

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MICHELI DE SOUZA HAACK

ANÁLISE DE MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DENTRO
DO SISTEMA DE GESTÃO DE QUALIDADE CONFORME ABNT NBR ISO/IEC 17025

Porto Alegre, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

MICHELI DE SOUZA HAACK

ANÁLISE DE MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DENTRO
DO SISTEMA DE GESTÃO DE QUALIDADE CONFORME ABNT NBR ISO/IEC 17025

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado junto à atividade de ensino
Trabalho de Conclusão de Curso-QUI do
Curso de Química, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi
Orientador

Porto Alegre, 2010.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos.

Aos Professores Carlos Ferreira e Maria Madalena pela oportunidade e confiança depositada em mim durante todos esses anos de trabalho e conquistas no LAPOL.

Aos colegas e amigos do LAPOL por conhecimentos compartilhados e experiências trocadas.

Ao Professor Álvaro Meneguzzi pelo incentivo e apoio.

Em especial a minha Co-orientadora, Inês Grochau, que não pode levar essa atribuição oficial, mas que me ajudou muito no desenvolvimento desse trabalho e também com a qual aprendi muito durante a nossa longa jornada de trabalho durante todos os anos até a conquista da certificação dos ensaios de espectroscopia no infravermelho no LAPOL.

RESUMO

O presente trabalho descreve os procedimentos para a análise e identificação de materiais por espectroscopia no infravermelho com base nas normas ASTM D 2621, D 2702, D 3677 e E 1252 atendendo os requisitos do sistema de gestão de qualidade descritos na ABNT NBR ISO/IEC 17025 no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

É apresentado um breve resumo das teorias envolvidas na espectroscopia no infravermelho, alguns conceitos e definições sobre sistemas de gestão da qualidade e a descrição do espectrômetro FTIR Spectrum 1000 Perkin Elmer. Também são apresentados os métodos de análise disponíveis, os procedimentos de recebimento de amostras, de armazenagem e de preparação de amostras, o controle de qualidade dos reagentes utilizados e as alternativas válidas para a otimização das análises e dos resultados em química analítica.

A principal atividade desenvolvida nesse trabalho consiste na identificação de materiais por espectroscopia no infravermelho para clientes externos (empresas e indústrias de diversos segmentos) e clientes internos (alunos, professores e pesquisadores da Universidade) envolvendo a descrição do processo e apresentação dos resultados.

Esse relato é complementado com a apresentação de exemplos de materiais analisados por espectroscopia no infravermelho, de comentários sobre os métodos de ensaio e preparação de amostras e de discussões sobre a interpretação dos espectros obtidos e de resultados.

O estabelecimento de um sistema de gestão de qualidade contribui muito para a melhoria de ensaios no campo de prestação de serviços, assim como da pesquisa. Como o laboratório já é reconhecido junto à Rede Metrológica do Rio Grande do Sul desde o ano de 2007, conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025, é de vital importância manter a organização do laboratório com a realização de registros documentados rastreáveis de condições ambientais, de ensaios, de calibrações, de validações, do histórico de equipamentos (manual, manutenção, calibração, validação de resultados treinamento de operação para uso de alunos autorizados), das pessoas com acesso às áreas de ensaios e equipamentos, dos reagentes (certificados, controle e aprovação para uso) e de todos os demais itens relacionados aos ensaios.

A expectativa é que esse trabalho sirva como material base, fornecendo conceitos e exemplos que possam ser utilizados futuramente em outros trabalhos acadêmicos, pesquisa e até mesmo na indústria.

Palavras-chave: espectroscopia, infravermelho, qualidade, FTIR

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	8
1.1.1	O processo de absorção no infravermelho	8
1.1.2	Vibrações moleculares e modos de vibração	9
1.1.3	Instrumentação	12
1.2	SISTEMA DE GESTÃO DE QUALIDADE	14
1.2.1	Sistemas de gestão de qualidade em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento, ensino e prestação de serviços	15
1.2.2	Requisitos gerenciais do sistema de gestão de qualidade no LAPOL	16
1.2.3	Requisitos técnicos do sistema de gestão de qualidade no LAPOL	16
1.3	ESTRUTURA DO LABORATÓRIO DE ENSAIOS ESPECTROSCÓPICOS DO LAPOL	17
1.4	O ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO ó SPECTRUM 1000.....	18
1.5	NORMAS ASTM E MÉTODOS DE ENSAIOS PARA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	19
2	PROCEDIMENTOS E METODOLOGIAS	21
2.1	RECEBIMENTO DE AMOSTRAS	21
2.2	ESCOLHA DO MÉTODO DE ENSAIO ó PREPARAÇÃO DE AMOSTRA.....	21
2.3	PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DO ESPECTRO DAS AMOSTRAS	22
2.3.1	Pré-tratamento de amostras	22
2.3.2	Pastilha de KBr.....	23
2.3.3	Técnica de obtenção de filme a partir de uma solução	24
2.3.4	Técnica de HATR ó Refletância Total Atenuada Horizontal	25
2.3.5	Técnica de filme líquido	26
2.3.6	Técnica de filme fundido	26
2.3.7	Técnica de suspensão.....	26
2.3.8	Técnica de Pirólise.....	27
2.3.9	Obtenção dos espectros no infravermelho das amostras	28

2.4	INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO	29
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
3.1	Amostra A-001	31
3.2	Amostras B-001 e B-002	32
3.3	Amostras C-001, C-002 e C-003.....	35
3.4	Amostra D-001	37
3.5	Amostra E-001	38
3.6	Amostra F-001	39
3.7	Amostra G-001	40
3.8	Amostra H-001	41
3.9	Amostra I-001	42
3.10	Amostra J-001	43
3.11	Amostra K-001	44
3.12	Amostras L-001 e L-002.....	45
4	CONCLUSÕES	47
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
6	BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	50

1 INTRODUÇÃO

1.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas disponíveis atualmente. Uma das grandes vantagens desta técnica é que grande parte das amostras, em praticamente qualquer estado físico, pode ser estudada. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser analisados com uma escolha criteriosa de técnica de amostragem e de sua preparação. A introdução de espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) melhorou drasticamente a qualidade dos espectros no infravermelho e minimizou o tempo necessário para obtenção de dados. O constante aprimoramento de computadores permitiu o desenvolvimento de uma variedade de técnicas para ensaios/exame de amostras antigamente intratáveis¹.

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas. A porção de maior utilidade na análise e identificação de materiais está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ e $25\text{ }\mu\text{m}$), o chamado infravermelho médio.

1.1.1 O processo de absorção no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. Um espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda.

Ao absorver radiação infravermelha as moléculas são excitadas a estados de energia maiores. Esse processo é quantizado, ou seja, apenas certas frequências (energias) são absorvidas e essa absorção corresponde a variações de energia na ordem de 8 a 40 kJ/mol².

Apesar do processo de absorção no infravermelho ser quantizado, o espectro costuma aparecer como uma série de bandas, em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis rotacionais. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas, bandas de vibração-rotação. A frequência ou comprimento de onda de absorção de uma radiação depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos na estrutura do composto³.

Cada frequência de absorção presente num espectro no infravermelho corresponde a uma frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra.

As posições das bandas nos espectros no infravermelho podem ser apresentadas em comprimento de onda (μm) ou número de ondas (cm^{-1}), e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância (%T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é, $A = \log_{10} (1/T)$. As intensidades das bandas podem ainda ser apresentadas em termos semiquantitativos: F = forte, m = média, f = fraca.

1.1.2 Vibrações moleculares e modos de vibração

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que tem um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Assim, por exemplo, as vibrações de deformação angular envolvem alteração dos ângulos de ligação em relação a um conjunto de coordenadas arbitrário da molécula³.

Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no espectro no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção da energia radiante³.

O número de graus de liberdade de uma molécula é igual ao número total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente. Cada átomo tem três graus de liberdade, correspondentes às coordenadas do sistema cartesiano (x,y,z) necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula. Assim, uma molécula com n átomos terá $3n$ graus de liberdade. No caso das moléculas não-lineares, três dos graus de liberdade descrevem a rotação das moléculas e três, a translação. Os demais $3n - 6$ graus de liberdade correspondem aos graus de liberdade de vibração ou vibrações fundamentais. As moléculas lineares tem $3n - 5$ graus de liberdade vibracionais, porque dois graus de liberdade são suficientes para descrever a rotação molecular.

As vibrações fundamentais não envolvem alteração na posição do centro de gravidade da molécula.

O número teórico de vibrações fundamentais (frequências de absorção) raramente é observado porque as bandas correspondentes são acompanhadas por vibrações harmônicas (múltiplos de uma dada frequência fundamental). Outros fenômenos também reduzem o número de bandas, como, por exemplo: frequências fundamentais que caem fora da região de obtenção do espectro (4000 a 400 cm^{-1}); vibrações fundamentais muito fracas para serem observadas; vibrações fundamentais muito próximas e de difícil separação; ocorrência de bandas degeneradas provenientes de várias absorções de mesma frequência em moléculas de alta simetria; a não observação de vibrações fundamentais que não provocam alteração no momento de dipolo da molécula.

De uma forma geral, as ligações moleculares podem vibrar em seis modos: deformação axial simétrica (estiramento simétrico), deformação axial assimétrica (estiramento assimétrico), deformação angular simétrica no plano (tesoura, *õscissorö* ou dobramento angular), deformação angular simétrica fora do plano (sacudida, *õwaggingö*), deformação angular assimétrica no plano (balanço, *õrockingö*) e deformação angular assimétrica fora do plano (torção, *õtwistö*). A apresentação de exemplos desses modos de vibração para uma molécula linear e uma molécula não linear está ilustrada na Figura 1.

A frequência aproximada das deformações axiais pode ser estimada pela aplicação da lei de Hooke. Nesse caso, os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico composto por duas massas ligadas por uma mola. O uso da lei de Hooke na obtenção das frequências de deformação axial leva em conta também as contribuições relativas das forças de ligação e as massas dos átomos envolvidos. O aumento da constante de força, entretanto, que ocorre da esquerda para a direita nas linhas da tabela periódica, tem um efeito maior do que o aumento de massa.

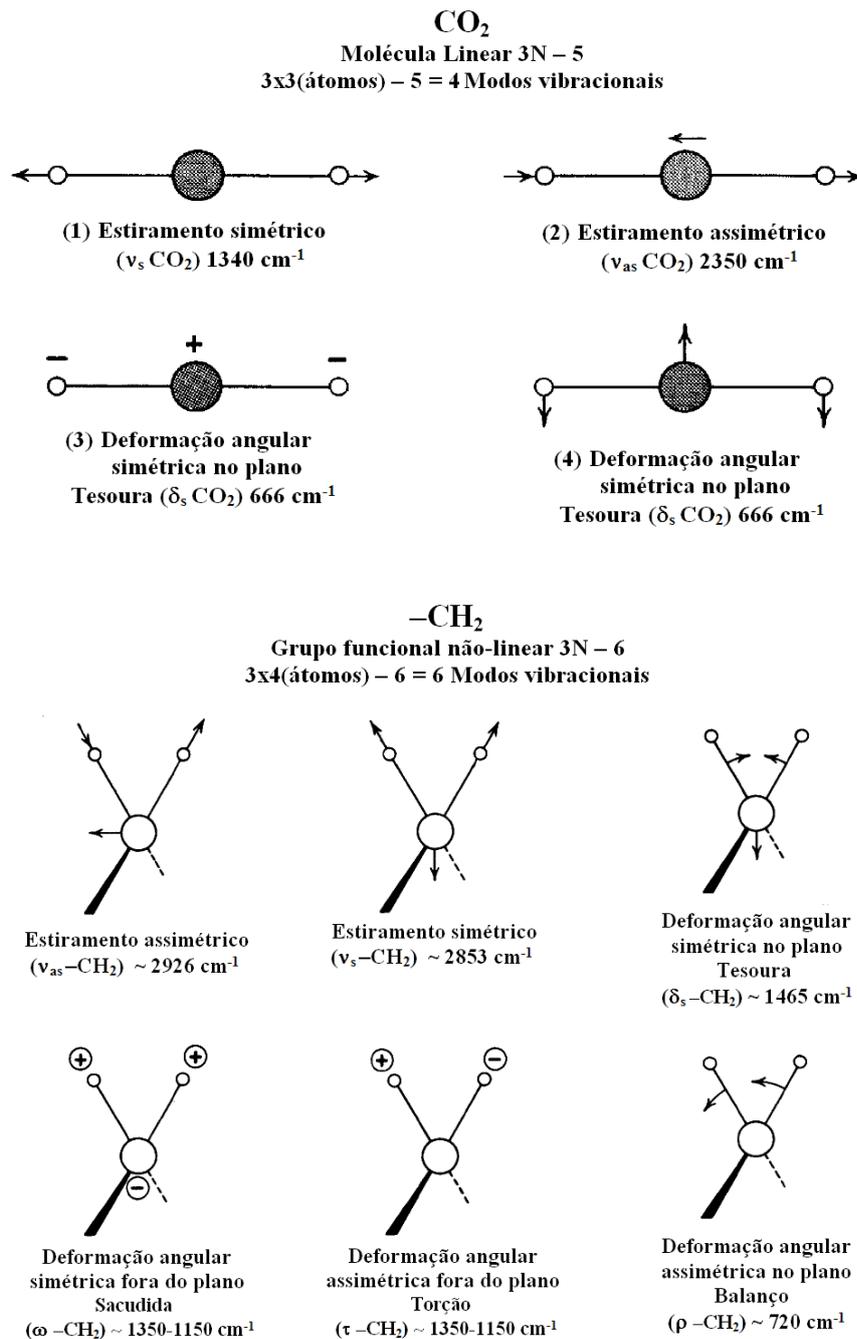


Figura 1. Modos vibracionais para a molécula de CO₂ (acima) e para o grupo funcional -CH₂

(abaixo). Os sinais + e - indicam os movimentos perpendiculares ao plano da página.

Fonte: SILVERSTEIN³, adaptada pelo autor.

Os grupos funcionais que tem momento de dipolo intenso dão, em geral, origem a absorções intensas no infravermelho.

Podem ocorrer interações de acoplamento entre as vibrações de deformação axial e as vibrações de deformação angular.

Devido à pequena diferença de energia entre as vibrações axiais simétricas e assimétricas, estas podem se apresentar sobrepostas.

Para a ocorrência efetiva de interações de acoplamento, as vibrações devem pertencer à mesma espécie de simetria. Para ocorrer forte acoplamento entre vibrações de deformação axial deve existir um átomo comum entre os grupos. O acoplamento de deformações angulares requer uma ligação em comum. A interação é tanto maior quanto mais próximas são as frequências de absorção dos grupos acoplados. Se a ligação envolvida na deformação axial for um dos lados do ângulo que varia na deformação angular pode ocorrer acoplamento entre essas vibrações. Quando os grupos estão separados por um ou mais átomos e as vibrações são mutuamente perpendiculares o acoplamento é de pouca importância.

Podem ainda ocorrer interações entre modos fundamentais e modos harmônicos ou modos de combinação. A ressonância de Fermi é uma interação deste tipo e é um fenômeno comum nos espectros de infravermelho. Ela exige que os níveis vibracionais tenham a mesma simetria e que os grupos que interagem estejam colocados na molécula de modo que o acoplamento mecânico seja possível.

1.1.3 Instrumentação

Os espectrofotômetros de infravermelho podem ser de dispersão ou com transformada de Fourier.

Nos espectrofotômetros de infravermelho de dispersão os espectros são obtidos com auxílio de um feixe de radiação infravermelha que passa através da amostra. A radiação transmitida é varrida por dispersão em uma rede ou grade de difração. O espectro é então obtido pela rotação da rede de difração e as áreas de absorção (bandas) detectadas e lançadas em gráficos de intensidade em função das frequências.

Nos instrumentos dispersivos com feixe duplo, conforme observado na Figura 2, a radiação emitida pela fonte é dividida em dois feixes, um dos quais passa através da célula que contém a amostra enquanto o outro passa por uma célula de referência. Os feixes são então recombinados em um único feixe alternado, através da rotação de um espelho, sendo as intensidades das absorções balanceadas através de um atenuador colocado no feixe de referência. Desta forma, as absorções do solvente da célula de referência e da célula da amostra são balanceadas e o espectro registrado contém somente as bandas de absorção da amostra.

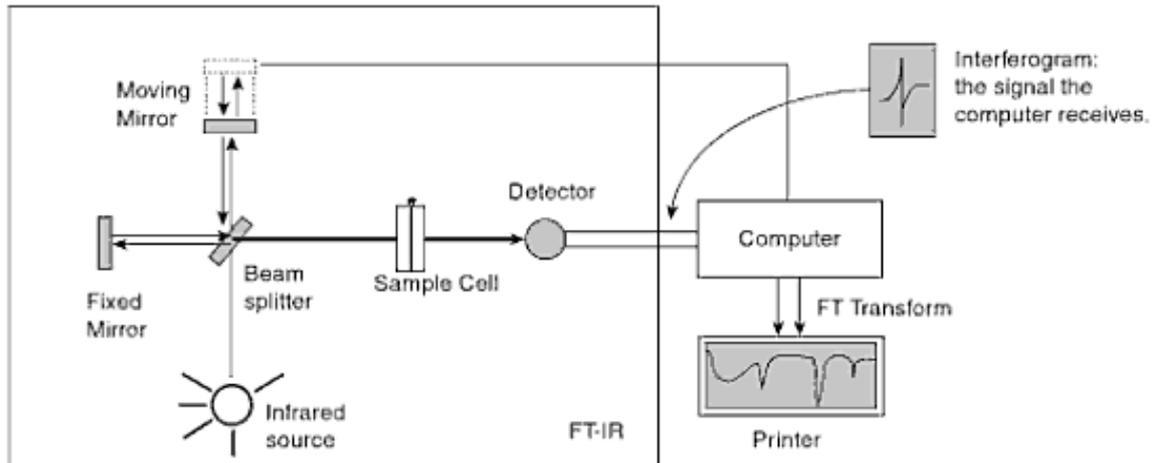


Figura 3. Esquema do sistema óptico de um espectrômetro de FTIR².

1.2 SISTEMA DE GESTÃO DE QUALIDADE

Um sistema de gestão de qualidade (SGQ) consiste de um conjunto de elementos interligados, integrados na organização, que trabalham coordenados para estabelecer e alcançar o cumprimento da política e dos objetivos da qualidade, dando consistência aos produtos e serviços para que satisfaçam as necessidades e expectativas dos seus clientes^{4,5}.

A política da qualidade consiste nas intenções e diretrizes globais de uma organização, relativas à qualidade, formalmente expressas pelas pessoas ou grupo de pessoas que dirigem e controlam a organização no mais alto nível.

O objetivo de um sistema de gestão da qualidade é tudo aquilo que é buscado ou almejado, no que diz respeito à qualidade.

A política e objetivos do SGQ são documentados em um manual da qualidade que é suportado por outros documentos que asseguram o atendimento aos requisitos estabelecidos.

O SGQ referido neste trabalho atende às exigências da norma ISO/IEC 17025:2005 ó Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração⁶ e apresenta algumas peculiaridades no seu funcionamento em relação a laboratórios essencialmente prestadores de serviço por se tratar de um laboratório de universidade. A oferta de serviços de ensaios não é a prioridade, e o laboratório é compartilhado com as atividades de pesquisa e ensino. Segundo Grochau⁷, até 2001 não havia nenhum departamento analítico em universidade ou instituto de pesquisa público com sistema de qualidade externamente aprovado.

Apesar das dificuldades, o LAPOL, motivado pela necessidade de seus clientes, buscou a qualificação através da implementação de um SGQ de acordo com a ISO/IEC 17025, de forma a assegurar resultados confiáveis em seus ensaios. Este processo que iniciou 2001 culminou com o reconhecimento, por entidade certificadora a Rede Metrológica do Rio Grande do Sul em 2007, da competência do laboratório na realização de seus ensaios no setor de espectroscopia no infravermelho⁷ e busca ampliar futuramente a introdução do reconhecimento de outros ensaios na área de materiais poliméricos.

1.2.1 Sistemas de gestão de qualidade em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento, ensino e prestação de serviços

Em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento (P&D) que executam trabalhos para clientes externos é muito importante ter e manter um SGQ bem organizado e preferencialmente reconhecido ou acreditado por entidade certificadora para prover e assegurar a sua competência e confiabilidade nos resultados obtidos. Além de conferir vantagens como credibilidade, maiores oportunidades de obtenção de recursos públicos e privados através de parceiros para projetos de pesquisa e desenvolvimento em colaboração com empresas e indústrias e melhorar a qualidade técnica da pesquisa, maximiza o valor do trabalho de pesquisa através da exploração das competências científicas e dos recursos técnicos disponíveis.

As dificuldades encontradas para implantação de num SGQ em laboratórios universitários estão relacionadas à natureza complexa e variada das atividades de pesquisa, aos resultados inesperados, aos eventos imprevisíveis e às limitações impostas pelas abordagens das normas existentes e ainda à sua estrutura, atividades e funções: técnicos e pessoas envolvidas no SGQ tem outras atividades além das relacionadas com os serviços de ensaios, e à presença de pessoal temporário (bolsistas, estudantes e cientistas visitantes).

Os objetivos do SGQ no LAPOL são:

- Atender as necessidades dos clientes garantindo a qualidade dos serviços prestados, dos ensaios executados e dos resultados obtidos, com imparcialidade, integridade e confiabilidade;
- Buscar um constante aprimoramento técnico e humano em um processo de melhoria contínua;
- Detectar e corrigir possíveis erros;

- Conquistar novos clientes.

1.2.2 Requisitos gerenciais do sistema de gestão de qualidade no LAPOL

Devido à semelhança de atuação e à proximidade, o LAPOL compartilha com o Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais o LACOR um SGQ único, respeitando as diferenças técnicas entre os mesmos. O sistema atende somente a prestação de serviços de ensaios com demanda externa, não envolvendo as atividades de ensino ou pesquisa, também realizadas nos laboratórios.

O SGQ possui um Manual da Qualidade onde estão dispostos e definidos a estrutura de documentação, seu controle e distribuição, as políticas e objetivos da qualidade, a distribuição de atribuições e responsabilidades de todo o pessoal envolvido nas atividades de ensaio.

Os processos do SGQ do LAPOL são estruturados de uma maneira simplificada, respeitando as rotinas já consolidadas anteriormente e implementando ajustes e melhorias quando necessário. Existem formulários com a finalidade de acompanhar as diversas etapas de um mesmo processo. Por exemplo, a análise crítica de pedidos, propostas e contratos são feitos em um único documento, com o registro das informações que evidenciam o entendimento por parte do cliente dos serviços contratados, do método usado, do prazo previsto e do preço e das anotações das eventuais comunicações durante os ensaios, da sua data de conclusão e do número do relatório final. Para manter a agilidade do processo, este contato com o cliente pode ser feito por telefone, correio eletrônico ou pessoalmente.

O sigilo das informações dos clientes é assegurado através da assinatura de um termo de compromisso de sigilo por todos os componentes da equipe envolvida com os ensaios, da manutenção da documentação com informação de cliente sob acesso seguro e controlado e, sempre que possível, da descaracterização da amostra, o que impede a identificação do cliente durante o ensaio.

1.2.3 Requisitos técnicos do sistema de gestão de qualidade no LAPOL

Para atender aos requisitos técnicos do SGQ no LAPOL foram estabelecidos locais específicos para a realização dos ensaios e demais atividades de prestação de serviços, com acesso restrito à equipe diretamente envolvida. Também foi definido que somente algumas pessoas iriam operar os equipamentos, realizar os ensaios e executar as demais atividades

ligadas à prestação de serviços para os clientes, sendo adequadamente treinadas, capacitadas e autorizadas.

Para a realização dos ensaios, são usadas metodologias baseadas em normas já publicadas, traduzidas e formatadas em procedimentos, que são alterados quando necessário. São usados formulários para assegurar o atendimento aos parâmetros dos ensaios e a rastreabilidade das medições e a equipe é orientada a seguir integralmente os procedimentos e efetuar os registros adequados. A qualidade dos ensaios é garantida através da participação periódica em programas interlaboratoriais e da realização de ensaios com materiais de referência.

Todos os equipamentos e instrumentos são periodicamente calibrados e verificados, de forma a assegurar o seu desempenho adequado, e suas instruções de operação estão disponíveis no local de utilização.

1.3 ESTRUTURA DO LABORATÓRIO DE ENSAIOS ESPECTROSCÓPICOS DO LAPOL

O setor de ensaios espectroscópicos do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) está localizado no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) Av. Bento Gonçalves, 9500, setor 4, prédio 74, térreo, sala 114, bairro Agronomia em Porto Alegre óRS.

O ambiente do laboratório de ensaios espectroscópicos é composto por uma ante-sala para preparação de amostras e interligada a outra sala onde se encontram os equipamentos Spectrum 1000 ó FTIR Spectrometer ó Perkin Elmer e LABRAM ó Micro-Raman Spectrometer ó Jobin Yvon/Horiba. A temperatura e umidade neste laboratório são controladas de forma a manter-se na faixa de 15 a 35 °C e abaixo de 75 % respectivamente, com auxílio de condicionador de ar e desumidificador.

Na ante-sala para preparação de amostras tem-se uma capela para uso nos trabalhos envolvendo solventes, uma estufa Nova Ética 440D à vácuo para secagem de reagentes e amostras, e para preparação de pastilhas de amostras com KBr, uma centrífuga Herolab Unicen para separação de fases e frações de amostras, além de vidrarias e outros acessórios utilizados para a preparação de amostras.

1.4 O ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO ó SPECTRUM 1000

O espectrômetro de infravermelho Spectrum 1000 da Perkin Elmer, Figura 4, é um espectrômetro com transformada de Fourier que contém, em uma única unidade, as seguintes partes:

- Um compartimento para amostra, de feixe único, purgável. Pode ser operado nos modos razão, feixe único ou interferograma.
- Um sistema ótico que permite a coleta de dados entre 7800 e 100 cm^{-1} , com uma resolução máxima de 1 cm^{-1} .
- Um detector de infravermelho médio de LiTaO_3 (tantalato de lítio). Pode ser utilizado também um detector de DTGS (sulfato de triglicínio deuterado) ou como opcional MCT (mercúrio cádmio telúrio) ou PAS (detector fotoacústico).
- Um sistema eletrônico baseado no processador integrado Motorola 68340.

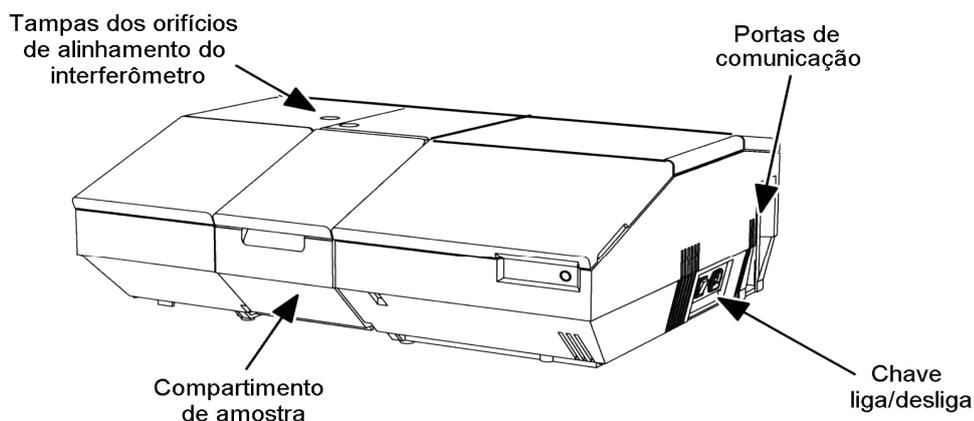


Figura 4. Espectrômetro FTIR Spectrum 1000 ó Perkin Elmer⁸.

A sua operação é realizada através do Software Spectrum instalado num computador conectado ao mesmo.

O LAPOL possui ainda o acessório para obtenção de espectros no infravermelho por reflexão, o HATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance).

O Spectrum 1000 é submetido à verificações periódicas com estudos de tendências para avaliar seu status de calibração. Com o objetivo de assegurar a qualidade dos ensaios o LAPOL participa de programas interlaboratoriais para espectroscopia no infravermelho.

1.5 NORMAS ASTM E MÉTODOS DE ENSAIOS PARA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os métodos de ensaios utilizados para a análise de materiais por espectroscopia no infravermelho no LAPOL são baseados nas normas ASTM. Sua complementação visou facilitar seu uso e adequação às necessidades do laboratório. O método modificado foi validado através da realização dos ensaios comparativamente ao método original.

Os métodos ASTM utilizados para a realização das análises por espectroscopia no infravermelho são:

- *ASTM D 2621: Standard Test Method for Infrared Identification of Vehicle Solids From Solvent-Reducible Paints*⁹

Este método é utilizado para a identificação de veículos sólidos de tintas base solventes por espectroscopia no infravermelho.

Este método de teste padronizado prescreve a caracterização qualitativa ou identificação resina de uma tinta por espectroscopia no infravermelho. Os espectros são obtidos a partir de filmes secos da resina isolada de tintas. Os tipos de resinas são identificados comparando os espectros com uma coleção de espectros de referência no infravermelho.

A identificação qualitativa de resinas de tintas é utilizada na caracterização de revestimentos desconhecidos, em investigações no controle de processos ou ainda para resolução de problemas.

- *ASTM D 2702: Standard Practice for Rubber Chemicals ó Determination of Infrared Absorption Characteristics*¹⁰

Este método é utilizado para a determinação de absorções no infravermelho, características para produtos de borracha.

Esta prática padronizada estabelece uma forma rápida e simples para comprovar a identidade de um produto de borracha através da comparação de seu espectro infravermelho com o espectro de uma amostra de referência. Pode ser usada para avaliação de matérias-primas, detecção de contaminações ou diferenças em produtos a base de borracha, bem como servir de base para acordo entre o fabricante e o usuário.

- *ASTM D 3677: Standard Test Methods for Rubber ó Identification by Infrared Spectrophotometry*¹¹

Estes métodos de teste padronizados abrangem a identificação de borracha por espectroscopia no infravermelho de produtos de pirólise (pirolisados) e filmes.

Estes métodos de teste são aplicáveis a borrachas no estado natural e, quando compostas, a borrachas tanto curadas como não curadas. No LAPOL é usado apenas o método referente à análise qualitativa desses materiais.

- *ASTM E 1252: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*¹²

Este método padronizado descreve o procedimento para análise qualitativa de materiais orgânicos e inorgânicos com o uso de espectroscopia no infravermelho. Têm o propósito de descrever o preparo de amostras e a obtenção de espectros, bem como de fornecer orientações básicas para a interpretação dos mesmos.

Este método é utilizado para análise de qualquer tipo de amostra (polímeros, materiais inorgânicos) em suas diversas formas de apresentação (filme, líquido, pó, etc.).

Todos os métodos de análise de materiais baseados nessas normas ASTM são reconhecidos pela Rede Metrológica do RS no LAPOL desde o final de 2007 até os dias atuais.

2 PROCEDIMENTOS E METODOLOGIAS

2.1 RECEBIMENTO DE AMOSTRAS

As amostras são recebidas no laboratório (LAPOL) por um técnico laboratorista que registra no formulário Solicitação de Ensaios as informações do solicitante e das amostras (identificação do solicitante e identificação interna), as características da amostra e o(s) ensaio(s) solicitado(s). Também é registrado(s) o(s) método(s), o prazo previsto para o resultado, o valor dos ensaios e a forma de pagamento, observações, a aprovação do cliente e do laboratório para o ensaio. As amostras aprovadas para análise são acondicionadas em embalagens conforme as suas naturezas físico-químicas e armazenadas em local adequado na sala de preparação de amostras e/ou de ensaios até a execução dos mesmos.

No momento do recebimento é feita a inspeção da amostra e, de acordo com a necessidade manifestada pelo cliente, são definidas as técnicas e métodos disponíveis para atendê-lo.

A Tabela 1 apresenta os exemplos de amostras analisadas através da técnica de espectroscopia no infravermelho que serão apresentadas nas discussões e resultados no decorrer desse trabalho.

2.2 ESCOLHA DO MÉTODO DE ENSAIO Ó PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

A escolha do método de ensaio e a preparação de amostra dependem da natureza física da amostra ou pode ser resultante de acordo com o cliente. É às vezes necessária a realização de outros ensaios complementares para resolver o problema do cliente, não comentado neste trabalho.

A Tabela 2 relaciona as amostras e os respectivos métodos de ensaio/preparação de amostra utilizados na obtenção dos espectros no infravermelho.

Tabela 1. Amostras, descrição e objetivos dos ensaios por espectroscopia no infravermelho.

Amostras	Descrição	Objetivo
A-001	Anel o-ring de corpo de válvula.	Identificar material
B-001 e B-002	Borrachas de coloração branca.	Ensaio comparativo entre amostras. Identificar materiais.
C-001, C-002 e C-003	Frações resina (solúvel e insolúvel) e borracha de adesivo.	Identificar componente(s).
D-001	Adesivo.	Identificar componente(s).
E-001	Desmoldante.	Identificar componente(s).
F-001	Peça amarela de material usado em procedimentos odontológicos.	Identificar material.
G-001	Filme plástico.	Identificar material.
H-001	Produto líquido não identificado.	Verificar componente(s).
I-001	Monofilamentos	Verificar e identificar material.
J-001	Peça preta	Verificar e identificar material.
K-001	Contaminação encontrada em lote de poliestireno reciclado.	Identificar material.
L-001 e L-002	Frações resina e P+C de tinta.	Identificar componente(s).

2.3 PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DO ESPECTRO DAS AMOSTRAS

Os procedimentos para obtenção dos espectros no infravermelho das amostras seguem as normas ASTM referenciadas na Tabela 2.

2.3.1 Pré-tratamento de amostras

Algumas amostras podem requerer pré-tratamento antes da análise por infravermelho, como amostras contendo água, negro de fumo ou outros absorvedores altamente ativos, e

devem ser tratadas para remover a interferência. Alguns produtos de borracha estão impregnados em materiais inertes tais como terras diatomáceas ou argila. Neste caso, uma extração com solvente e subsequente evaporação pode separar o produto de borracha do material inerte. No caso de tintas pode ser necessário efetuar separação prévia dos pigmentos por extração com solvente e centrifugação ou ainda separação dos componentes do binder através de solubilidade seletiva (no caso de mistura física) ou decomposição química.

Tabela 2. Amostras e métodos de ensaio/preparação de amostra.

Amostras	Método de ensaio/Preparação de amostra (ASTM de referência)
A-001	Pastilha de KBr (D 2702)
B-001 e B-002	HATR (D 2702) e pirólise (D 3677)
C-001, C-002 e C-003	Filme a partir de solução e pastilha de KBr (E 1252)
D-001	Filme a partir de solução (E 1252)
E-001	Filme a partir de solução (E 1252)
F-001	Pastilha de KBr (E 1252)
G-001	Filme (E 1252)
H-001	Filme líquido (E 1252)
I-001	Filme fundido (E 1252)
J-001	Filme fundido (E 1252)
K-001	Filme a partir de solução (E 1252)
L-001 e L-002	Filme a partir de solução (D 2621) e pastilha de KBr (E 1252)

2.3.2 Pastilha de KBr

A obtenção da amostra na forma de pastilha de KBr para o ensaio de espectroscopia no infravermelho está descrita nas ASTM D 2702 e E 1252. A utilização de uma das duas normas vai depender das características, propriedades e possíveis aplicações da amostra a ser analisada. Quando não se conhece completamente tal informação utiliza-se como método de

ensaio a ASTM E 1252, uma vez que se trata de um procedimento mais geral para amostras de diversas naturezas.

Geralmente esta técnica se aplica a amostras sólidas na forma de pó. Pode ser usada para outros tipos de amostras sólidas, desde que seja possível a sua fragmentação em partículas de tamanho inferior ao comprimento de onda da luz.

Descrição do procedimento:

Efetuar a redução do tamanho de partícula da amostra utilizando gral e pistilo, misturar intimamente com KBr em pó em proporções adequadas, colocar no molde (pastilhador) e prensar para formar a pastilha. Colocá-la no suporte adequado e obter o espectro infravermelho. O espectro obtido desta maneira pode conter bandas extras cristalinas ou a amostra pode reagir com o KBr e produzir bandas espúrias. Para amostras de plásticos e borrachas ou ainda outras que são de difícil moagem, pode ser realizada fragmentação com auxílio de estilete ou outro instrumento cortante ou utilizado nitrogênio líquido para torná-las quebradiças.

É muito importante o controle de qualidade do KBr em uso, uma vez que a sua qualidade impacta diretamente na obtenção de um bom espectro no infravermelho na forma de pastilha de KBr. Este controle é feito através da obtenção de um espectro da pastilha de KBr do produto assim que é recebido. Este então é analisado e se estiver adequado é aprovado para uso, sendo o espectro arquivado junto à solicitação de aquisição do produto. Um exemplo de um espectro de uma pastilha de KBr para espectroscopia do fornecedor Sigma-Aldrich está ilustrado na Figura 5.

2.3.3 Técnica de obtenção de filme a partir de uma solução

Essa técnica é descrita nas ASTM D 2621, D 2702 e E 1252.

Descrição do procedimento:

Dissolver ou diluir a amostra em um solvente volátil adequado. Aplicar então a solução sobre um cristal de NaCl ou KBr formando um filme. Pode ser recomendado secar o filme obtido ao ar ou ainda em estufa com circulação natural, forçada ou a vácuo. Observar se houve a remoção completa do solvente ou a formação de bandas espúrias devido à orientação do cristal. A solução pode também ser aplicada sobre uma placa de vidro ou outra superfície não aderente, de onde o filme seco poderá ser removido e colocado em um suporte de amostra

para subsequente análise por infravermelho. Para polímeros em emulsão, pode-se utilizar também uma argola de arame para a formação do filme. A argola deve ser mergulhada brevemente na emulsão e o filme formado, após secagem ao ar, poderá ser analisado no espectrofotômetro.

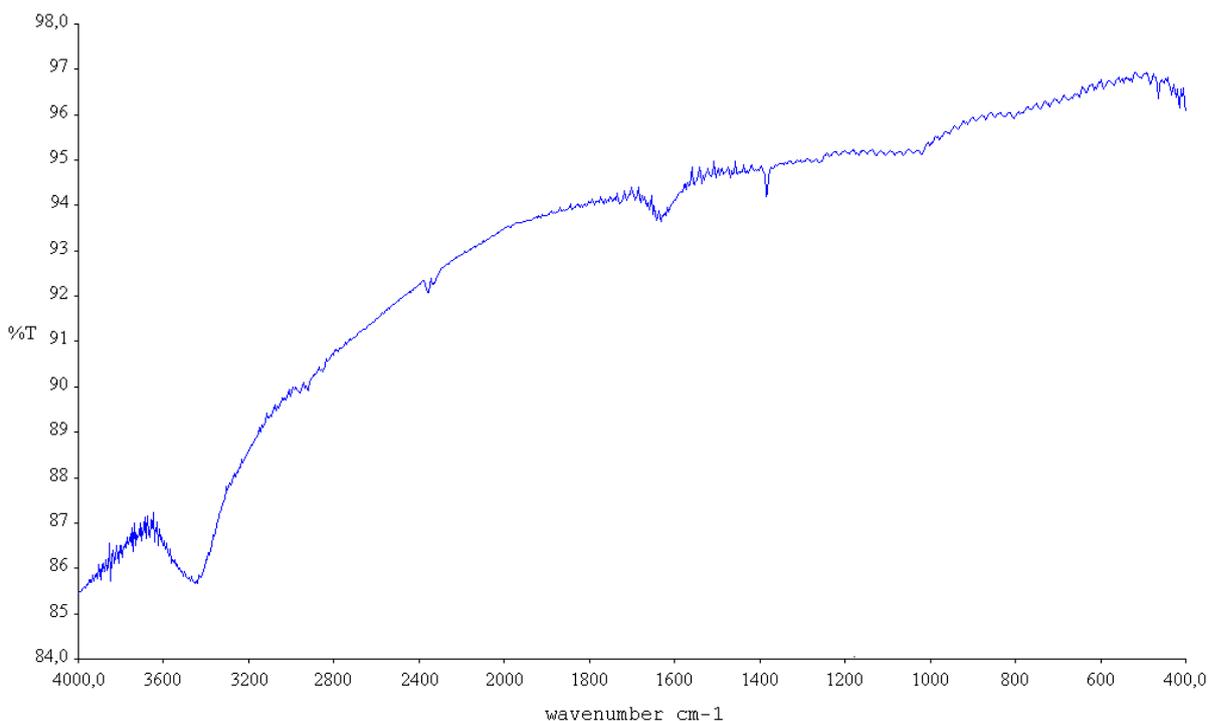


Figura 5. Espectro no infravermelho da pastilha obtida de KBr Sigma-Aldrich lote 1434318

2.3.4 Técnica de HATR ó Refletância Total Atenuada Horizontal

Esse método é descrito na ASTM E 1252 e também mencionado na ASTM D 2621.

O acessório de HATR pode ser usado para análise de sólidos como filmes ou parte de amostras, desde que possam ficar homoganeamente aderidas ao cristal. Amostras rígidas podem causar fissuras no cristal ou provocar a quebra do mesmo. É importante que a amostra se estenda por toda a superfície do cristal para que não ocorra perda de sinal, e também que a sua superfície esteja totalmente em contato com o mesmo.

A técnica pode ainda ser adaptada para a aquisição de espectros no infravermelho de líquidos não muito voláteis e não aquosos (a água tem forte absorção no infravermelho ocultando outras bandas), desde que não ataque o cristal. Por exemplo, pode ser usada para uma rápida análise de verificação de solventes.

2.3.5 Técnica de filme líquido

Essa técnica é descrita nas ASTM D 2702 e E 1252 e mencionada na ASTM D 2621.

Podem ser usadas células de absorção com espessuras fixas de 0,01 a 0,5 mm para líquidos de baixa viscosidade ou células desmontáveis para amostras líquidas de maior viscosidade. Neste caso, deve-se colocar algumas gotas do líquido viscoso sobre uma janela de NaCl ou KBr, colocar a outra janela em cima e apertar para remover o excesso até que a espessura de filme desejada seja obtida. Inicialmente, a espessura desejada pode ser obtida pelo método da tentativa e erro. Uma espessura de amostra de 0,02 a 0,1 mm geralmente fornece um bom espectro. Podem ainda serem usados espaçadores para ajustar a espessura da amostra.

2.3.6 Técnica de filme fundido

Essa técnica é descrita nas ASTM D 2702 e E 1252.

O método consiste em fundir a amostra, em condições adequadas para não degradá-la, e aplicar um filme fino sobre a face de um cristal ou adaptar o filme formado em um suporte adequado.

2.3.7 Técnica de suspensão

Essa técnica é descrita nas ASTM D 2702 e E 1252. Pode ser usada para amostras sólidas ou na forma de pasta.

Descrição do procedimento:

Moer bem a amostra com gral e pistilo (o tamanho de partícula deve ser inferior ao do comprimento de onda da luz) e adicionar a uns poucos miligramas de pó, no gral, a quantidade de agente de suspensão mínima suficiente para obter uma pasta. Fazer a leitura do espectro da pasta resultante em uma célula desmontável ou entre duas janelas sobrepostas. Uma suspensão adequada terá aspecto transparente. Um aspecto turvo indica que será necessária maior moagem.

Amostras pastosas e/ou gelatinosas podem ser depositadas em forma de uma fina camada sobre uma pastilha ou janela de KBr ou NaCl. Deve-se cuidar para que não escorram.

Obter o espectro diretamente ou, se necessário eliminar algum solvente presente, secar em estufa a 60°C por 2 horas ou conforme as necessidades e características da amostra.

2.3.8 Técnica de Pirólise

Essa técnica é descrita na ASTM D 3677 e usada para análise de borrachas.

Descrição do procedimento:

Uma pequena quantidade da borracha extraída e seca é rapidamente pirolisada em um pequeno tubo de teste mantido na zona quente de uma chama de gás. Um teste para cloro é conduzido durante a pirólise com uso de papel indicador vermelho do Congo. Algumas gotas do pirolisado são depositadas sobre uma janela de sal (KBr ou NaCl) e então obtido o espectro infravermelho.

A borracha é identificada por comparação com espectros padrão de referência e/ou por consulta a uma tabela de absorções para diagnóstico (frequências significativas de absorção). É recomendado que os laboratórios prepararem espectros de todas as borrachas que possam vir a serem analisadas. Estes espectros devem ser preparados da mesma forma e usando o mesmo equipamento que será usado para amostras desconhecidas.

Antes da pirólise, a borracha é submetida a um processo de extração. A norma indica o uso de equipamento tipo soxhlet ou similar. Devido à pequena quantidade de amostra necessária, esta extração pode ser simplificada utilizando um copo béquer. Neste caso a amostra moída ou cortada e embrulhada em papel de filtro ou tecido de nylon é colocada no copo béquer juntamente com o solvente desejado, e o béquer coberto por um vidro de relógio é colocado em chapa aquecida sob agitação a aproximadamente 90°C. Após o período indicado (mínimo 4 horas), a borracha extraída é removida do béquer e do papel (ou tecido) e seca a 100°C até ficar isenta de solventes por uma ou duas horas. Depois procede-se à pirólise.

Este procedimento foi realizado em paralelo com a extração por soxhlet para uma determinada amostra para validação desta alteração, os respectivos espectros no infravermelho estão mostrados na Figura 6 e são muito semelhantes entre si.

Desta forma considerou-se que esta alteração não modifica significativamente o método e será incorporada ao procedimento e utilizada sempre que desejado.

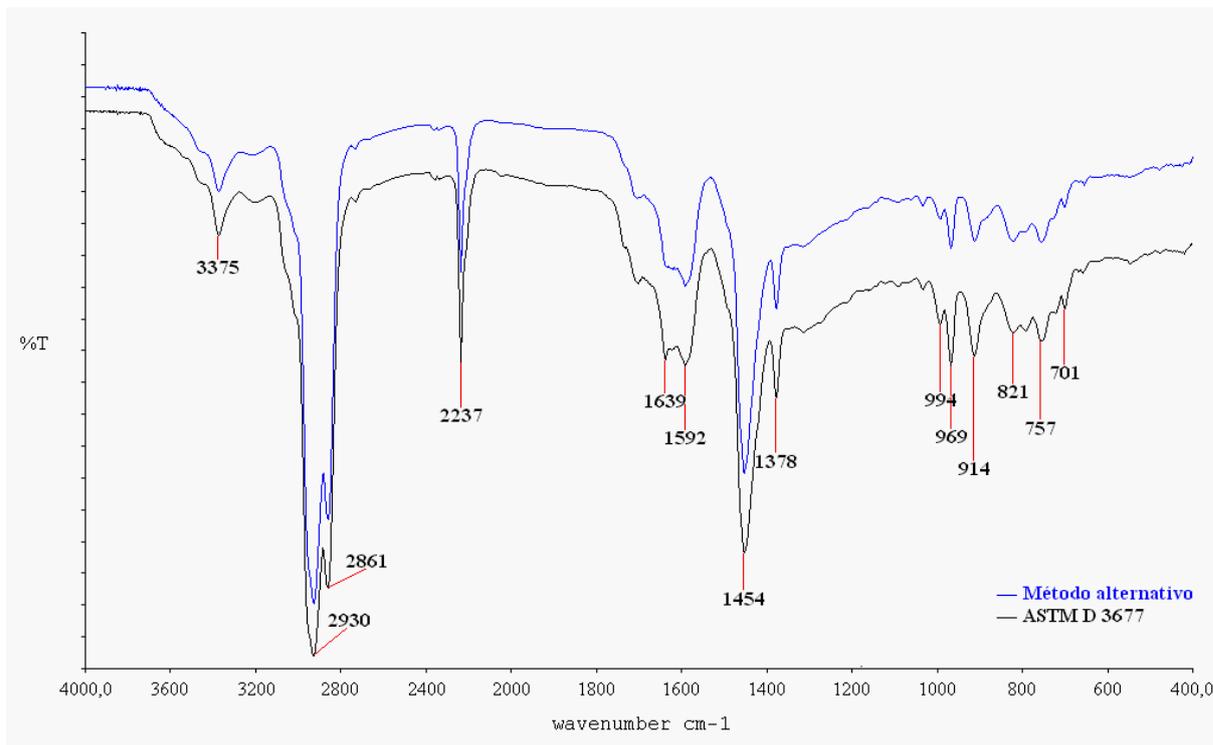


Figura 6. Espectros no infravermelho de uma mesma amostra preparada conforme a norma ASTM D 3677 (espectro inferior em preto) e pelo método alternativo (espectro superior em azul).

2.3.9 Obtenção dos espectros no infravermelho das amostras

As amostras são colocadas em suportes adequados conforme a técnica utilizada na preparação da amostra. Esse suporte é colocado no compartimento de amostra do equipamento para aquisição do espectro no infravermelho. Os parâmetros para a aquisição de espectros são informados no software, e então se procede com a varredura do espectro. Normalmente seguem-se os parâmetros recomendados nas normas ASTM ou então são acordados com o acordado com o solicitante do ensaio. Os parâmetros compreendem os seguintes itens:

- *Nome do arquivo e descrição:* Nome do arquivo vinculado a solicitação da amostra e descrição da amostra e método de preparação/ensaio;
- *Modo de aquisição:* O espectro de background (fundo) é adquirido no modo *single beam* e o espectro de amostra no modo *ratio*.
- *Faixa do espectro:* O espectrômetro FTIR Spectrum 1000 em sua configuração atual, com janelas e divisor de feixe constituídos de KBr, permite a obtenção de espectros no intervalo de 7800 a 400 cm^{-1} . Na análise de materiais utiliza-se

normalmente o intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , caso não seja solicitado pelo cliente o uso de outro intervalo possível dentro dos limites da configuração do equipamento.

- *Número de varreduras do espectro:* As normas ASTM recomendam o uso de no mínimo 32 varreduras ou o suficiente para obter espectros isentos de ruídos.
- *Resolução e Intervalo:* Na configuração atual do espectrômetro FTIR Spectrum 1000 a resolução utilizada na aquisição de espectros é de 4 cm^{-1} com intervalo de 1 cm^{-1} . Para usar no Spectrum 1000 resoluções de 1 e 2 cm^{-1} é necessário inserir um acessório chamado J-Stop (Jacquinot Stop) no suporte para o porta amostra.
- *Unidade:* Os espectros podem ser adquiridos em porcentagem de transmitância (%T), absorbância (A) ou ainda porcentagem de refletância (%R).

Antes de executar uma varredura de espectro de uma amostra faz-se a varredura do *background* que serve como uma prova em branco para eliminar as interferências do ambiente, como presença de umidade e CO_2 .

As amostras ensaiadas são registradas no Controle de Análises Espectroscópicas ó FTIR. São registradas a identificação interna das amostras, a solicitação de ensaio, a data da solicitação, o executor da análise, a pasta de arquivo de dados, a identificação do arquivo e a data da análise. O acesso às solicitações de ensaio onde se encontram os dados de clientes externos é permitido apenas ao pessoal envolvido e responsável pelos ensaios. As solicitações de ensaios internas em andamento (alunos, pesquisadores e professores) são mantidas na bancada para consulta pelos alunos autorizados que executam os seus ensaios. Após o término dos ensaios todas as solicitações de ensaios são armazenadas em arquivos morto, acessível apenas ao pessoal autorizado.

2.4 INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

A interpretação dos espectros no infravermelho obtidos é feita num primeiro momento pelo perfil do espectro e presença de bandas características principais de grupos funcionais como C=O (1800 a 1650 cm^{-1}), OH (3500 a 3200 cm^{-1}), banda larga para OH de ácidos (3400 a 2700 cm^{-1}), C=O (1300-1000 cm^{-1}), N-H (3400-3200 cm^{-1}) C-H alifáticos saturados (3000-2800 cm^{-1}), =C-H insaturados (3100-3000 cm^{-1}), C=C aromáticos (1650-1450 cm^{-1}) entre outras.

Com este indicativo das bandas principais presentes tem-se idéia do tipo de produto do qual se trata a amostra e com isso faz-se a consulta a tabelas de absorções características das classes de produtos e coleções de espectros em atlas de espectros impresso^{13,14} ou biblioteca eletrônica¹⁵ de espectros no infravermelho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a aquisição dos espectros das amostras, os mesmos são interpretados com uso de tabelas de absorções características para grupos funcionais, biblioteca eletrônica de espectros no infravermelho anexada ao software de controle do equipamento, tratamento de dados e ainda por comparação com produtos comerciais disponíveis em atlas de espectros no infravermelho ou ainda com espectros de padrões obtidos no LAPOL.

3.1 Amostra A-001

O objetivo da análise da amostra A-001 foi determinar a sua composição, ou seja, de que tipo de material se trata do ponto de vista químico, a fim de verificar se está coerente com o que o fornecedor do material informou ao cliente solicitante da análise.

A amostra é um anel o-ring do corpo de uma válvula, constituído de material com flexibilidade limitada. A preparação desta amostra para a realização da análise consistiu de uma fragmentação de parte da amostra, raspagem leve da superfície com auxílio de lâmina afiada (estilete), em quantidade e de tamanho adequados para a obtenção de pastilha da amostra com KBr.

O espectro da amostra A-001 (Figura 7) foi obtido pela técnica de pastilha de KBr, segundo a norma ASTM D 2702 e apresenta absorções características de polímero fluorado. As duas bandas de absorção intensas na região de 1300 a 1100 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento assimétrico (1215 cm^{-1}) e simétrico (1152 cm^{-1}) do grupo CF_2 . A absorção em 642 cm^{-1} é referente à vibração de deformação angular simétrica fora do plano (sacudida, *öwaggingö*) do grupo CF_2 e as absorções em 557 cm^{-1} e 505 cm^{-1} são devido a outras vibrações de deformação angular do grupo CF_2 . As demais bandas presentes, de menores intensidades, podem ser devido a acoplamentos das ligações C-C e CF_2 e também à

presença de outros constituintes como carga, pigmento ou aditivo. O espectro da amostra A-001 apresenta semelhanças com o espectro de literatura¹⁴ do politetrafluoretileno.

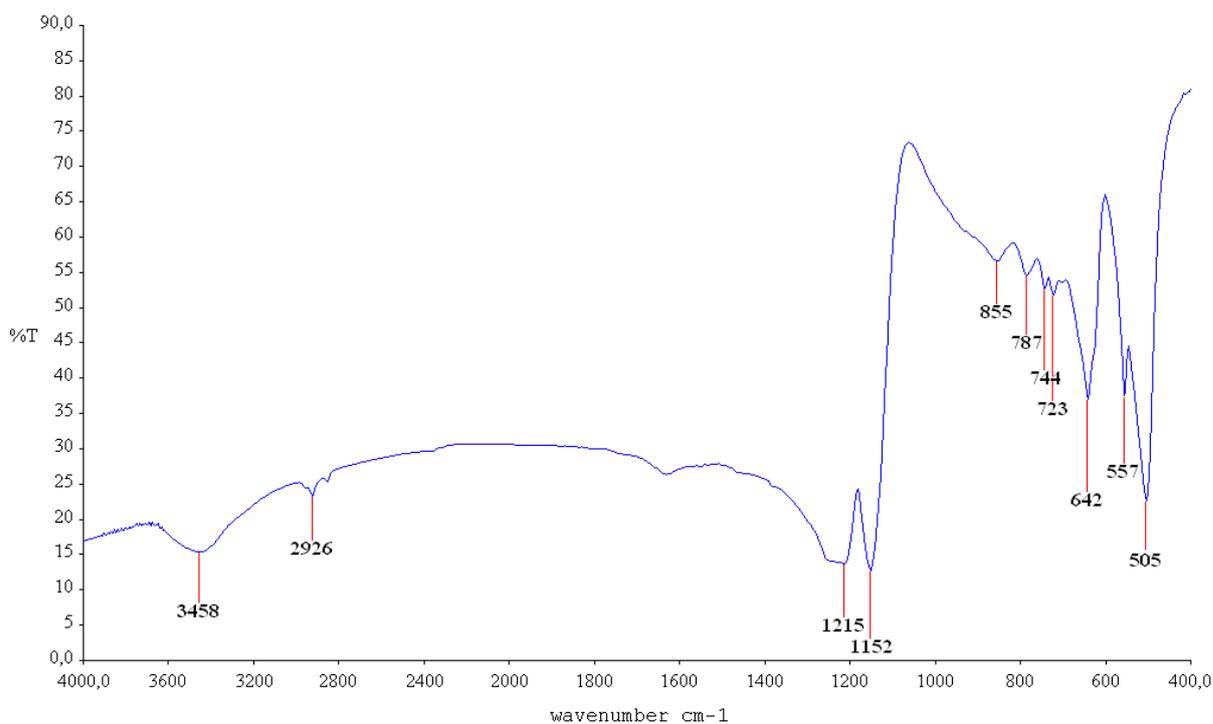


Figura 7. Espectro no infravermelho da amostra A-001 obtido por pastilha de KBr.

3.2 Amostras B-001 e B-002

O objetivo da análise das amostras B-001 e B-002 é comparar os seus espectros e verificar se as amostras possuem a mesma composição, pois segundo o fornecedor trata-se do mesmo material. O cliente solicitante do ensaio afirma que testes realizados no seu laboratório apresentaram resultados diferentes, indicando uma possível diferença na composição das amostras a ser verificada pela espectroscopia no infravermelho.

As amostras são pedaços de borracha de coloração branca. Devido à natureza física das amostras, numa primeira tentativa, obtiveram-se os espectros no infravermelho utilizando o acessório de HATR, norma ASTM D 2702: colocação da amostra sobre cristal de ZnSe fazendo-se uma pequena pressão para maximizar o contato entre a superfície da amostra e cristal, seguido de leitura do espectro com auxílio do software.

Conforme mostrado na Figura 8, os espectros apresentam pequena diferença na região de impressão digital, mas devido à forma de aquisição do espectro e da amostra apresentar,

além do polímero base, pigmentos, cargas e aditivos, observam-se bandas que ocultam e sobrepõem as bandas de interesse.

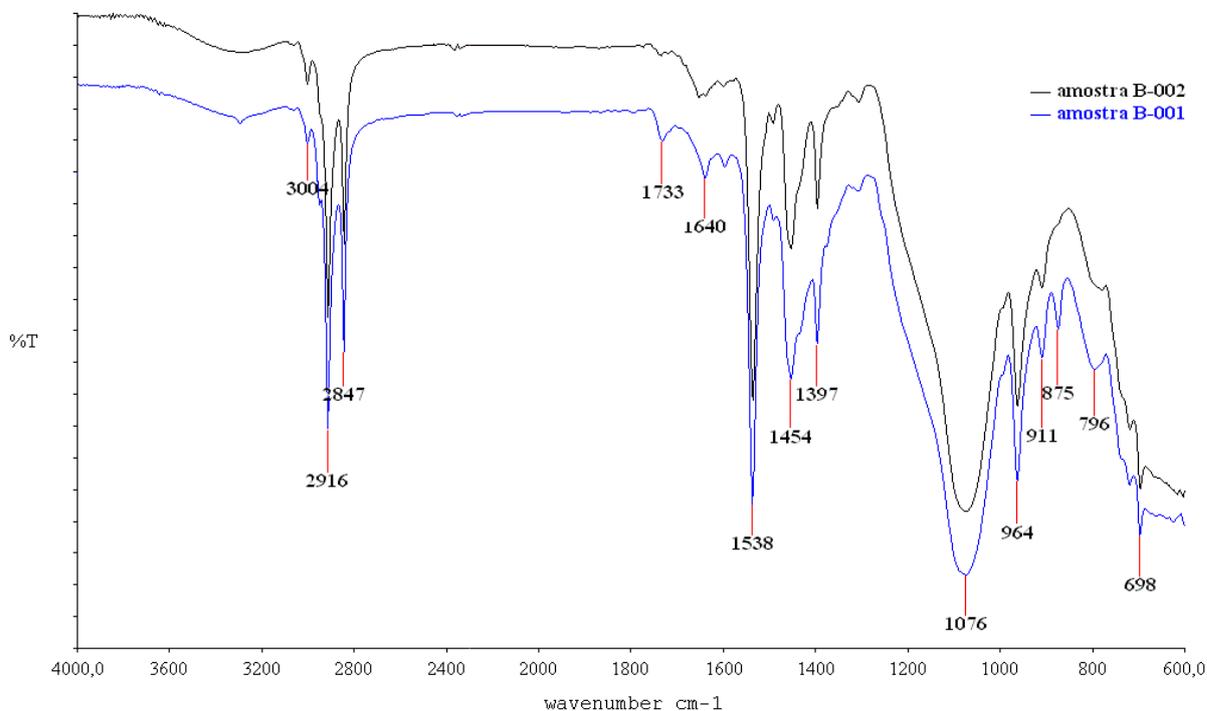


Figura 8. Espectros no infravermelho das amostras B-001 (espectro inferior em azul) e B-002 (espectro superior em preto) obtidos pela técnica de HATR.

Na tentativa de uma melhor caracterização dos polímeros base das amostras, utilizou-se a técnica de pirólise ó método alternativo a ASTM D 3677, inserindo o pirolisado entre janelas de KBr para a obtenção dos espectros no infravermelho. Os espectros dos pirolisados das amostras encontram-se na Figura 9.

Evidenciam-se nos espectros obtidos por HATR absorções características de estearato de zinco, indícios da presença de copolímero estireno-butadieno e absorções intensas na região de SióO, provavelmente devido à sílica (e/ou algum derivado de silicone). Observa-se ainda presença de outras absorções não identificadas de menor intensidade e pequenas diferenças em algumas intensidades relativas de bandas entre os espectros, o que pode ser devido à forma de obtenção destes.

No espectro obtido a partir do pirolisado da amostra B-001 identifica-se a presença de absorções características de copolímero estireno-butadieno-isopreno. O espectro obtido a partir do pirolisado da amostra B-002 apresenta absorções características de copolímero estireno-butadieno, mas não há evidências da presença de isopreno.

A tabela 3 apresenta resumidamente as principais bandas de diagnósticos¹¹ relacionando a presença (P) e ausência (A) das bandas características para cada copolímeros nas amostras B-001 e B-002.

Tabela 3. Bandas de absorção diagnósticas¹¹ presentes (P) ou ausentes (A) para os copolímeros butadieno, estireno e isopreno nas amostras B-001 e B-002.

Butadieno			Estireno			Isopreno		
Bandas (cm ⁻¹)	Amostras		Bandas (cm ⁻¹)	Amostras		Bandas (cm ⁻¹)	Amostras	
	B-001	B-002		B-001	B-002		B-001	B-002
990	P	P	1490	P	P	1640	P	P
962	P	P	990	P	P	1370	P	P
909	P	P	962	P	P	909	P	P
813	P	P	909	P	P	885	P	A
695	P	P	775	P	P	800	P	A
-	-	-	699	P	P	-	-	-

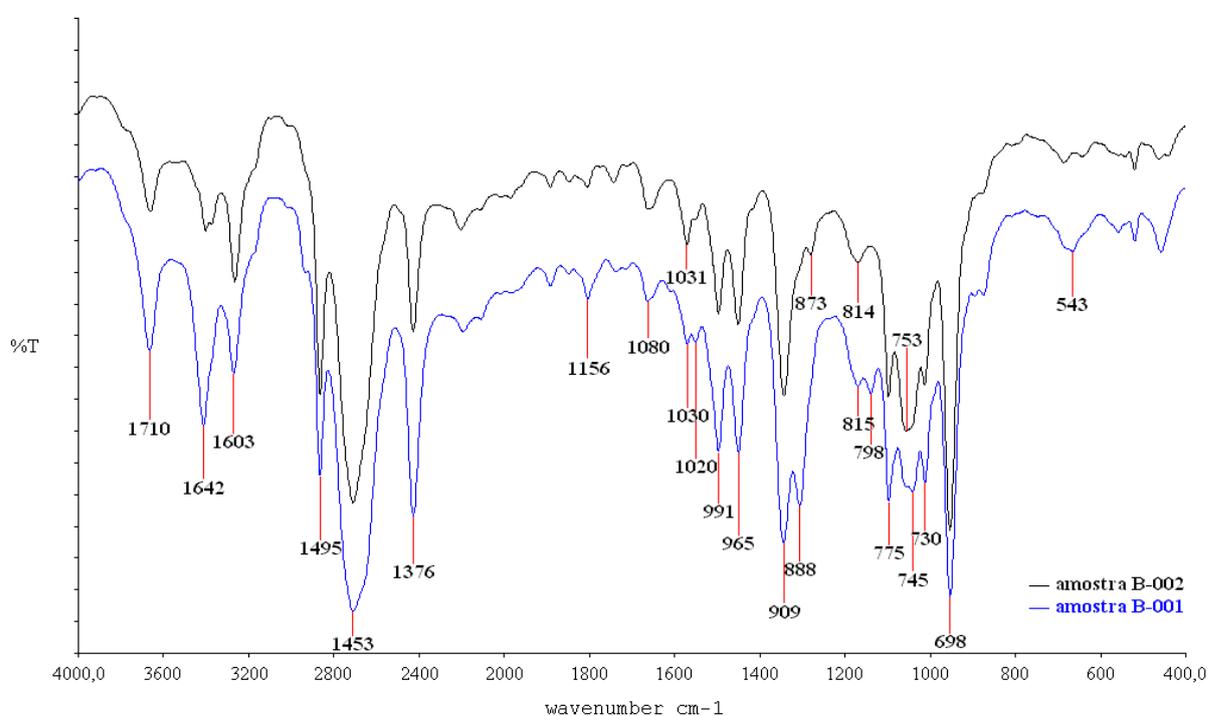


Figura 9. Espectros no infravermelho, ampliados na área de interesse para diagnóstico, das amostras B-001 (em azul) e B-002(em preto) obtidas pela técnica de pirólise.

3.3 Amostras C-001, C-002 e C-003

O objetivo da análise das amostras C-001, C-002 e C-003 é identificar a composição das amostras por espectroscopia no infravermelho.

As amostras são constituídas da fração resina solúvel (C-001) e insolúvel (C-002) em etil acetato e da fração borracha (C-003) de adesivo. A separação das frações resina e borracha foi realizada pelo cliente por coagulação da borracha com etanol. A fração resina solúvel e insolúvel foram separadas por diluição em etil acetato e centrifugação no LAPOL, uma vez que a fração resina apresentava duas fases (solúvel e insolúvel). Os métodos utilizados para a preparação das amostras e obtenção dos espectros seguem a ASTM E 1252.

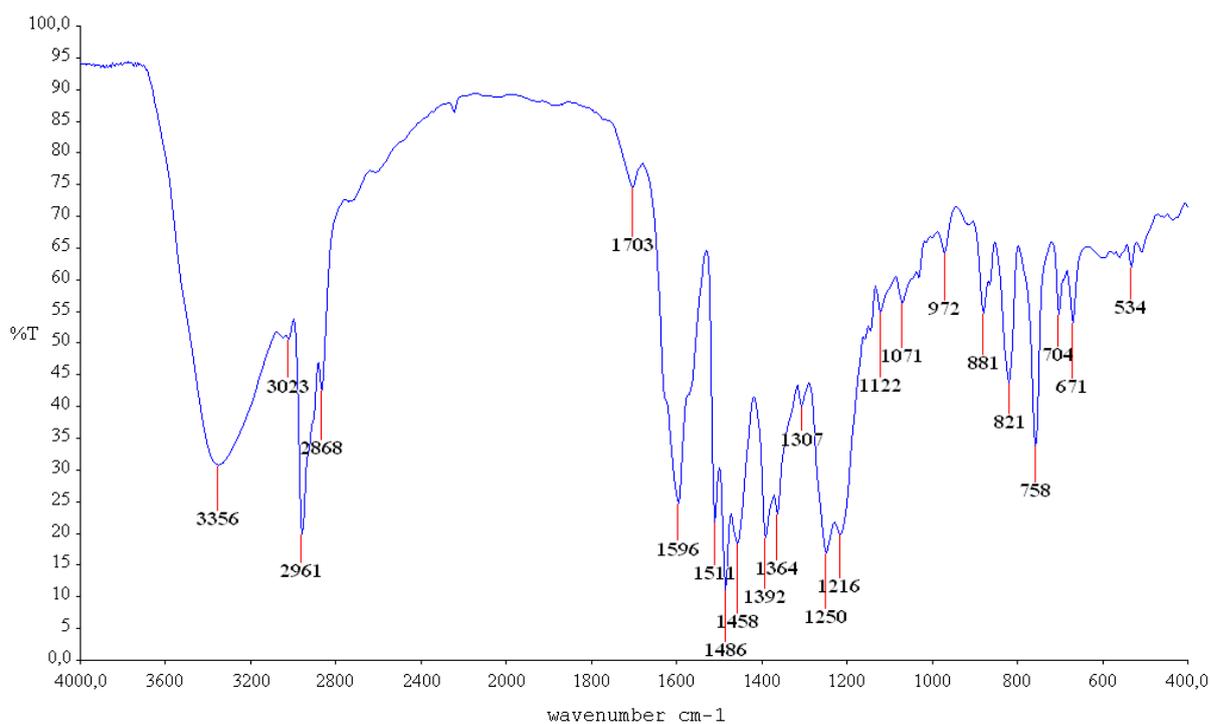


Figura 10. Espectro no infravermelho da amostra C-001 obtido pela técnica de filme a partir de solução da amostra.

A fração resina solúvel em etil acetato, C-001, foi analisada através da técnica de filme obtido por aplicação da solução sobre janela de KBr e secagem em estufa a 60 °C por duas horas para eliminação do solvente residual. O espectro no infravermelho é mostrado na Figura 10 e apresenta absorções características do grupo OóH (3356 cm^{-1}), estiramento CóH de compostos insaturados (3023 cm^{-1}) e saturados (2961 cm^{-1} e 2868 cm^{-1}), estiramento C=C ($1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$), deformação angular de CóH (1392 cm^{-1} e 1364 cm^{-1}), estiramento CóOóC

(1250 cm^{-1} e 1216 cm^{-1}) e substituições em aromáticos ou alcenos ($900\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) que são semelhantes às observadas em espectros de literatura de polímeros fenol formaldeído. O espectro da amostra C-001 é semelhante a espectros de amostras padrões do cliente.

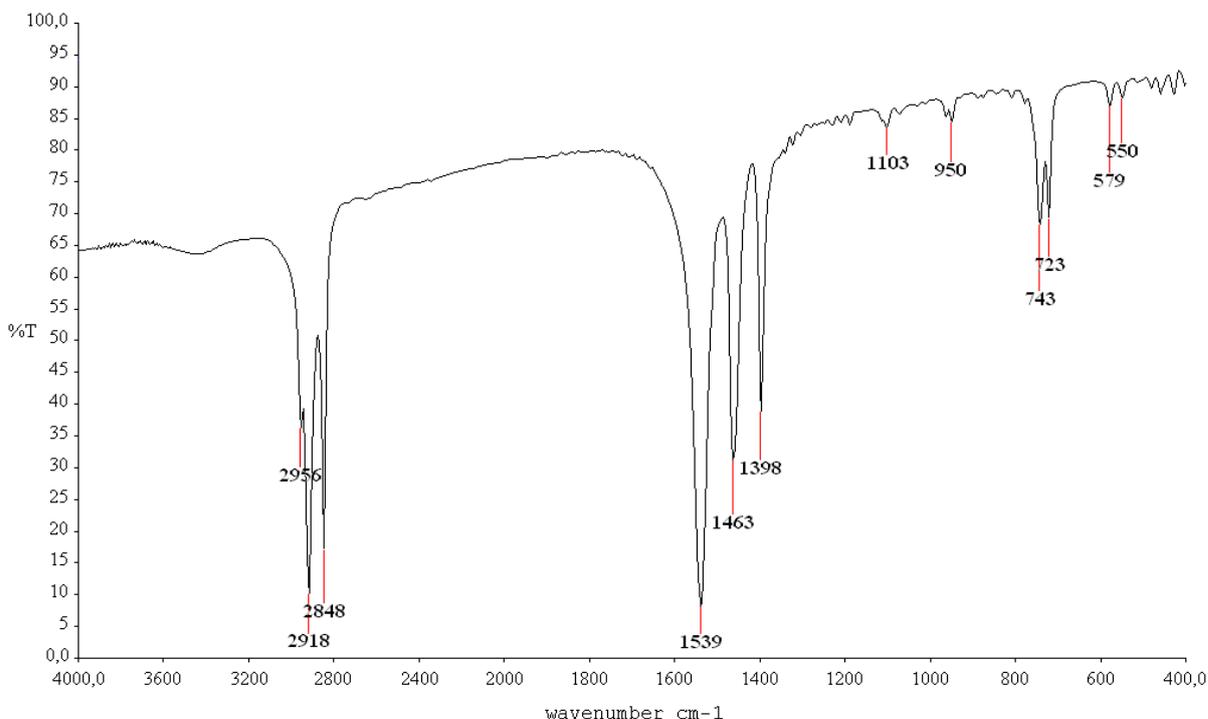


Figura 11. Espectro no infravermelho da amostra C-002 obtido pela técnica de pastilha de KBr.

A fração resina insolúvel em etil acetato, C-002, foi analisada através da técnica de pastilha de KBr. O sólido insolúvel obtido da separação da fração resina foi pulverizado e misturado em proporções adequadas com KBr, homogeneizado, colocado no molde pastilhador e prensado em aproximadamente 8 tons de pressão. A pastilha obtida foi colocada em suporte adequado para leitura do espectro no equipamento. O espectro obtido é mostrado na Figura 11. São observadas predominantemente neste espectro absorções características de estearato de zinco: estiramento COH de compostos saturados na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, deformação angular de COH (1463 cm^{-1} e 1398 cm^{-1}), estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ (1539 cm^{-1}) de frequência menor que ésteres devido à influência do íon metálico, deformação angular do grupo $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ (743 cm^{-1}) e do grupo $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ (723 cm^{-1}) para $n > 4$ e ainda a ausência da absorção referente ao estiramento do grupo $\text{C}\text{O}\text{O}\text{C}$, pois o oxigênio do grupo está ligado a um carbono e ao zinco e assim confirmando a presença do sal.

A fração borracha, C-003, foi analisada também pela técnica de filme obtido a partir de solução. A amostra foi diluída em tolueno, aplicada sobre janela de KBr e seca em estufa a

vácuo a 60 °C por duas horas. Após secagem a janela foi colocada em suporte adequado para aquisição do espectro, Figura 12. Neste espectro observam-se absorções características de copolímero butadieno ó acrilonitrila, além de absorções de pouca intensidade que podem ser referentes a resíduo da fração resina.

As absorções características de copolímero butadieno ó acrilonitrila presentes no espectro da amostra C-003 são: estiramento C-H de compostos insaturados (3074 cm^{-1}) e saturados ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ (2237 cm^{-1}), estiramento do grupo $\text{C}=\text{C}$ ($1680\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$), deformação angular fora do plano de C-H ($1450\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), substituição na ligação dupla do butadieno (970 cm^{-1} e 918 cm^{-1}).

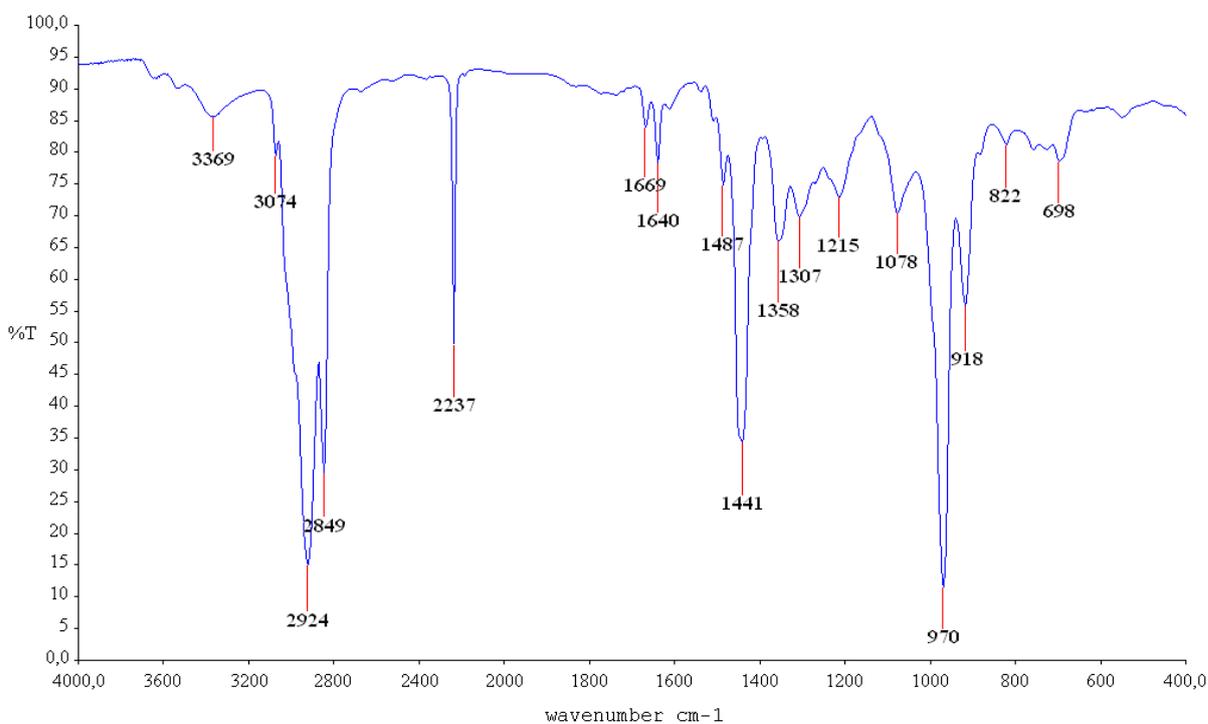


Figura 12. Espectro no infravermelho da amostra C-003 obtido pela técnica de filme a partir de solução da amostra.

3.4 Amostra D-001

O objetivo da análise da amostra D-001 é verificar a sua composição. A amostra é um adesivo.

A amostra D-001 foi analisada através da técnica de filme obtido a partir de solução, norma ASTM E1252. A amostra foi diluída em metiletilcetona seguida da aplicação da

solução sobre janela de KBr e secagem em estufa a vácuo a 40 °C por duas horas. A janela foi colocada em suporte adequado para aquisição do espectro.

O espectro no infravermelho da amostra D-001 (Figura 13) apresenta absorções características de poliéster uretano alifático: estiramento N6H (3390 cm^{-1}), estiramento C6H de compostos saturados (3000-2800 cm^{-1}), estiramento do grupo C=O (1731 cm^{-1}) de éster e/ou uretano, estiramento do grupo C6N (1527 cm^{-1}), deformação angular fora do plano de C6H (1450-1300 cm^{-1}) e estiramento do grupo C6O6C (1263 cm^{-1} e 1175 cm^{-1}).

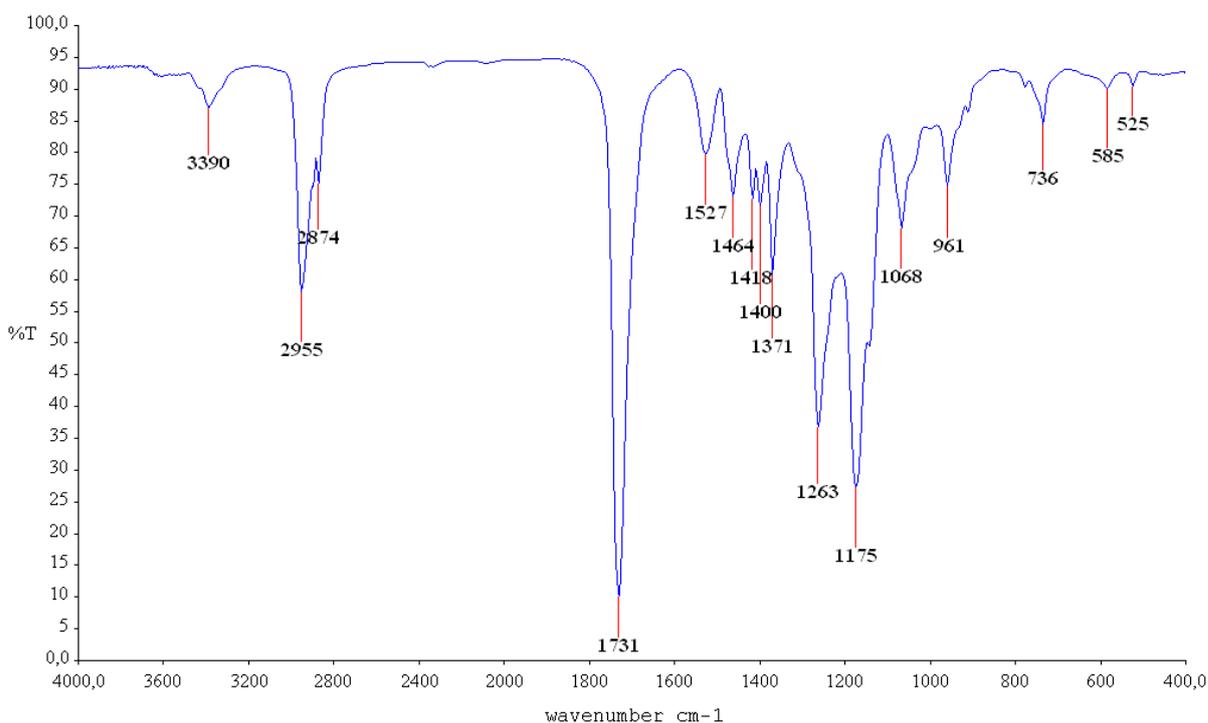


Figura 13. Espectro no infravermelho da amostra D-001 obtido pela técnica de filme a partir de solução da amostra.

3.5 Amostra E-001

O objetivo da análise da amostra E-001 (desmoldante) é identificar o(s) seu(s) componente(s).

O método utilizado para a análise dessa amostra foi o de filme obtido a partir de solução, norma ASTM E 1252. A amostra foi aplicada diretamente sobre uma janela de KBr e seca em estufa a 40 °C por duas horas. A janela de KBr com a amostra foi colocada em suporte adequado para aquisição do espectro.

O espectro no infravermelho da amostra E-001 (Figura 14) apresenta bandas de absorção características de produto a base de silicone, semelhante aos espectros de aditivos da *Dow Corning®*¹³. As absorções características correspondentes são: estiramento C^oH de compostos saturados (3000-2800 cm⁻¹) deformação angular fora do plano de C^oH (1450-1300 cm⁻¹), *bending* simétrica Si^oC (1261 cm⁻¹), estiramento Si^oO (1093 cm⁻¹ e 1023 cm⁻¹) e estiramento Si^oC (800 cm⁻¹) de siloxanos.

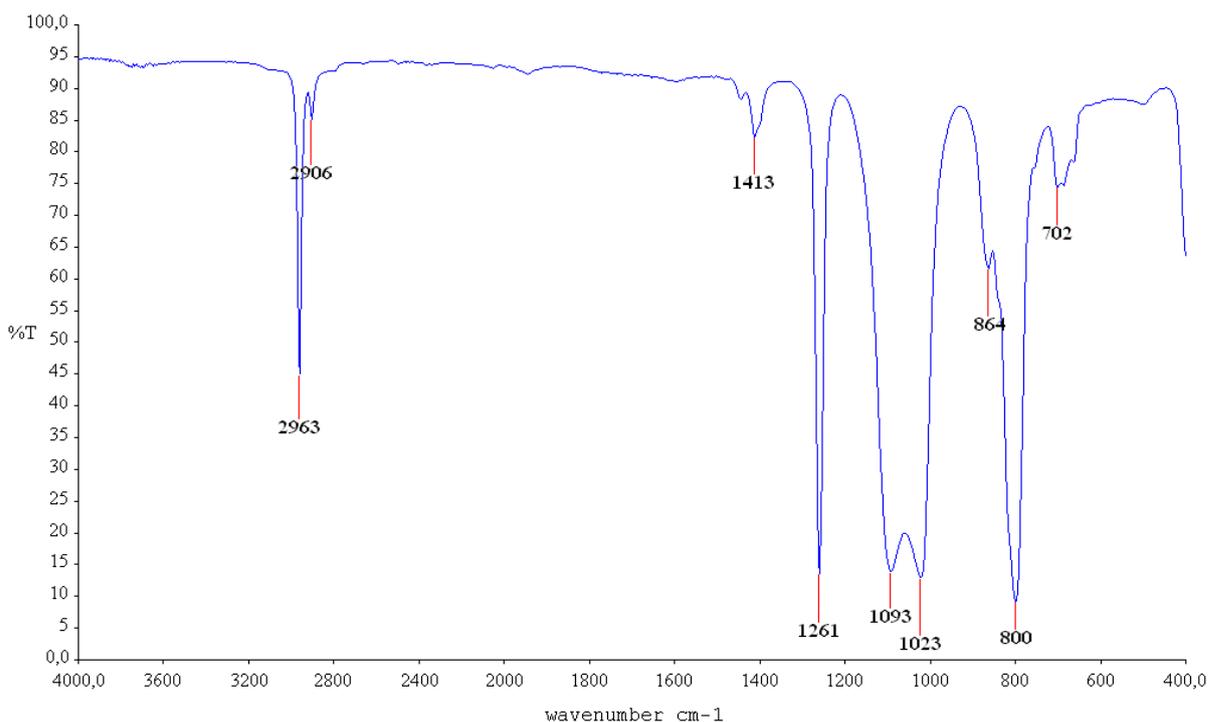


Figura 14. Espectro no infravermelho da amostra E-001 obtido pela técnica de filme a partir de solução da amostra.

3.6 Amostra F-001

A amostra F-001 é uma peça amarela de material usado em procedimentos odontológicos. O objetivo da análise é identificar o material.

O método utilizado para a análise dessa amostra foi o de pastilha de KBr, norma ASTM E 1252. O material foi fragmentado da amostra com auxílio de estilete e confecção de pastilha da amostra com KBr.

O espectro no infravermelho da amostra F-001 na Figura 15, apresenta absorções características de poliéster do tipo tereftalato, podendo se tratar de PBT (tereftalato de polibutileno), por apresentar maior semelhança aos espectros de literatura¹⁴ do PBT. Mas não se descarta a possibilidade de conter ainda outro componente em menor teor não detectado

por esta técnica analítica. A absorção em 3422 cm^{-1} é característica de grupo OH em ligações hidrogênio, mas pode se tratar de banda espúria devida interação com KBr ou absorção de umidade amostra durante a confecção da pastilha. Outras bandas características de poliésteres observadas no espectro são: estiramento C O^{H} de compostos saturados ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) e insaturados (ombro acima de 3000 cm^{-1}), estiramento do grupo C=O (1714 cm^{-1}) de éster, estiramento do grupo C=C ($1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$), deformação angular fora do plano de C O^{H} ($1450\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), estiramento do grupo C $\text{O}^{\text{O}}\text{C}$ (1280 cm^{-1} e 1080 cm^{-1}), e deformação angular assimétrica no plano de C O^{H} (728 cm^{-1}) típica de aromático para-substituído.

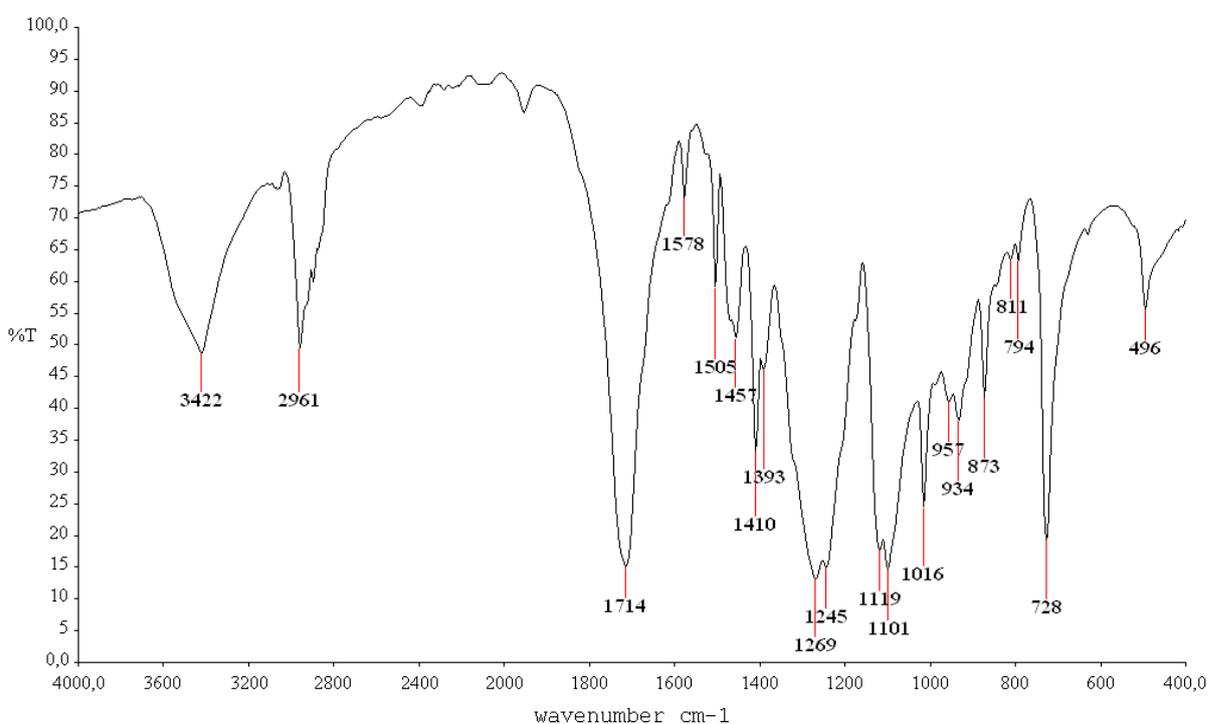


Figura 15. Espectro no infravermelho da amostra F-001 obtido pela técnica de pastilha de KBr.

3.7 Amostra G-001

A amostra G-001 é um filme plástico. O objetivo da análise dessa amostra é identificar o material.

A análise foi realizada conforme a norma ASTM E 1252, colocando-se um pedaço do filme em suporte adequado para leitura no equipamento.

Observam-se no espectro no infravermelho da amostra G-001 na Figura 16, absorções características de hidrocarbonetos alifáticos saturados: estiramento C O^{H} de compostos saturados (2920 cm^{-1} e 2852 cm^{-1}), deformação angular de C O^{H} (1465 cm^{-1} , 1368 cm^{-1} e 1304

cm^{-1}), deformação angular assimétrica no plano (balanço, *örockingö*) de CH_2 (720 cm^{-1}) de cadeias de hidrocarbonetos com número de carbonos maior que quatro. O espectro apresenta-se muito semelhantes a espectros de polietileno e a copolímeros de polietileno com outros hidrocarbonetos alifáticos.

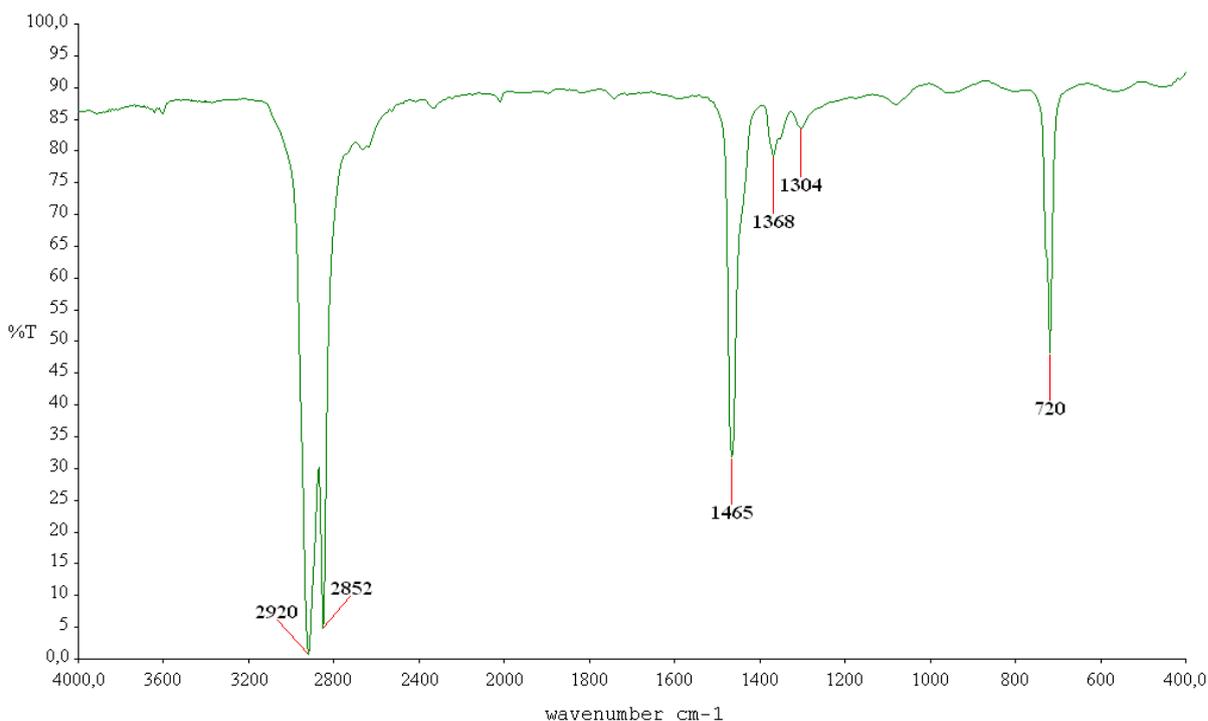


Figura 16. Espectro no infravermelho da amostra G-001 obtido diretamente do filme de amostra.

3.8 Amostra H-001

A amostra H-001 é um produto líquido não identificado. O objetivo da análise dessa amostra é identificar a sua composição.

A análise da amostra H-001 foi realizada por aplicação da amostra entre janelas de KBr colocadas em suporte adequado para leitura do espectro no equipamento.

O espectro da amostra H-001 na Figura 17, apresenta bandas de absorção semelhantes às observadas em espectros de isocianatos aromáticos¹³. As absorções características principais observadas no espectro são: estiramento C-H de compostos saturados ($3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$) e insaturados (3027 cm^{-1}), estiramento assimétrico do grupo N=C=O (2273 cm^{-1}), estiramento do grupo C=O (1721 cm^{-1}), estiramento do grupo C=C ($1650\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$), estiramento simétrico do grupo N=C=O ($1460\text{-}1340 \text{ cm}^{-1}$), deformação angular fora do plano

de C₆H (1450-1300 cm⁻¹), estiramento do grupo C=O (1700 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹), e substituição de anel aromático (814 cm⁻¹).

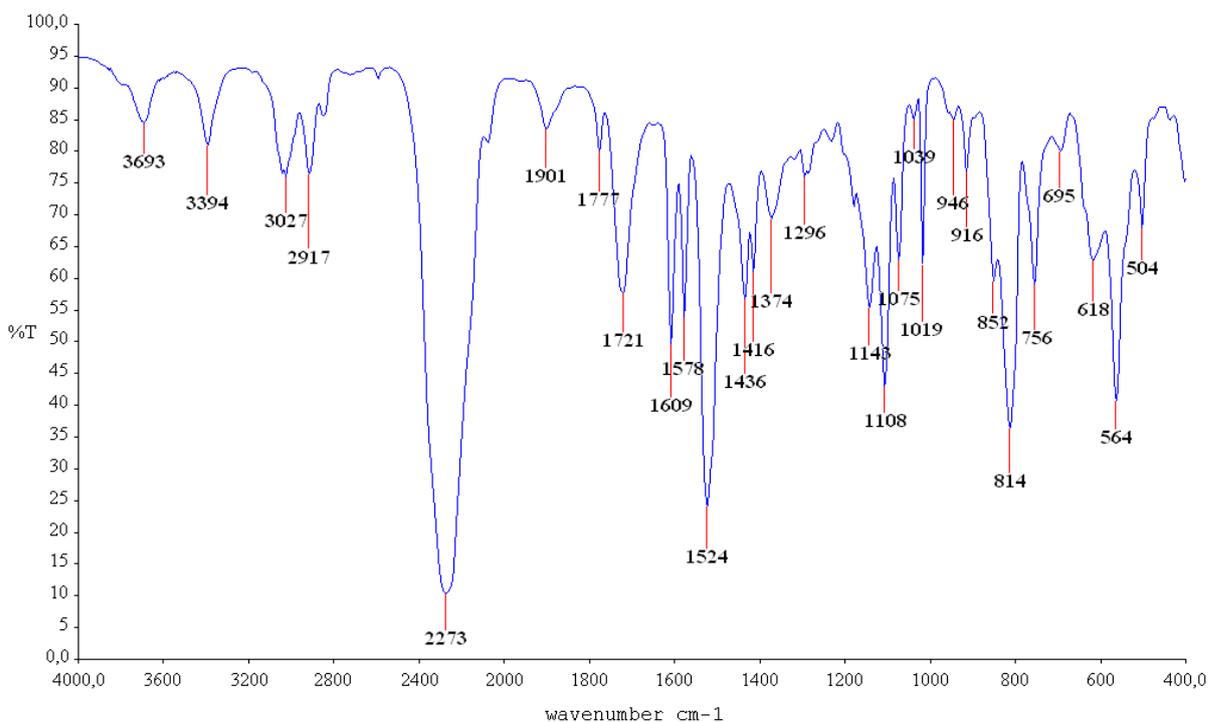


Figura 17. Espectro no infravermelho da amostra H-001 obtido pela técnica de filme líquido.

3.9 Amostra I-001

O objetivo da análise da amostra I-001 é verificar e identificar o material. A amostra I-001 trata-se de monofilamentos utilizados na indústria de escovas e vassouras.

A preparação da amostra I-001 foi realizada pela prensagem da amostra entre folhas de PET à aproximadamente 150-160 °C. Obtendo-se um filme que foi colocado em suporte adequado para leitura do espectro no equipamento.

O espectro da amostra I-001 na Figura 18, apresenta absorções características de polipropileno e evidências de conter também copolímero (etileno-propileno) e/ou polietileno. As principais absorções características observadas no espectro são: estiramento C₆H de compostos saturados (3000-2800 cm⁻¹), deformação angular de C₆H (1462 cm⁻¹, 1377 cm⁻¹, 1359 cm⁻¹ e 1304 cm⁻¹), deformação angular assimétrica no plano (balanço, *õrockingö*) do grupo CH₂ (730 cm⁻¹ e 720 cm⁻¹) de cadeias de hidrocarbonetos com número de carbonos maior que quatro. O espectro apresenta-se muito semelhante a espectros de polipropileno e misturas de copolímeros de etileno e propileno com outros hidrocarbonetos alifáticos.

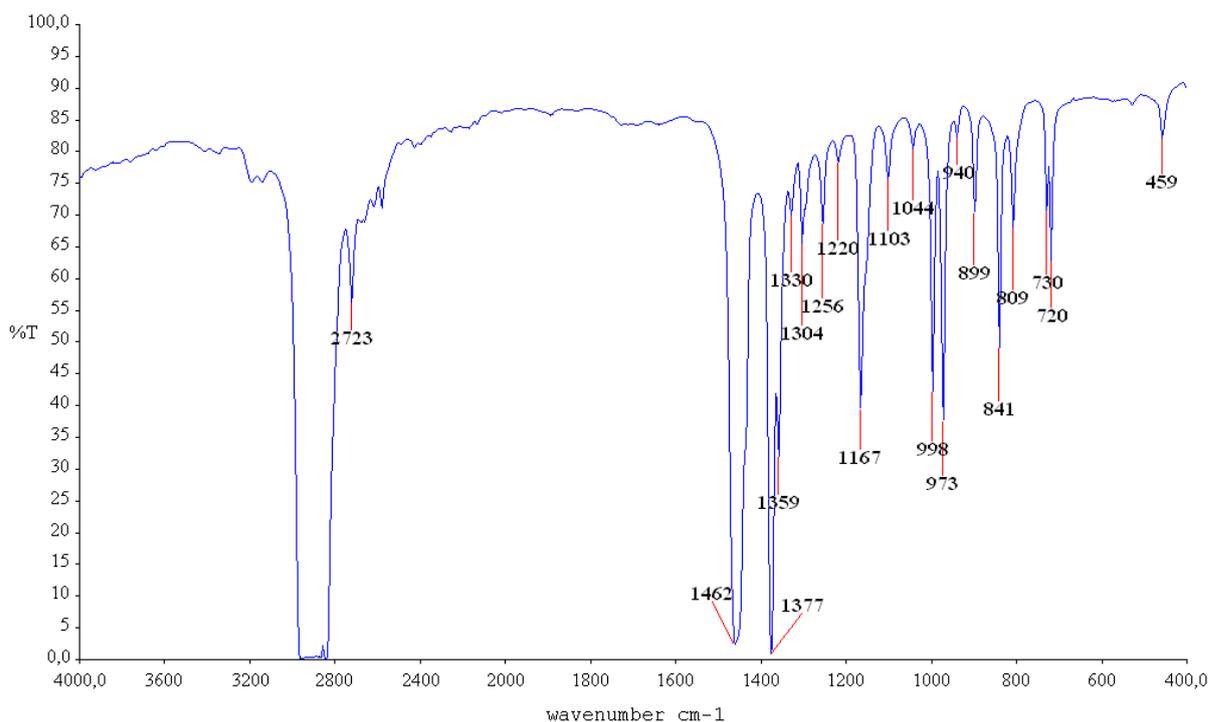


Figura 18. Espectro no infravermelho da amostra I-001 obtido pela técnica de filme fundido.

3.10 Amostra J-001

A amostra J-001 é uma peça preta. O objetivo da análise dessa amostra é verificar e identificar se o material está de acordo com o informado pelo fornecedor.

O método utilizado para a análise dessa amostra foi o de filme fundido, norma ASTM E 1252. Obteve-se um filme fundido da amostra através de prensagem à aproximadamente 180°C, entre folhas de PET. O espectro da amostra J-001 (Figura 19) dessa forma obtido apresenta-se õestouradoö na região de 1300-1000 cm^{-1} . Na tentativa de melhorar a visualização das bandas de absorção características nesta região realizou-se a preparação da amostra através de raspagem leve da amostra com auxílio de lâmina de estilete e confecção da pastilha da amostra com KBr.

Os espectros no infravermelho obtidos da amostra J-001 mostrados na Figura 19, apresentam bandas de absorção características de poli(acetal) e são semelhantes aos espectros dos produtos *Delrin®*. As absorções características principais observadas no espectro são: estiramento CóH de compostos saturados (3000-2800 cm^{-1}), estiramento do grupo C=O (1732

cm^{-1}), deformação angular de $\text{C}=\text{H}$ ($1490\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), vibrações do grupo $\text{C}=\text{O}$ (1237 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} , 936 cm^{-1} e 919 cm^{-1}) e deformação angular de $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ (633 cm^{-1}).

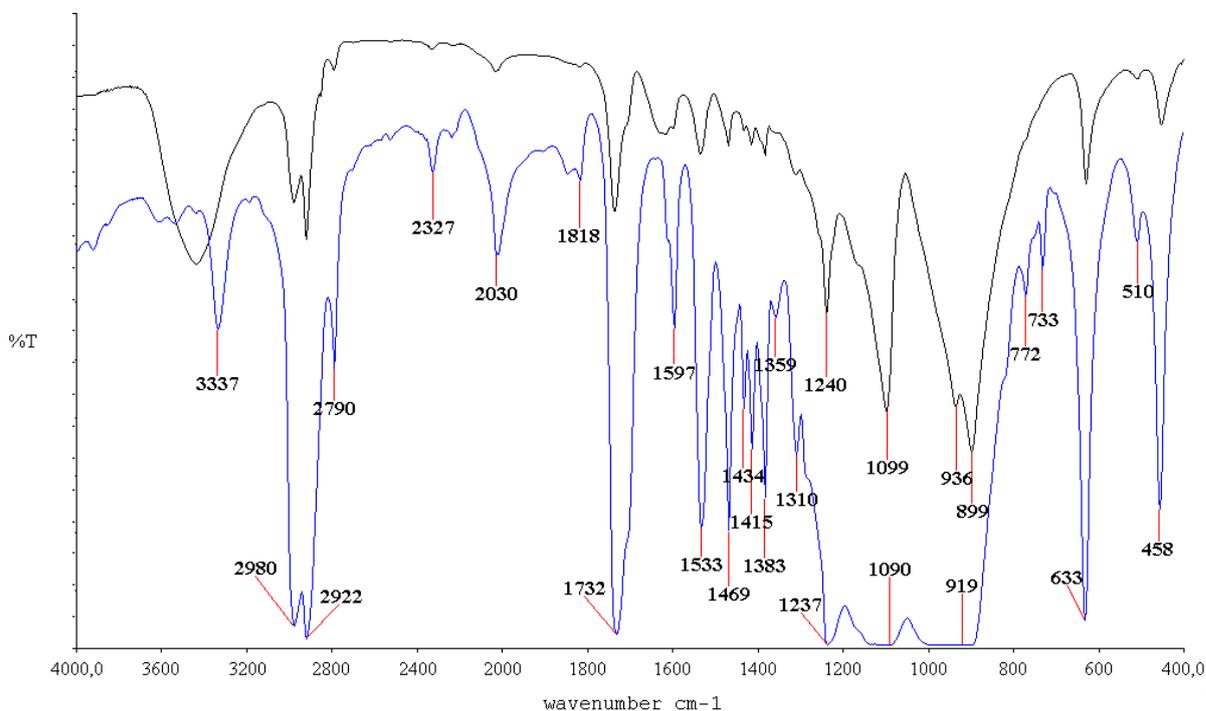


Figura 19. Espectro no infravermelho da amostra J-001 obtido pela técnica de filme fundido (espectro inferior em azul) e obtido pela técnica de pastilha de KBr (espectro superior em preto).

3.11 Amostra K-001

A amostra K-001 trata-se de uma contaminação encontrada em lote de poliestireno reciclado. O objetivo da análise é verificar e identificar o material.

O espectro no infravermelho foi obtido pela técnica de filme obtido por solução, através da dissolução da amostra em clorofórmio e secagem ao ar sobre superfície de vidro na temperatura de aproximadamente $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obteve-se um filme transparente que foi colocado em suporte adequado para leitura no equipamento.

O espectro da amostra K-001 mostrado na Figura 20 apresenta bandas de absorção características de policarbonato: estiramento $\text{C}=\text{H}$ de compostos insaturados (3041 cm^{-1}) e saturados ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ (1776 cm^{-1}), vibrações do grupo $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ($1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$).

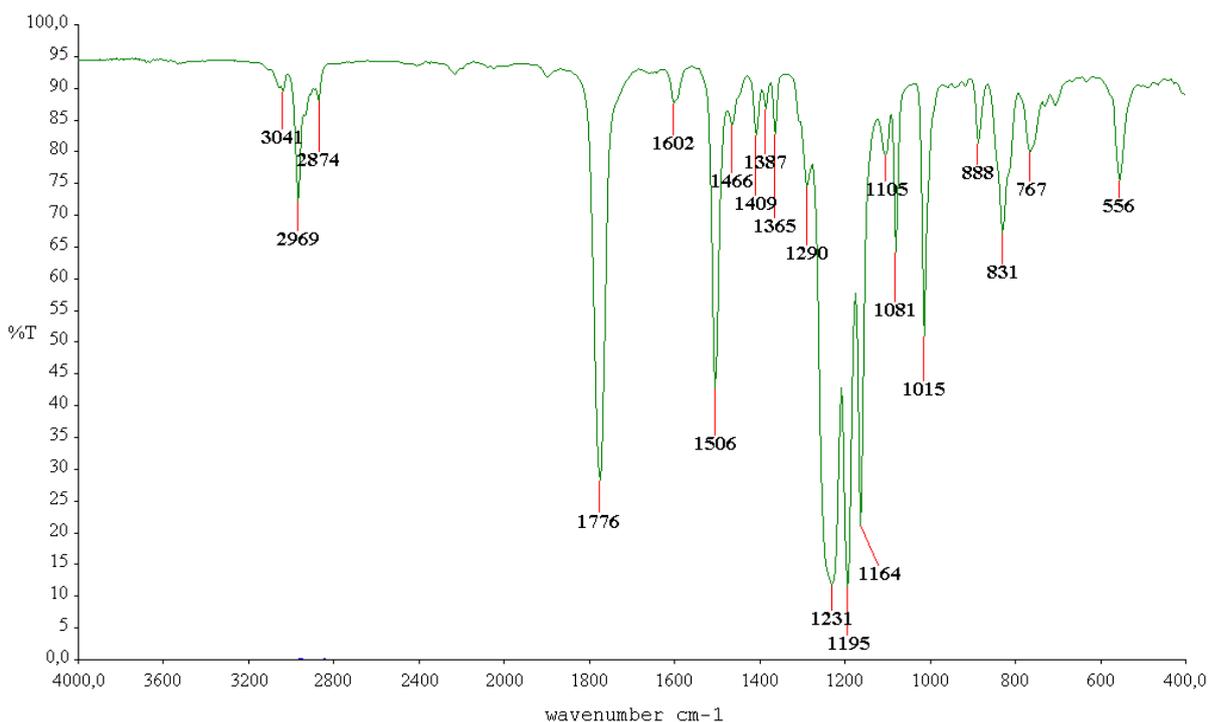


Figura 20. Espectro no infravermelho da amostra K-001 obtido pela técnica de filme a partir de solução.

3.12 Amostras L-001 e L-002

As amostras L-001 e L-002 são as frações binder e P+C extraídas de uma tinta. O objetivo da análise é identificar o(s) componente(s).

As frações binder e P+C foram separadas através de diluição e homogeneização em uma mistura de solventes na proporção de 10 partes de éter etílico, 6 partes de tolueno, 4 partes de etanol e 1 parte de acetona, seguida de centrifugação e lavagens sucessivas por mais três vezes com a mistura de solventes e uma última com acetona a fim de retirar o resíduo de binder do P+C, conforme a instruções de literatura¹⁶. O espectro do binder foi obtido pela aplicação da solução sobre janela de KBr e secagem em estufa a 40 °C por duas horas. O P+C foi seco em estufa para eliminar o solvente, então pulverizado e misturado com KBr para a obtenção da pastilha.

O espectro no infravermelho da amostra L-001 apresenta absorções características de resina acrílica estirenada e hidroxilada. As principais absorções observadas no espectro são: estiramento OóH (3499 cm^{-1}), estiramento CóH de compostos insaturados (3061 cm^{-1} e 3027 cm^{-1}) e saturados ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), estiramento do grupo C=O (1730 cm^{-1}), vibrações do grupo CóOóC ($1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$), substituição do anel estirênico ($\text{CH}_2\text{ cm}^{-1}$).

O espectro no infravermelho da amostra L-002 apresenta absorções características de dióxido de titânio (656 cm^{-1} , 540 cm^{-1} e 426 cm^{-1}) e silicato de alumínio absorções estiramento Si-O ($1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$).

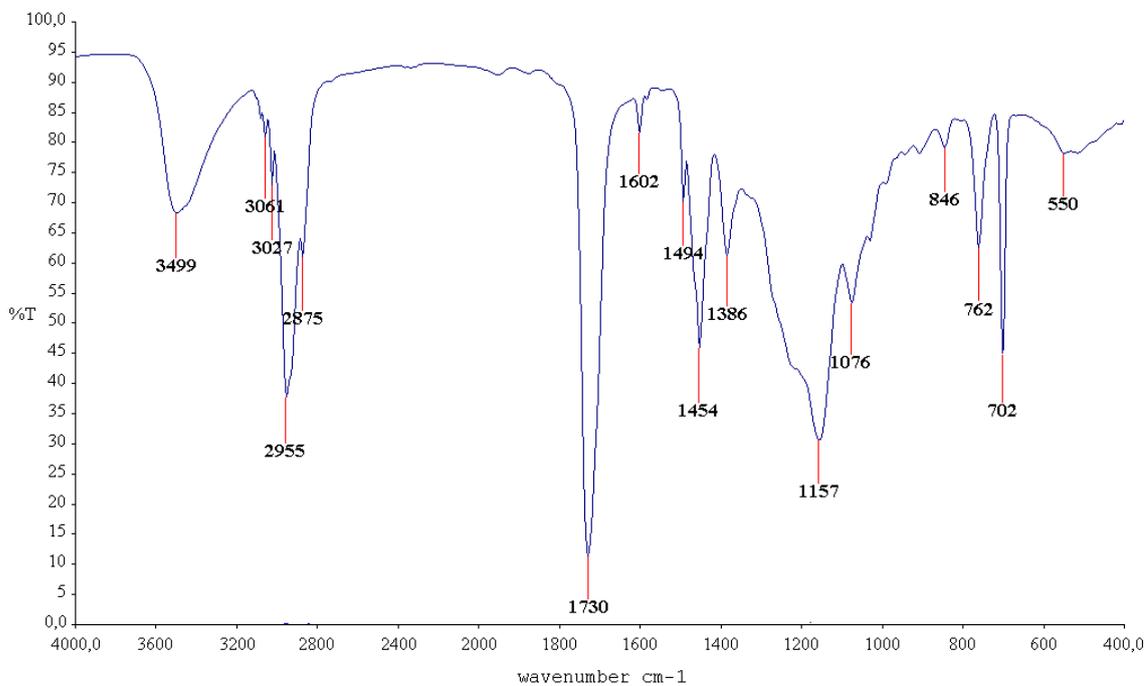


Figura 21. Espectro no infravermelho da amostra L-001 obtido pela técnica de filme a partir de solução.

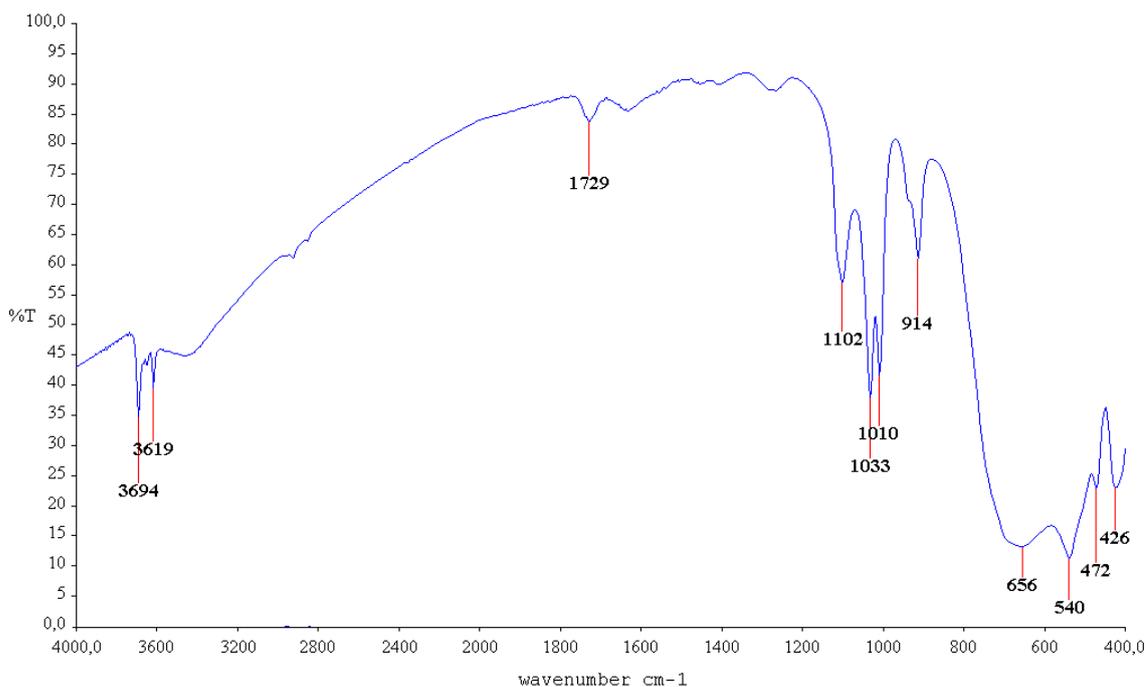


Figura 22. Espectro no infravermelho da amostra L-002 obtido pela técnica de pastilha de KBr.

4 CONCLUSÕES

De maneira geral pode-se concluir deste trabalho que a integração com um sistema de gestão de qualidade é muito importante para a organização de um laboratório de ensaios de universidade e só tem a contribuir para a otimização e a melhoria de ensaios no campo de prestação de serviços, assim como da pesquisa.

O conhecimento das teorias envolvidas na espectroscopia no infravermelho, dos métodos de preparação de amostras e de aquisição de espectros, o funcionamento, a operação, a calibração e a manutenção dos equipamentos utilizados e um longo tempo de experiência prática na execução dos procedimentos são fundamentais para a busca de novas técnicas e para implementação de alternativas válidas para a melhoria e o aprimoramento das análises e dos resultados em química analítica.

Como o LAPOL já é reconhecido junto à Rede Metrológica do Rio Grande do Sul desde o ano de 2007 conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025 em ensaios espectroscópicos no infravermelho é de vital importância manter a organização do laboratório de tal forma a continuar produzindo resultados com qualidade e credibilidade.

A expectativa é que esse trabalho sirva como material base fornecendo conceitos e exemplos que possam ser utilizados futuramente em outros trabalhos acadêmicos, pesquisa e até mesmo na indústria.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 STUART, Barbara. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- 2 PAVIA, Donald L. et al. **Introduction to Spectroscopy**, 4th Edition, Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.
- 3 SILVERSTEIN, Robert M., WEBSTER, Francis X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6ª Edição, Rio de Janeiro: LTC ó Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.
- 4 Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR ISO 9000**: Sistemas de gestão da qualidade - Fundamentos e vocabulário. Rio de Janeiro, 2005.
- 5 Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR ISO 9001**: Sistema de gestão da qualidade - Requisitos. Rio de Janeiro, 2008.
- 6 Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR ISO/IEC 17025**: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.
- 7 GROCHAU, I. H. et al. Implantation of a quality management system in university test laboratories: a brief review and new proposals, **Accred Qual Assur**, vol. 15 (12), 6816-689, 2010.
- 8 HAACK, M. S., GROCHAU, I. H., **Espectrômetro FTIR Spectrum 1000: Manual do Equipamento**, Porto Alegre, 2000.
- 9 American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2621**: Standard Test Method for Infrared Identification of Vehicle Solids From Solvent-Reducible Paints, United States, 2005.
- 10 American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2702**: Standard Practice for Rubber Chemicals-Determination of Infrared Absorption Characteristics, United States, 2005.

- 11 American Society for Testing and Materials. **ASTM D 3677**: Standard Test Methods for Rubber ó Identification by Infrared Spectrophotometry, United States, 2004.
- 12 American Society for Testing and Materials. **ASTM E 1252**: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, United States, 2007.
- 13 Federation of Societies for Coatings Technology. **An Infrared Spectroscopy Atlas For The Coatings Intrustry**, volume 1 and volume 2, Fouth Edition, Pennsylvania, USA, 1991.
- 14 Hummel, D. O., Scholl F. **Atlas of Polymers and Plastics Analysis**, volumes 1 to 3, 1985.
- 15 Bio-Rad Laboratories, Sadtler Division. **Select Basic Monomers & Polymers**, Sadtler Search Software, Sadtler Search Databases1980-1998.
- 16 Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 9944**: Determinação do teor de pigmentos. Rio de Janeiro, 1987.

6 BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Perkin Elmer Instruments. **Spectrum BX Users Guide**, United Kingdom, 2000.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2372**: Standard Practice for Separation of Vehicle From Solvent-Reducible Paints, United States, 2005.

SOCRATES, George. **Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**, second edition, John Wiley & Sons, Inc. 1994.

NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds**, third edition, John Wiley & Sons, Inc. 1978.

COLTHUP, N., Daly, L. H., Wiberley, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, second edition, Academic Press, Inc. 1975.

DRAGO, R. S. **Physical Methods in Chemistry**, W. B. Saunders Company, 1977.