

Anexo V

V-Técnicas para las medidas de espectros IR

La interacción entre la radiación que incide sobre la materia se explica por tres fenómenos diferentes: absorción, transmisión y reflexión (Figura V-1). En general, se cumple que la intensidad de la luz transmitida a través de la materia (I_T) es menor que la intensidad incidente (I_0). Una fracción de I_0 es reflejada (I_R) mientras que otra es absorbida (I_A).

La técnica más frecuentemente utilizada en la espectroscopia infrarroja es la basada en la medición de la intensidad transmitida o absorbida por una muestra. Pero también se han desarrollado técnicas que permiten medir la intensidad reflejada por una muestra, como la reflectancia total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*) y la reflectancia difusa (DRIFTS, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*).

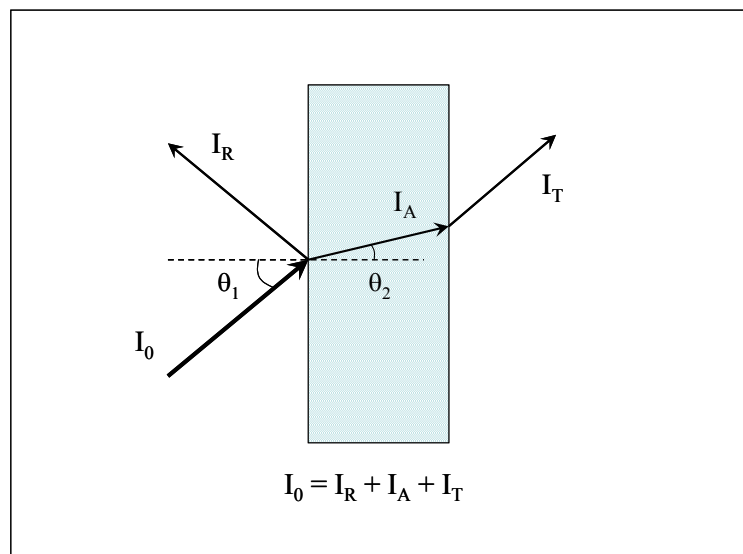


Figura V-1: Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia

Principio de funcionamiento del espectrofotómetro

En la Figura V-2 se detalla el esquema óptico de funcionamiento y las partes del espectrofotómetro IFS 48 de la marca Bruker utilizado en este trabajo. La radiación infrarroja es generada por la fuente de radiación Global (barra de carburo de silicio calentada

eléctricamente a 1500K). Mediante un espejo parabólico (2 en Figura V-2) el haz es dirigido hacia el interferómetro (de Michelson), donde se modulan las frecuencias del haz infrarrojo a fin de realizar la transformada de Fourier. Para esto, el interferómetro consta de un espejo divisor del haz (3 en Figura V-2), que refleja el rayo infrarrojo hacia un espejo fijo (4 en Figura V-2) y hacia otro móvil (5). Los dos haces reflejados se recombinan nuevamente en el divisor de haz (3), produciendo interferencia constructiva o destructiva según sea el valor de la diferencia de camino óptico entre el divisor (3) y cada uno de los espejos (4 y 5). La señal de salida del interferómetro se denomina interferograma y es la suma de todas las ondas cosenoidales moduladas.

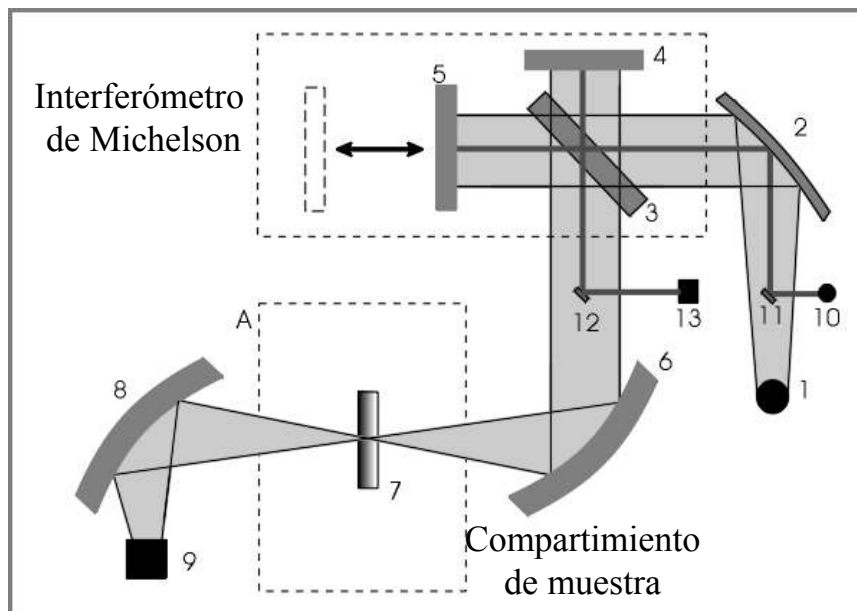


Figura V-2: Esquema óptico del espectrofotómetro IFS 48 de la marca Bruker. (1) Fuente térmica de radiación infrarroja; (3) *Beam Splitter* o divisor de haz (2, 4, 5, 6, 8, 11, 12) sistema de espejos director del haz luminoso; (7) compartimiento de la muestra; (9) detector DTGS; (10) HeNe láser; (13) detector del láser.

Simultáneamente, el rayo del láser Helio-Neón ($15803 \text{ cm}^{-1} = 632,8 \text{ nm}$) sigue la trayectoria de la radiación infrarroja a través del interferómetro con objeto de determinar el desplazamiento del espejo móvil y para conocer la longitud de onda a la que se produce la absorción de la radiación. Desde el interferómetro, la radiación es dirigida por medio de un espejo elipsoidal (6 en Figura V-2) hacia el compartimiento de la muestra. Desde ahí, el rayo es focalizado en el detector piroeléctrico DTGS (sulfato de triglicina deuterado). En este tipo de detectores, el cristal piroeléctrico de sulfato de triglicina se sitúa entre dos electrodos. Al incidir la radiación infrarroja sobre el cristal, se modifica la distribución de cargas a través del mismo, generando un corriente proporcional en el circuito eléctrico externo.

Técnica de Absorción/Transmisión

La medida de un espectro IR de transmisión permite determinar la pérdida de la intensidad luminosa (I_A) que incide sobre una muestra dada y relacionar esta pérdida con la concentración de la muestra. Se calcula la transmitancia (T) como la fracción de radiación (I_T/I_0) transmitida a través de la muestra y la intensidad de absorción de la luz, absorbancia (A) como (ecuación V-1):

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_T} \quad (\text{V-1})$$

La relación entre la concentración (c) de la muestra y la absorbancia es descrita por la ley de Lambert-Beer (ecuación 17, sección 2.1):

$$A = \varepsilon * c * l$$

La absorción de la radiación por una muestra depende entonces de la longitud del camino óptico (l), de la concentración de la muestra (C) y de la naturaleza de la muestra, a través de la constante específica absorptividad molar, ε ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

La técnica de transmisión requiere de un soporte adecuado para la colocar la muestra en el camino óptico del haz IR (Figura V-3). La intensidad de la radiación que se transmite a través de la muestra llega al detector desde donde es registrada y referida a la intensidad de un haz IR incidente (I_0) para determinar el valor de la transmitancia.

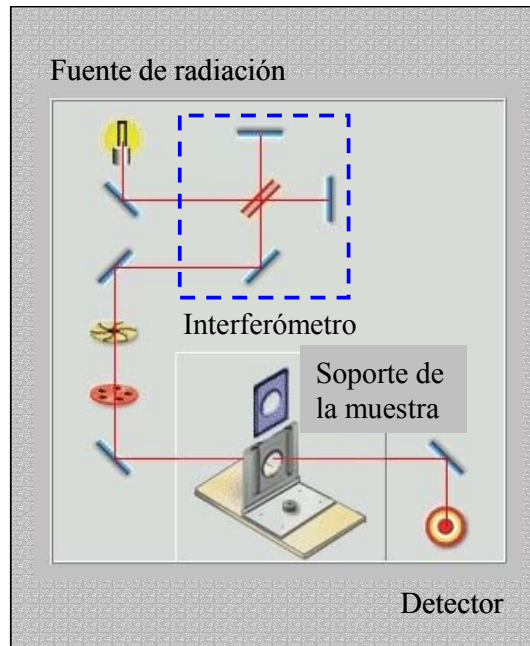


Figura V-3: Esquema del camino óptico del haz IR para la medida de espectros IR de transmisión. (Detalles en sección 4.3.5)

Técnica de Reflectancia Difusa (DRIFTS)

El principio de esta técnica se basa en el fenómeno de reflexión, que ocurre cuando la radiación incide sobre una muestra opaca y no absorbente. El fenómeno especular está regido por las ecuaciones de Fresnel. La fracción de la intensidad reflejada en relación a la intensidad total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestra (n_1 y n_2). Para el caso en que la intensidad incidente es perpendicular a una superficie plana (ángulo de incidencia igual a cero) se tiene (ecuación V-2):

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (\text{V-2})$$

En el caso de una superficie irregular, se puede considerar la interfase formada por pequeñas superficies orientadas en todos los ángulos posibles (Figura V-4b). Cada pequeña interfase refleja la luz según la ley de Fresnel, pero el efecto global es una reflexión de la luz en todas las direcciones (reflectancia difusa). En el caso de muestra de partículas, la interfase está formada por varias capas de partículas y la radiación incidente puede atravesar la primera capa y difundir hacia las capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersión (Figura V-4c). Si además las partículas son capaces de absorber la radiación o sobre la superficie de las mismas se hallan compuestos capaces de absorber la

radiación, la intensidad de la luz se verá atenuada según la ley de Lambert-Beer. Por lo tanto la radiación que penetra en este tipo de muestras de partículas sufrirá fenómenos de atenuación.

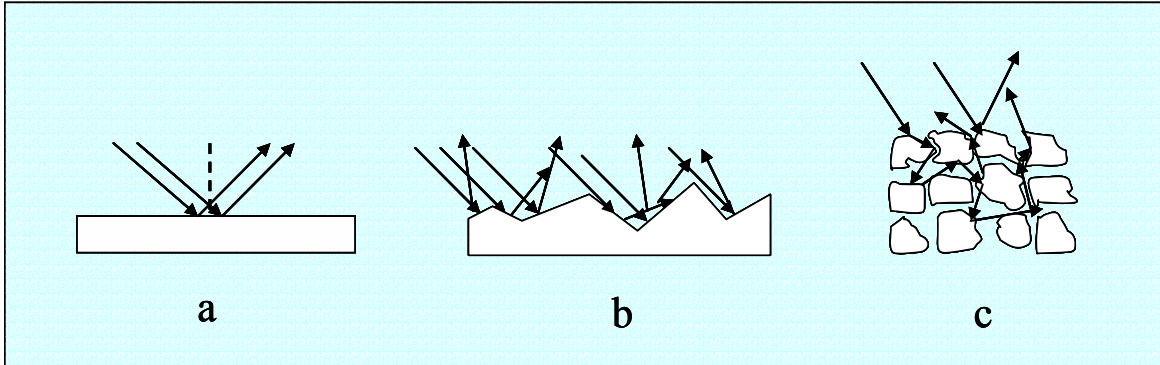


Figura V-4: Fenómenos de reflexión de la radiación sobre un material: (a) especular, (b) irregular y (c) particulado (Fenómeno de reflectancia difusa)

La determinación de la longitud del camino óptico recorrida por la luz en este tipo de sistemas es muy difícil de establecer, sobre todo si los tamaños de las partículas que constituyen la muestra son heterogéneos. La teoría de Kubelka-Munk de la reflectancia difusa permite trabajar con este tipo de sistemas, asumiendo una capa en la interfase completamente opaca y de grosor infinito, entonces se cumple (ecuación V-3):

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{\varepsilon * c}{s} \quad (\text{V-3})$$

donde R_{∞} es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa y k y s son las constante de absorción y dispersión, respectivamente. El coeficiente de absorción (k) es igual a la concentración de la especie responsable de la absorción de la radiación multiplicada por la absortividad molar definida en la ley de Lambert –Beer ($\varepsilon * c$).

En la práctica la reflectancia difusa se mide con respecto a un estándar no absorbente y a continuación se aplica la función logaritmo a la ecuación (V-3) y se llega a una relación lineal con la concentración:

$$\log \frac{R_{s \tan d}}{R} = \log \frac{1}{R} + \log R_{s \tan d} \propto \frac{\varepsilon * c}{s} \quad (\text{V-4})$$

R_{stand} y R representan las reflectancias del estándar o referencia y de la muestra, respectivamente ($R_{\text{stand}} > R$). El valor de $\log R_{\text{stand}}$ es constante si la luz es monocromática, entonces la ecuación (V-4) puede ser escrita como sigue (ecuación V-5):

$$c = cte + \frac{s}{\varepsilon} \log \frac{1}{R} \quad (\text{V-5})$$

Así se llega a una expresión que relaciona la concentración de la muestra y la radiación medida en el espectro. En este caso debe tenerse en cuenta que s no es constante y depende del tamaño de partícula y del contenido de humedad. Un aumento en el tamaño medio de la partícula conlleva a una reducción de la dispersión ($s \sim 1/d$) y consecuentemente a un aumento de la profundidad de penetración de la radiación en la materia, por lo tanto a un incremento en el valor de $\log (1/R)$. Debido a que s depende a su vez de la longitud de onda de la radiación, el incremento de R no es constante a lo largo del espectro. La presencia de agua no solo afecta el espectro IR por la aparición de las bandas de absorción característica, sino porque se introduce variación en el índice de refracción del medio (n_0). Es por esta razón que se debe intentar trabajar con un grado de humedad constante, pero aun así la incertidumbre en este parámetro se traslada al valor de s y dificulta el análisis cuantitativo.

En la Figura V-5 se muestra en detalle el camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para el registro de espectros de reflectancia difusa de muestras de partículas. El accesorio DRIFTS consta de 6 espejos. Dos de ellos (3 y 4 en la Figura V-5) son elipsoidales. Mientras el primero de ellos (3) focaliza el haz sobre la muestra (S), el segundo (4) colecta la radiación difusa reflejada por la muestra y la dirige al detector. En el interior de la muestra, el haz luminoso es varias veces reflejado (Figura V-4c) y atenuado a su vez por la absorción de la muestra. Debido a la atenuación de la intensidad de la radiación IR en la muestra es necesario realizar una optimización de la posición de los cuatro espejos móviles (1, 2, 5 y 6) para alcanzar el máximo de la señal en el detector.

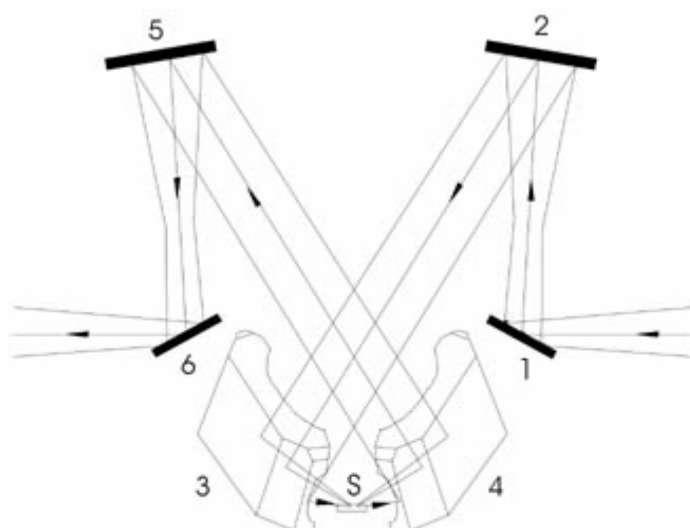


Figura V-5: Esquema del camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para la medida de espectros IR de reflectancia difusa (DRIFTS). (Detalles en el texto)

En la práctica, la preparación de la muestra debe cumplir con ciertas condiciones a fin de lograr buena calidad de espectros IR. La profundidad de la muestra (S) en el portamuestra debe ser mayor que la profundidad de penetración del haz IR en la muestra. En caso contrario la radiación incidente no será reflejada desde la superficie. La calidad de los espectros DRIFTS depende fuertemente del tamaño de las partículas y de la concentración y características de la muestra. Las partículas de mayores tamaños reflejan más eficientemente la radiación, desfavoreciendo una buena interacción con los compuestos orgánicos presentes en la superficie de las partículas en las capas más internas de la muestra. Para evitar esta situación, las mezclas a ser analizadas deben molerse previamente, con lo cual se obtienen cristales de menores tamaños y más homogéneos. Por otro lado, si el coeficiente de absorptividad molar de la muestra es elevado, ésta debe ser diluida hasta que la energía que alcanza el detector sea suficiente para obtener un interferograma aceptable. La dilución de la muestra aumenta además la profundidad de penetración de la radiación y mejora por ende la interacción con el compuesto orgánico a ser analizado.