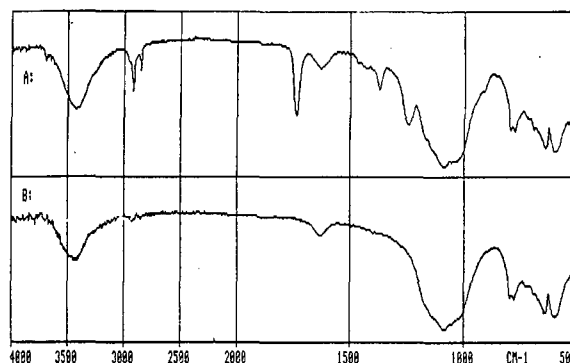


Figura 7 - Espectros FTIR da amostra C: A) sem tratamento; B) após calcinação

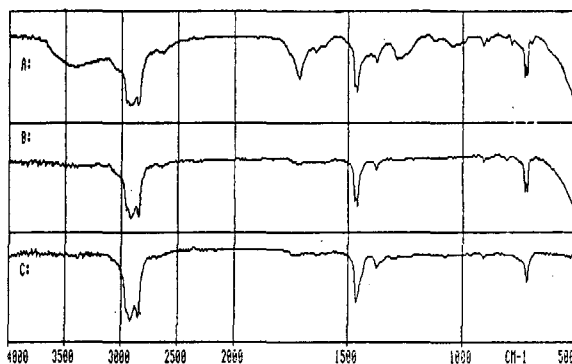


Figura 8 - Espectros FTIR de: A) pirólisado da amostra C (parte sólida); B) resíduo obtido após tratamento da amostra C e de seu pirólisado com solventes; C) pirólisado da amostra C lavada com acetona

Tabela 5 - Atribuição provável das principais absorções FTIR da amostra **C** - pirolisado (parte sólida)

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	MODO VIBRACIONAL
3425	OH	estiramento
2955	CH ₃	estiramento assimétrico
2922	CH ₂	estiramento assimétrico
2850	CH ₂	estiramento simétrico
1714	C=O	estiramento
1464	CH ₂	deformação angular simétrica
	CH ₃	deformação angular assimétrica
1378	CH ₃	deformação angular simétrica
1289	C-O (éster)	estiramento
1121 e 1044	C-O, Si-O, C-CO-O	estiramento
910	C=C vinil	deformação angular "wagging"
730 e 720	-(CH ₂)-n	deformação angular "rocking"

Tabela 6 - Atribuição provável das principais absorções FTIR da amostra **C** - pirolisado (parte líquida)

NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)	GRUPO FUNCIONAL	MODO VIBRACIONAL
3373	OH	estiramento
2938	CH ₃	estiramento assimétrico
2888	CH ₃	estiramento simétrico
1724	C=O (éster acetato)	estiramento
1654	OH	deformação angular
1381	CH ₃	deformação angular simétrica
1264	OH	deformação angular
	C-O	estiramento
1111 a 1044	C-CO-O	estiramento

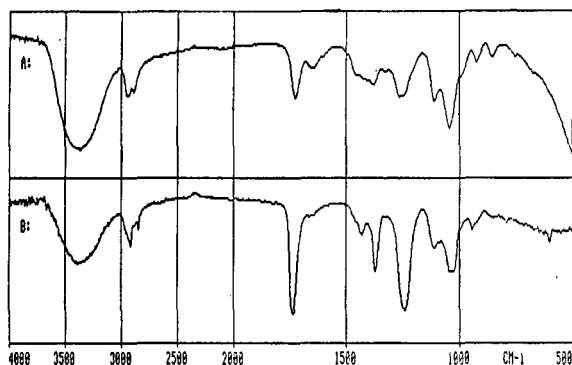


Figura 9 - Espectro FTIR da amostra C: A) pirolisado (parte líquida); B) resíduo obtido após evaporação do extrato em acetona.

CONCLUSÃO

Após a análise de todos os dados descritos neste trabalho, fica evidente a importância das diferentes técnicas de preparação das amostras em FTIR visando a separação e a identificação de constituintes em materiais compostos. Os procedimentos discutidos são perfeitamente viáveis, ficando assim uma contribuição para análises similares, frequentemente requeridas em Indústrias e Centros de Pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] URBANSKI, J. et al - "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics", John Wiley e Sons), a) 17 b) 18 c) 24, (1977);
- [2] SMITH, A.L. - "Applied Infrared Spectroscopy", John Wiley e Sons), 254, (1979);
- [3] SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. "Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th ed, John Wiley e Sons, (1981);
- [4] WOLFANG, W. - Apostila ITA - "Tópicos de Espectroscopia no Infravermelho", (1987);
- [5] HUMMEL, D. O.; SCHOLL, F.K. - "Atlas of Polymer and Plastics Analysis, Verlag Chemie , vol. III; a) 5400, b) 5414, c) 5433, d) 5284, e) 5121, (1981);
- [6] HUMMEL, D.O.; SCHOLL, F.K. - "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", Verlag Chemie , vol. II, a) 2443, b) 2700, c) 3648, d) 2395, e) 2748, f) 3661, (1984);

- [7] MILLER, F.A.; WILKINS, C.H. - Anal. Chem. 24, 1253 - "Infrared Spectra and Characteristics Frequencies of Inorganic Ions" (espectro 85, (1952));
- [8] MILLER, F.A., et al - Spectrochimica Acta 1960, v16, 135 - "Infrared Spectra of Inorganic Ions in the Cesium Region 700-300cm⁻¹";
- [9] DUTRA, R.C.L.; DINIZ, M.F. - "Relatório Técnico AQI-RT-015/92. CTA/IAE/AQI - (1992).
- [10] WAKE, W.C.; TIDD, B.K.; LOADMAN, M.J.R - "Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers, Third Edition, Applied Science Publishers, a) 29 b) 30, (1983);
- [11] TAKAHASHI, M.F.K.; DINIZ, M.F. - "Relatório Técnico AQI-RT-009/93. CTA/IAE/AQI - (1991).
- [12] The Condensed Chemical Dictionary, Van Nostrand Reinhold Company, (1981).

Para você que ainda não é filiado à ABPol:

Responda rápido:

- No Brasil, além da revista "Polímeros: Ciência e Tecnologia", qual(is) o(s) veículo(s) existentes para divulgação de sua produção científica, tecnológica ou mercadológica?
 - Qual a associação que congrega os interesses da comunidade de polímeros de maneira isenta, visando o desenvolvimento técnico-científico do setor?
 - Que entidade(s) consegue(m) reunir produtores, transformadores, clientes e especialistas do meio acadêmico para a discussão e a busca de soluções, seja através de reuniões de grupos, cursos, seminários ou congressos?
 - Sua empresa já procurou a ABPol para auxiliá-la em projetos junto à área governamental? E para serviços de consultoria?
 - Podem ser consideradas esgotadas as possibilidades de atuação da ABPol? Ou a realização de novas atividades só vai depender mesmo é do interesse da comunidade?
 - Você teria alguma colaboração a oferecer à comunidade acadêmica ou industrial?
- Se a ABPol está lhe oferecendo ou pode vir a oferecer alguma coisa; participe! Fique sócio!

Modalidades de filiação/valores da anuidade:

Pessoa física:

- estudantes: R\$ 15,00
- profissionais em geral: R\$ 20,00
- funcionários de empresas associadas: R\$ 10,00

Pessoa Jurídica:

- Universidades/Centros de P & D: R\$ 20,00
- Sócio coletivo: de R\$ 160,00 a R\$ 1.000,00
- Patrocinadores: de R\$ 1.660,00 a R\$ 2.800,00