

Progetto CNR Tor Vergata

Gruppo 4 5[^]D 30-11-2021

Ludovica Tropepe Eleonora De Carolis

Andrea Giordano Simone Schiavo

Emanuele Baracco

Obiettivo dell'esperienza

Effettuare l'analisi agli spettrofotometri IR e Raman di alcuni campioni, registrarne gli spettri di assorbimento e confrontarli con dei database per indentificare i materiali di cui sono costituiti i campioni.

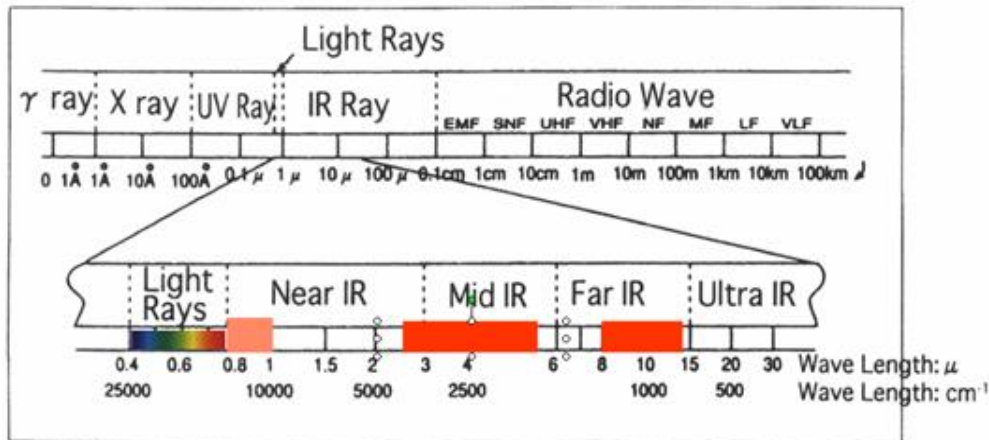


La spettrofotometria e gli spettrofotometri

Qual è il principio su cui si basano queste analisi?

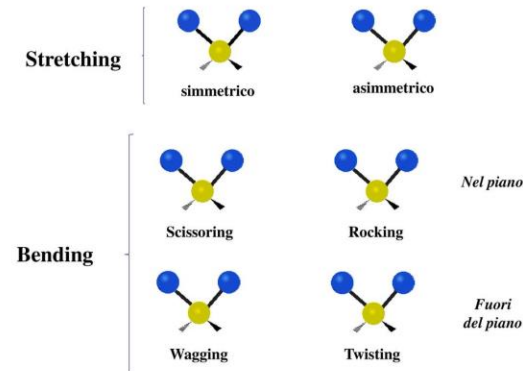
Quali strumenti vengono impiegati?

La spettrofotometria IR



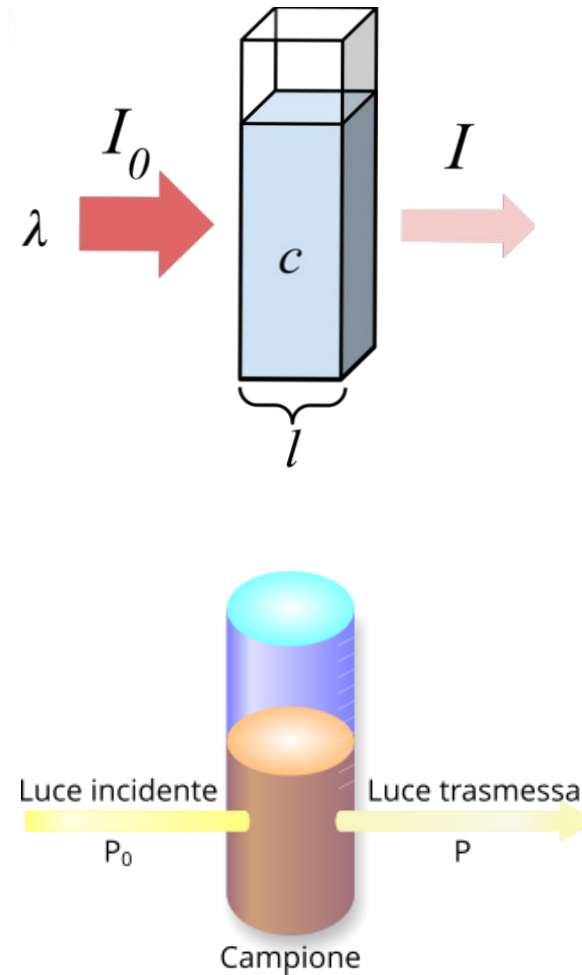
La radiazione infrarossa possiede una lunghezza d'onda tra $0,78 \mu\text{m}$ e $100 \mu\text{m}$: una molecola colpita da una di queste radiazioni ne assorbe l'energia, responsabile dell'eccitazione degli elettroni della stessa.

Nelle molecole composte da pochi atomi, queste vibrazioni, ovvero i moti vibrazionali, si suddividono in due movimenti principali: *stretching* (simmetrico o asimmetrico) nel caso in cui si modifichi la lunghezza del legame, oppure *bending*, quando è l'angolo di legame a variare. Parlando di molecole complesse, la vibrazione totale è data dalle vibrazioni di ogni singola frazione più semplice.



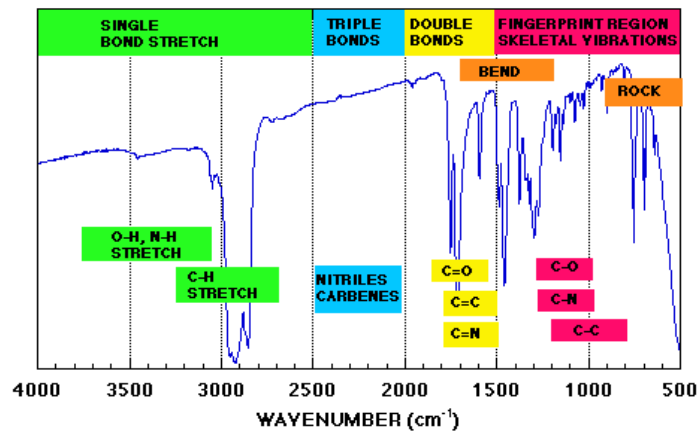
Lo strumento registra uno spettro di assorbimento dipendente dalle vibrazioni molecolari eccitate nel materiale dalla radiazione IR incidente, con la Trasmittanza in funzione del numero d'onda: la Trasmittanza, inversamente proporzionale all'Assorbanza, indica il rapporto tra l'intensità della luce trasmessa e quella incidente sul campione, ed è regolata dalla legge:

$$T = \frac{I_t}{I_o}$$



Lo spettro

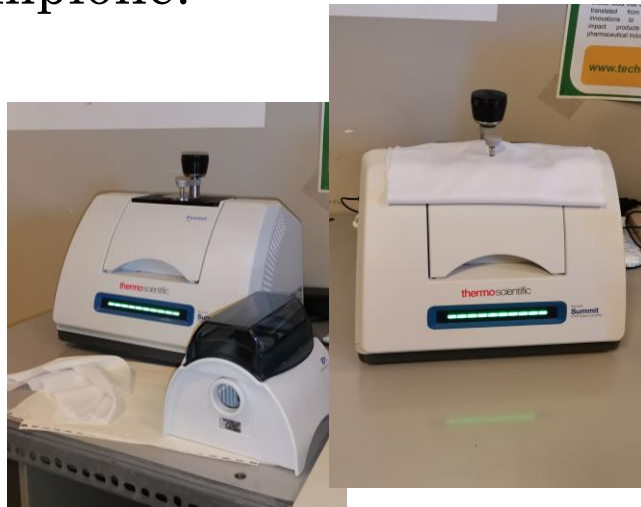
Una volta attraversato il campione, le radiazioni devono essere analizzate dallo strumento. In base alla lunghezza d'onda assorbita si può determinare quale gruppo funzionale sia presente nel campione: solo le radiazioni che possiedono una frequenza compatibile con la frequenza di vibrazione delle molecole possono essere assorbite da quest'ultime.



Nel grafico risultante dall'analisi si nota quindi una zona dei gruppi funzionali, che va da circa 4000 a 1500 cm^{-1} , la quale permette di individuare quali gruppi funzionali sono presenti all'interno della molecola, mentre la zona restante, a destra, è definita zona fingerprint, in quanto caratteristica di ogni sostanza.

Lo spettrofotometro IR

Il funzionamento dello spettrofotometro prevede che una sorgente emani una luce nel range di lunghezze d'onda di interesse, dalla cui viene selezionata una sola lunghezza d'onda (grazie al monocromatore), fatta poi passare attraverso il campione, che ne assorbe l'energia. Un rilevatore infine valuta l'intensità della radiazione trasmessa dal campione confrontandola con quella della radiazione incidente, costruendo quindi lo spettro di assorbimento del campione.



- Il procedimento di analisi prevede di
- montare il comparto cella più adatto al campione da esaminare;
 - posizionare il campione nell'apposita cella;
 - effettuare l'analisi.

Lo spettrofotometro FT-IR

Lo strumento utilizzato in questa esperienza è uno spettrofotometro FT-IR, nel quale vengono analizzate contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR e convertite in un interferogramma da un interferometro, dove si registra l'assorbimento in funzione del tempo: grazie alla Trasformata di Fourier, l'interferogramma diventa uno spettro, che rappresenta la variazione dell'intensità del segnale in funzione del numero d'onda della radiazione.



Questo strumento sfrutta la tecnica di Riflettanza Totale Attenuata (ATR), ovvero una tecnica che consente di effettuare analisi di campioni solidi e liquidi così come si presentano, senza pre-trattamenti specifici, riducendo notevolmente i tempi e gli errori dovuti alla scarsa riproducibilità dei metodi di preparazione.

Individuare quali gruppi funzionali sono presenti nelle molecole e come sono legati ad esse

Valutare il tipo di prodotti formati durante o al termine di una reazione

Riconoscere i materiali presenti nel campione, grazie alla comparazione con dei database

Valutare la resa di reazione

Cosa ci permette di fare lo spettrofotometro FT-IR?

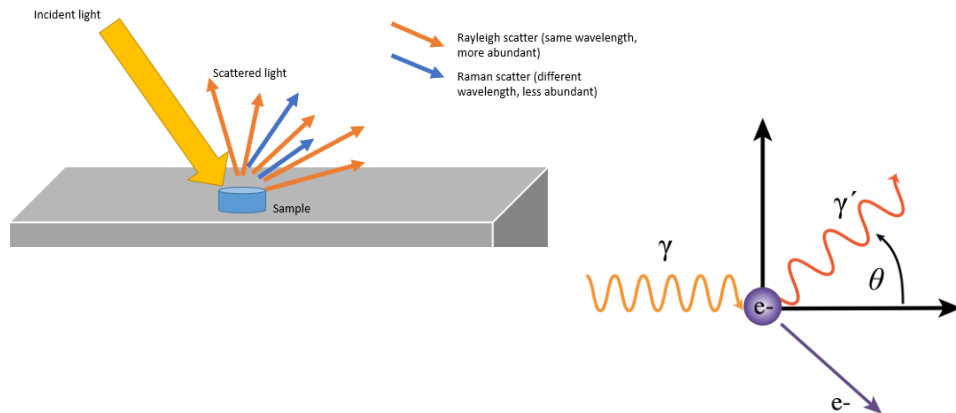
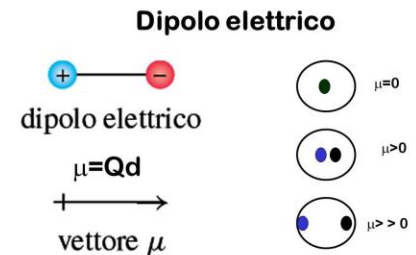
Vantaggi dell'ATR

Grazie alla tecnica della Riflettanza Totale Attenuata è possibile:

- Monitorare in tempo reale le reazioni chimiche, che avvengono in sito e nell'ambiente naturale di reazione
- Acquisire in tempi record informazioni riguardanti l'avanzamento e la cinetica di reazione
- Osservare gli intermedi di reazione fondamentali, permettendo un migliore studio dei meccanismi di reazione
- Ridurre l'esposizione a sostanze tossiche o pericolose e a reazioni con elevata energia

La spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman si basa sul fenomeno Scattering Raman: una radiazione elettromagnetica monocromatica che colpisce una molecola ne provoca una perturbazione nella nuvola elettronica, oltre ad una modifica nella sua frequenza, la quale si allinea con quella del campo elettromagnetico incidente. Questa alterazione nella nuvola elettronica porta ad una separazione periodica delle cariche e quindi alla formazione di un momento di dipolo oscillante nella molecola.

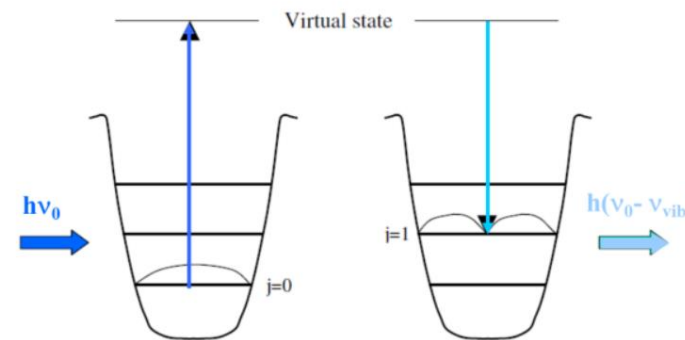
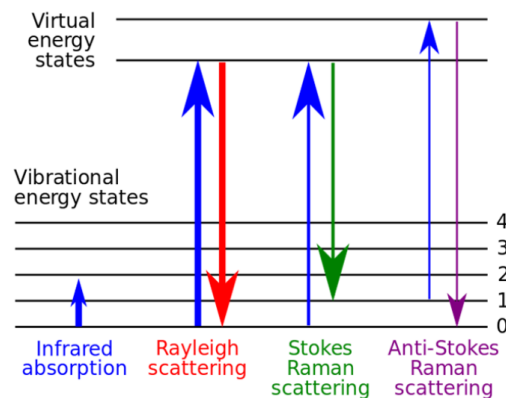


Di conseguenza, la radiazione in uscita dalla molecola sarà riemessa in gran parte in maniera *elastica*, ovvero alla stessa frequenza iniziale, mentre una piccola parte sarà riemessa in maniera *anelastica*, con direzione, frequenza e colore diversi rispetto alla radiazione incidente.

Il modello quantistico

Con la radiazione Infrarossa, gli elettroni delle molecole colpite effettuano un salto da uno stato vibrazionale fondamentale ad uno eccitato, direttamente proporzionale all'energia trasportata dalla radiazione, definita dalla Legge di Planck $E = h\nu$

(E : energia; h : costante di Planck; ν : frequenza)



Nella spettroscopia Raman, invece, si invia sulla molecola una radiazione con frequenza maggiore rispetto a quella di oscillazione della molecola, portando gli elettroni di quest'ultima ad un livello energetico virtuale, dal quale poi ricadranno emettendo un fotone di energia uguale a quella incidente (diffusione Rayleigh), inferiore (transizioni Stokes, più probabili) oppure maggiore a quella incidente (transizioni anti-strokes).

Questi due segnali andranno a costituire lo spettro Raman del campione.

Cosa ci permette di fare lo spettrometro Raman?

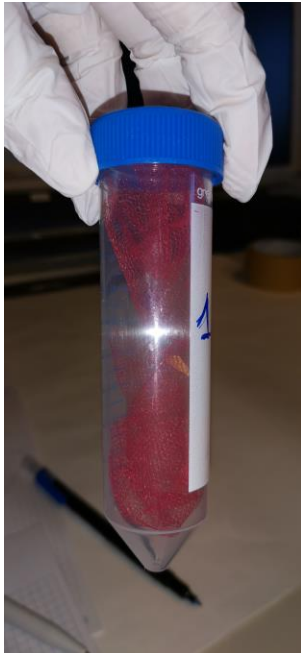
Grazie alla spettroscopia Raman è dunque possibile

- Ottenere informazioni riguardanti la struttura e la composizione del campione in esame
- Effettuare l'analisi di campioni tal quali
- Effettuare l'analisi di minime quantità di campione
- Effettuare analisi in situ, anche su campioni particolari, come gli affreschi
- Poter ripetere l'analisi sul campione, essendo una tecnica non distruttiva
- Utilizzare sorgenti laser con lunghezze d'onda dall'UV al Vicino Infrarosso

- *Laser*: lunghezza d'onda utilizzata (nm)
- *Laser power level*: potenza del fascio luminoso del laser (mW)
- *Exposure time*: tempo di esposizione, ovvero il tempo che il campione viene sottoposto alla radiazione della sorgente (s)
- *Number of exposures*: numero di esposizioni per unità di tempo

Parametri di misura del microscopio Raman

I campioni



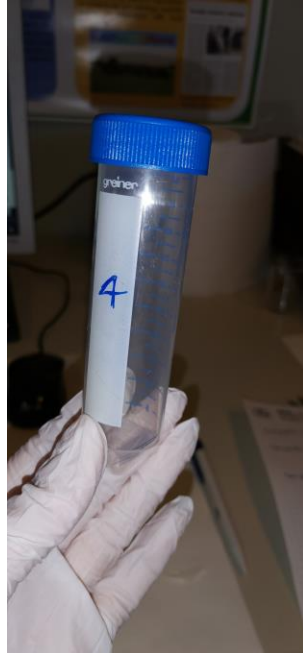
Campione 1: tulle
prelevato dal vestito di
una bambola



Campione 2: busta



Campione 3: filo da pesca



Campione 4: contenitore
cibo



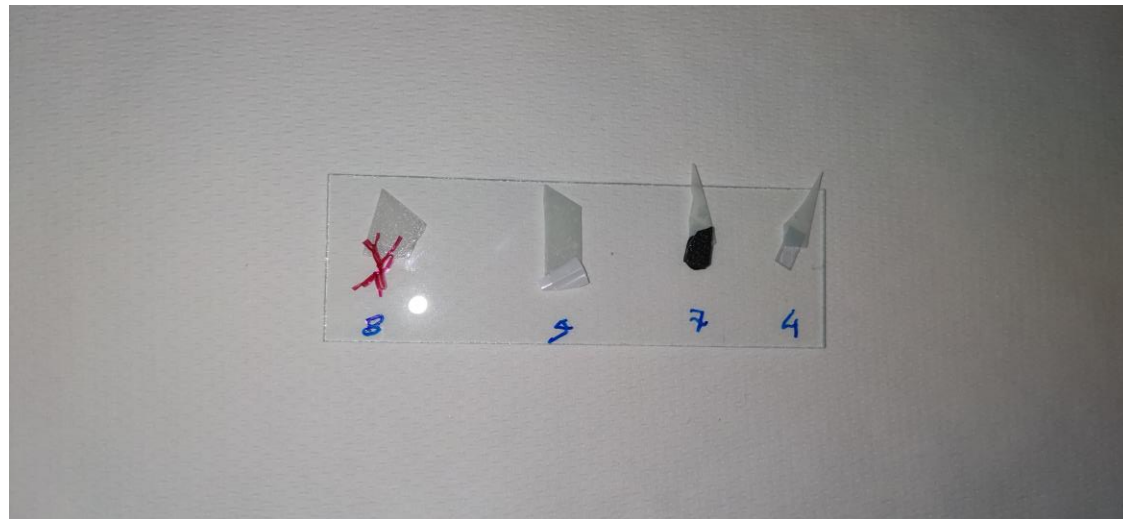
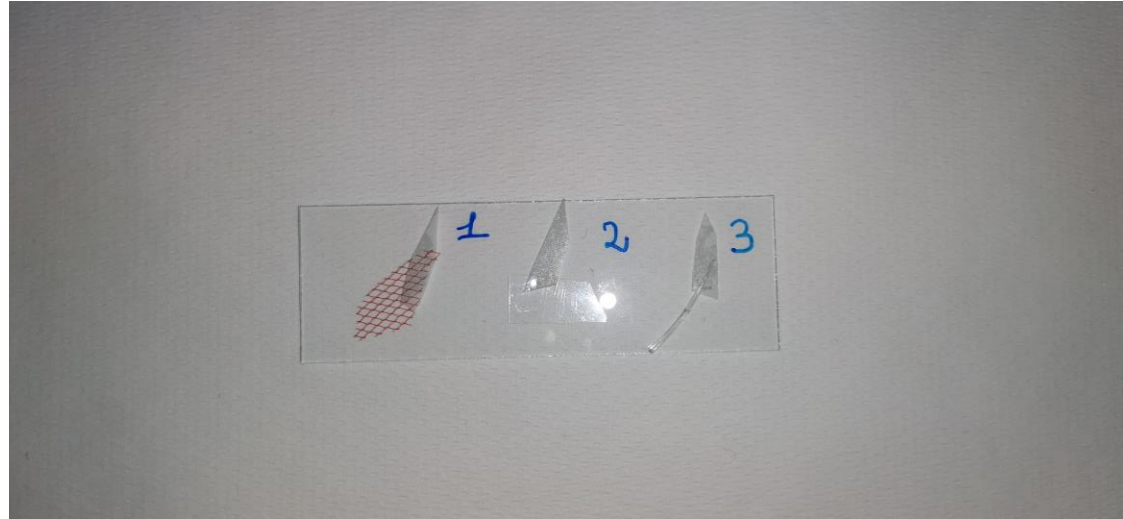
Campione 5 : bicchiere



Campione 7: cuffia
piscina



Campione 8: retina
per frutta



Per l'analisi con lo strumento Raman è stato necessario spezzettare i campioni e fissarli al vetrino con dello scotch biadesivo: nell'aggiustare la messa a fuoco al microscopio si effettuano dei movimenti con il tavolino portaoggetti, che potrebbero causare lo spostamento dei campioni sul vetrino.

*L'analisi allo
spettrofotometro FT-IR*



Procedimento

- Con una forbice, tagliare i campioni in pezzi di dimensioni adeguate
- Uno alla volta, posizionare i campioni nell'apposita concavità situata in cima allo strumento ed assicurarli con il puntale
- Effettuare la lettura
- Salvare i dati ricavati
- Confrontare gli spettri ottenuti con dei database

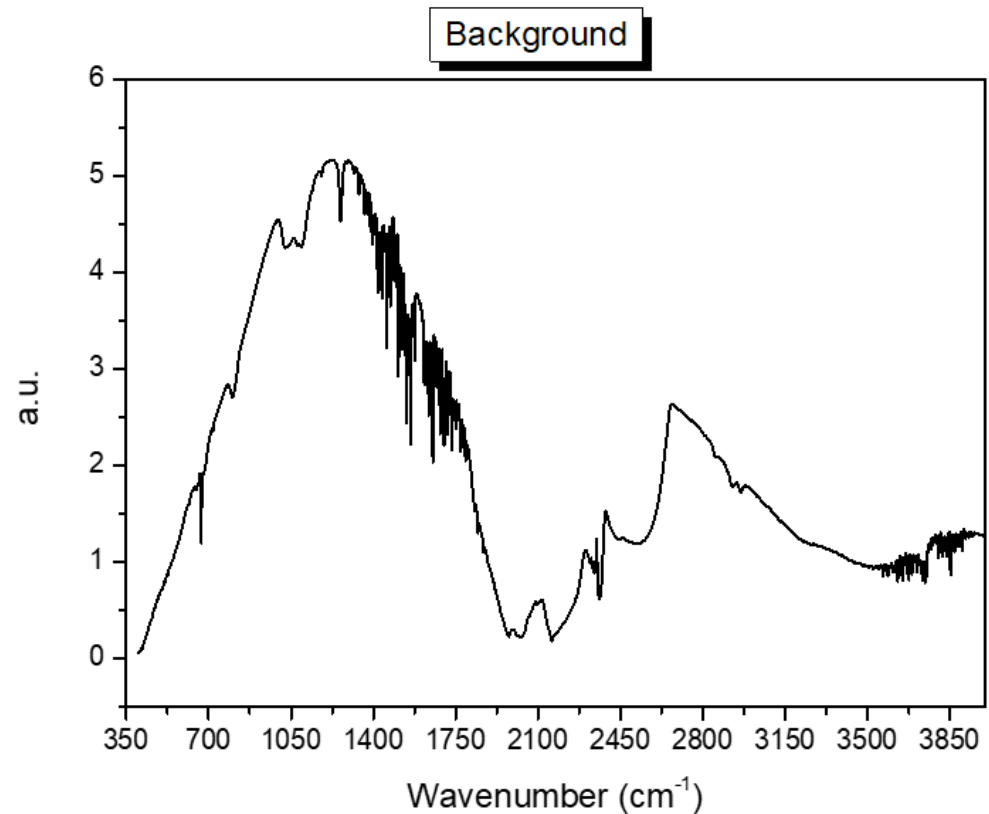
Rumore di fondo

Prima di tutto è necessario determinare il rumore di fondo, ovvero il segnale che viene sempre registrato dal rilevatore, per poterlo poi sottrarre dagli spettri dei campioni.

In questo caso è condizionato dall'atmosfera del laboratorio.

Risoluzione spettrale = 4 cm^{-1}

Accumulazioni = 50



Campione 1

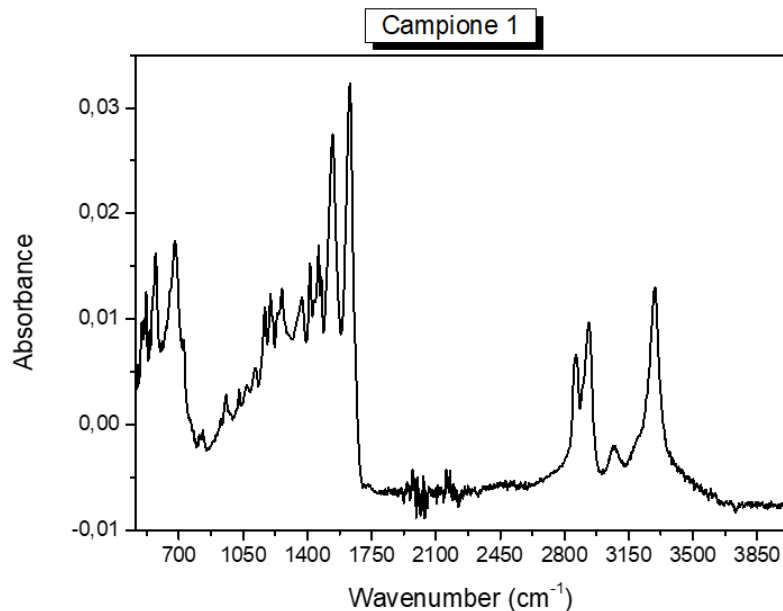
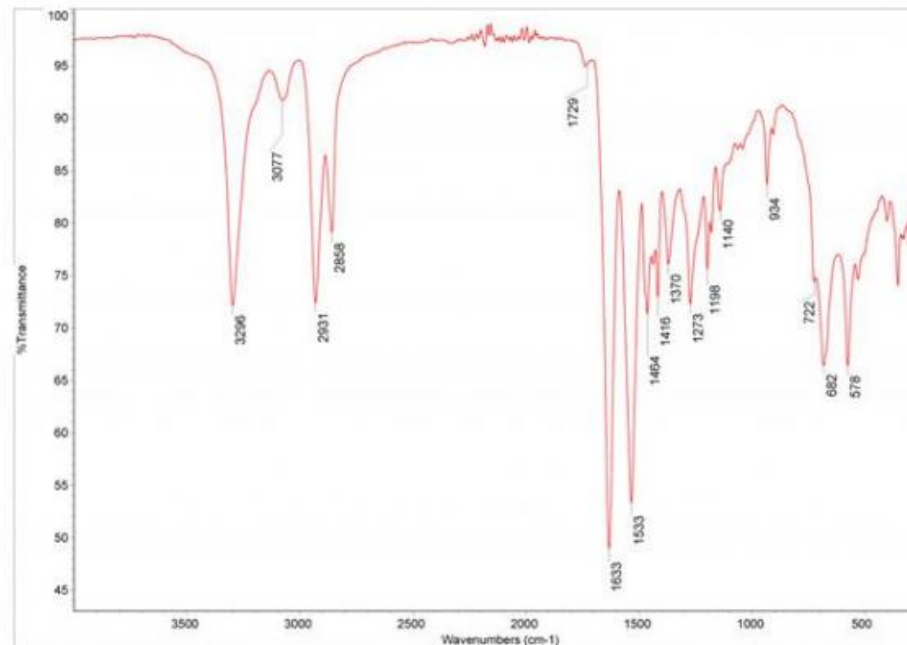
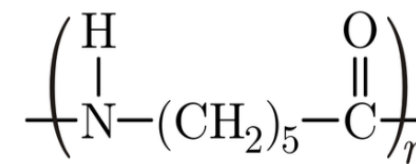


Immagine dal database



Confrontando lo spettro del campione 1 con quelli nel database, è possibile affermare che il materiale in esame sia Nylon per via della corrispondenza nei due spettri del picco di assorbimento intorno a 1700 cm⁻¹ (stretching C=O) e della serie di picchi tra 2800 e 3200 cm⁻¹ (3150: stretching N-H).



Nylon 6

Campione 2

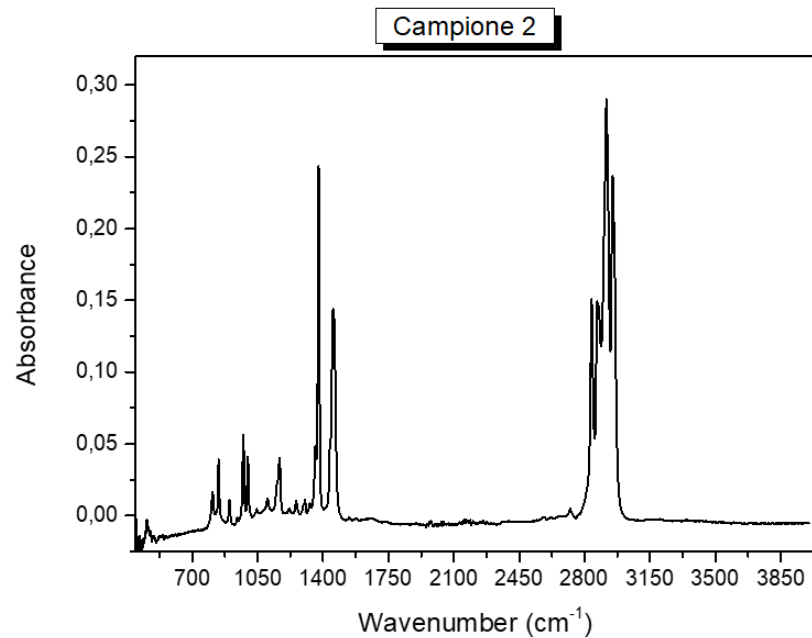


Immagine dal database

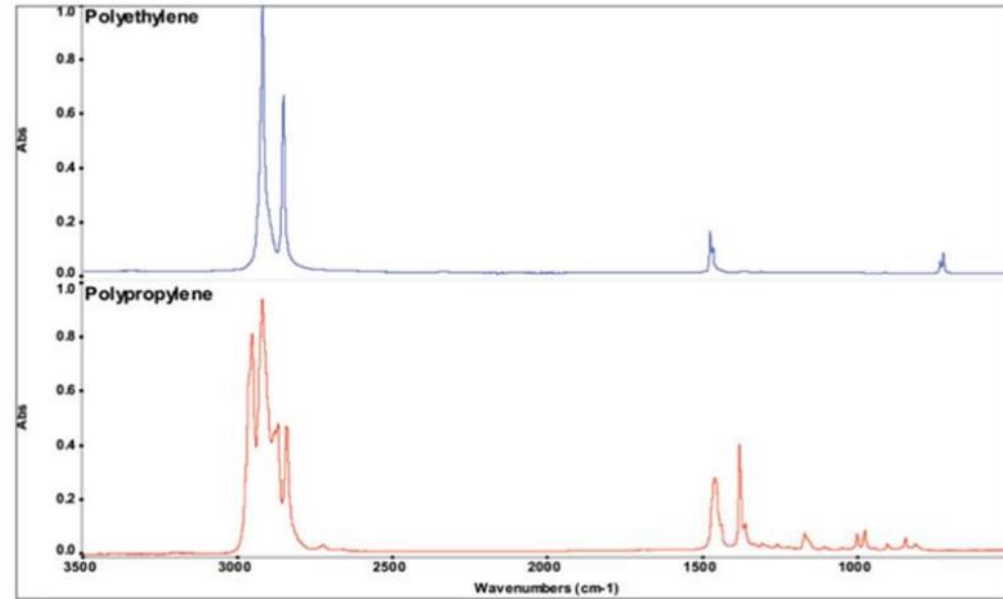
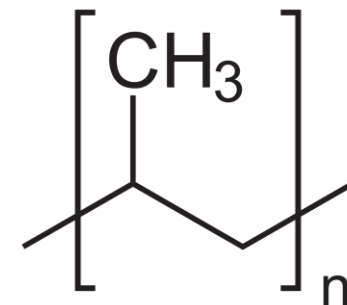


Figure 1: IR spectra of Polyethylene and Polypropylene.

Il campione 2 risulta avere un assorbimento compatibile con quello del Polipropilene, in quanto presenta picchi di assorbimento tra 1350 e 1500 cm⁻¹ e tra 2900 e 3000 cm⁻¹ (stretching C-H).



Campione 3

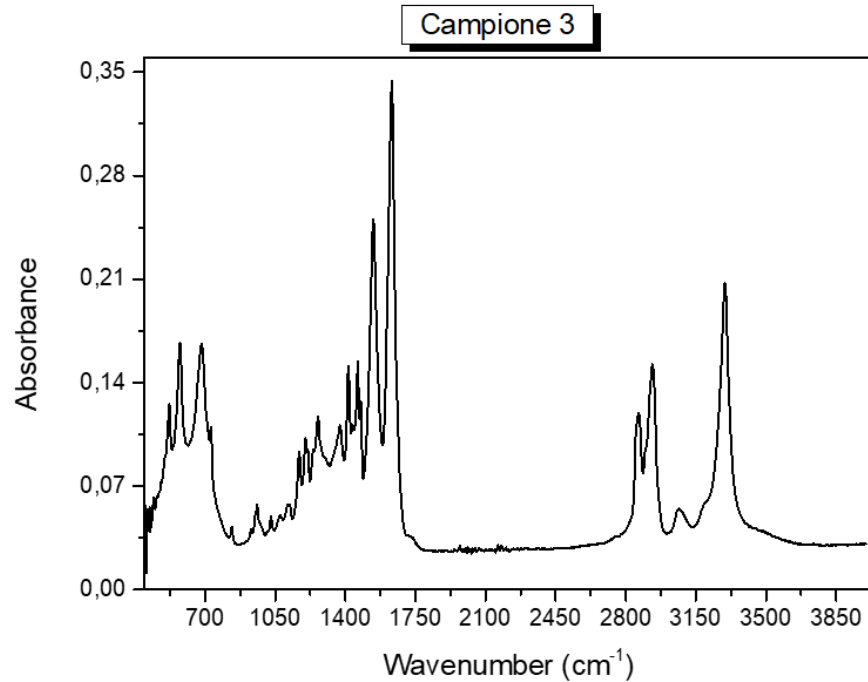
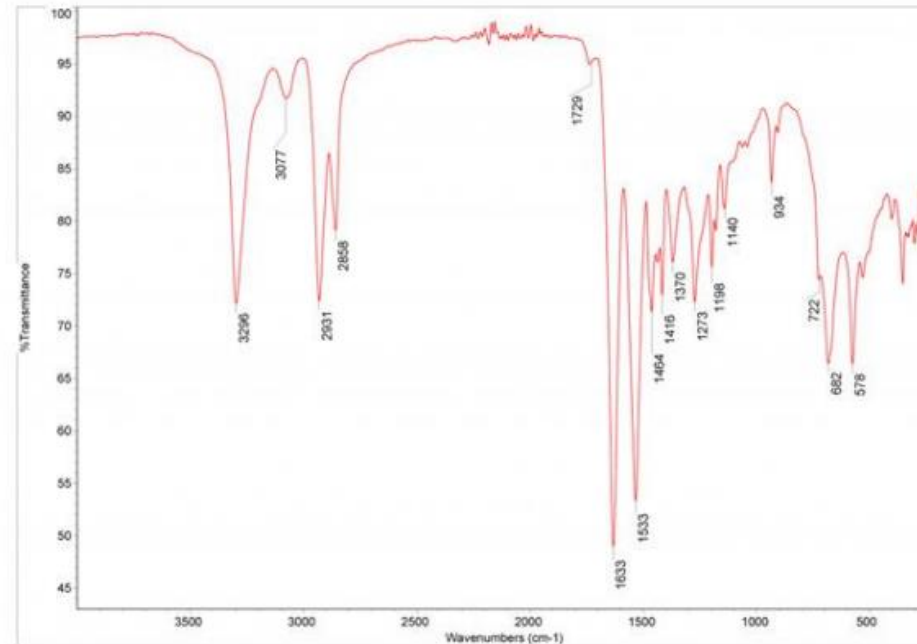


Immagine dal database



Anche questo campione risulta essere composto da Nylon, data la presenza dei quattro picchi caratteristici tra 2800 e 3200 cm^{-1} .

Campione 4

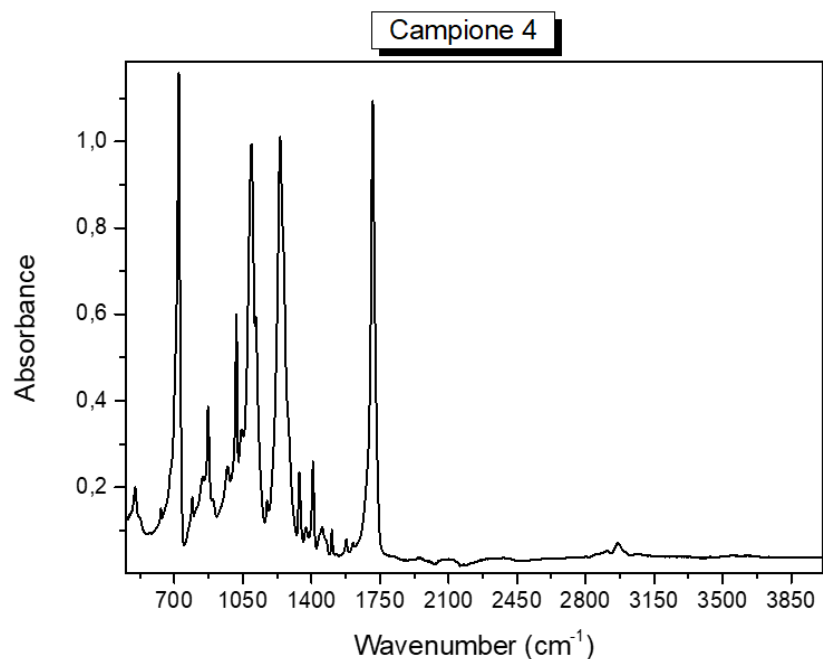
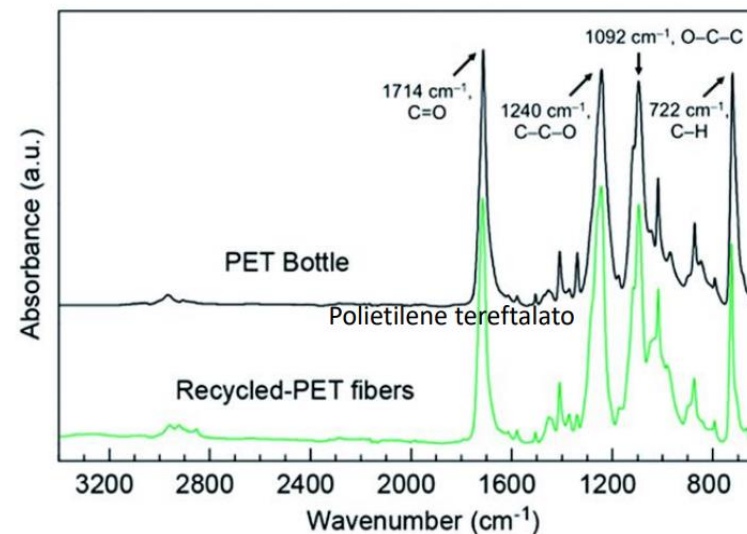
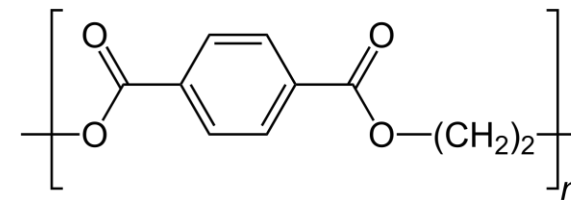


Immagine dal database



Fonte: *Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration*
L. N. Strain, Q. Wu, A. M. Pourrahimi, M. S. Hedenqvist, R. T. Olsson and R. L. Andersson
<https://doi.org/10.1039/C4TA06191H>

Come si nota, il campione 4 è riconducibile al PET
dati i picchi di assorbimento a 1714 cm⁻¹
(stretching C=O), a 1240 cm⁻¹ (str. C-C-O), a
1092 cm⁻¹ (str. O-C-C) e a 722 cm⁻¹ (str. C-H).



Campione 5

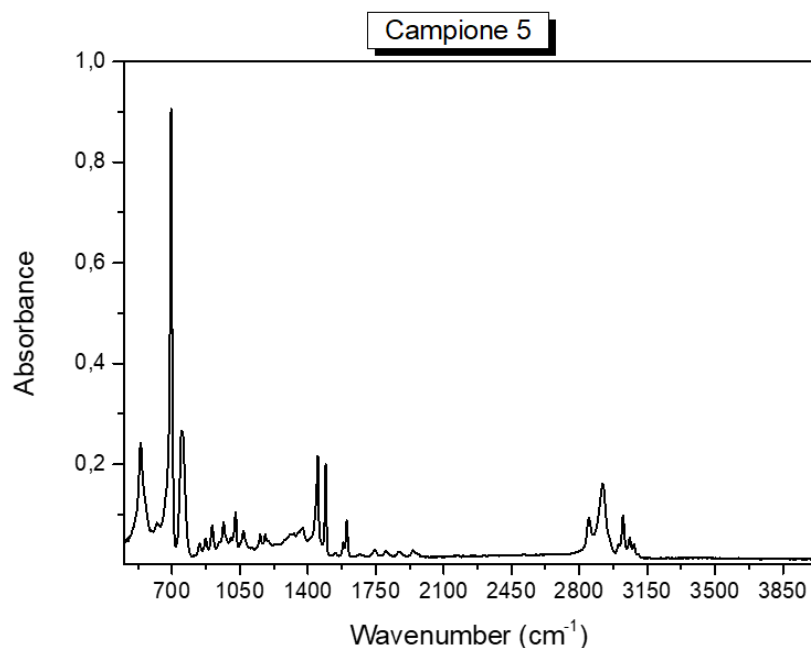
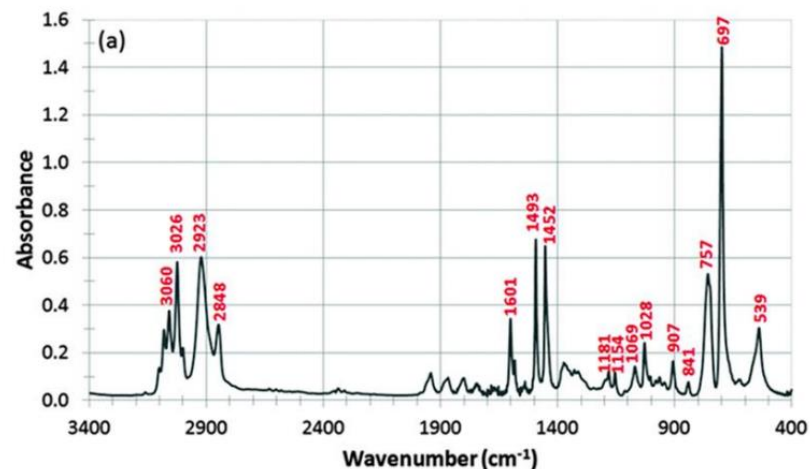
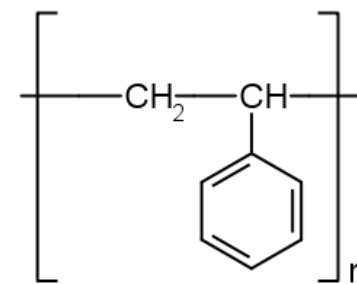


Immagine dal database



FONTE: *New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS-BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy†*
D. Olmos,^a E. V. Martínez and J. González-Benito
<https://doi.org/10.1039/C4TA06191H>

In questo spettro è chiara la serie di picchi tra 1800 e 2000 cm⁻¹, segno dell'assorbimento da parte dell'anello aromatico, e dei picchi tra 2800 e 3000 cm⁻¹, caratteristici dello stretching del legame C-H, per cui è possibile ricondurlo al Polistirene.



Campione 7

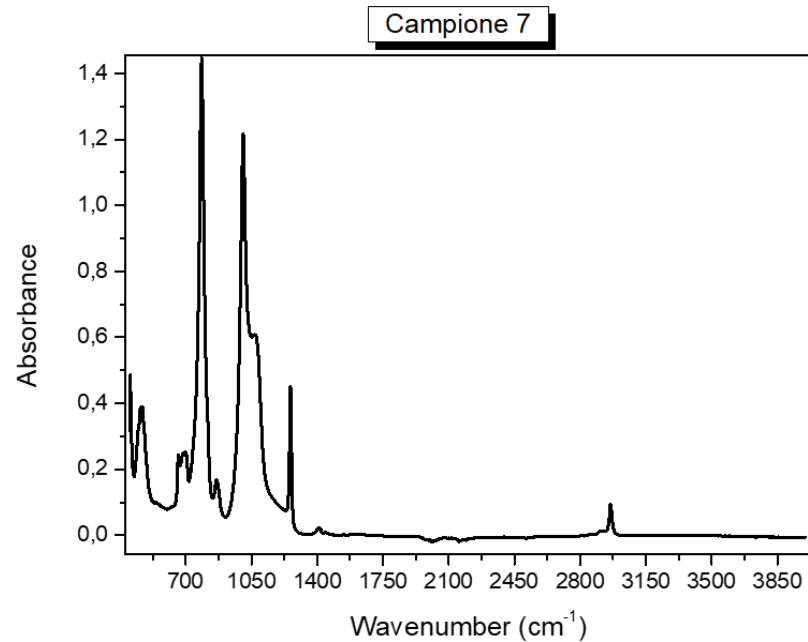
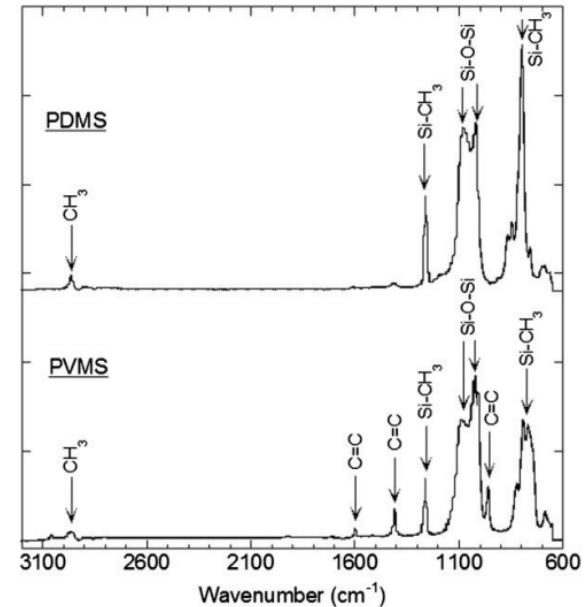
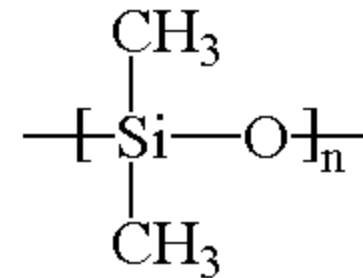


Immagine dal database



FONTE: *Elastomeric microparticles for acoustic mediated bioseparations*
Leah M Johnson, Lu Gao, C Wyatt Shields IV, Margret Smith, Kirill Efimenko, Kevin Cushing, Jan Genzer & Gabriel P López
DOI: 10.1186/1477-3155-11-22

Si può affermare che il campione 7 sia costituito da Polidimetilsilossano a causa della piccola banda a 2900 cm⁻¹ (str. C-H), dei picchi a 1300 e 800 cm⁻¹ (str. Si-CH₃), e dei due picchi a circa 1100 cm⁻¹ (str. Si-O-Si).



Campione 8

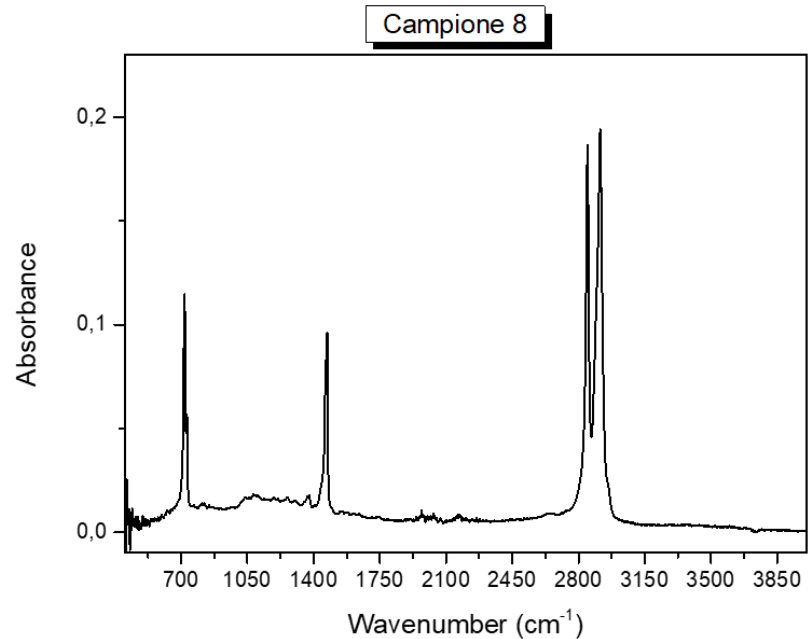
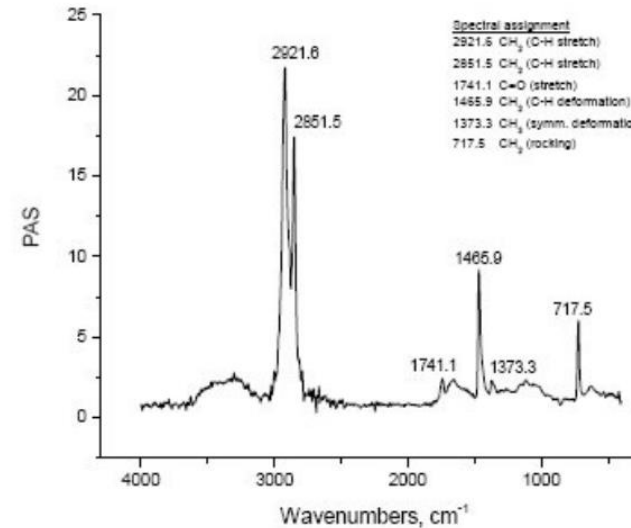


Immagine dal database



FONTE: Synergistic Effect of TNPP and Carbon Black in Weathered XLPE Materials
Al-Robaidi Amin
DOI: 10.1007/s10924-009-0148-5

Confrontando gli spettri si può assumere che il campione 8 sia formato da Polietilene reticolato, grazie al picco dello stretching del legame C-H a circa 2900 cm⁻¹ e del legame C=O a 1700 cm⁻¹.

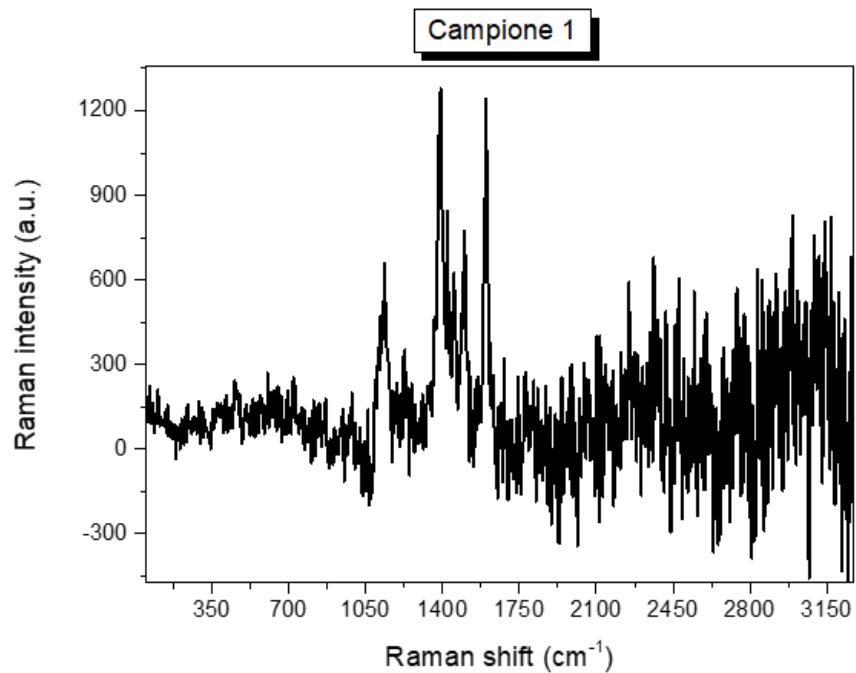
*L'analisi allo
spettrometro Raman*



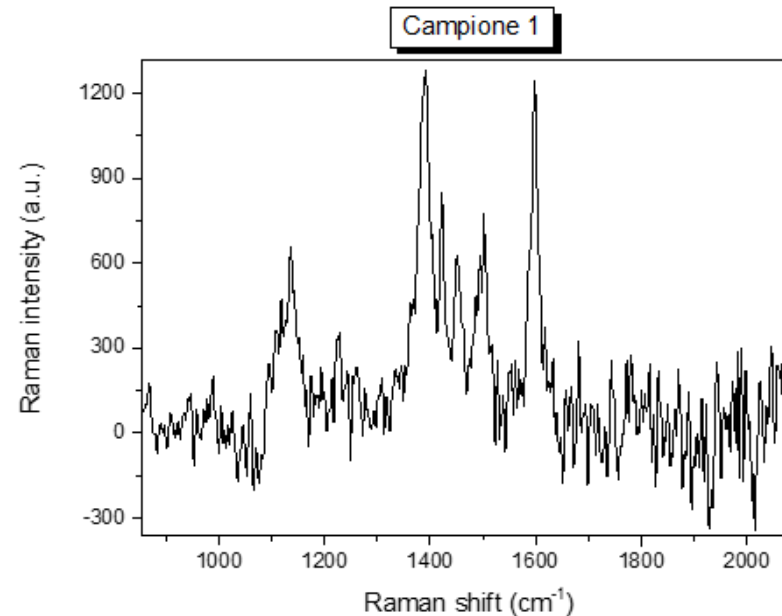
Procedimento

- Con una forbice, tagliare dei piccoli pezzi dei campioni
- Far aderire i campioni ai vetrini portaoggetti tramite strisce di scotch biadesivo
- Posizionare i vetrini sul tavolino portaoggetti
- Aggiustare la messa a fuoco
- Chiudere lo strumento
- Effettuare la lettura, aggiustando i parametri di misura fino ad ottenere la migliore risoluzione
- Salvare i dati ricavati
- Confrontare gli spettri ottenuti con dei database

Campione 1



Ingrandimento della parte centrale dello spettro



Parametri di misura:

Laser: 532 nm

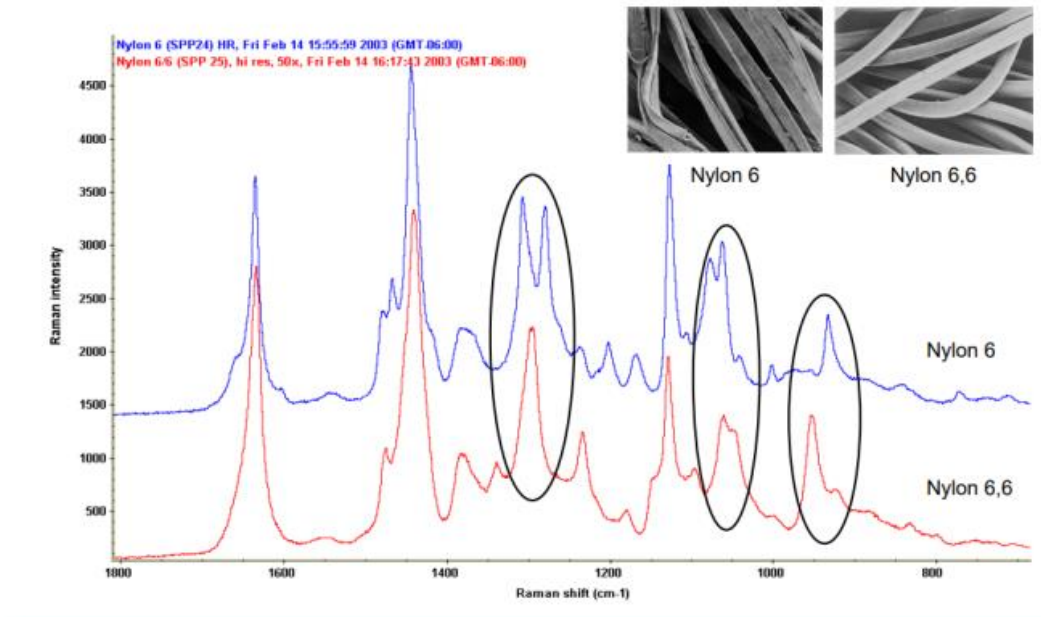
Laser power level: 4 mW

Exposure time: 0,05 sec

Number of exposures: 100

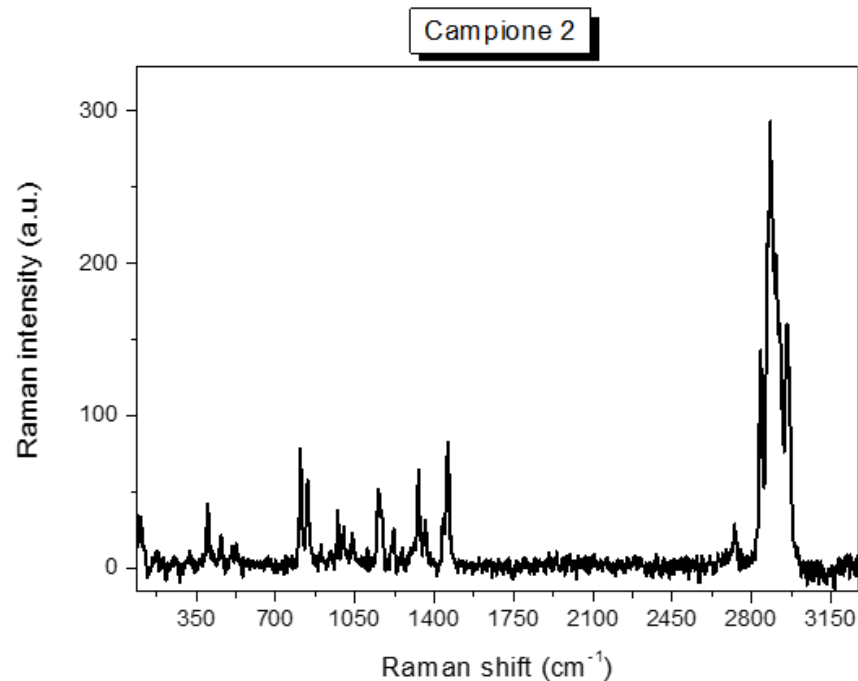
Confronto

Immagine dal database



Il campione presenta un picco distinto a circa 1700 cm⁻¹, due bande ravvicinate a circa 1450 cm⁻¹ e un'altra a 1500 cm⁻¹, per cui è possibile affermare che si tratti di Nylon-6.

Campione 2



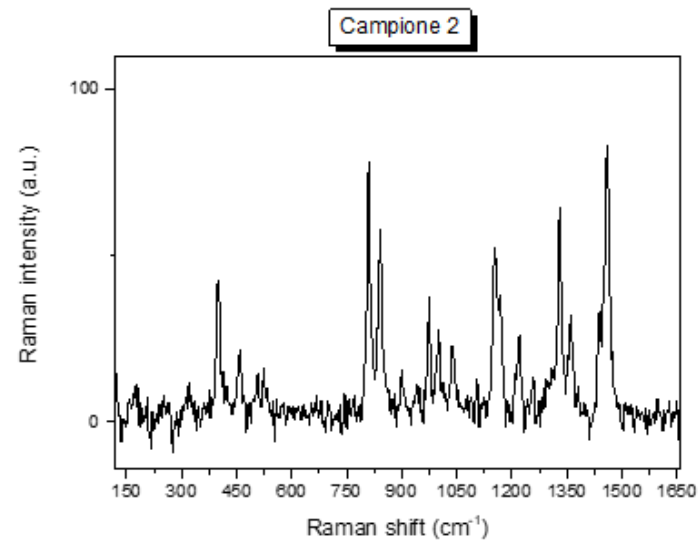
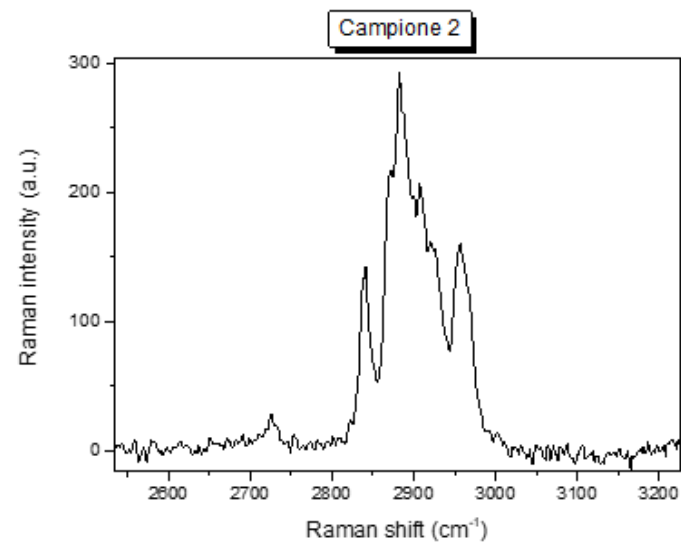
Parametri di misura:

Laser: 532 nm

Laser power level: 4 mW

Exposure time: 0,05 sec

Number of exposures: 100



Confronto

Immagine dal database

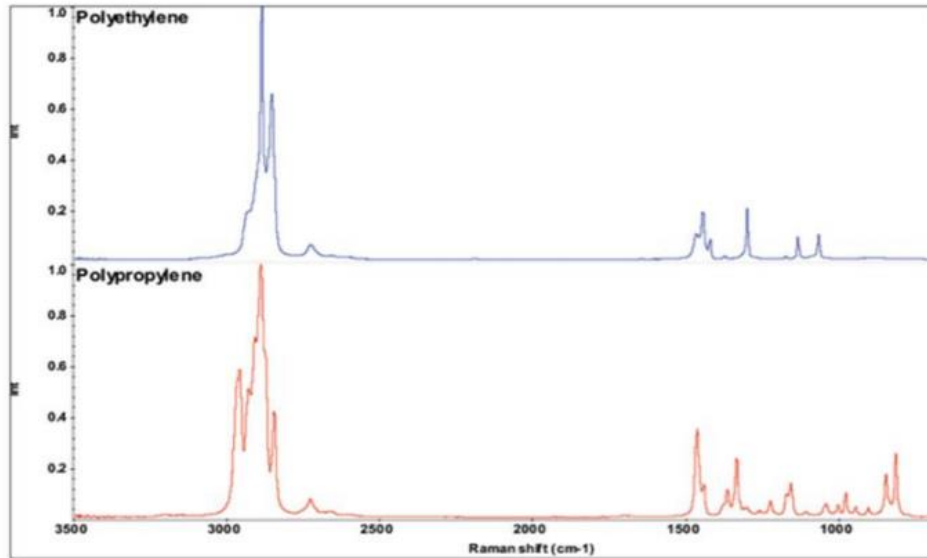
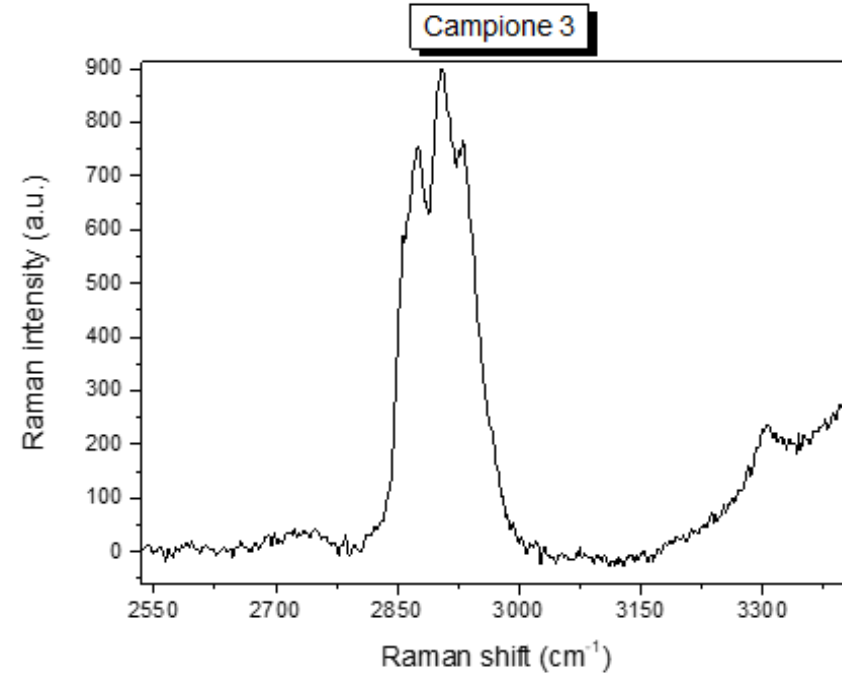
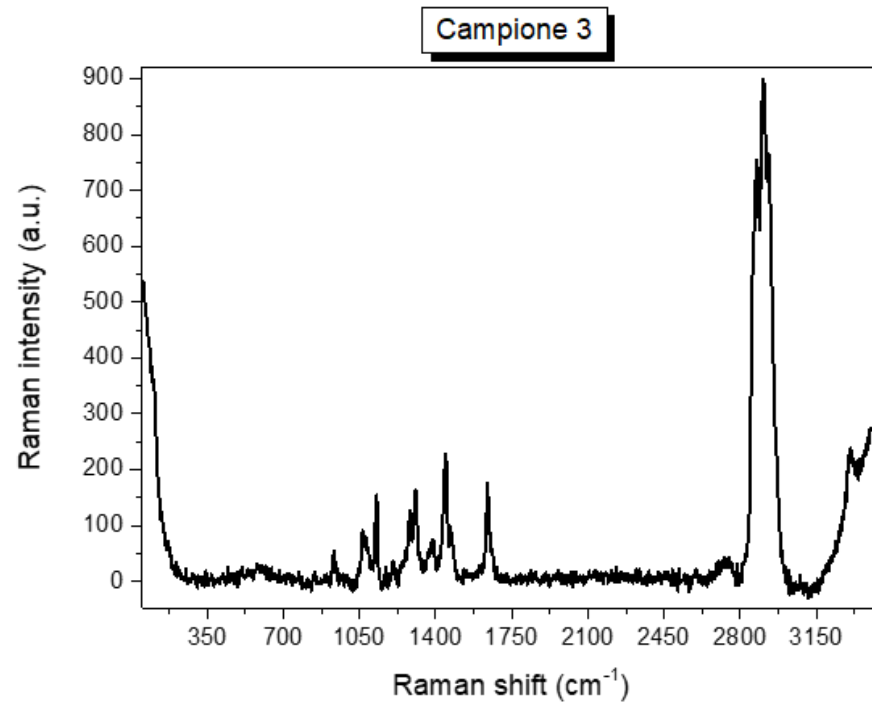


Figure 2: Raman spectra of polyethylene and polypropylene.

Il campione 2 è riconducibile al Polipropilene data la corrispondenza del picco a circa 2900 cm⁻¹ e della serie di piccole bande comprese tra 1500 e 800 cm⁻¹.

Campione 3

Ingrandimento della parte finale dello spettro



Parametri di misura:

Laser: 532 nm

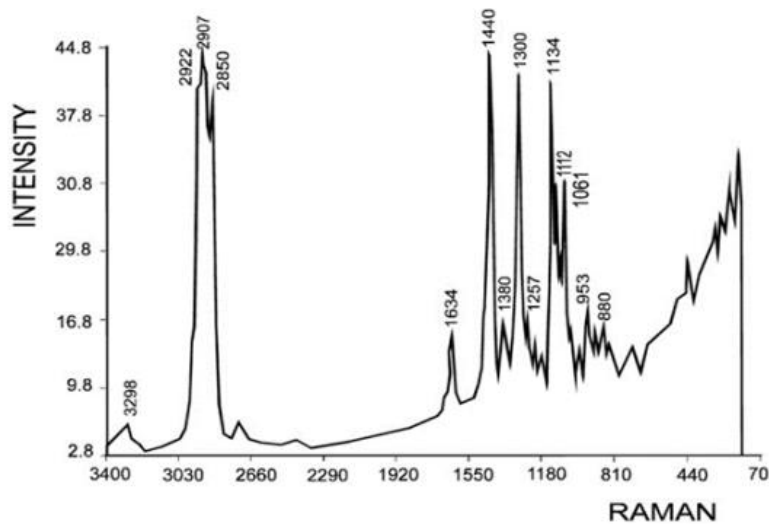
Laser power level: 4 mW

Exposure time: 0,0714 sec

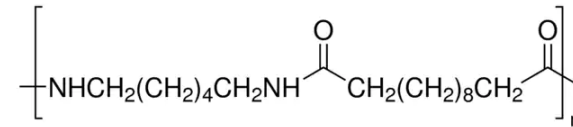
Number of exposures: 100

Confronto

Immagine dal database

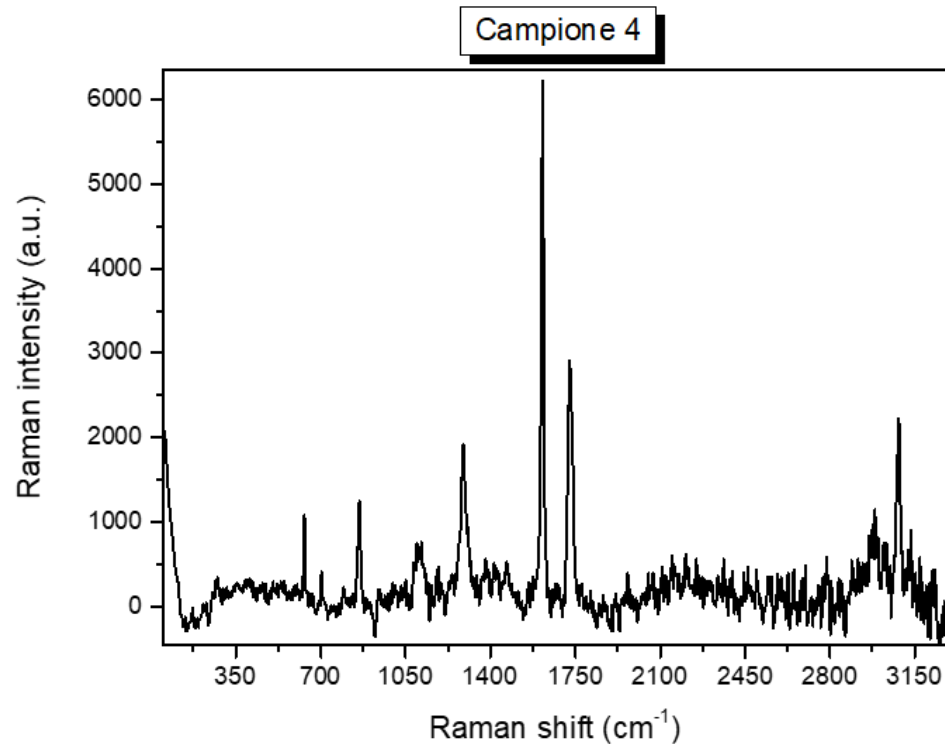


Ingrandendo la zona tra 2700 e 3100 cm^{-1} si nota come i picchi ravvicinati presenti a circa 2860, 2900 e 2920 cm^{-1} rendono chiara la costituzione del nostro campione: il campione 3 è realizzato in Nylon-6,12.



FONTE: Mechanisms for the modification of nylon 6,12 by gamma irradiation
C. Menchaca*, A. Álvarez-Castillo, G. Martínez-Barrera, H. López-Valdivia, H. Carrasco and V. M. Castañó, Int. J. of Materials & Product Technology, Vol. 19, No. 6, 2003

Campione 4



Parametri di misura:

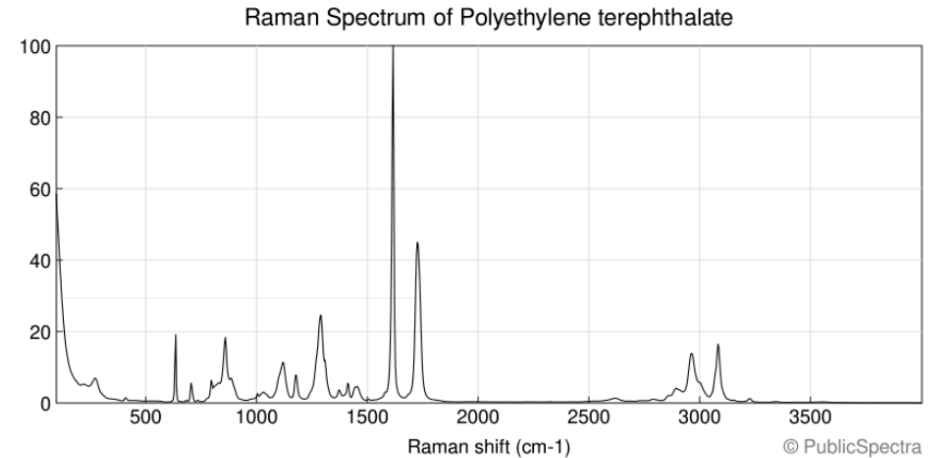
Laser: 532 nm

Laser power level: 4 mW

Exposure time: 0,1 sec

Number of exposures: 100

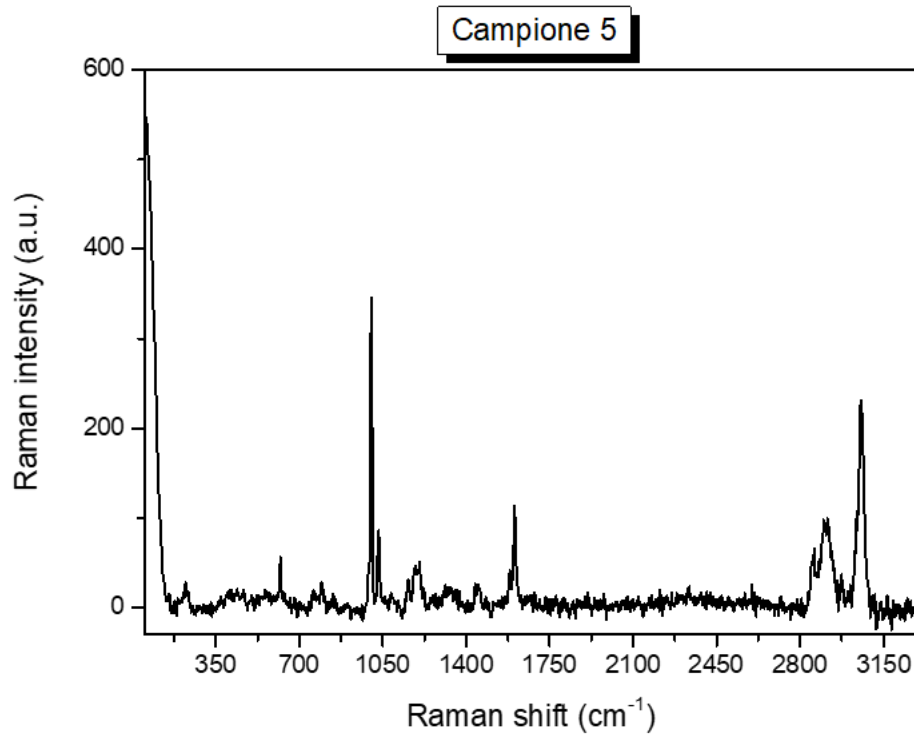
Immagine dal database



FONTE : <https://publicspectra.com/Raman/Polyethylene%20terephthalate>

La distinta banda di assorbimento a 1600 cm^{-1} , insieme a quella a 1750 e a 1300 , indicano che il materiale di cui è costituito il campione 4 è PET (PoliEtilene Tereftalato).

Campione 5



Parametri di misura:

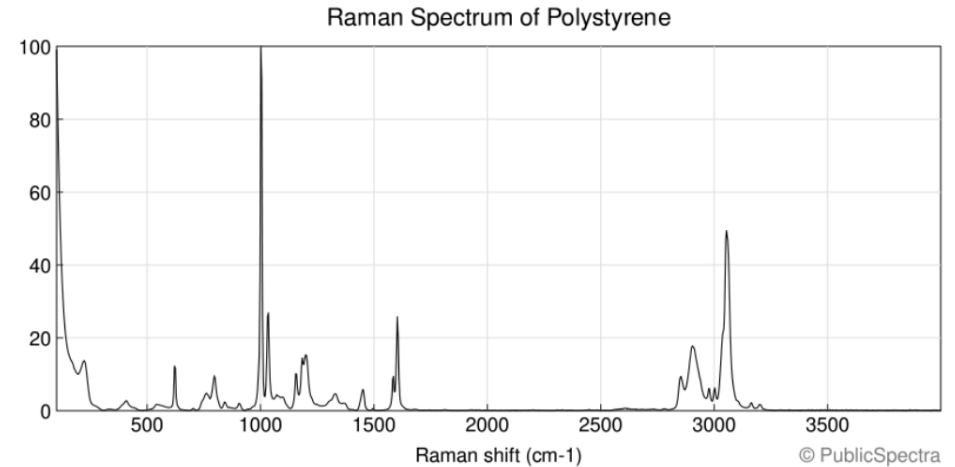
Laser: 532 nm

Laser power level: 4 mW

Exposure time: 0,0714 sec

Number of exposures: 100

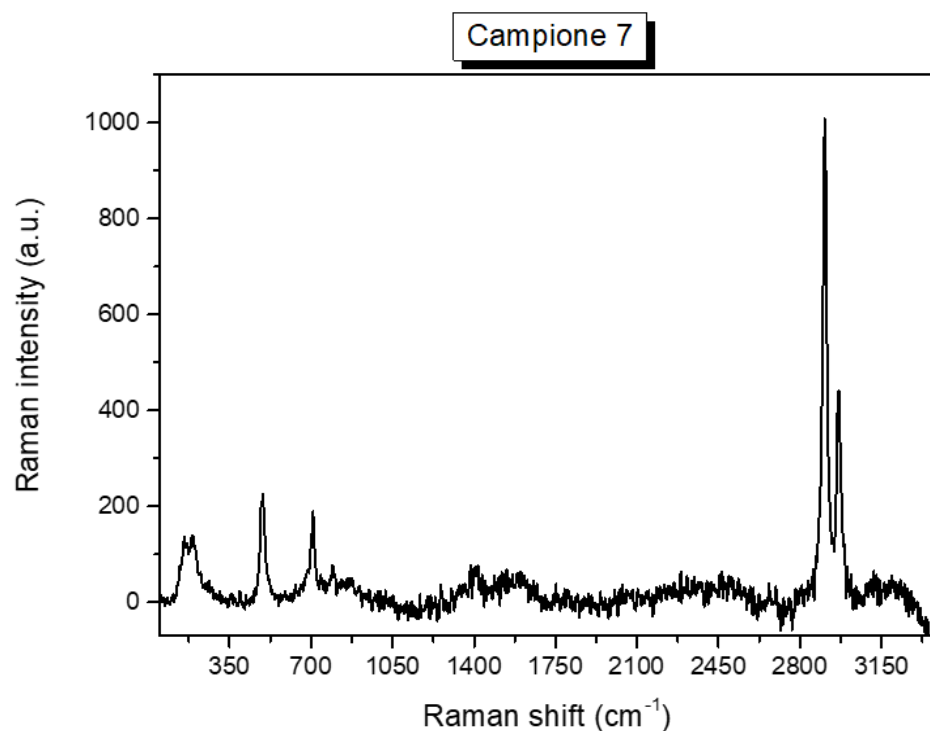
Immagine dal database



FONTE: <https://publicspectra.com/Raman/Polyethylene%20terephthalate>

Le bande di assorbimento del campione 5 all'inizio dello spettro, a circa 650, 1050, 1600, 2900 e 3100 cm⁻¹ corrispondono allo spettro di assorbimento del Polistirene.

Campione 7



Parametri di misura:

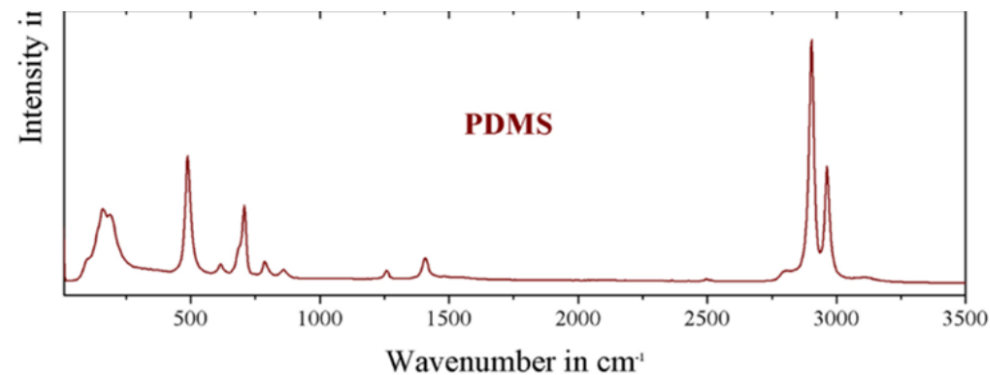
Laser: 532 nm

Laser power level: 5 mW

Exposure time: 0,1 sec

Number of exposures: 100

Immagine dal database



*FONTE: Development and Characterization of Mechanically Durable Silicone-Polythiourethane Composites Modified with Tetrapodal Shaped ZnO Particles for the Potential Application as Fouling-Release Coating in the Marine Sector
Haoyi Qiu, Iris Hölken, Anna Gapeeva, Volkan Filiz, Rainer Adelung, and Martina Baum, Materials 2018, 11,2413*

Data la presenza di bande a 200, 500, 700 e 2900 cm⁻¹ è possibile affermare che il campione 7 sia costituito da Polidimetilsilossano.

Conclusioni

Grazie agli strumenti utilizzati, quali spettrofotometro FT-IR e spettrometro Raman, è stato possibile analizzare i campione e stabilire di quale materiale siano composti. In particolare, la tecnologia Raman è stata in grado, nella maggior parte delle analisi, di fornire dati molto più dettagliati rispetto alla tecnologia Infrarossa, permettendoci ad esempio di determinare quale spettro da noi ottenuto corrispondesse al Nylon-6,6 e quale al Nylon-6,12.

L'esperienza si è svolta in un'atmosfera piacevole e in un ambiente molto interessante, nel quale abbiamo potuto lavorare con tranquillità ed impegno, portando a termine l'analisi con successo.

Sitografia

Fonti

- <http://www.scienze.uniroma2.it/wp-content/uploads/2017/05/2017-Parte-1.10-tecniche-spettroscopiche.pdf>
- <https://biomateriali.files.wordpress.com/2012/12/ftir.pdf>
- <https://www.istec.cnr.it/ricerca/risorse/laboratorio-chimica/ftir/>
- https://www.mt.com/it/it/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/attenuated-total-reflectance-atr.html
- http://www.fisica.unina.it/documents/12375590/13725484/2773_SavareseP_26-11-2018.pdf/5214d97e-7241-43b6-8574-943a9bf06090
- http://www.fis.unical.it/~sapia/didattica/fisica_beni_culturali/Sapia7_Raman.pdf

Immagini

- <https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fwww.treethermography.it%2Fitaliano%2Ftermografia.htm&psig=AOvVaw12Q3zTeS4sas1e0jxF3orB&ust=1640020147755000&source=images&cd=vfe&ved=0CAgQjRxqFwoTCPjhxKet8PQCFQAAAAAdAAAAABAK>
- https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.chimicamo.org%2Fchimica-analitica%2Fi-r-analisi-qualitativa%2F&psig=AOvVaw3Ddva_b66depr_-0Sl-nEh&ust=1640019998854000&source=images&cd=vfe&ved=0CAgQjRxqFwoTCNjCot-s8PQCFQAAAAAdAAAAABAD
- https://img.directindustry.it/images_di/photo-g/30625-9865202.jpg
- <https://biologiawiki.it/fabmedia/1/trasmittanza%20assorbanza.png>
- https://sawakinome.com/img/images_1/difference-between-optical-density-and-absorbance_2.png
- <https://slideplayer.it/slide/11848857/66/images/87/Stretching+Bending+simmetrico+asimmetrico+Nel+piano+Scissoring+Rocking.jpg>
- <https://slideplayer.it/slide/3662954/12/images/3/Dipolo+elettrico+m%3D0+m%3E0+m%3DQd+m%3E+%3E+0.jpg>
- <https://i0.wp.com/aboutforensics.co.uk/wp-content/uploads/2016/02/Light-Scatter.png?resize=763%2C323>
- https://miro.medium.com/proxy/1*32fvSPjwBvmjaC9PkR-QA.png