

ANÁLISE E IDENTIFICAÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS POLUENTES UTILIZANDO A TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA NO INFRAVERMELHO

Anelisa Meirelles M. Amara¹, Kumiko k. Sakane²

¹Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade do Vale do Paraíba/Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo (FEAU), Av. Shishima Hifumi, 2.911– Urbanova, São José dos Campos–SP, 12244-000.

anelisamei@yahoo.com.br

²Lab. de Biofísica Teórica, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D).Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi, 2.911 – Urbanova, São José dos Campos – SP, 12444-000.

kumiko@univap.br

Resumo - Este artigo apresenta uma análise dos compostos orgânicos benzeno e fenol, estudados pela técnica da Espectroscopia no Infravermelho (IV), escolhidos pela toxicidade ao meio ambiente [1] e a saúde humana. O principal objetivo do trabalho foi identificar os modos normais de vibração a fim de verificar a presença ou ausência desses compostos numa amostra. O espectro vibracional apresenta uma série de bandas. São estas bandas que surgem entre 4000 e 600 cm^{-1} utilizadas para caracterizar vários grupos funcionais de átomos e determinar sua estrutura molecular. A atribuição das frequências baseou-se nas comparações empíricas com os compostos semelhantes. Foram mostradas alterações nas bandas do benzeno devido à presença do grupo OH. A partir dessas diferenças no espectro pôde-se caracterizar, ao mesmo tempo, o tipo de substituição existente no anel aromático.

Palavras-chave: Espectrofotômetro, radiação infravermelha, modos normais de vibração, benzeno, fenol.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Introdução

O benzeno é um líquido inflamável, incolor com um aroma doce e agradável. Estável à temperatura ambiente e pressão atmosférica normal, pressão de vapor elevada, o que faz rapidamente evaporar a temperatura ambiente. Ligeiramente solúvel em água, mas se mistura com a maioria dos outros solventes. Obtido pela destilação do carvão mineral e do petróleo. É um hidrocarboneto aromático, em que a base da cadeia é o núcleo benzênico apenas com carbono e hidrogênio em sua estrutura. A fórmula estrutural completa do benzeno ou anel aromático é (C_6H_6) e o círculo interno representa o fenômeno de ressonância da molécula, representados pela figura 1.



Figura 1. Fórmula estrutural do benzeno.

A tabela 1 mostra algumas características físicas do benzeno [3].

Tabela 1. Características físicas do benzeno e fenol.

Nome químico	Benzeno	Fenol
Fórmula molecular	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
Massa molecular	78.1 g/ml	94,111g/ml
Densidade	0.879g/ml	181,87g/m ³
Ponto de Fusão	5,5°C	40,89°C
Ponto de Ebulição	80,1°C	181,87°C

Na indústria, o benzeno é utilizado como matéria-prima básica na produção de produtos químicos (fenol, nylon, compostos medicinais, tintas), solventes (graxas, ceras), também é adicionado no óleo diesel e na gasolina (concentração de até 5%). A OMS (Organização Mundial da Saúde) considera que a mais importante fonte de exposição para a população em geral é a respiração de ar poluído por fontes humanas de benzeno, incluindo o consumo de cigarros (emitem 50% de benzeno) e exaustão dos veículos ou queima incompleta (responsáveis por 20% da emissão do poluente), em áreas próximas àquelas onde há indústrias de pneus, refinarias e em locais onde a gasolina é manuseada rotineiramente. Há ainda a contribuição da água e dos alimentos, além da atmosfera interior e exterior. O benzeno é produzido naturalmente pelos vulcões e nas queimadas de florestas e esta presente em muitas plantas e animais. Esta substância evapora facilmente, misturando-se com outras substâncias na atmosfera, onde se decompõe e se mistura com a água facilmente, também pode penetrar no solo indo em direção ao

lençol freático, poluindo águas recolhidas para o consumo humano. Porém não se verifica a sua bioconcentração através da cadeia alimentar. Parte do benzeno não é queimado nos carburadores, o que vai agravar os problemas de poluição das grandes cidades.

Sendo um composto tóxico, é capaz de provocar intoxicação aguda e crônica, cujos vapores, se inalados causam tontura, dores de cabeça, coma, conduzindo até à morte. A exposição crônica pode desencadear uma resposta carcinogênica desenvolvendo leucemia e outros cânceros. Podem também ser verificados lesões no aparelho reprodutor e retardamento no crescimento fetal.

O fenol é uma função orgânica caracterizada por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático. A fórmula estrutural completa do fenol é (C₆H₅OH), representada pela figura 2.

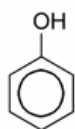


Figura 2. Fórmula estrutural do fenol.

Apesar de possuir um grupo OH característico de álcool, o fenol é mais ácido que o álcool, oxida facilmente. É obtido principalmente através da extração de óleos a partir do alcatrão de hulha. Geralmente são sólidos de baixo ponto de fusão e ponto de ebulição elevado devido à ligação de hidrogênio cristalinos, quase insolúveis em água, de cheiro forte e característico. A menos que exista na molécula algum grupo susceptível de produzir cor, os fenóis são incolores. É estável sob corretas condições de uso e armazenamento, porém o calor pode contribuir para a instabilidade. Quando aquecido pode se decompor em monóxido e dióxido de carbono. Não apresentam caráter aromático, sendo fortemente insaturados. A tabela 1 mostra algumas características físicas do fenol.

É utilizado na indústria como agente desinfetante, pigmentos de tintas, na preparação de explosivos, síntese da aspirina e de outros medicamentos. Está presente em efluentes de indústrias de gaseificação de carvão, produção de pesticidas, fertilizantes, química sintética e polpa de papel. O fenol é biodegradável tanto aeróbia como anaerobiamente, mas é tóxico aos microrganismos (principalmente não aclimatados) mesmo em concentrações relativamente baixas. Pode ser inibidor do crescimento, mesmo àquelas espécies que possuem atividade metabólica, usando-o como substrato de crescimento. No solo este material é biodegradável, no ar esta substância pode ser degradada por fotólise, é tóxico para a vida aquática e para animais como os gatos.

É corrosivo, irritante das membranas mucosas, potencialmente fatal se ingerido, inalado ou se penetrar na pele pode causar severas lesões. Afeta o sistema nervoso central, fígado e rins. Em contato com os olhos pode ocorrer perda de visão.

A Espectroscopia é um ramo da ciência física que trata da obtenção e da análise dos espectros de absorção ou emissão dos compostos em estudo. Se uma molécula absorve energia vinda da radiação eletromagnética pode sofrer vários tipos de excitação, e esta pode causar vários tipos de efeito como a excitação rotacional, deformação de ligação, podendo ocorrer até ionização da molécula. Como cada tipo de excitação requer uma quantidade específica de energia, a absorção ocorrerá em regiões diferentes do espectro eletromagnético. Quando uma molécula absorve esta radiação e é excitada de um estado de menor energia a um estado de maior energia, a energia de absorção é dada pela relação: $E = h \nu$, onde E é a energia absorvida, ν é a frequência de radiação eletromagnética e h é a constante de Planck, $6,624 \times 10^{-27}$ erg-s. O número de onda $\bar{\nu}$ é definido como o inverso do comprimento de onda

λ em centímetros: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$, onde c é a

velocidade da luz no vácuo que é $3,0 \times 10^8$ m/s [2].

A radiação infravermelha quando absorvida é convertida em energia da vibração da molécula. A frequência de uma absorção depende de vários fatores tais como massas relativas dos átomos, das constantes de força de ligação e da geometria molecular. Alguns grupos de átomos produzem bandas chamadas características, que ocorrem aproximadamente na mesma região do espectro. Tais bandas permitem a identificação das estruturas.

Materiais e Métodos

Para análise dos compostos, foi utilizado o espectrofotômetro (PERKIN-ELMER FT-IR Spectrum 2000). As seguintes técnicas foram utilizadas:

- Filme líquido para o benzeno: a amostra do composto foi introduzida em uma cela especial (com caminho óptico de 0,1114 mm) que contém duas placas de NaCl (deve-se tomar muito cuidado com a umidade e verificar se não há entrada de ar na hora da inserção do composto na cela, o que afetaria na intensidade das bandas no espectro);

- Sólido em KBr (pastilha) para o fenol: foi preparada uma pastilha utilizando 150 mg de KBr e aproximadamente 30 mg do composto. Foi muito dificultada a preparação da pastilha em KBr pois a amostra provoca irritação na região de contato por muitas horas e apresenta um odor característico não muito agradável. Após ser triturada e colocada

no pastilhador, retirou-se a pastilha para ser analisada no espectrofotômetro. Como KBr é transparente nas regiões entre 4000 e 300 cm^{-1} este método permite obter excelentes espectros (figura 4).

A intensidade da radiação que penetra o tubo da amostra é obtida a partir da intensidade do feixe de referência, que é a mesma do feixe incidente. A diferença destes dois feixes mede a radiação absorvida. A frequência da radiação é variada pelo monocromador. No fotômetro são comparadas às intensidades relativas dos feixes transmitido e de referência e a porcentagem obtida é lançada em gráfico como função do número de ondas.

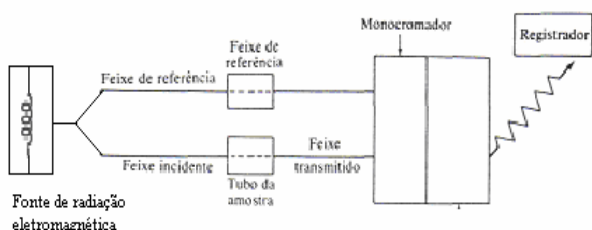


Figura 3. Diagrama esquemático de um espectrofotômetro simples.

Resultados

As figuras 4 e 5 mostram o espectro infravermelho dos compostos benzeno no estado líquido e fenol no estado sólido na forma de pastilha em KBr, respectivamente.

O espectro corresponde à porcentagem da transmitância (T) versus número de ondas (cm^{-1}).

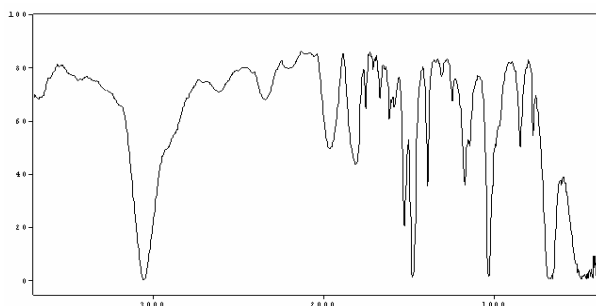


Figura 4. Espectro Infravermelho do benzeno (líquido).

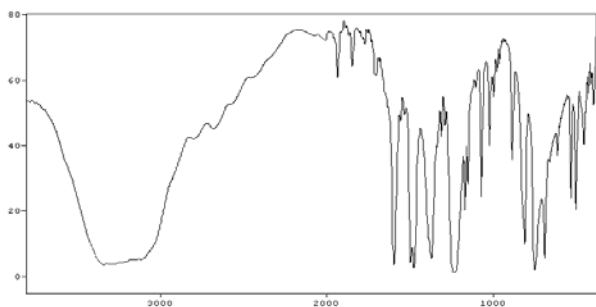


Figura 5. Espectro Infravermelho do fenol (sólido em KBr).

O tratamento matemático das vibrações moleculares com mais de duas moléculas (poliatômicas) é bastante complexo, por isso costuma-se interpretar os espectros com base nas comparações empíricas com outros compostos semelhantes tentando localizar detalhes da estrutura das moléculas [6]. Desta maneira a interpretação das frequências deste trabalho, baseou-se na análise de benzenos substituídos [7].

Os espectros foram tirados na região 4000 – 600 cm^{-1} e divididos em seis partes de acordo com a análise dos mesmos: 1) 3700 – 3000 cm^{-1} ; 2) 3000 – 1600 cm^{-1} ; 3) 1600 – 1300 cm^{-1} ; 4) 1300 – 900 cm^{-1} ; 5) 900 – 650 cm^{-1} ; 6) 650 – 400 cm^{-1} .

Na tabela 2. estão sendo relacionadas as bandas resultantes dos modos vibracionais e suas respectivas posições no espectro.

Tabela 2. Modos vibracionais e suas posições no espectro do benzeno e do fenol.

Região (cm^{-1})	Benzeno	Fenol
3700-3000 $\nu_{\text{C-H}}$ $\nu_{\text{O-H}}$	3073 (VS)	3630 (VS) 3279 (VS) 3232 (VS) 3042 (VS)
3000-1600 $\delta_{\text{C-H}}$	2361 (W) 2001 (W) 1965 (VS) 1815 (VS) 1753 (W)	2009 (VW) 1934 (W) 1846 (W) 1766 (VW) 1709 (W)
1600-1300 $\nu_{\text{C-C}}$ $\delta_{\text{O-H}}$	1589 (W) 1529 (S) 1483 (VS) 1393 (S)	1594 (VS) 1478 (VS) 1374 (VS) 1315 (VS)
1300 - 900 $\delta_{\text{C-H}}$ $\nu_{\text{C-O}}$	1248 (W) 1171 (S) 1151 (sh) 1032 (VS)	1244 (VS) 1168 (S) 1152 (M) 1071 (M) 1024 (M) 999 (VW)
900 - 650 $\gamma_{\text{C-H}}$	672 (VS)	888 (M) 811 (VS) 754 (VS) 690 (VS)
650 – 400 $\phi_{\text{C-C}}$		617 (M) 534 (S) 503 (S) 446 (M)

Discussão

Seu espectro vibracional apresenta uma série de bandas e o seu número é determinado geralmente pela simetria das moléculas. A regra de seleção principal para vibrações é a presença de um momento de dipolo que varie durante seu movimento. Assim, a intensidade das bandas de absorção está relacionada com a alteração do

momento dipolar da ligação. Quanto maior a variação no momento dipolar oscilante ao incidir a radiação, maior será a intensidade das bandas observadas no espectro Infravermelho.

A correlação banda a banda que o espectroscopista faz comparando um espectro de um composto desconhecido com o de uma amostra conhecida permite identificar regiões de impressão digital do composto que correspondem a tipos característicos de movimentos vibracionais das moléculas [7].

O modo de vibração pode ser classificado em Very Strong (VS), Strong (S), Médium (M), Weak (W), Very Weak (VW) e shoulder (sh).

Bandas de estiramento ν_{C-H} de intensidade média e forma estreita são observadas na região entre 3700 - 3000 cm^{-1} . Nos anéis mono-substituídos pode-se encontrar triplete (3 bandas). Também aparece $\nu_{O-H} \sim 3630cm^{-1}$ (devido associação da ponte de hidrogênio, por isso o contorno da banda muda do benzeno para o fenol).

Em 3000 - 1600 cm^{-1} encontra-se a deformação harmônica no plano do anel benzênico devido respectivamente combinação da δ_{CH} com outras vibrações C-H. Geralmente, são menos intensas comparadas com as fundamentais (no caso do benzeno e fenol). Nesta região, examina-se o aspecto geral do conjunto e ainda traz informação conforme o tipo de substituição no anel. É independente da natureza dos substituintes e muitas vezes recebe o nome de *dedos de benzeno*.

A região de 1600 - 1300 cm^{-1} corresponde às bandas de absorção de estiramento ν_{C-C} do anel aromático e apresenta em geral bandas intensas de forma estreita. O aspecto geral é de quadruplete (4 bandas - fenol), frequentemente pouco definido e serve para reconhecer a presença da estrutura aromática. O contorno e número de bandas variam conforme o tipo e o número de substituição e são usadas para classificar o tipo de substituição. Pode ocorrer que uma das bandas seja encoberta pelas bandas de absorção de outros grupos (como é o caso o δ_{OH} que encobriu umas das bandas de ν_{C-C} em 1315 a 1071 cm^{-1} no espectro do fenol). Em 1374 cm^{-1} a deformação δ_{OH} do fenol esta fortemente acoplada ao ν_{C-C} do anel aromático.

Na região 1300 - 900 cm^{-1} , encontra-se o estiramento ν_{C-O} em fenóis que acopla fortemente com δ_{O-H} como ocorre em 1244 cm^{-1} . Possui intensidade forte, mais forte do que δ_{OH} , forma estreita, frequentemente dublete com ombros adicionais. Esta banda é a que caracteriza o fenol por ter OH ligado ao anel aromático.

As bandas em 1244, 1168, 1152, 1071, 1024, e 999 cm^{-1} aparecem no espectro de fenol como

deformação δ_{C-H} no plano do anel dos compostos aromáticos. Esta região é muito sensível à substituição e sua alteração geralmente é relacionada à estrutura tensionada devido à presença de substituintes.

Em 900 - 650 cm^{-1} encontram-se as bandas intensas de deformações γ_{C-H} fora do plano dos anéis benzênicos como ocorre em 888, 811, 754 e 690 cm^{-1} . Esta região junto com a de 2000 - 1600 cm^{-1} indicam a presença dos compostos aromáticos.

A região de 650 - 400 cm^{-1} corresponde à deformação de anéis aromáticos chamada de *respiração do anel aromático*, ϕ_{c-c} . A intensidade das bandas é em geral de média a forte como ocorre em 617, 534, 503 e 446 cm^{-1} .

Conclusão

Os estudos realizados utilizam técnicas espectroscópicas no infravermelho para identificar e caracterizar o benzeno e fenol, um dos compostos poluidores do meio ambiente. A técnica consiste em identificar determinados modos normais de vibração comparando-os entre si e com espectros de compostos conhecidos.

É muito importante enfatizar que esta técnica é largamente usada tanto na indústria quanto na pesquisa científica, pois ela é uma técnica rápida e confiável para identificação da presença e caracterização de alguns compostos, responsáveis pelo controle de qualidade e análises dinâmicas.

Referências Bibliográficas

- Braga, Benedito. *Introdução à Engenharia Ambiental*, São Paulo: Prentice Hall, 2002.
- Alencastro, Ricardo B. de. *Química Orgânica*, Ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1978.
- **Informações sobre as características do Benzeno.** Disponível em: <<http://wikipedia.org/wiki/Benzeno>>.
- **História do benzeno e como este polui.** Disponível em: <<http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/jornal/Benzeno.html>>.
- **Informações sobre as características do Fenol.** Disponível em: <<http://wikipedia.org/wiki/Fenol>>.
- Pouchert, C.J. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical, Wisconsin, 1975.
- S, K.K. *Análise Espectroscópica do Dimorfismo do Sulfeto de Ortonitrodifenila, C₁₂HO₂S*, Tese de Mestrado, ITA, 1988.