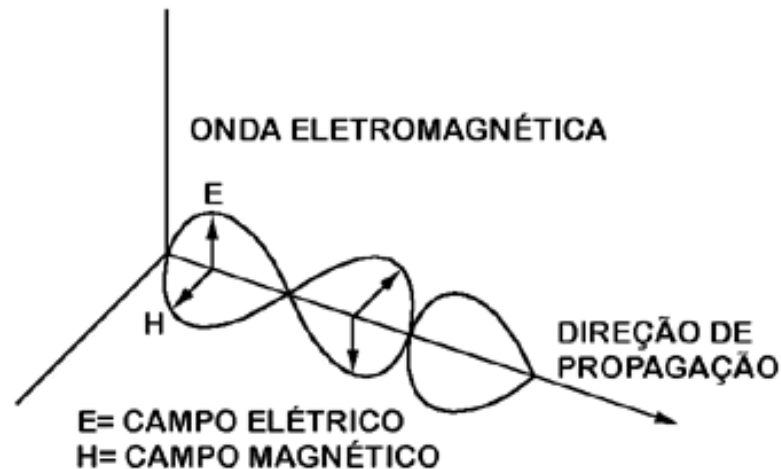


Introdução aos métodos espectrométricos

A espectrometria compreende um grupo de métodos analíticos baseados nas propriedades dos átomos e moléculas de absorver ou emitir energia eletromagnética em uma determinada região do espectro eletromagnético.

Propriedades da radiação eletromagnética

A luz pode ser considerada como uma forma de energia radiante que é propagada como ondas transversas.



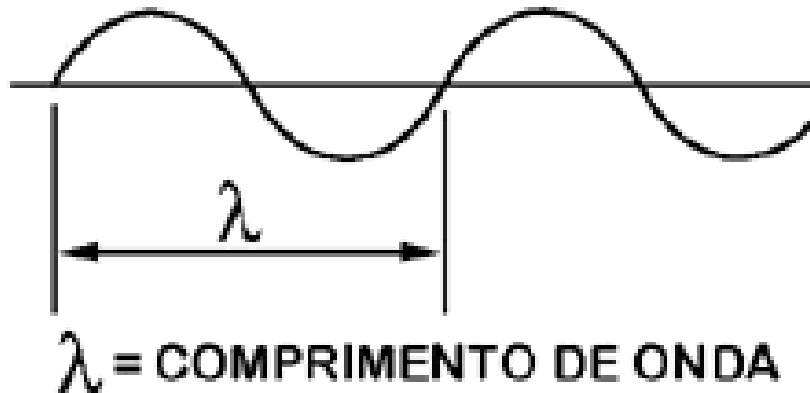
Propagação da radiação eletromagnética

Parâmetros de uma onda

COMPRIMENTO DE ONDA (λ): corresponde a distância entre duas cristas de onda, medida em direção à progressão de onda.

FREQÜÊNCIA (ν): representa o número de oscilações completas que uma onda faz a cada segundo. A unidade de freqüência é s^{-1} . Uma oscilação por segundo é também chamada de 1 Hertz (Hz).

VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO (v_i): multiplicação da freqüência pelo comprimento de onda ($v_i = \nu\lambda_i$). A unidade é em metros por segundo.



- Quando a radiação eletromagnética é emitida ou absorvida, ocorre uma transferência permanente de energia no objeto emissor ou no meio absorvente. Para descrever esse fenômeno, é necessário entender a radiação eletromagnética não como uma coleção de ondas mas sim como uma corrente de partículas discretas chamadas FÓTONS.

- Toda a radiação eletromagnética é quantizada em fótons: isto é, a menor porção de radiação eletromagnética que pode existir é um fóton, qualquer que seja seu comprimento, frequência ou energia.

- Fótons estão sempre se movendo a velocidade da luz (a qual varia de acordo com o meio no qual ela viaja) em relação a todos os observadores.

- Os fótons são partículas que apresentam propriedades interessantes. Vejamos algumas dessas propriedades:

- 1º) São partículas que não apresentam massa.

- 2º) São partículas que possuem energia bem definida.

Relação

A relação entre FREQUÊNCIA e COMPRIMENTO DE ONDA é:

$$\frac{1}{\text{comprimento de onda}} = \text{número de onda} = \frac{\text{frequência}}{\text{velocidade da luz}}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

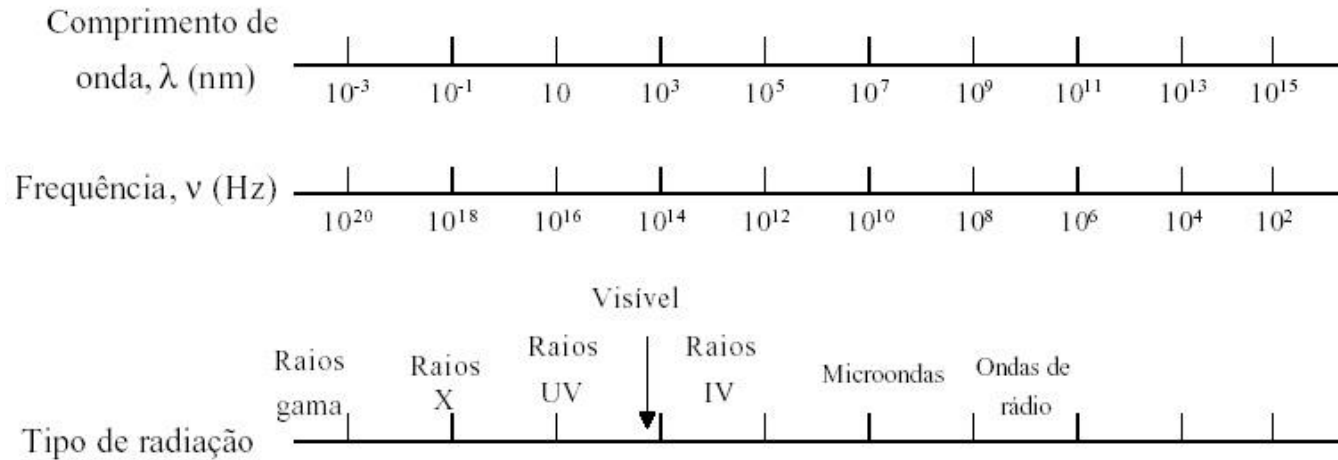
$$c = 2,99793 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

A relação entre ENERGIA e COMPRIMENTO DE ONDA é:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$h = \text{constante de Planck} = 6,6 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kgs}^{-1}$$

Espectro eletromagnético



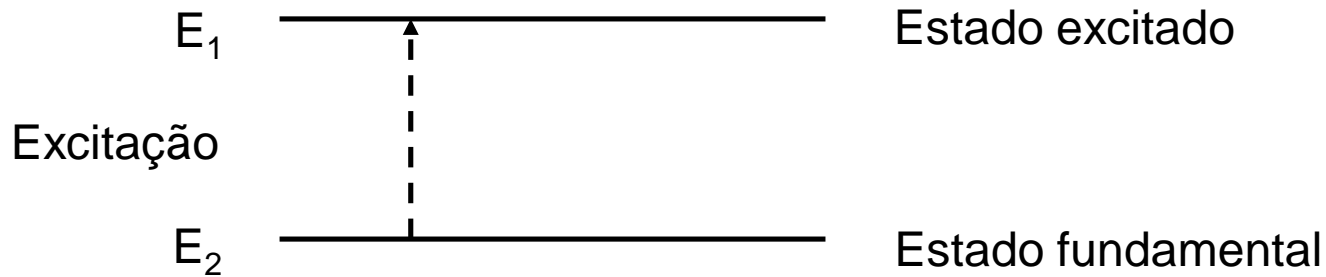
1. A pequena banda denominada **luz** compreende o conjunto de radiações para as quais o sistema visual humano é sensível.
2. A banda do **ultravioleta** é formada por radiações **mais energéticas** que a luz (tem **menor comprimento de onda**); é por isso que penetra mais profundamente na pele, causando queimaduras quando você fica muito tempo exposto à radiação solar.
3. A banda de **raios X** é mais energética que a ultravioleta e mais penetrante; isso explica porque é utilizada em medicina para produzir imagens do interior do corpo humano.
4. As radiações da banda **infravermelha** são geradas em grande quantidade pelo Sol, devido à sua temperatura elevada; entretanto podem também ser produzidas por objetos aquecidos (como filamentos de lâmpadas).

Absorção de radiação eletromagnética

Região	Tipo de transição
raios γ	transições nucleares
raios X	transições eletrônicas
ultravioleta	transições eletrônicas
visível	
infravermelho	vibração e rotação
microondas	rotação
ondas de rádio	acoplamento de spins
ondas de rádio	acoplamento de spins

Estados energéticos das espécies químicas

- Átomos, íons e moléculas podem existir somente em certos estados discretos, caracterizados por quantidades definidas de energia (estados eletrônicos).
- Se uma energia de uma certa magnitude for aplicada no átomo, a energia será absorvida por este e os elétrons serão promovidos para camada de maior energia.



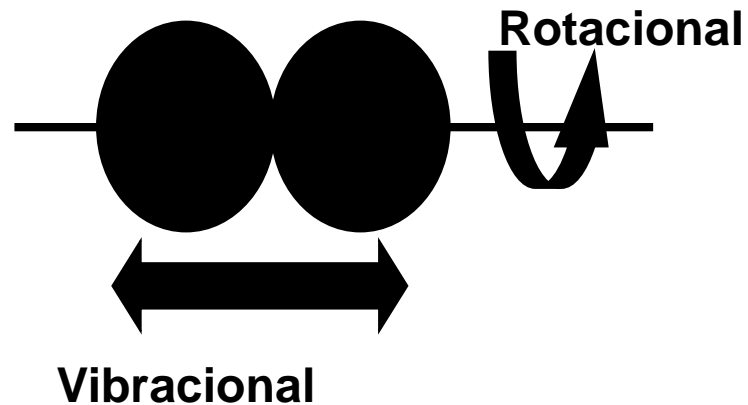
- Ao efetuar essa transição de um estado de energia para outro, a radiação de freqüência ou de comprimento de onda está relacionada com a diferença de energia entre os dois estados pela equação:

$$E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda}$$

Além de apresentarem estados eletrônicos, as moléculas também apresentam:

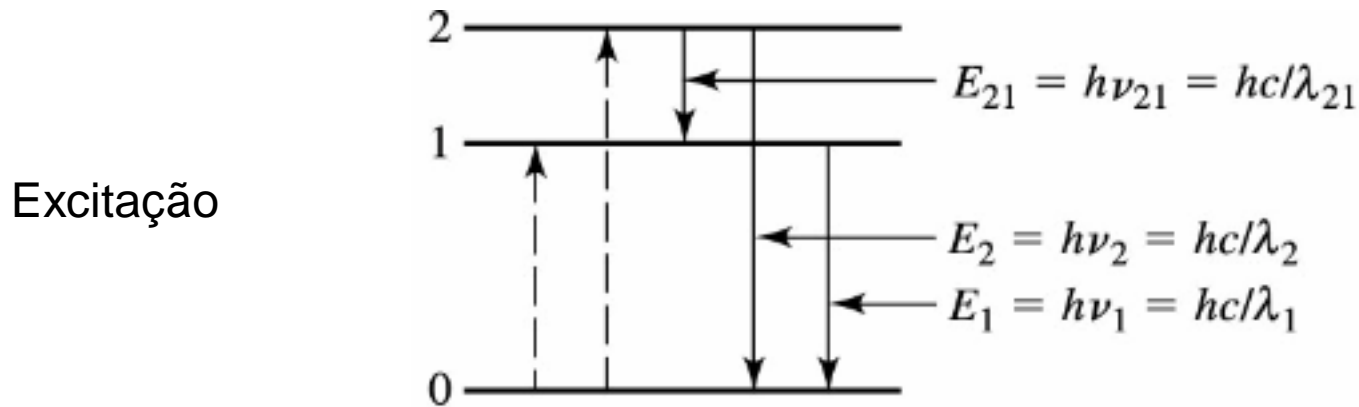
Estados vibracionais quantizados que estão associados à energia das vibrações interatômicas

Estados rotacionais quantizados que provêm da rotação das moléculas em torno de seus centros de gravidade.

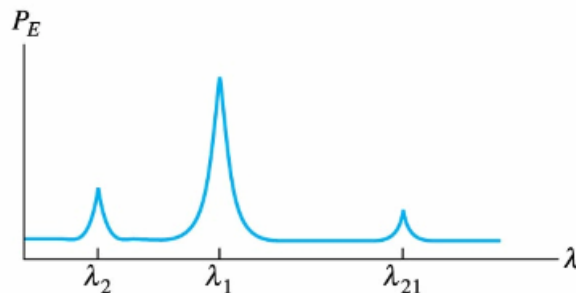


Emissão de radiação

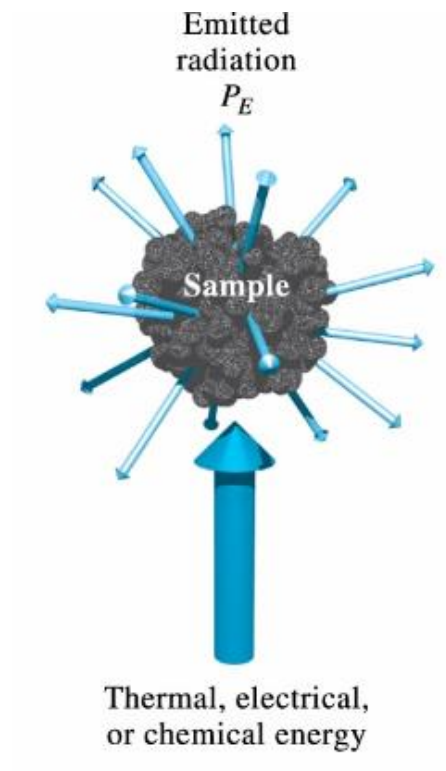
- A radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula excitada (átomos, íons ou moléculas) relaxa para níveis de energia mais baixos, fornecendo seu excesso de energia como fótons.



- A radiação de uma fonte excitada é convenientemente caracterizada por meio do *espectro de emissão*, que normalmente tem a forma de um gráfico de potência relativa da radiação emitida em função do comprimento de onda ou freqüência.



Potência emitida

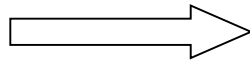
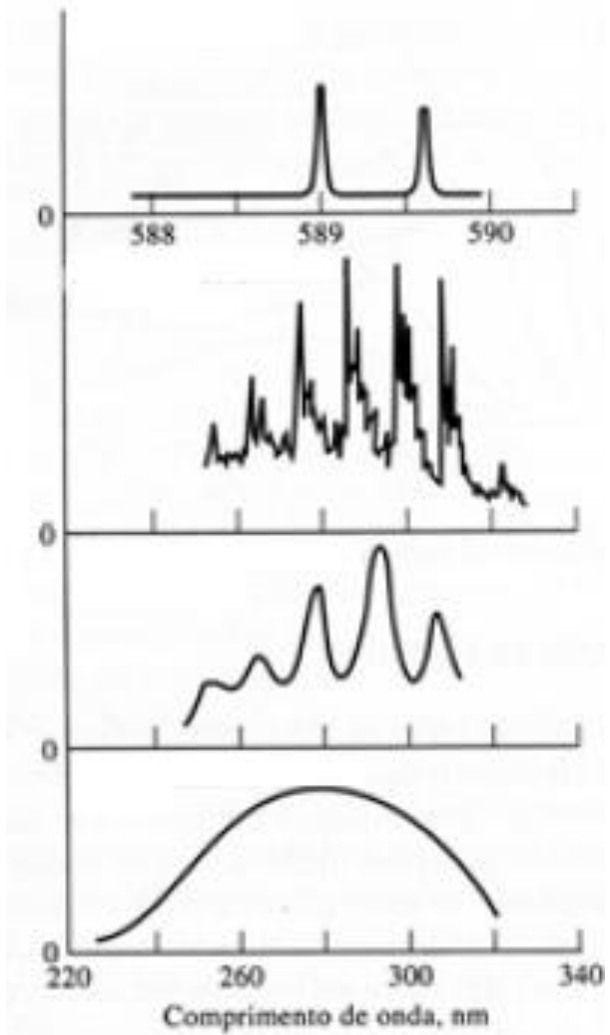


Tipos de espectros

LINHAS: composto por uma série de **picos estreitos e bem definidos** gerados pela excitação de átomos individuais. Este tipo de espectro é **característico de átomos ou de íons excitados** que emitem energia na forma de luz de comprimento de onda bem característico.

BANDAS: consiste de muitos **grupos de linhas tão próximas que não são completamente resolvidas**. Grupos de linhas se aproximam cada vez mais até chegar a um limite, a cabeça da banda. Este tipo de espectro é **característico de moléculas excitadas**.

CONTÍNUO: responsável pelo aumento da radiação de fundo que ocorre acima de 350nm. **São emitidos por sólidos incandescentes** e, neles, linhas claramente definidos estão ausentes. **Essa classe de radiação térmica, que é chamada de radiação do corpo negro**, é característica da superfície emissora, e não do material que compõe a superfície.



LINHA



BANDA

Absorção da radiação

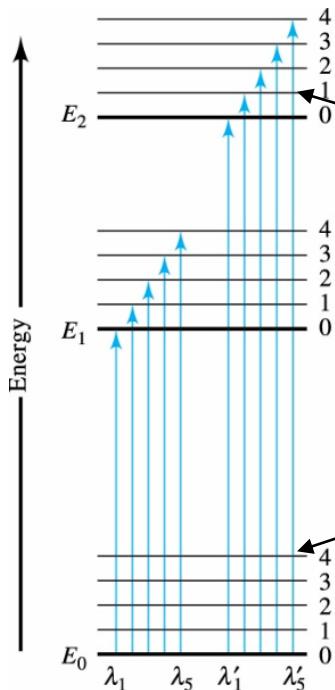
- Quando a radiação atravessa uma camada de sólido, líquido ou gás, algumas freqüências são seletivamente removidas pela **absorção, um processo no qual a energia eletromagnética é transferida para átomos, íons, moléculas que compõem a amostra.**
- As radiações visível e ultravioleta têm energia suficiente para provocar as transições somente de elétrons da camada mais externa, ou dos elétrons de ligação.
- As freqüências dos raios X são muitas ordens de grandeza mais energéticas e são capazes de interagir com os elétrons mais próximos do núcleo dos átomos.

Absorção molecular

▪ Os espectros de absorção para moléculas poliatômicas → mais complexos → número de estados de energia das moléculas é geralmente enorme quando comparado com o número de estados de energia para os átomos isolados.

▪ A energia associada às bandas de uma molécula, é constituída de três componentes.

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$



Níveis de energia
vibracionais

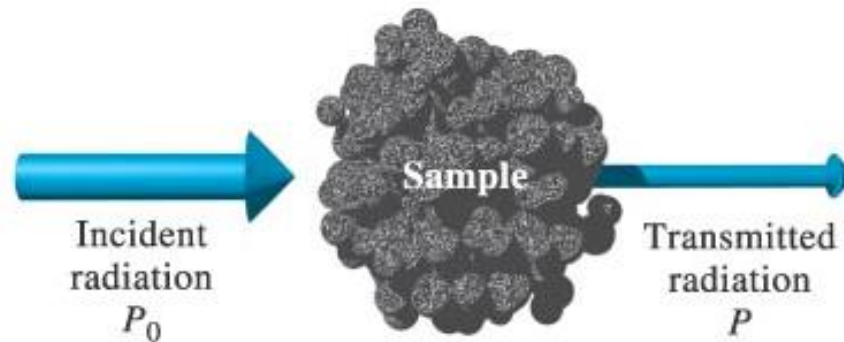
Aspectos quantitativos

Principais classes de métodos espectroquímicos

Classe	Potência de radiação medida	Relações de concentração	Tipos de métodos
Emissão	Emitida, P_e	$P_e = kc$	Emissão atômica
Luminescência	Luminescência, P_t	$P_t = kc$	Fluorescência atômica e molecular, fosforescência e quimiluminescência
Espalhamento	Espalhada, P_{sc}	$P_{sc} = kc$	Espalhamento Raman, turbidimetria e nefelometria
Absorção	Incidente, P_0 e transmitida, P	$-\log P/P_0 = kc$	Absorção atômica e molecular

- Todas as classes precisam da medida de *potência radiante*, P , que é a energia de um feixe de radiação que incide em uma determinada área por segundo.

- Métodos de absorção → requerem duas medidas de potência: uma antes que um feixe passe através do meio que contém o analito (P_0) e outra depois (P).



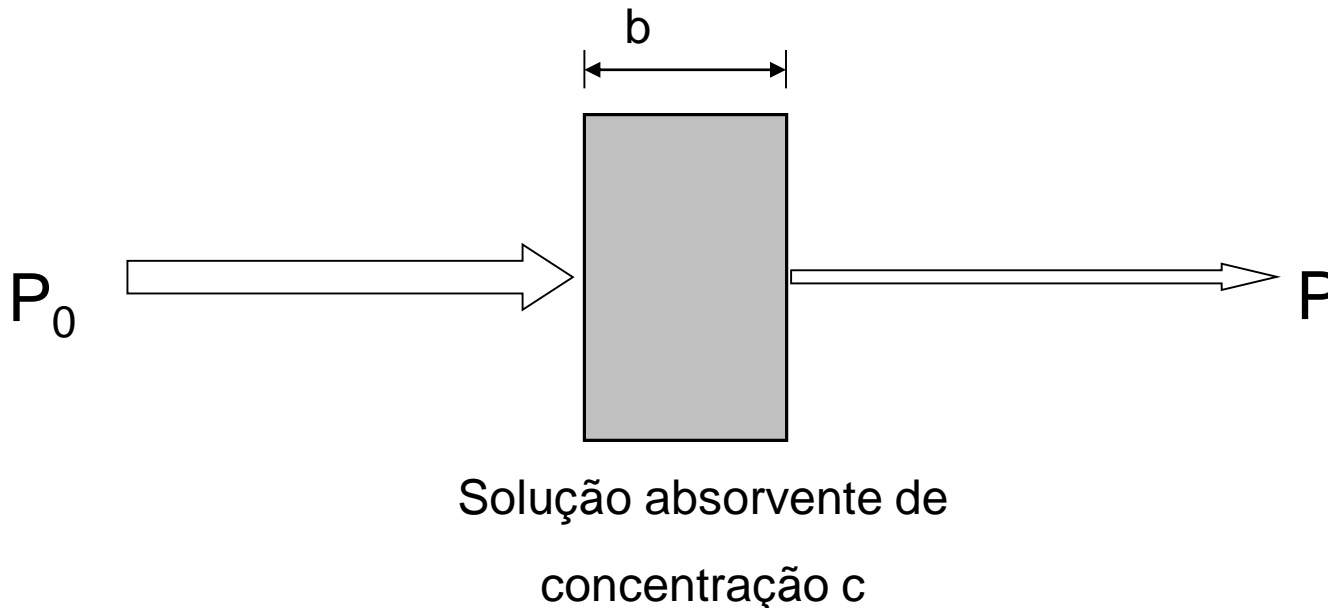
Métodos de absorção

• **Transmitância (T)**: fração da radiação transmitida através do meio

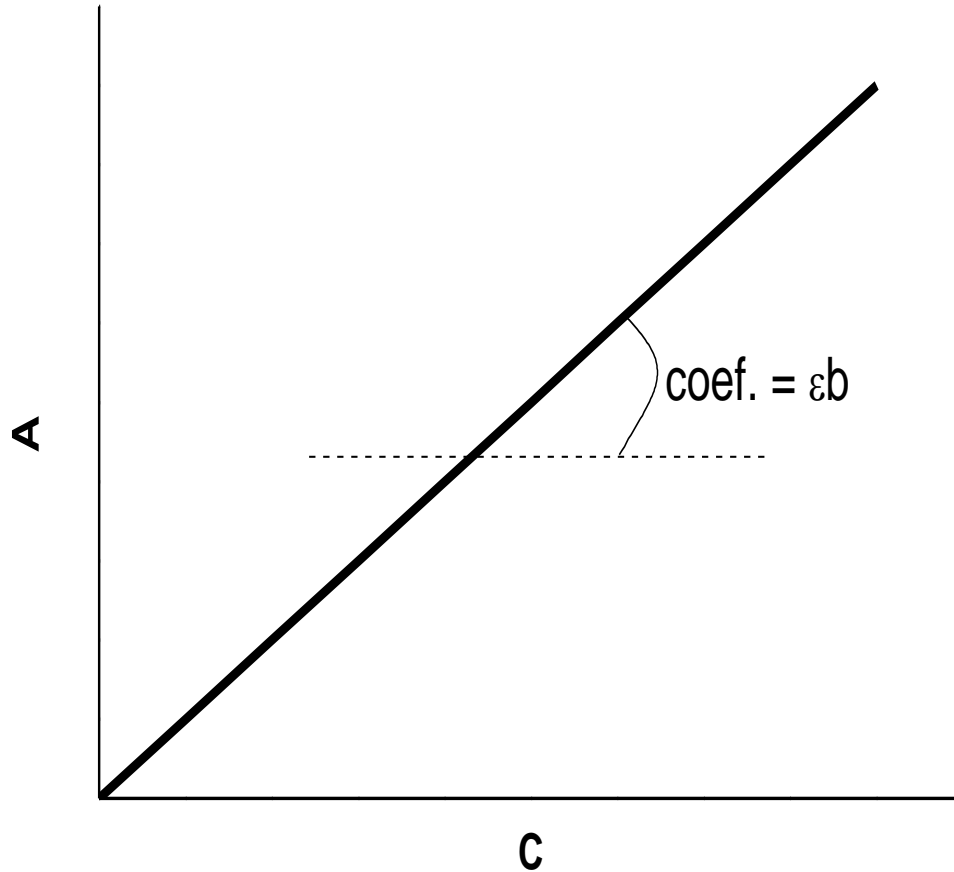
$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%$$

• **Absorbância (A)**: é definida pela equação: $A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$



Lei de Beer



$$A = \epsilon bc$$

ϵ : absorptividade molar
($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

b : comprimento do
caminho óptico (cm)

c : concentração do
analito (mol L^{-1})

Exercícios

A 452 nm, uma solução com $1,68 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de clorofila B em etanol apresentou transmitância igual a 49,7%. Sabendo que sua absorvidade molar nesse comprimento de onda é de $1,63 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, calcule o peso molecular da clorofila B, considerando $b = 1,00 \text{ cm}$.

Uma solução contendo 4,48 ppm KMnO_4 apresentou transmitância igual a 0,309 em uma célula de 1,00 cm em 520 nm. Calcule a absorvidade molar do KMnO_4 .

Componentes dos instrumentos ópticos

Os instrumentos espectroscópicos comuns têm cinco componentes, incluindo:

- ✓ Uma fonte estável de energia radiante
- ✓ Um recipiente transparente para conter a amostra
- ✓ Um dispositivo que isole uma região restrita do espectro para a medida
- ✓ Um detector de radiação, que converta a energia radiante para um sinal útil (normalmente elétrico)
- ✓ Um processador e um dispositivo de saída que apresenta o sinal transluzido em uma escala de medida, em um medidor digital ou registrador gráfico.

Introdução à espectrometria de absorção molecular no UV/Vis

- Aplicável na região de comprimento de onda entre 160 e 780nm.
- Está baseada na medida de transmitância ou absorbância.
- Espécies que absorvem no ultravioleta ou no visível (espécies coloridas).

- Espécies que não absorvem: reação com cromóforo.
- Cromóforo: grupo funcional que tem um espectro de absorção característico na região do UV-Vis.

- Lei de Beer
- Aplicação da lei de Beer a misturas:

$$\begin{aligned}A_{\text{total}} &= A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \\ &= \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + \varepsilon_3 bc_3 + \dots + \varepsilon_n bc_n\end{aligned}$$

Limitações da Lei de Beer

Limitação real:

- A lei é válida somente para baixas concentrações.
- Altas concentrações = interação entre as moléculas afeta a distribuição de carga, havendo assim um desvio linear de $A \times c$.

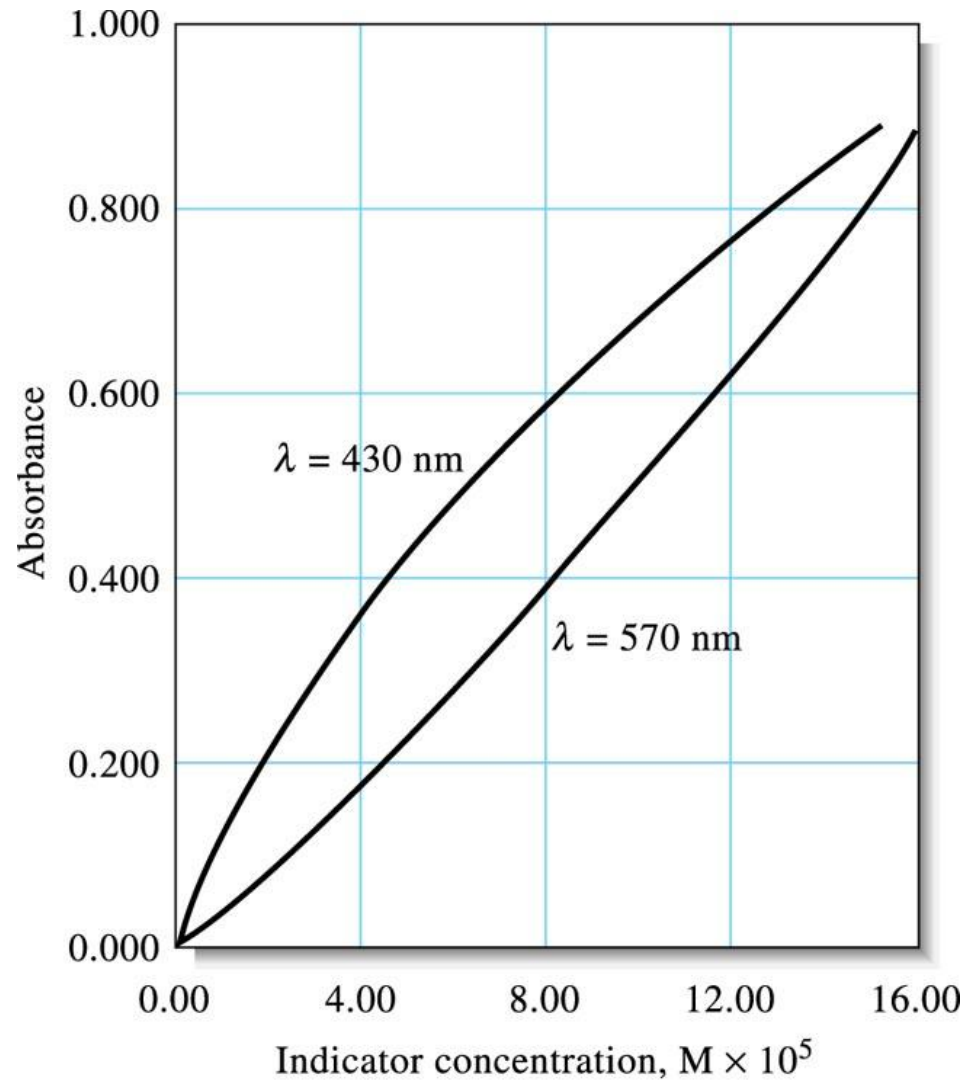
Desvios químicos:

- Surgem quando um analito se dissocia, se associa ou reage com um solvente para dar um produto que tem um espectro de absorção diferente.

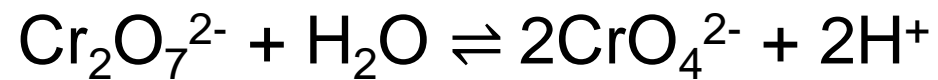
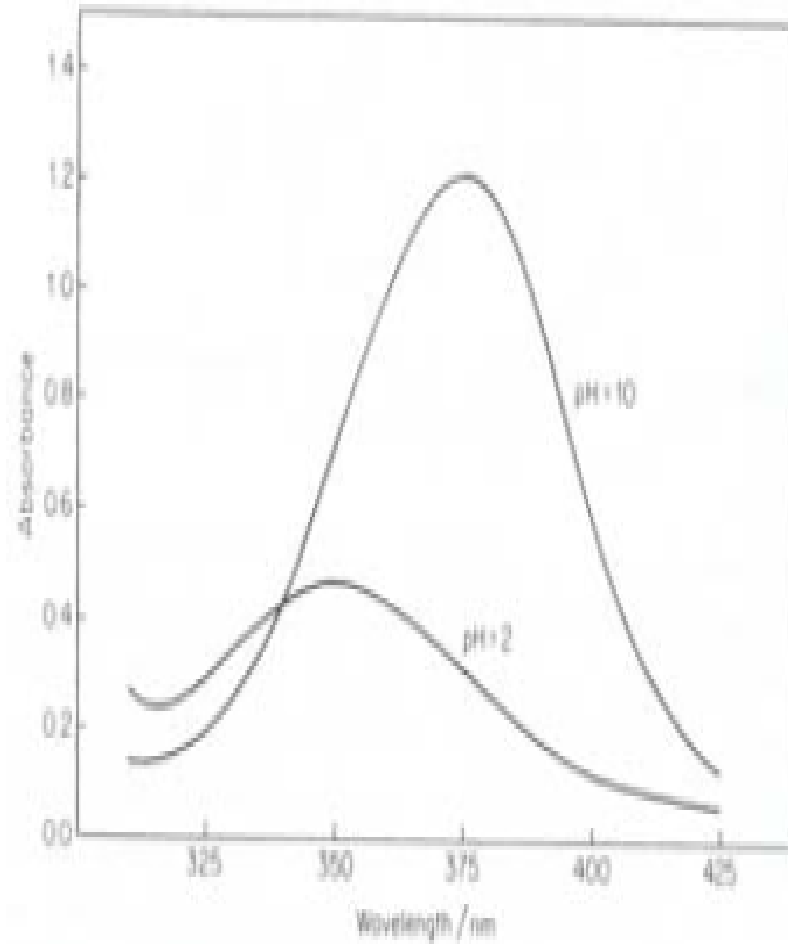


- CONDIÇÃO DE LINEARIDADE: Uso de um tampão ou $\epsilon_{HA} = \epsilon_{A^-}$

Desvios químicos



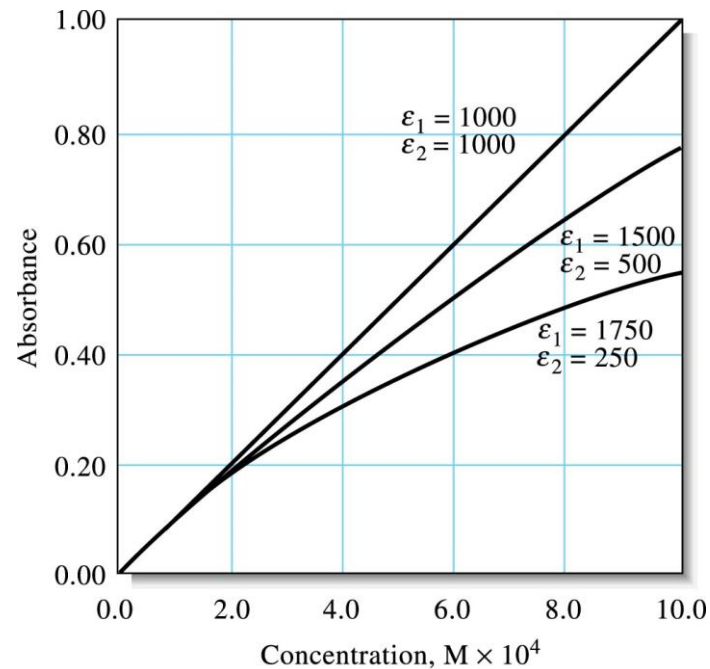
Desvios químicos



Desvios instrumentais

A lei só é válida para radiação monocromática, ou seja, para um único comprimento de onda (λ).

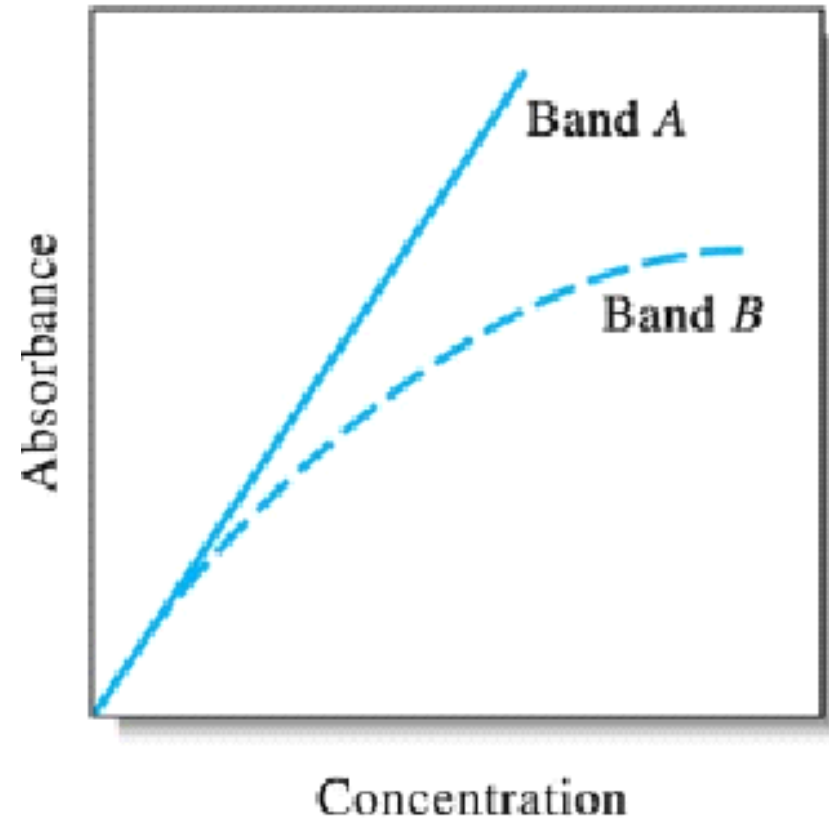
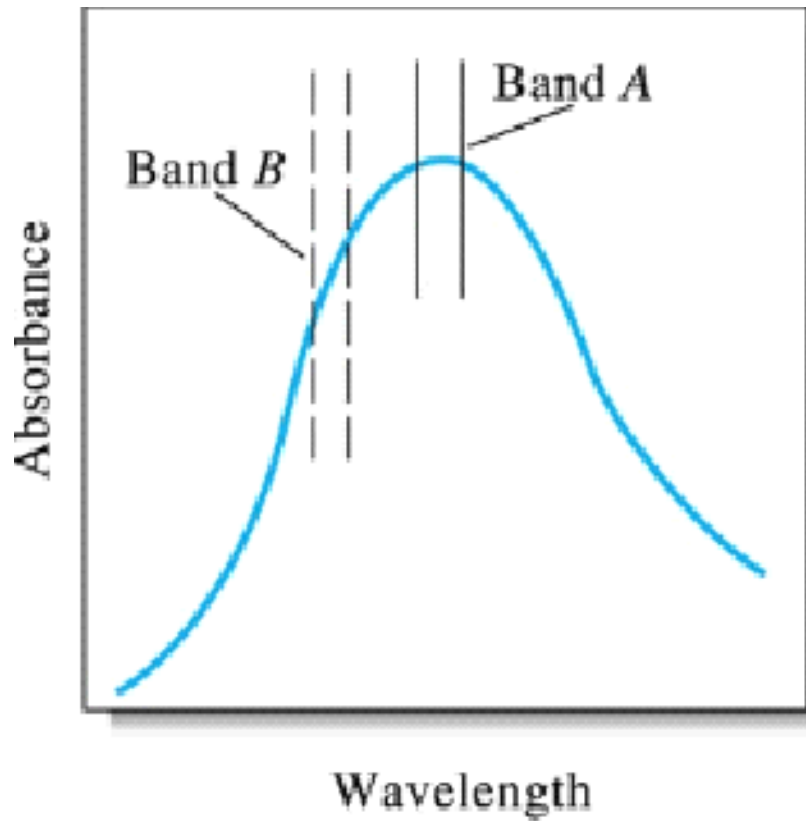
A concentração da absorbância medida não é mais linear quando as absortividades molares diferem. Mais ainda com o aumento da diferença entre elas podem ser esperados maiores desvios da linearidade.



Desvios instrumentais

COMO MINIMIZAR O DESVIO?

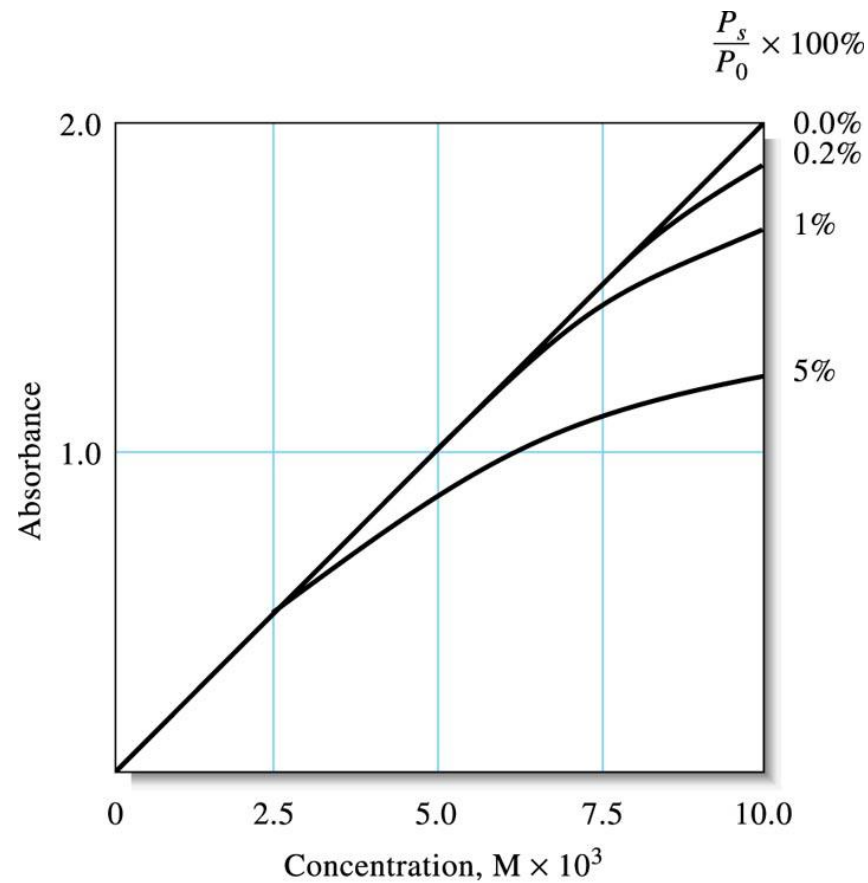
Escolher região onde o ϵ é constante na banda selecionada.



Desvios instrumentais

Radiação espúria $A' = \log \frac{P_0 + P_s}{P + P_s}$

P_s = potência de radiação espúria não-absorvida

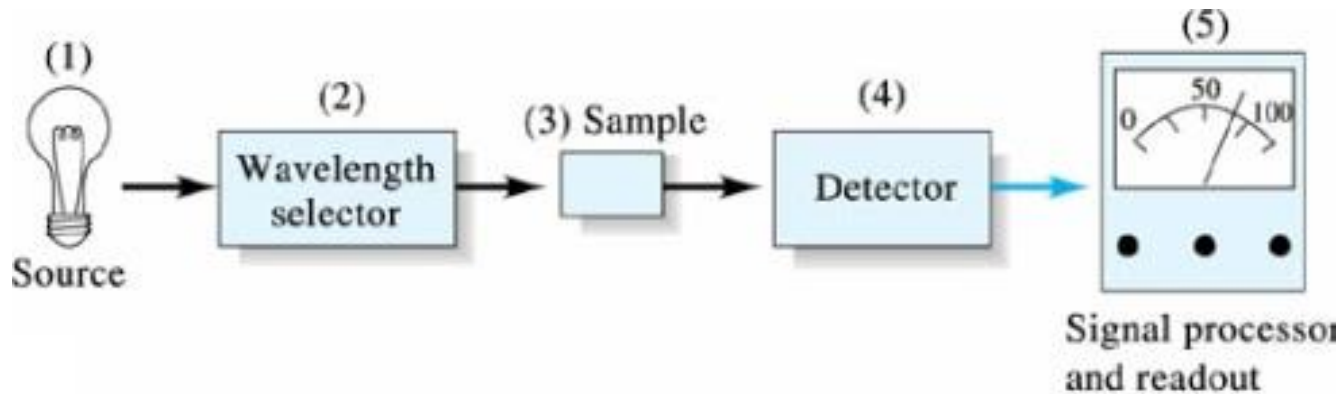


Aplicação da Lei de Beer

- radiação monocromática
- soluções diluídas
- condições reacionais (excesso de reagente, pH, natureza do solvente)
- $A < 1,0$

Instrumentação

- ✓ Fontes
- ✓ Seletores de comprimento de onda
- ✓ Recipientes para amostra
- ✓ Transdutores de radiação
- ✓ Processadores de sinal e dispositivos de leitura

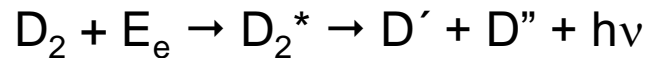


Fontes

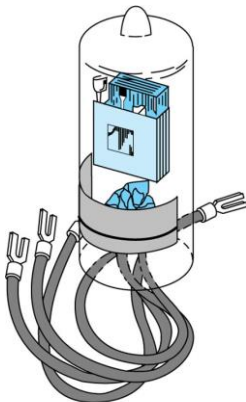
Necessita-se de uma fonte contínua cuja potência não varie bruscamente em uma faixa considerável de comprimento de onda.

Lâmpadas de deutério e hidrogênio

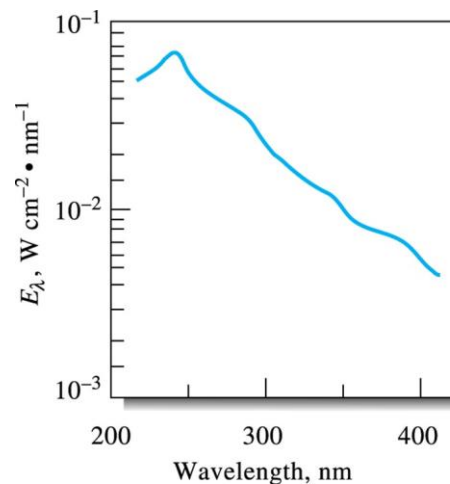
Um espectro contínuo na região do ultravioleta é produzido por excitação elétrica de deutério ou hidrogênio em baixa pressão.



Onde E_e é a energia elétrica absorvida pela molécula e D_2^* é a molécula de deutério excitada.



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



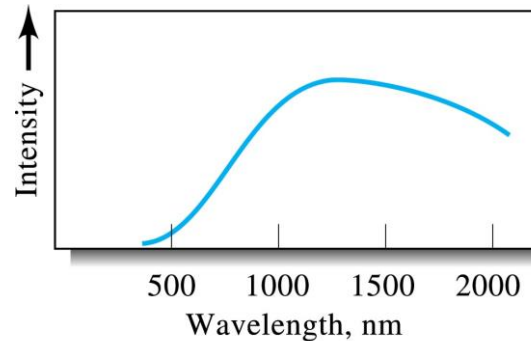
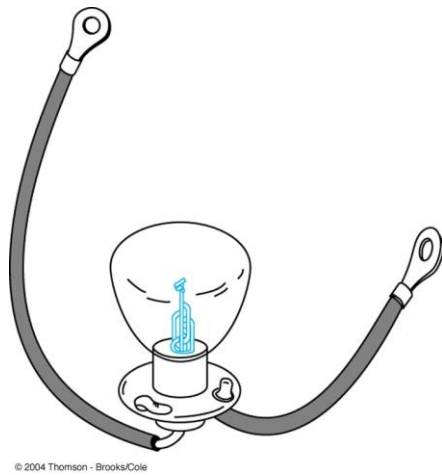
© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Emissão de uma lâmpada de deutério

Lâmpadas de filamento de tungstênio

A distribuição de energia dessa fonte aproxima-se da de um corpo negro e é, portanto, dependente da temperatura.

Útil na região de comprimentos de onda entre 350 e 2500nm.



Lâmpadas de arco de xenônio

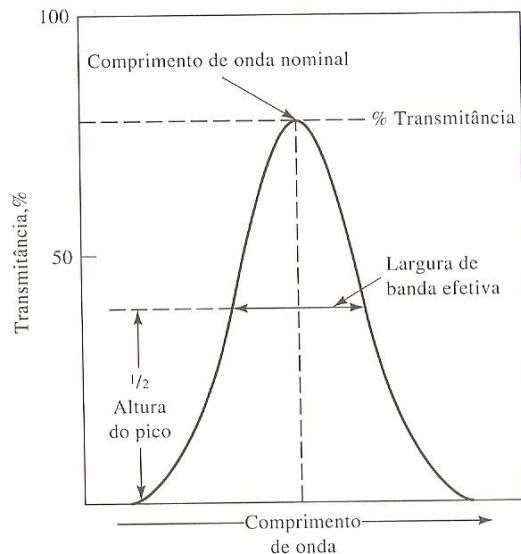
Produz radiação intensa pela passagem de corrente em uma atmosfera de xenônio.

O espectro é contínuo na faixa entre 200 e 1000nm.

Seletores de comprimento de onda

Para a maioria das análises espectroscópicas, é necessária radiação constituída de um grupo estreito de comprimentos de onda, limitado e contínuo chamado BANDA.

Uma largura de banda estreita aumenta a *sensibilidade* de medidas de absorbância, pode fornecer *seletividade* para o método de absorção, e é frequentemente um pré-requisito, do ponto de vista da obtenção de uma *relação linear* entre o sinal óptico e a concentração.



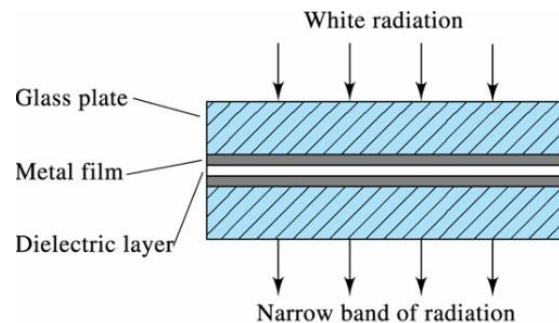
Saída de um seletor de comprimentos de onda típico

Tipos

FILTROS e MONOCROMADORES

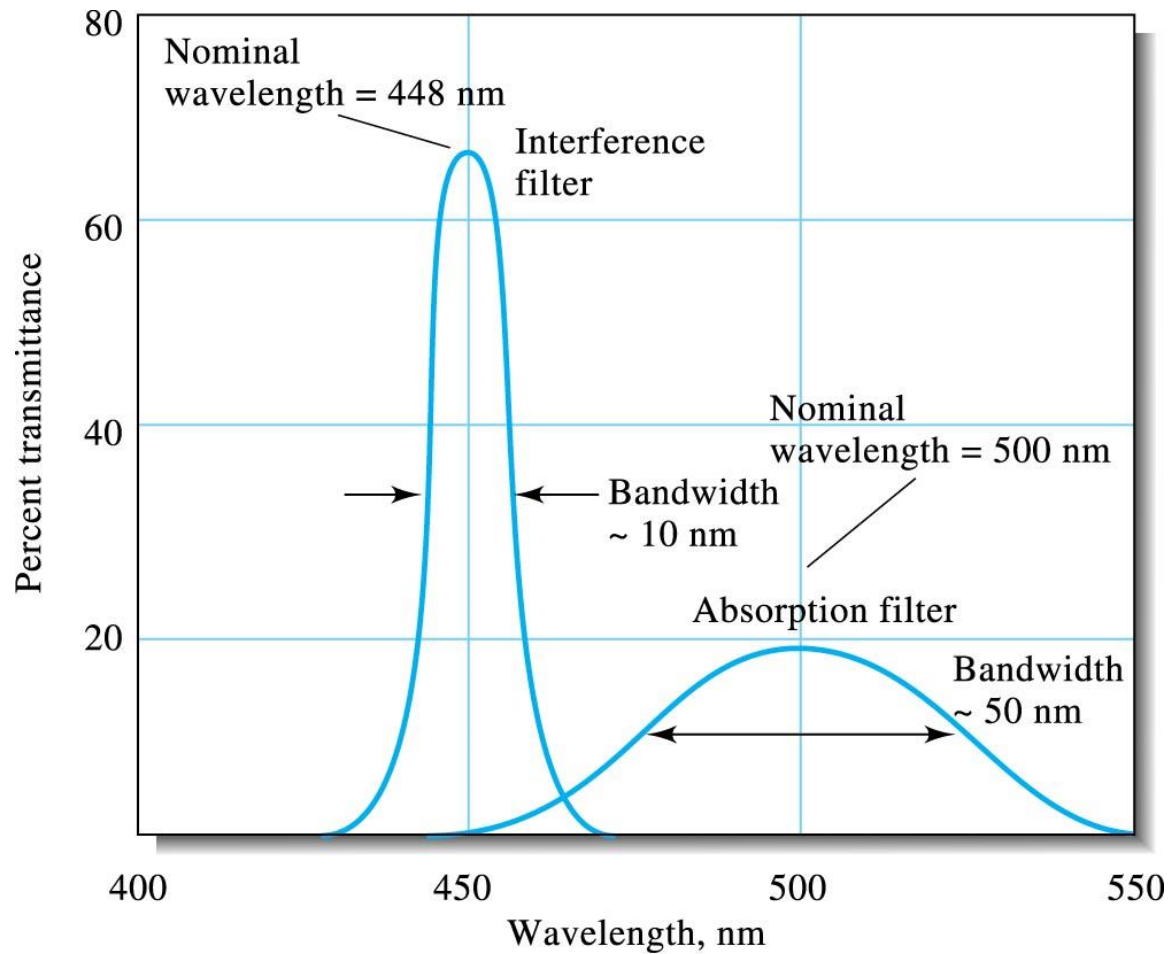
FILTROS

Filtros de interferência: estão disponíveis para as regiões UV, VIS e infravermelho do espectro. Utilizam a interferência óptica para fornecer bandas estreitas de radiação.



Filtros de absorção: são geralmente mais baratos que os filtros de interferências. São restritos à região visível do espectro.

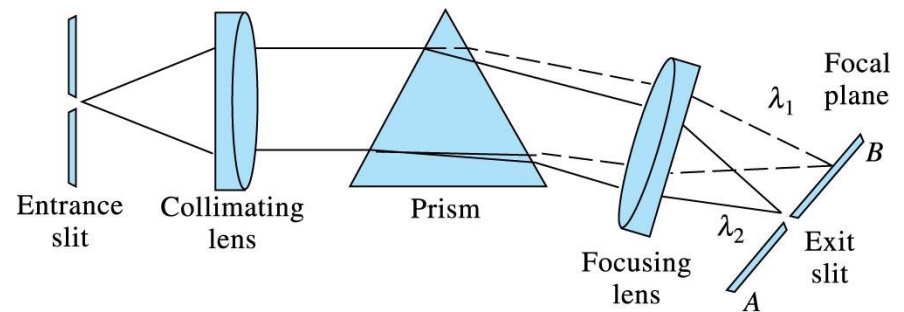
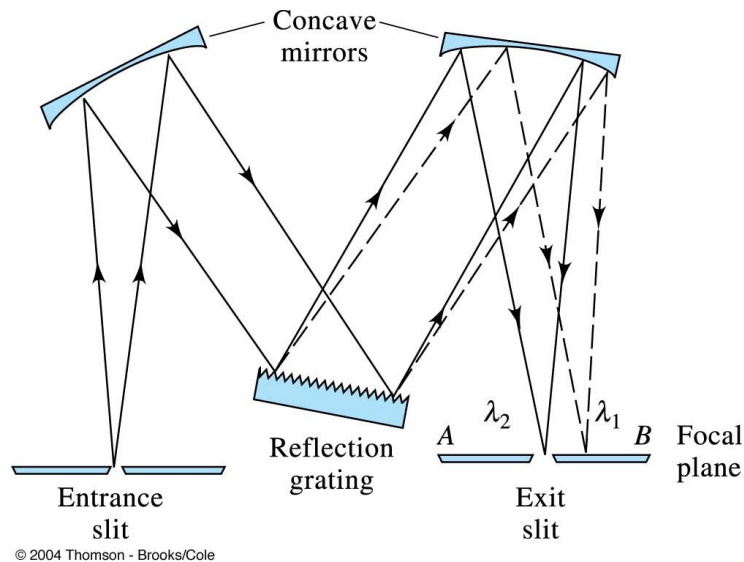
O tipo mais comum consiste de vidro colorido, ou de um corante suspenso em gelatina e disposto entre placas de vidro.



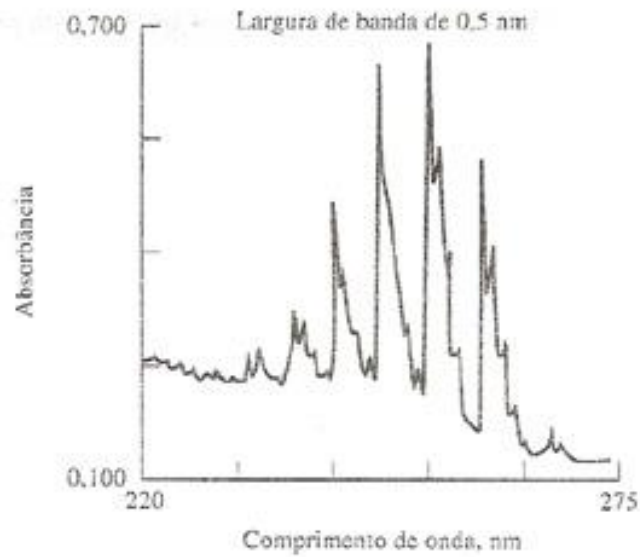
MONOCROMADORES: são projetados para varredura espectral.

Em termos de construção mecânica empregam fendas, lentes, espelhos, janelas e redes ou prismas.

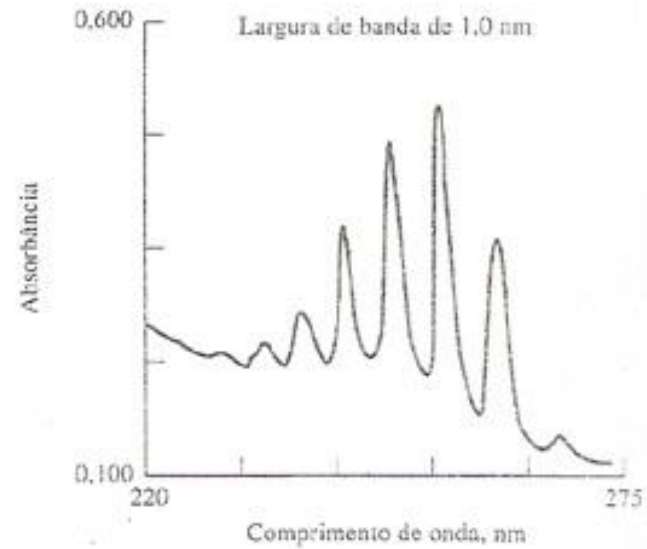
Os materiais empregados na fabricação desses componentes dependem da região de comprimento de onda em que se pretende usá-los.



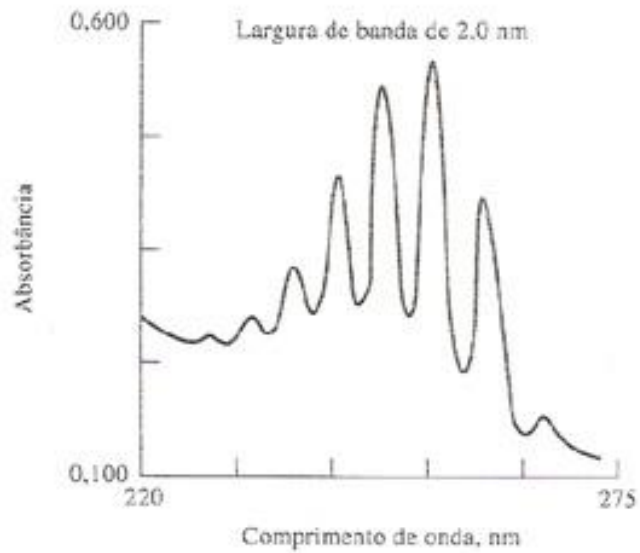
Efeito da largura da fenda sobre a resolução



(a)



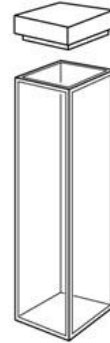
(b)



(c)

Recipientes para amostra

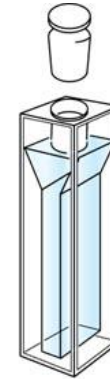
material	transparência	aplicabilidade
quartzo	150-3000 nm	UV, visível
vidro	375-2000 nm	visível
plástico	380-800 nm	visível



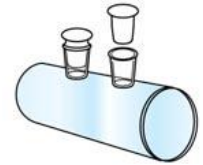
Open-top normal with lid



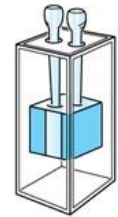
Stoppered normal



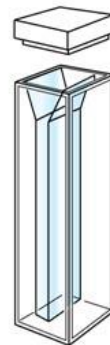
Stoppered semimicro



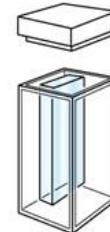
Cylindrical



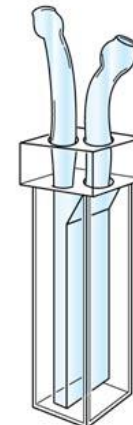
Semimicro flow



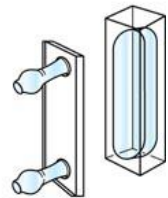
Tall micro



Minimum height micro



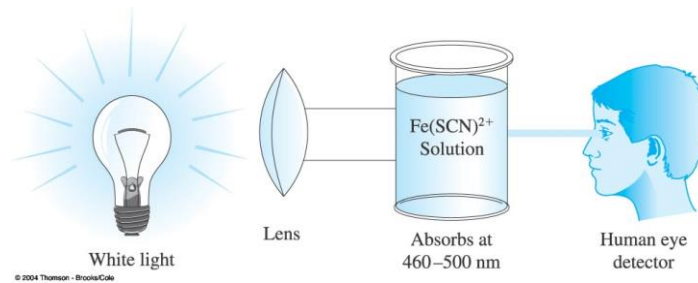
Sampling



Demountable flow

Detectores

Nos primeiros instrumentos espectroscópicos, os detectores eram o olho humano ou uma placa ou filme fotográfico.



Esses meios de detecção foram substituídos por transdutores, que convertem energia radiante em sinais elétricos.

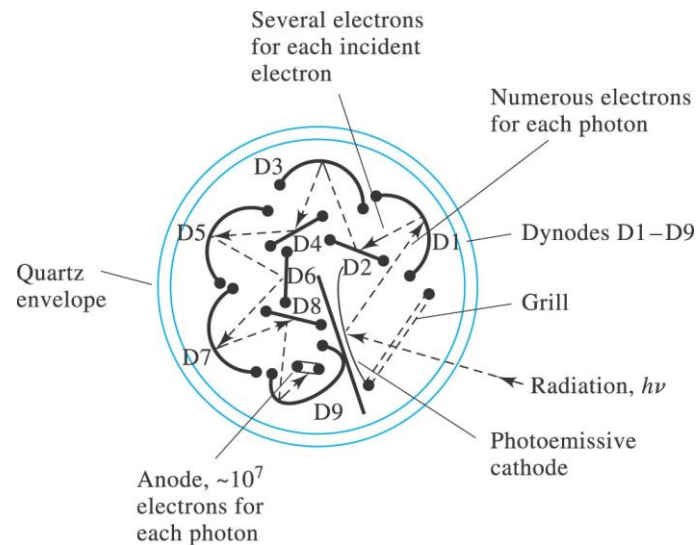
Ideal → apresentar uma alta sensibilidade, uma alta relação sinal- ruído, uma resposta constante sobre um intervalo considerável de comprimentos de onda e um tempo de resposta rápido.

Dois tipos: um responde a fótons (detectores fotoelétricos) e outro a calor.

Transdutores fotoelétricos

-**Células fotovoltaicas**, nas quais a energia radiante gera uma corrente na interface na interface entre uma camada de material semicondutor e um metal.

-**Tubos fotomultiplicadores**, que contêm superfície fotoemissora, além de várias superfícies adicionais que emitem uma cascata de elétrons quando atingidas por elétrons provenientes da área fotossensível.

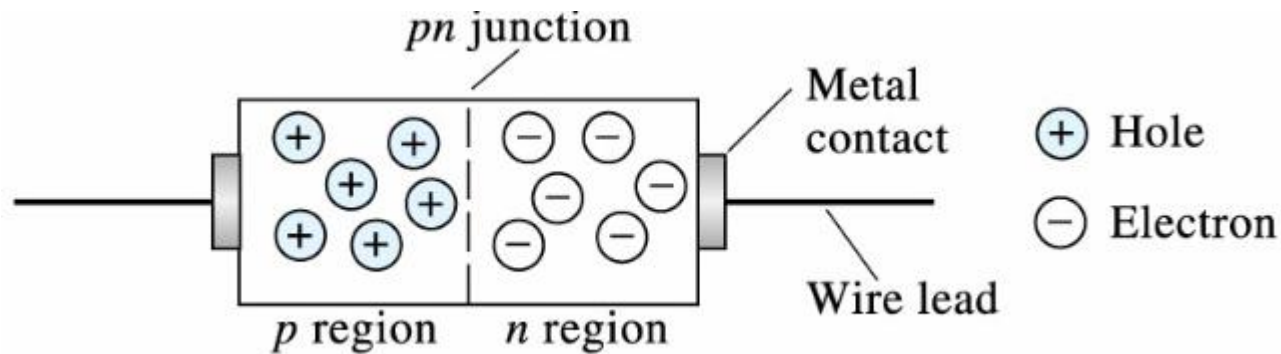


Transdutores de diodo de silício

-consiste de uma junção pn inversamente polarizada formada em um chip de silício.

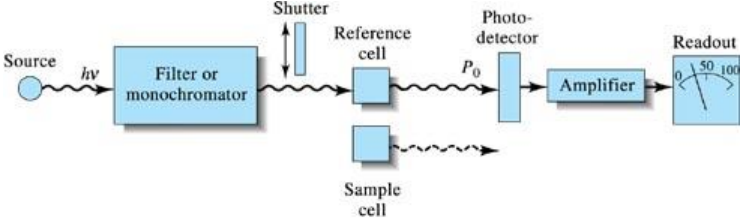
-menos sensíveis que os tubos fotomultiplicadores

-respondem na faixa espectral em torno de 190 a 1100nm.



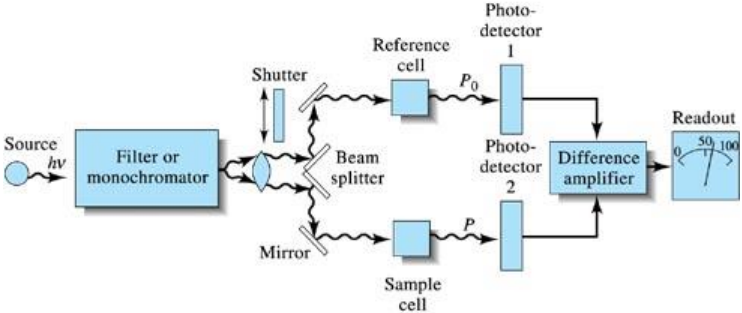
Esquema de um diodo de silício

Tipos de instrumentos



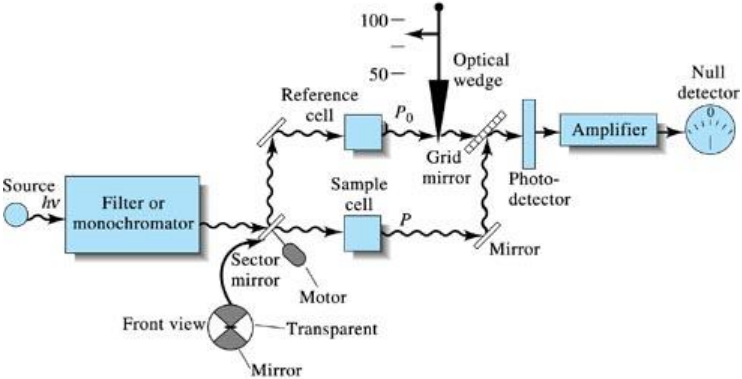
(a)

Feixe único



(b)

Feixe duplo



(c)

Feixe duplo

Multicanal

