


LQES	VIVÊNCIA LQES
 <p data-bbox="168 394 277 470">Métodos, processos e técnicas</p>	<p data-bbox="363 264 1403 443" style="text-align: center;"><i>Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz Combinação de Velhos Conhecimentos de Óptica, Matemática e Informática ^[1]</i></p> <p data-bbox="712 506 1057 537" style="text-align: center;">Oswaldo Luiz Alves</p>

1. Introdução

A Espectroscopia Infravermelho (EIV) é, inquestionavelmente, no universo das modernas técnicas instrumentais atualmente utilizadas em Química, uma das mais importantes. Sendo técnica já bem estabelecida, serve tanto à realização de trabalhos de rotina – controle de qualidade –, quanto à elucidação de estruturas moleculares razoavelmente complexas. O status de que hoje desfruta, por certo, prende-se ao fato de, desde o início, ter apontado para a grande potencialidade de associação entre os espectros obtidos através dela com as estruturas, bem como à presença de determinados grupos funcionais nos compostos. Vale lembrar que um dos primeiros equipamentos deste gênero foi construído nos laboratórios da Companhia Shell, exatamente para a caracterização de frações de petróleo [2].

Há hoje na literatura número considerável de publicações: revisões, compêndios, coleções que tratam da EIV em suas mais diferentes facetas e detalhes [3-26].

Não obstante à grande abrangência das aplicações da EIV nos mais diversificados ramos da Química, algumas limitações foram observadas, mormente no que dizia respeito à amostragem de soluções aquosas, compostos higroscópicos, amostras instáveis ou em situações onde a relação **signal/ruído** (S/R) mostrava-se desfavorável.

No fim da década de 60, esperava-se que a solução para tais dificuldades – principalmente aquelas relacionadas à situação S/R - caminhasse nas seguintes direções: desenvolvimento de fontes mais adequadas, sobretudo para a região de baixos números de onda ($< 200 \text{ cm}^{-1}$), na qual tal relação assume valores críticos; aumento da performance de resolução, via melhoria de componentes ópticos; construção de detectores mais sensíveis; possibilidade de interfaciamento com computadores visando ao tratamento de dados, entre as principais.

Alguns equipamentos comerciais, embora não de rotina, apontavam para tais direções. Exemplo típico foi o modelo 180, da Perkin-Elmer que, na década de 70 poderia ser considerado como o “top-line” dos equipamentos de infravermelho para estudos espectroscópicos na região do

infravermelho (Figura 1). Naquela época, alguns modelos, mesmo os mais simples, já se fazia uso dos primeiros microprocessadores [27].

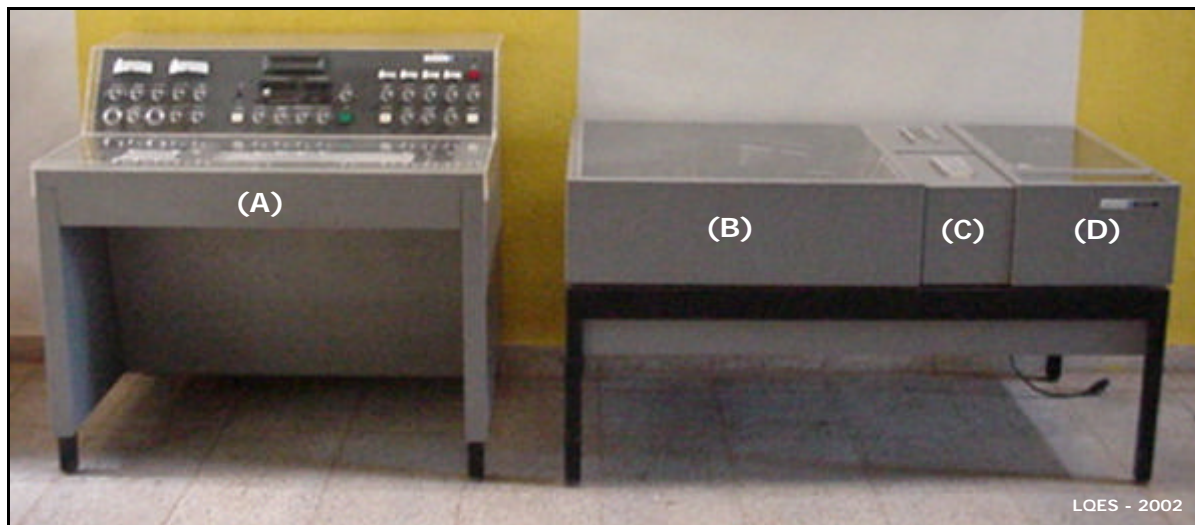


Figura 1. Espectrofotômetro Perkin-Elmer, Modelo PE-180, em exposição no Instituto de Química da UNICAMP. Este equipamento foi adquirido pelo IQ-UNICAMP no início da década de 70, ficando em operação até o fim dos anos 80. Dada à sua óptica revolucionária e operação em atmosfera com umidade controlada, podia trabalhar na faixa de $4000\text{-}80\text{ cm}^{-1}$. Na foto temos: (A) o módulo de controle e registro ; (B) sistema óptico, (C) compartimento de amostra e (D) o sistema de detecção. O espectro era registrado em uma folha de papel impresso, contendo as escalas (intensidade e número de onda) através de caneta contendo tinta nanquim. Tais folhas tinham as dimensões de 25 cm (largura) x 80 cm (comprimento).

Entretanto, no final dessa mesma década, observou-se uma mudança radical no desenvolvimento dos espectrômetros infravermelhos. Até então, os equipamentos eram baseados em **princípios dispersivos**: presença de prismas, redes de difração, fendas, etc. A partir daí, começaram a ser progressivamente substituídos por equipamentos baseados em **princípios interferométricos**, propiciando uma espécie de “renascimento” do **interferômetro de Michelson** [28], tendência essa que se consolida já na década de 80.

A descrição das funções periódicas geradas pelo interferômetro de Michelson valendo-se do método da transformada de Fourier [29], associada aos então modernos sistemas de computação, permitiu o nascimento da **Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (EIVTF)**. É importante salientar que, tanto os princípios interferométricos quanto a própria transformada de Fourier já eram há muito conhecidos, ficando a modernidade da técnica

por conta do desenvolvimento de novos algoritmos ou, em termos finais, às inúmeras possibilidades da informática.

Nesse texto, procuraremos colocar as bases dessa técnica, tecendo algumas considerações sobre as características gerais dos equipamentos, valendo-se da experiência acumulada de quase 20 anos de uso contínuo desta técnica, tanto em trabalhos de pesquisa básica quanto aplicada.

2. EIVTF: Princípios Básicos

Sobretudo a partir de 1970, a literatura reporta um número significativo de trabalhos dedicados aos aspectos básicos da EIVTF [30-38]. Aqui, procuraremos apresentar os princípios fundamentais dessa técnica.

A EIVTF consiste, basicamente, na geração de um interferograma, utilizando-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada. Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma.

A Figura 2 apresenta o esquema de um interferômetro típico, tipo Michelson. A radiação, proveniente da fonte **F**, atinge o detector **D**, após percorrer o caminho óptico indicado.

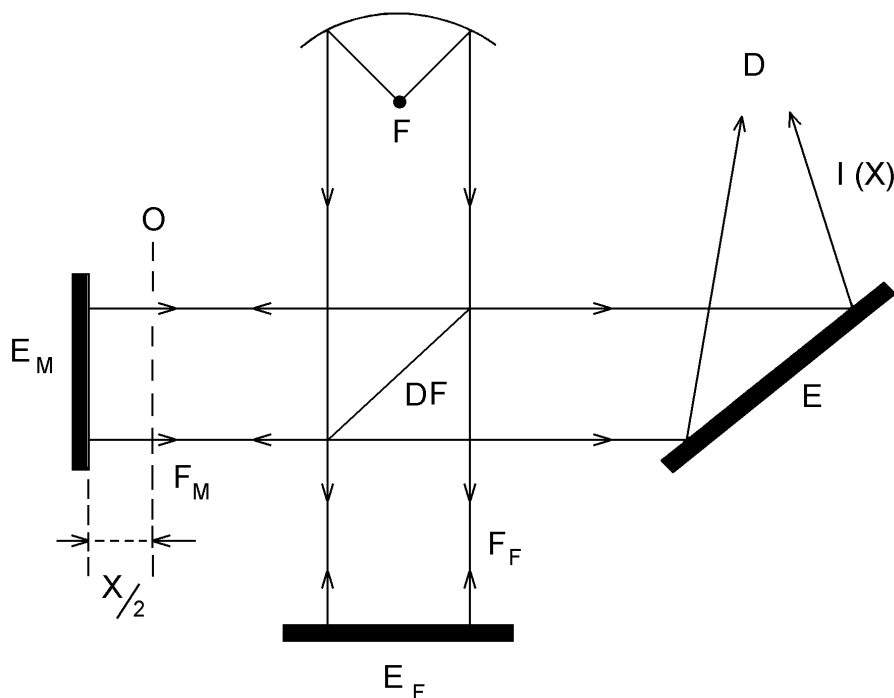


Figura 2. Esquema de um interferômetro de Michelson.

Para propiciar tal percurso, uma lâmina fina, de faces paralelas, denominada **divisor de feixe** (“beam-splitter”), **DF**, é colocada num ângulo de 45° em relação aos espelhos **E_F** e **E_M**,

respectivamente, espelho fixo e espelho móvel. O material com que é fabricado e a espessura do divisor de feixe, DF , são escolhidos de modo que seu poder de transmissão seja sensivelmente igual ao de reflexão na região de interesse, no infravermelho. Assim, o feixe proveniente da fonte é dividido em dois: F_F e F_M que têm aproximadamente a mesma intensidade. De acordo com o esquema da Figura 2, o feixe F_F é refletido pelo espelho E_F , e o feixe F_M pelo espelho E_M . Um dispositivo permite conhecer a distância $x/2$ deste plano, relativamente ao plano O , simétrico ao espelho E_F em relação ao divisor do feixe.

Após as reflexões nos espelhos E_F e E_M , os feixes F_F e F_M são recombinados no divisor de feixe, dando origem a um **interferograma**, como o representado na Figura 3.

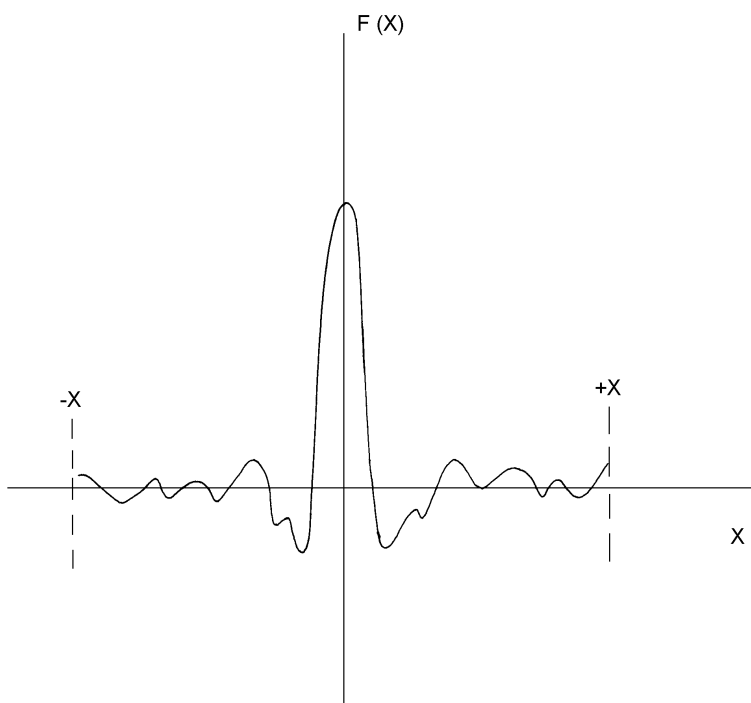


Figura 3. Interferograma.

No interferograma, a **interferência construtiva** (máximo) corresponde a uma situação na qual os caminhos ópticos dos feixes F_F e F_M são idênticos (em fase). A **interferência destrutiva**, por outro lado, se apresenta quando os feixes estão fora de fase.

3. Do Interferograma ao Espectro

Como vimos no tópico precedente, designamos como interferogramas as variações de $I(x)$ no sinal medido pelo detector, em função da posição x do espelho móvel E_M . Nessa situação, o atraso móvel de F_M em relação a F_F é igual a x . Assim sendo, se considerarmos as vibrações luminosas de número de onda $\bar{\nu}$, tal "atraso" óptico será dado por $2\pi\bar{\nu}x$.

Considerando-se $I(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ como a intensidade da fonte de intervalo $d\bar{\nu}$, nas proximidades do número de onda $\bar{\nu}$, tem-se:

$$dI(x) = A \cdot I(\bar{\nu}) \cdot d\bar{\nu} \cdot (1 + \cos 2\pi\nu x) \quad (1)$$

onde $dI(x)$ é a intensidade do feixe, resultante da combinação das vibrações luminosas, no intervalo $d\bar{\nu}$; o produto $A \cdot I(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ é a intensidade da fonte, e, finalmente o fator dentro do parênteses, corresponde ao termo que dá conta da defasagem das vibrações luminosas. O termo **A** está associado à eficiência do divisor de feixe e às perdas de luminosidade que podem ocorrer nos espelhos [39].

Desta maneira, todo o domínio espectral é observado **simultaneamente**. Na ausência da amostra, a expressão abaixo corresponde à intensidade do feixe resultante:

$$I(x) = \int_0^{\infty} A \cdot I \cdot (\bar{\nu})d\bar{\nu} \cdot (1 + \cos 2\pi\nu x)d\bar{\nu} \quad (2)$$

Dado que vários termos da expressão (2) são constantes, em particular o termo $I(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ que corresponde à intensidade total da fonte, experimentalmente limitar-nos-emos à medida de:

$$F(x) = \int_0^{\infty} I \cdot (\bar{\nu}) \cos 2\pi\nu x d\bar{\nu} \quad (3)$$

O valor de $F(x)$, medido, somente depende da posição do espelho móvel, E_M , e também do espectro $I(\bar{\nu})$. Como é possível observar na Figura 3, o interferograma é simétrico em relação ao eixo x . Na Figura 4 é mostrado o espectro de $I(\bar{\nu})$, para uma fonte hipotética.

A expressão $F(x)$ é uma transformada de Fourier, donde se tem:

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cdot \cos 2\pi\nu x dx \quad (4)$$

Assim, a expressão (4) relaciona o interferograma ao espectro óptico ou, em outras palavras: **o espectro que se obtém é a transformada de Fourier do interferograma**. Algumas considerações, breves e gerais, sobre a transformada de Fourier são importantes neste ponto.

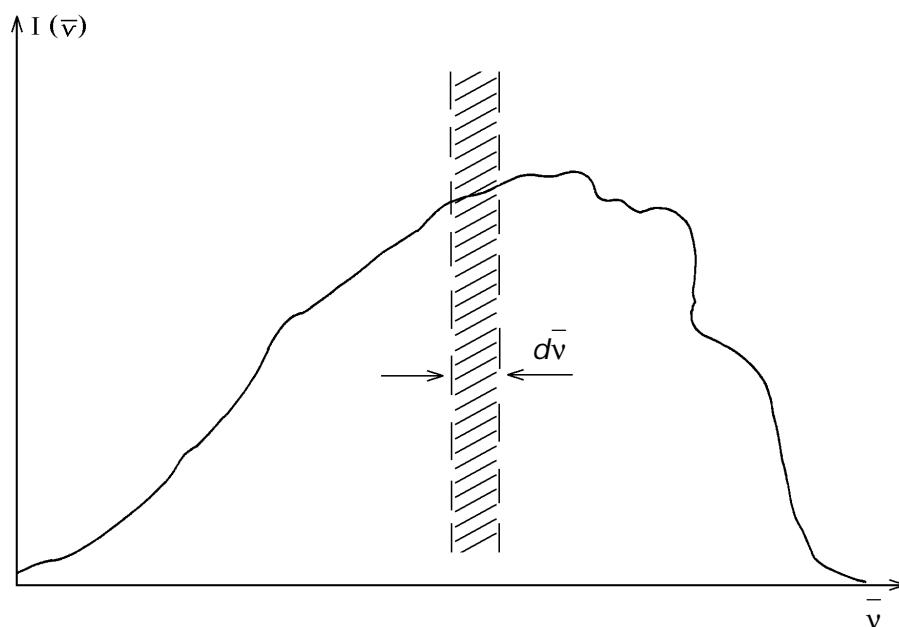


Figura 4. Espectro de uma fonte hipotética.

O deslocamento de espelho móvel, E_M , está, necessariamente, limitado a um domínio $(-x, +x)$. Assim sendo, pode-se calcular a expressão:

$$I'(\bar{\nu}) = \int_{-x}^{+x} F(x) \cdot \cos 2\pi\bar{\nu}x dx \quad (5)$$

Um dos métodos consiste na realização dos cálculos, concomitantemente com o deslocamento do espelho. Os valores $F(x)$ são medidos ponto a ponto para todos os Δx . Assim, quando o espelho móvel E_M estiver na posição x_0 , mede-se $F(x_0)$ e calcula-se $F(x_0) \Delta x$. Para a posição x_1 , mede-se $F(x_1)$ e efetua-se o cálculo:

$$F(x_0)\Delta x + 2F(x_1)\cos 2\pi\bar{\nu}x_1\Delta x \quad (6)$$

na posição x_n , mede-se $F(x_n)$ e calcula-se:

$$I'(\bar{\nu}) = F(x_0)\Delta x + 2F(x_1)\cos 2\pi\bar{\nu}x_1\Delta x + \dots + 2F(x_n)\cos 2\pi\bar{\nu}x_n\Delta x \quad (7)$$

Estes cálculos são realizados atribuindo-se a $\bar{\nu}$ todos os valores necessários à obtenção do maior número de pontos sobre o espectro, dentro da faixa espectral de interesse [39]. Tal procedimento é mostrado na Figura 5.

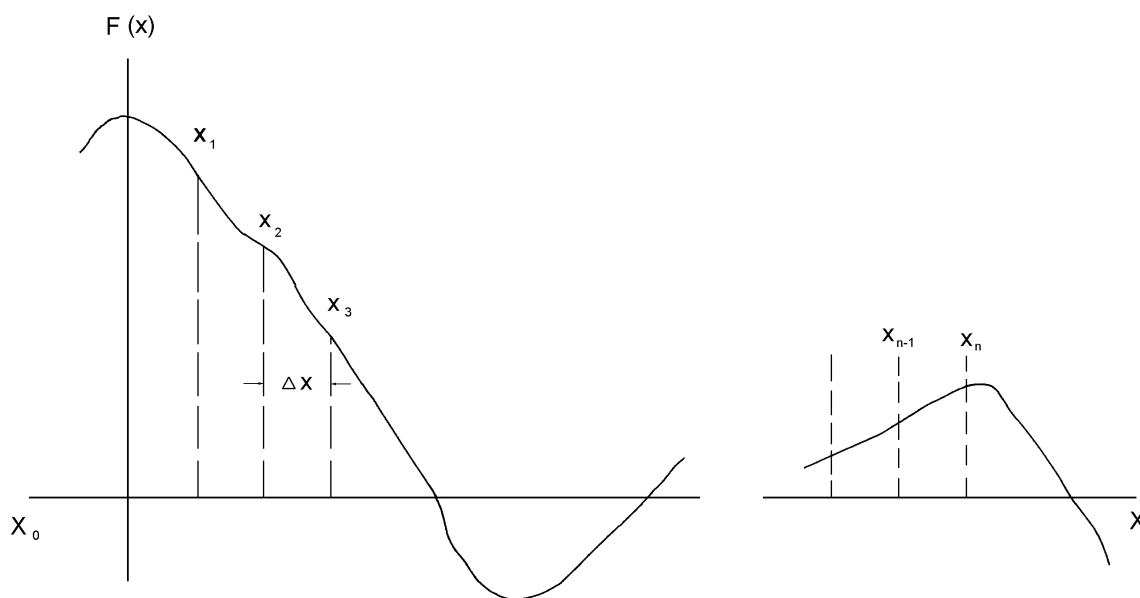


Figura 5. Procedimento para o cálculo da função $I'(\bar{\nu})$ para os diferentes valores de x (vide texto).

Outros métodos de cálculo são também utilizados. Um deles está baseado na adição sucessiva de diversos interferogramas. Nesse caso, a transformada de Fourier é efetuada sobre a soma dos interferogramas. O resultado desse tipo de procedimento revela-se através de um aumento notável de sensibilidade, como teremos oportunidade de verificar na secção 5.

A literatura relata que os primeiros processos para o cálculo da transformada de Fourier consumiam um tempo de computador extremamente elevado. Em 1965, Cooley e Tuckey [40] desenvolveram um método denominado **“Fast Fourier Transform Method”**, marco decisivo no desenvolvimento da técnica de EIVTF. O algoritmo recebeu o nome de **algoritmo de Cooley-Tuckey**, sendo que sua aplicação permitiu não só a realização muito rápida dos cálculos, como também e, sobretudo, que o processamento dos espectros pudesse ser feito on-line, primeiramente via minicomputadores e, posteriormente, em microcomputadores.

Atualmente, os equipamentos comerciais – mesmo os mais simples -, além de permitirem a visualização quase instantânea dos espectros, possuem incorporados em seus sistemas computacionais “poderosos” softwares que permitem os mais diferentes tipos de tratamento de dados.

4. Aspectos Instrumentais

Um espectrômetro baseado no princípio interferométrico consiste basicamente de uma fonte, um interferômetro, um compartimento de amostra, um detector e um computador, como apresentado na Figura 6.

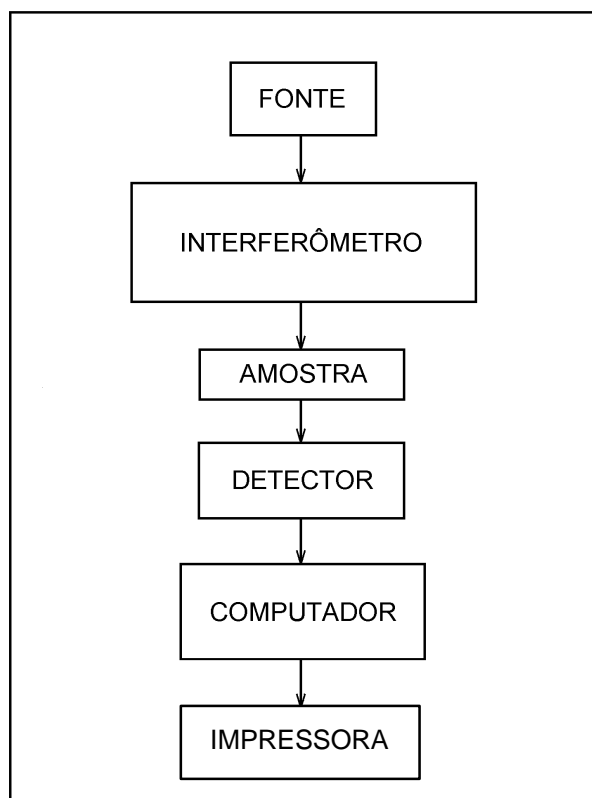


Figura 6. Diagrama de blocos de um instrumento de infravermelho com transformada de Fourier.

Não obstante à existência de número considerável de fabricantes de espectrômetros interferométricos, as características básicas dos modelos não apresentam diferenças marcantes de concepção. Na Figura 7 é apresentado um esquema geral de um espectrômetro baseado na transformada de Fourier [41].

A radiação policromática, proveniente de uma fonte **F**, é colimada e dirigida para o interferômetro, através dos espelhos **E₁**, **E₂** e **E₃**, indo incidir sobre o divisor de feixe **DF** que, como já mencionado, transmite e reflete a radiação respectivamente para o espelho móvel, **E_M**, e para o espelho fixo, **E_F**. A luz recolimada no **DF** é enviada, através do espelho **E₅** e do espelho de focalização da amostra **E₆**, ao compartimento da amostra. Saliente-se, aqui, que a radiação, ao passar pelo interferômetro, torna-se modulada, ou, em outras palavras, converte-se num feixe de intensidade flutuante. Após passar pelo compartimento da amostra, a radiação encontra toda uma óptica de condensação e focalização, constituída pelos espelhos **E₇**, **E₈**, **E₉** e **E₁₀** que enviam a radiação transmitida para o detector **D**. A eletrônica associada ao detector é concebida de modo que o mesmo responda somente a sinais flutuantes, discriminando radiação não-modulada que, por ventura, possa estar sendo emitida pela amostra ou proveniente de alguma fonte quente próxima.

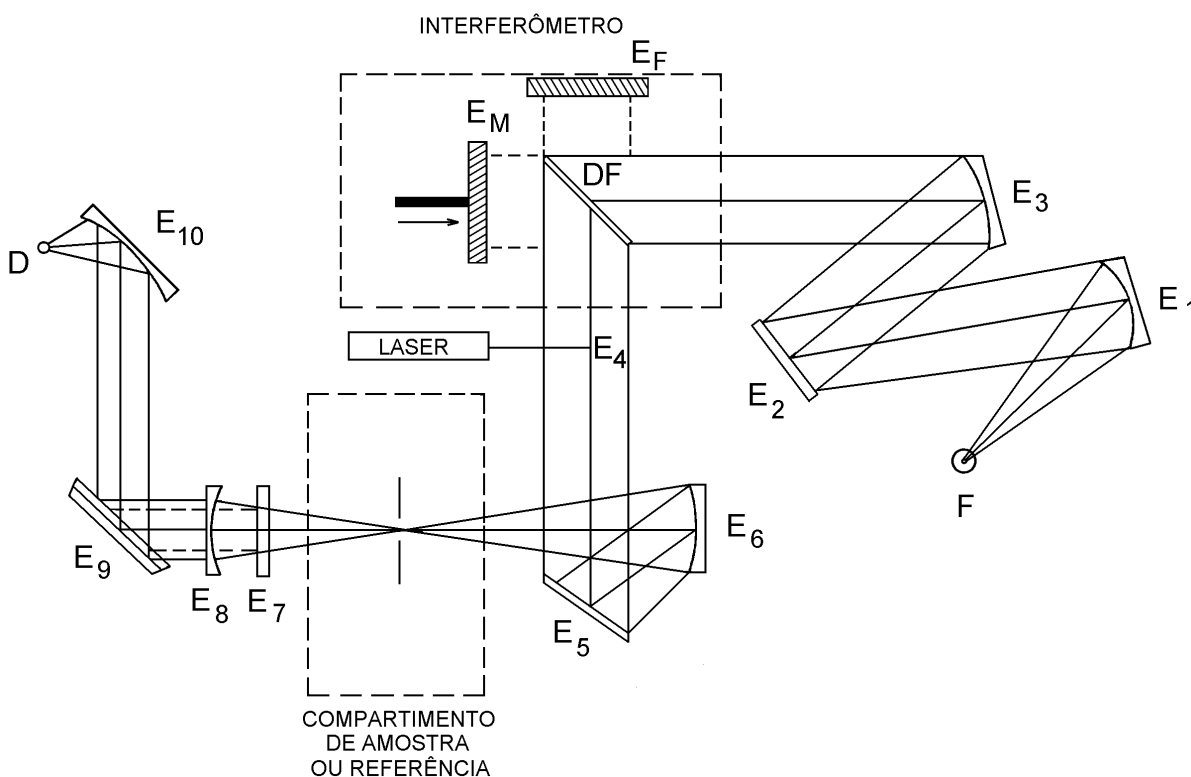


Figura 7. Esquema geral de um espectrômetro interferométrico. Algumas partes podem variar de acordo com modelo e marca, porém os componentes principais estão presentes em todos os equipamentos: fonte, divisores de feixe, compartimento das amostras, detector.

É importante frisar que, diferentemente dos equipamentos dispersivos, nos quais se tem uma “varredura” de frequências individuais, nos instrumentos interferométricos cada interferograma é a somatória dos componentes de cada frequência modulada. Isso equivale dizer que cada interferograma contém toda a informação espectral dentro da região na qual o detector apresenta sensibilidade.

O laser que aparece no esquema é utilizado para calibrar o número de onda do espectrômetro. Este aspecto será retomada na Seção 5.1.

As figuras 8 e 9 são apresentadas a título de ilustração. Na primeira, temos o interferograma obtido para um filme de poliestireno. Nele podemos identificar as regiões de interferência construtiva e destrutiva. Na segunda, tem-se o espectro em número de onda, portanto $I(\bar{\nu})$, após a aplicação da transformada de Fourier e eliminação do “fundo” (“back-ground”) [42]. Especificamente nesse caso, a computação do “back-ground” deve ser realizada, uma vez que utilizamos um equipamento com configuração de mono-feixe. Na Figura 10 é mostrado um “back-ground” típico, no qual é possível observar as absorções devidas à água (3400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}) e ao CO_2 ($\sim 2300\text{ cm}^{-1}$).

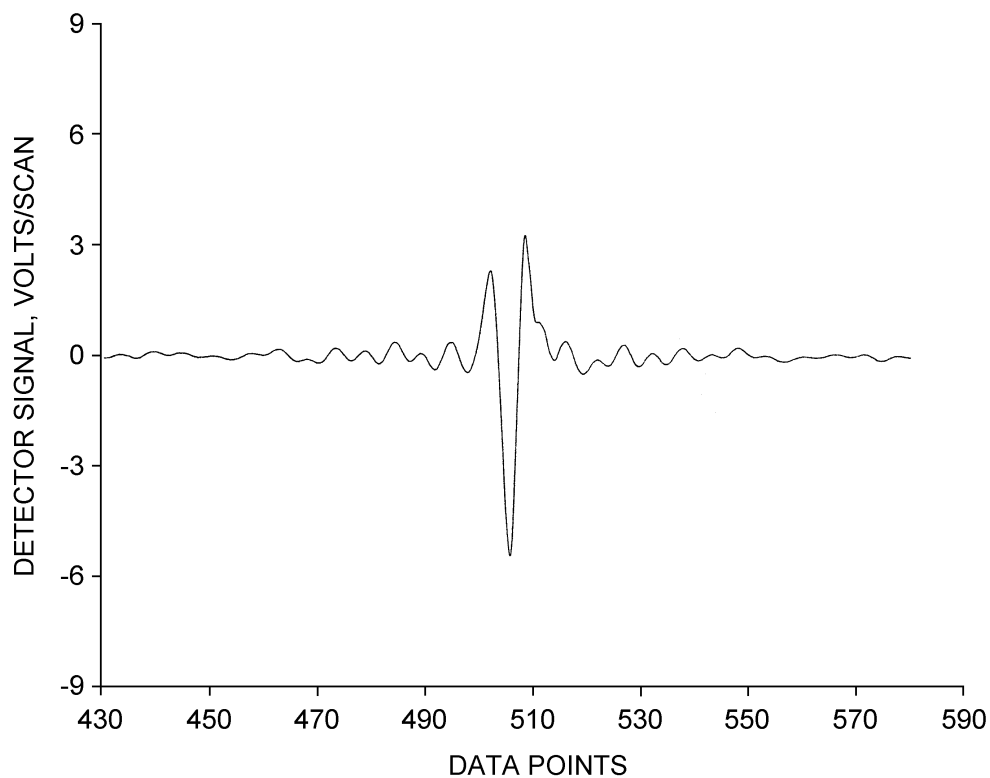


Figura 8. Exemplo do Interferograma do poliestireno. Número de acumulações = 8.

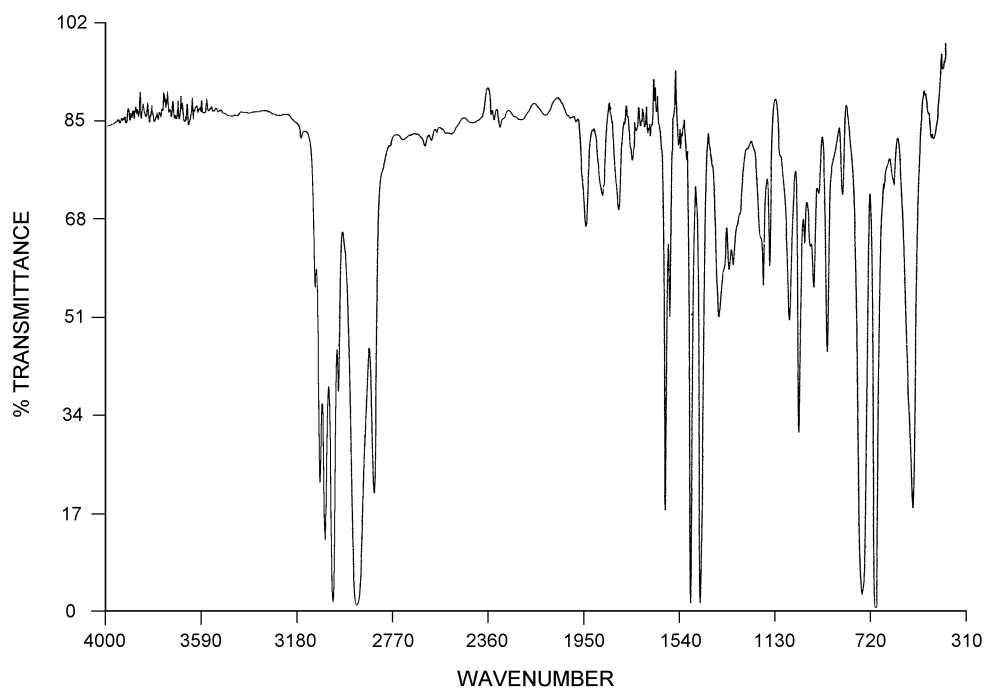


Figura 9. Exemplo do espectro infravermelho do poliestireno após a aplicação do algoritmo de Cooley-Tuckey ao interferograma da Figura 8 e levando em conta o "back-ground".

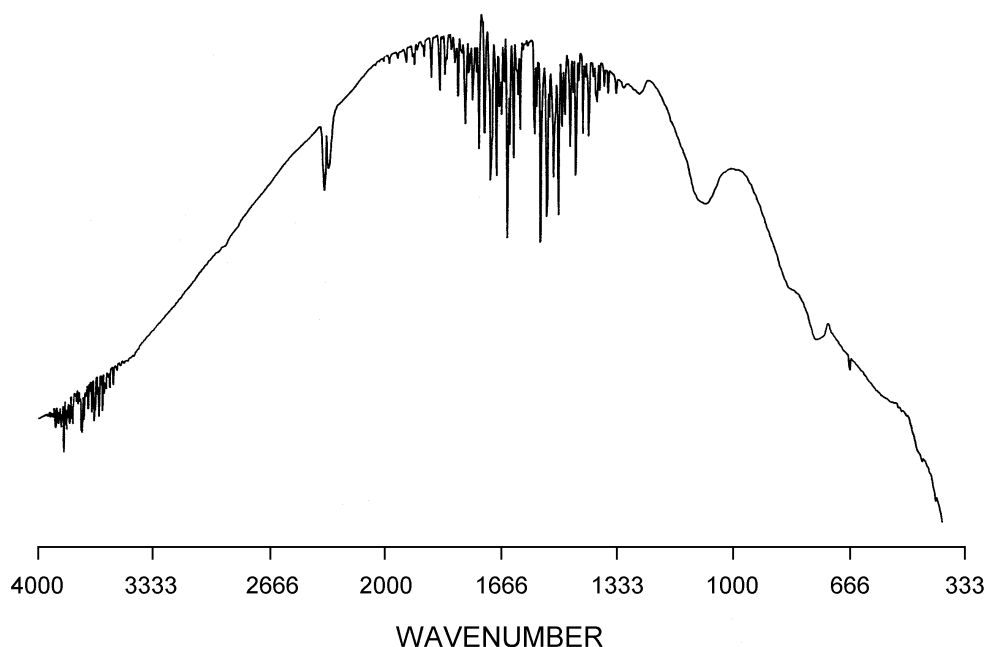


Figura 10. "Back-ground" utilizado para a obtenção do espectro do poliestireno mostrado na Figura 9. Número de acumulações = 8.

Na Seção 4.1 teceremos alguns comentários relativos às principais características dos equipamentos comerciais.

4.1. Características dos Equipamentos Comerciais

Há, atualmente, várias companhias que se dedicam à fabricação de espectrômetros baseados em princípios interferométricos. Fazem parte delas não só aquelas que já se dedicavam à construção dos equipamentos dispersivos, como também outras que entraram no mercado nesta nova era de espectroscopia infravermelho [43].

A seguir, apresentamos alguns dados relativos aos equipamentos comerciais existentes. Tais dados são oriundos de um estudo comparativo que realizamos com os diferentes modelos e marcas

Princípio

Os equipamentos existentes, em geral, têm como princípio o interferômetro de Michelson, atuando em sistema de mono ou duplo feixe. As vantagens de uma ou outra configuração são ainda objeto de discussão entre os diferentes fabricantes. Os sistemas trabalham no padrão de "**varredura rápida**" ("rapid scan") e **auto-alinhamento**. Alguns instrumentos possuem sofisticados sistemas de auto-alinhamento que tornam possível o equipamento trabalhar até em veículos móveis utilizados em experiências de campo.

Região de Trabalho

Quase todos os equipamentos trabalham na região standard: 5000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} . A maioria dos fabricantes possui modelos nos quais se pode verificar expansões, tanto na direção de maiores quanto na de menores números de onda que os acima mencionados. Para tanto, é necessário que se troque parte do sistema (fontes, divisores de feixes e detectores). Podem ser encontrados sistemas nos quais, mediante intercambiamento de diferentes partes, seja possível operar de 50.000 cm^{-1} a 10 cm^{-1} , portanto do ultravioleta ao infravermelho longínquo ("far-infrared"), passando pelo visível e infravermelho próximo e médio.

Fontes

Os tipos de fontes utilizados, por outro lado, apresentam também grande diversidade. Tal diversidade, conforme mencionamos, depende da região espectral de interesse. Na região standard ($5000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), elementos cerâmicos em altas temperaturas e Globars [45]. Para a região do infravermelho longínquo valem-se de lâmpadas de Hg ou Hg/Xe de alta pressão, sendo que, em outras regiões, é freqüente o uso de lâmpadas de halogênio-quartzo, lâmpadas de tungstênio, etc. O tamanho do foco na amostra geralmente varia de 0,5 a 10 mm.

Divisores de Feixe

No caso das fontes (e também dos detectores, como veremos a seguir) os divisores de feixe são escolhidos de acordo com a região espectral de trabalho. Na situação standard, geralmente são utilizados substratos de KBr ou CsI, revestidos com filmes de Germânio. Além disso, para região de infravermelho longínquo são utilizados, geralmente, filmes de Mylar, de diferentes espessuras. Para o caso de equipamentos com extensão na direção do UV-Visível têm sido utilizados divisores de feixe constituídos, por exemplo, de filmes de KCl, KBr, CaF_2 , quartzo e quartzo-uv sobre substratos dielétricos.

Detectores

Os detectores mais usados na região standard são aqueles à base do material piroelétrico sulfato de triglicina deuterada (DTGS). São utilizados, também, geralmente como opcionais, os detectores do tipo MCT (telureto de cádmio e mercúrio). Os equipamentos mais sofisticados são munidos de detectores especiais, resfriados com N_2 ou He líquidos, tais como o bolômetro de germânio ($< 8\text{K}$), e o de germânio:cobre ($< 10\text{K}$). O uso de detectores com resfriamento aumenta acentuadamente a sensibilidade destes detectores.

Resolução

A resolução em número de onda para as configurações standard está na faixa de $5 - 0,2\text{ cm}^{-1}$. Existem, contudo, equipamentos de alta resolução, que podem atingir de $0,08$ a $0,0024\text{ cm}^{-1}$ [44]. Relativamente à precisão fotométrica, de maneira geral, esta é bastante elevada, sendo da ordem de $0,1\%$ T (transmitância), ou menores.

Tempo de Varredura (Espelho móvel, E_M)

As velocidades de varredura do espelho móvel geralmente se encontram na faixa de 0,01 – 3,1 cm/s, o que permite a obtenção de espectros em tempos de aproximadamente 0,2 s para o espectro completo na região standard.

Calibração/ Alinhamento

A calibração e o alinhamento dos equipamentos com transformada de Fourier são feitos pela utilização de um laser. Quase todos os modelos e marcas fazem uso de lasers de He-Ne, radiação 632,8 nm, com potências da ordem de 0,3 a 0,6 mW.

No que diz respeito ao compartimento de amostra, suas dimensões são adequadas para a instalação de vários acessórios comerciais, tais como: refletância difusa e especular, celas de gases, celas de baixa temperatura, reflexão total atenuada (ATR), etc. Alguns modelos podem operar com o compartimento de amostra evacuado ($< 0,01$ torr).

Com relação aos sistemas computacionais empregados, os mesmos acompanham a dinâmica das inovações dos microcomputadores, valendo-se das suas características de tamanho de memória, capacidade e velocidade de processamento, "portatibilidade", etc. Os sistemas são concebidos de modo a se ter um software operacional para controle de todo instrumento, bem como um conjunto importante, e geralmente utilizável, de programas aplicativos.

5. Sistema dispersivo versus interferométrico

A instrumentação de infravermelho utilizando o princípio interferométrico, por si só, já introduz uma série de vantagens, quando comparada à técnica dispersiva. Esta última, praticamente não é mais utilizada, entretanto nos parece importante fazer o cotejo entre ambas, nem que seja por razões didáticas e históricas, visando explicitar os desafios que tiveram que ser superados no desenvolvimento da EIVTF.

5.1. Vantagem Jaquinot

A vantagem Jaquinot está relacionada ao incremento da "**energia de saída**" óptica, proveniente do uso do interferômetro [46]. Contrariamente aos instrumentos convencionais, nos quais os elementos dispersivos e fendas definiam a resolução e a quantidade de energia que chegava ao detector, nos instrumentos interferométricos a "energia de saída" é limitada pelo tamanho dos espelhos e da abertura, sendo esta última responsável pela resolução. Assim, tal incremento pode ser da ordem de 100 a 200 vezes maior que no sistema dispersivo [30]. É importante salientar que a área do feixe num instrumento com transformada de Fourier é 75-100 vezes maior que a largura das fendas nos sistemas dispersivos. São decorrentes da **Vantagem Jaquinot**: possibilidade de se obter espectros de substâncias altamente absorventes; amostras espessas; utilização de acessórios que possuam longos caminhos ópticos, como criostatos ou

celas de gases com multi-passagem, ou, ainda, que reduzam drasticamente a “energia de saída”, a exemplo da técnica de refletância difusa (DRIFT) [47].

A região de baixos números de onda ($< 200 \text{ cm}^{-1}$) merece comentário destacado. Era conhecido que a obtenção de espectros utilizando-se instrumentos dispersivos era extremamente penosa. Isso decorria do fato das fontes apresentarem baixa intensidade nessa região espectral, havendo necessidade de se aumentar o “ganho” do detector, uma vez que, por razões óbvias, não se podia aumentar a largura das fendas. O preço pago, então, era um aumento muito grande do ruído, e, geralmente, uma linha de base muito irregular. A **Vantagem Jaquinot**, também nesse caso, se mostra extremamente importante, sendo uma vantagem adicional de sensibilidade.

5.2. Vantagem Felgett ou Multiplex

A **Vantagem Felgett** [48] tem a ver com o fato de todos os números de onda, $\bar{\nu}$, chegarem ao detector ao mesmo tempo, durante cada varredura. Esta situação faz com que a Vantagem Felgett seja considerada sob dois aspectos: velocidade da realização da varredura e sensibilidade.

Com relação ao primeiro aspecto, como observado na Seção 4.1., as velocidades do espelho móvel, E_M , permitem obter tempos de varredura da ordem de 0,2 s, para um espectro completo, na região standard. Para efeito comparativo, consideraremos os seguintes dados: na obtenção de um espectro com a mesma sensibilidade, isto é, considerando-se a mesma relação sinal-ruído, S/R , de um espectro obtido em 1 s num instrumento interferométrico, gastar-se-ia de 10 a 15 minutos num instrumento dispersivo [47]. Isto indica claramente a possibilidade de utilização da técnica de transformada de Fourier no estudo de fenômenos com tal dependência temporal, dentre eles, cinética rápida de reações químicas ou fotoquímicas. Ainda sob tal aspecto é importante salientar que os espectrofotômetros dispersivos, quando usados em estudos de cinética mediana, a cada instante, apenas uma única banda espectral estreita e perdiam tempo precioso na operação de varredura, o que praticamente os tornava inaptos para recolher a maior parte das informações provenientes de um fenômeno de curta duração [49].

O segundo aspecto da **Vantagem Felgett**, ou seja, a sensibilidade, está relacionado ao fato do tempo de aquisição de dados em cada varredura ser pequeno. Assim, as medidas podem ser repetidas e adicionadas coerentemente. Tal situação acarreta um aumento da sensibilidade que, por sua vez, liga-se à relação sinal/ruído, S/R . Para um melhor entendimento do que foi dito são necessárias, ainda, algumas considerações.

A relação S/R é uma quantidade importante na espectroscopia infravermelho, e pode ser entendida como a razão entre a intensidade do feixe de medida e o ruído. É evidente que, para valores grandes (quando o sinal é várias ordens de magnitude maior que o ruído) nenhuma dificuldade é encontrada na medida espectral. Os problemas aparecem quando a intensidade do sinal diminui, sendo que, no caso dos instrumentos dispersivos tal diminuição era simplesmente

dramática, principalmente quando o sinal tendia a se aproximar do nível de ruído. Nestes instrumentos, ou seja nos dispersivos, cada elemento de resolução, isto é, cada ponto do espectro era detectado e medido por um tempo T/N , onde T é o tempo total de varredura e N o número total de elementos de resolução da varredura. O sinal para cada elemento de resolução era, portanto, proporcional à T/N [50]. Se considerarmos que o ruído é aleatório, independente do nível do sinal, a relação S/R seria proporcional a $(T/N)^{1/2}$. Assim, para um **instrumento dispersivo**, a relação sinal-ruído, $(S/R)_d$ podia ser expressa como [50]:

$$(S/R)_d \propto (T/N)^{1/2} \quad (8)$$

Por outro lado, num instrumento interferométrico as coisas se passam de modo diferente. O sinal para cada elemento de resolução é proporcional a T , uma vez que cada elemento de resolução é detectado durante o tempo completo de varredura T . **Em outras palavras: aqui, o elemento de resolução é o próprio espectro completo !** Portanto, a relação sinal-ruído para um **instrumento interferométrico** é dada por [50]:

$$(S/R)_i \propto (T^{1/2}/N) \quad (9)$$

Para efeito de comparação, se considerarmos que tanto um instrumento dispersivo quanto um interferométrico possuem a mesma energia de saída e o mesmo sistema de detecção, as constantes de proporcionalidade das equações (8) e (9) poderão ser as mesmas. Assim, pode-se escrever:

$$\frac{(S/R)_i}{(S/R)_d} \propto N^{1/2} \quad (10)$$

Das relações (9) e (10) é possível tirar conclusões importantes. Uma delas é que, sendo o sinal S uma quantidade constante e, o ruído R , aleatório, **a adição coerente dos espectros** faz com que haja um decréscimo do ruído R , enquanto o sinal S permanece constante, ocasionando portanto um aumento da relação S/R . Graças a isso, sinais de pequena intensidade podem ser observados pela diminuição do ruído a níveis satisfatórios [47]. Outra conclusão a que se chega: sendo a relação $(S/N)_i$ proporcional a $N^{1/2}$ (número total de varreduras), tem-se que 4 varreduras, isto é, a soma coerente de 4 varreduras, será duas vezes mais sensível que $(S/N)_d$ correspondente a uma varredura; 16 varreduras acarretarão uma sensibilidade 2 vezes maior que 4 varreduras e, assim por diante. Tais resultados mostram o aumento da sensibilidade em função de N varreduras, o que tem implicações diretas sobre a quantidade de amostra capaz de ser detectada pela técnica interferométrica [47].

Pode-se ainda depreender da equação (10) que, para um espectro com um intervalo de número de onda de 4000 cm^{-1} e uma resolução de 2 cm^{-1} , o fator de incremento para a relação sinal/ruído é de, aproximadamente, 145 vezes, num instrumento interferométrico [50].

5.3. Vantagem Connes

Como oportunamente mostrou-se na secção 4.1., a calibração e o alinhamento dos instrumentos interferométricos é feita automaticamente, através de um laser de He-Ne. Assim, a função do laser é monitorar a posição do espelho móvel, durante a varredura. A invariança do padrão de interferência – onda cosenoidal, de número de onda conhecido – é, portanto, usada como calibração interna para a escala espectral de número de onda. Esta calibração apresenta grande precisão e exatidão, podendo ser da ordem de $0,01\text{ cm}^{-1}$. Tal aspecto é de suma importância pois, mesmo em situação de rotina, é comum a realização de comparações de espectros via operações de subtração.

Deve-se ressaltar, também, que a escala de número de onda num sistema interferométrico, dado ser internamente calibrada, não está sujeita a variações provenientes da temperatura e umidade, como ocorre nos sistemas dispersivos [51,52].

5.4. Outras Vantagens

Ressaltando o valor da técnica interferométrica sobre a dispersiva, ainda outras vantagens podem ser apontadas.

A obtenção dos dados espectrais digitalizados permite o seu processamento. Dessa forma, os espectros podem ser registrados ou armazenados e, ainda, sem qualquer dificuldade, colocados em gráficos, nos quais as intensidades são apresentadas em % de Transmitância, Absorbância ou Log da Absorbância, ou seja: do modo mais conveniente para a interpretação dos mesmos. Além disso, tais escalas podem ser expandidas ou contraídas permitindo, enfim, que os espectros possam ser apresentados no formato de interesse. Podem ser realizadas operações de divisão, subtração e adição de espectros, como também a utilização de programas de correção da linha de base, deconvolução de bandas, etc. Os sistemas computacionais utilizados permitem, ainda, a realização de integrações numéricas de áreas de bandas, à semelhança da técnica de RMN, bem como a localização dos máximos dos picos via utilização de um cursor.

Ainda como vantagens adicionais podem ser citadas: ausência de muitas partes móveis; eliminação de radiação espúria; o não aquecimento da amostra devido à distância da fonte e a eliminação da contribuição devida à emissão das amostras.

Na Tabela 1 apresentamos um sumário comparativo da técnica de infravermelho interferométrica *vis-à-vis* a dispersiva procurando dar visibilidade aos aspectos mais relevantes.

Tabela 1. Sumário das vantagens da instrumentação de infravermelho interferométrico sobre a dispersiva^a

DISPERSIVO	INTERFEROMÉTRICO
Número grande de partes móveis, portanto com tolerâncias mecânicas devido a presença de “Choppers”, pentes, barra cosecante do monocromador, etc.	Basicamente, somente o espelho móvel está em movimento durante o experimento
Somente era observado um pequeno elemento de número de onda de cada vez, fazendo com que tempos de 10-15 minutos fossem necessários para um espectro inteiro na região standard (4000-400 cm^{-1})	Todos os números de onda são observados simultaneamente (Vantagem Fellgett) produzindo um espectro em pouco menos de 1 segundo
Velocidades lentas de varredura o que tornava tais instrumentos pouco aproveitáveis para experiências de cinética.	Velocidades rápidas de varredura permitindo que o sistema interferométrico monitore experimentos cinéticos.
Para um aumento de resolução somente pequena quantidade do feixe deveria passar através da fenda	Uso de feixe largo; não existem fendas no sistema para a definição da resolução
Não existe referência interna para o número de onda. A calibração era feita utilizando-se espectros de referência	Uso do laser de He-Ne permite a calibração interna do sistema com a precisão de número de onda da ordem de 0,01 cm^{-1} (Vantagem Connes)
LUZ espúria (fantasma) fazia com que tivéssemos medidas de intensidade imprecisas	Não há nada equivalente à radiação espúria pelo fato do detector somente “observar” a radiação modulada
A amostra ficava muito próxima da fonte e havia grande chance de termos problemas de decomposição térmica	A amostra fica muito pouco tempo em contato com a radiação incidente podendo ser retirada. A fonte, por outro lado, fica muito longe da amostra minimizando os problemas térmicos
A emissão de radiação infravermelho proveniente da amostra é observada pelo detector de modo a termos complicações no espectro de transmitância	A radiação emitida pela amostra não é modulada e, desta maneira, não é observada pelo detector

^a Adaptado da ref. [47]

6. Observações Finais

Com dois comentários, finalizamos este texto. O primeiro deles, relacionado ao preço dos equipamentos interferométricos que, atualmente, vem caindo progressivamente. Recorrendo-se a fabricantes conceituados, já é possível adquirir equipamentos interferométricos simples (rotina), por preços bastante acessíveis (< 20.000 dolares) [53]. O segundo, diz respeito ao impacto desta técnica sobre a comunidade científica. Quanto a isso, recorreremos às idéias de Green e Reey [54].

Conceitualmente, um sistema dispersivo é bastante simples, não sendo difícil entender a dispersão do feixe infravermelho e fazer o exame do sinal que chega ao detector em função do número de onda. Já no que diz respeito à técnica interferométrica, passa-se pela obtenção de **interferogramas** cuja análise pouco permite que se tenha uma noção de como seria o espectro de intensidade versus número de onda. Logo, a qualidade do espectro final dependerá de etapas intermediárias, - **“as quais não vemos”** -, realizadas pelo computador, nas quais se tem uma compensação de artefatos instrumentais, funções de truncamento e, sobretudo, o cálculo de um número muito grande de pontos. Assim, se um usuário não despender um certo tempo aprendendo os aspectos teóricos e práticos da EIVTF estará trabalhando com uma **“caixa preta”**, dentro de um certo clima de misticismo e, eventualmente, podendo cometer erros, até grosseiros, em seu trabalho. Ele pode não querer, ou até mesmo não sentir necessidade de saber muito sobre correção de fase, funções de apodização [30,38] ou outras peculiaridades do método de transformada de Fourier. Entretanto, precisa ter sempre presente que, para a obtenção de medidas confiáveis, uma grande atenção deve ser dada aos pontos altos e às limitações da técnica.

Parece-nos claro, também – e a experiência tem mostrado -, que o entendimento decorrente do estudo de aspectos teóricos de uma técnica, não só concorre para o aumento de nossa capacitação como usuários, como ainda, e, sobretudo, permite o desenvolvimento de um certo **“sentimento”** para identificar artefatos de medida, avaliar novas aplicações e, eventualmente, propor novos refinamentos.

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Michel Delhaye e Claude Sourisseau do Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, do CNRS (França), pela possibilidade de poder compartilhar de toda experiência da *escola de espectroscopia vibracional* francesa, durante o estágio de pós-doutoramento realizado no início dos anos 80, quando tivemos a oportunidade de trabalhar na avaliação dos protótipos dos primeiros equipamentos de infravermelho com transformada de Fourier produzidos por companhias americanas.

À Nicolet Analytical Instruments (USA), pela utilização de algumas figuras e informações de seus Boletins Técnicos.

BIBLIOGRAFIA E NOTAS

- [1] O subtítulo deste Artigo é uma interpretação livre de uma expressão cunhada por A. J. Mittedorf [*The Spex Speaker*, XIV, 1969].
- [2] K.E. Stine, **“Modern Practices in Infrared Spectroscopy – Laboratory Manual”**, Reinhold, N.Y. (1945).
- [3] G. Herzberg, **“Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules”**, Van Nostrand, Reinhold, N.Y. (1945).
- [4] G. Herzberg, **“Spectra of Diatomic Molecules”**, Van Nostrand, Reinhold, N. Y. (1950).
- [5] E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius, P.C. Decius and P.C. Cross, **“Molecules Vibrations”**, McGraw-Hill, N. Y. (1955).
- [6] L. J. Dellamy, **“The Infrared Spectra of Complex Molecules”**, Methuen, London (1958).
- [7] C.N.R. Rao, **“Chemical Applicatios of Infrared Spectroscopy”**, Academic Press, N. Y. (1963).
- [8] H.A. Szymansky, **“Interpreted Infrared Spectra”**, vols. I-II, Plenum, N.Y. (1964), (1967).
- [9] D.M. Adams, **“Metal-Ligant and Related Vibrations”**, St. Martin’s, N.Y., (1968).
- [10] L.J. Bellamy, **“Advances in Infrared Group Frequencies”**, Methuen, London (1968).
- [11] N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E.Wiberley, **“Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”**, Academic Press, N. Y. (1964).
- [12] Nakanishi, **“Infrared Absorption Spectroscopy – Practical”**, Holden-Day, S. Francisco (1962)
- [13] K. Nakamoto, **“Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”**, Wiley, N. Y. (1963), (1970) e (1986).
- [14] D. Steele, **“The Interpretation of Vibrational Spectra”**, Chapman and Hall, London (1971).
- [15] J.R. Durig (ed.), **“Vibrational Spectra and Structure”**, Dekker, N. Y. (1972).
- [16] S. J. Cyvin (ed.), **“Molecular Structure and Vibrations”**, Elsevier, Amsterdan (1972).
- [17] J.R. Ferraro, **“Low-frequency Vibrations of Inorganic na Coordination Compounds”**, Plenum, N.Y. (1971).
- [18] R.T. Conley, **“Infrared Spectroscopy”**, Allin and Bacon, Boston (1972).
- [19] L.A. Woodward, **“Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy”**, Oxford Univ. Press, London (1972).
- [20] P.M.A. Sherwood, **“Vibrational Spectroscopy of Solids”**, Cambridge Univ. Press, London (1972).

- [21] Stadler Standard Spectra, The Stadler Res. Lab., Philadelphia.
- [22] M. Horák and A. Vitek, **“Interpretation of Processing of Vibrational Spectra”**, Wiley-Interscience, Prague (1978).
- [23] G. Turrel, **“Infrared and Raman Spectra of Crystals”**, Academic Press, London (1972).
- [24] A. Finch, P. N. Gates, K. Radcliffe, F. N. Dickson and F.F. Bentley, **“Chemical Applications of Far-Infrared Spectroscopy”**, Academic Press, N. Y. (1970).
- [25] K.N. Rao, C.J. Humphreys and D.H. Rank, **“Wavelength Standards in the Infrared”**, Academic Press, N. Y. (1966).
- [26] P. Gans, **“Vibrating Molecules – An Introduction to the Interpretation of Infrared and Raman Spectra”**, Chapman and Hall, London (1975).
- [27] Alguns dos modelos pertencentes à série X99, produzida pela firma Perkin-Elmer, em 1977, já apresentavam um controle, via microcomputador, utilizando uma memória de 4K. O modelo 983, também produzido pela Perkin-Elmer, foi concebido para suceder o então modelo 180 em 1981. O referido modelo podia trabalhar na região de 5000-180 cm^{-1} e já executava automaticamente operações de acumulação, subtração, divisão, etc., dos espectros.
- [28] A.A. Michelson, *Phil. Mag.*, **31**, 256 (1889); **34**, 280 (1882).
- [29] R.N. Bracewell, **“The Fourier Transform Spectroscopy”**, Academic Press, N. Y. (1972).
- [30] R.J. Bell, **“Introductory Fourier Transform Spectroscopy”**, Academic Press, N. Y. (1972).
- [31] M.J. D. Low, *Naturwiss.*, **75**, 280 (1970).
- [32] P.R. Griffiths, C.T. Foskett and R. Curbelo, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **6**, 31 (1972).
- [33] J.Chamberlain, *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 569 (1975).
- [34] J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, **29**, 293 (1975).
- [35] L.Genzel, *J. Mol. Spectroc.*, **4**, 241 (1960).
- [36] J.R. Ferraro and L.J. Basile (eds.) **“Fourier Transform Infrared Spectroscopy”**, Vol. I-IV, Academic Press, London (1982-85).
- [37] G. W. Chantry, **“Submillimetre Spectroscopy”**, Academic Press, London, (1971).
- [38] (a) P.R. Griffiths, **“Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy”**, Wiley, N.Y. (1975); (b) P. R. Griffiths, **“Fourier Transform Spectroscopy”**, em R.G. Miller and R.G. Stone (eds.) – **“Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy”**, Heyden and Sons, N.Y. (1972); (c) W.D. Perkins, *J. Chem. Educ.*, **63**, A5 (1986); **64**, A26 (1987); (d) J. R. Ferraro and K. Krishnan, **“Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Industrial and Laboratory Analysis”**, Academic Press, N.Y. (1990).
- [39] Notas do Curso “Spectrometries Infrarouge et Raman”, Service de L’Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche, CNRS, Université de Bordeaux, França (1980).
- [40] J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.*, **19**, 297 (1965).
- [41] Veja ref.32 e referências ali citadas.

[42] O “back-ground” (ruído de fundo) praticamente corresponde à curva de emissão da fonte com as bandas de absorção dos vapores e gases presentes no compartimento de amostras e/ou no caminho óptico da radiação. Nestes instrumentos é importante um sistema eficiente de purgação e secagem (eliminação de CO₂ e H₂O).

[43] Salvo melhor juízo, e sem qualquer conotação comercial, podemos citar entre as primeiras: Perkin–Elmer, Shimadzu, Beckman e, entre as segundas: Digilab, Brüker, Nicolet e Bomen.

[44] Estes dados correspondem às chamadas resoluções não-apodizadas, isto é: antes do uso das funções particulares de apodização. Veja a Referência 30, para maiores detalhes.

[45] Global são fontes feitas de bastões de carbeto de silício, que emitem radiação do corpo negro, na região do infravermelho, quando aquecidas ao redor de 1700 °C.

[46] P. Jacquinet, **Rep. Prog. Phys.**, 13, 267 (1960).

[47] Nicolet Analyt. Instrum. Bull., P/N 269-721902 (1985).

[48] P.B. Felgett, **P. Phys. Radium**, 19, 187 (1958).

[49] M. Delhaye e col. fazem considerações semelhantes a estas em “**Employs des Lasers en Analyse Chimique**”, Azoulay, Paris (1971), quando trata da Espectroscopia Raman Rápida e Ultra-Rápida (resolução temporal).

[50] J. L. Koenig and D. L. Tabb, **Can. Res. And Dev.**, sept.-oct. (1974).

[51] J. Connes and P. Connes, **J. Opt. Soc. Am.**, 56, 896 (1966).

[52] J. Connes, **Rev. Opt.**, 40, 45, 116, 171 (1961).

[53] Na última Pittcon 2002 (New Orleans, USA), março 2002, tivemos oportunidade de conferir a alta performance de vários equipamentos com preço inferior a US \$ 15,000, funcionando com laptops.

[54] D. W. Green na T. G. Reedy em “**Fourier Transform Infrared Spectroscopy**”, J. R. Ferraro and L. J. Basile (eds.), vol. I, Academic Press, London, p. 27 (1982).

Nota Final do Autor: Optamos por colocar nesta bibliografia as referências clássicas sobre o assunto. Certamente existem outras, inclusive mais recentes, que na verdade acabam por se constituir numa compilação das referências aqui citadas. A maioria desta bibliografia pode ser encontrada na Biblioteca do Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP.