

Química Analítica

Aula 10

Espectroscopia

Prof. Jan Schripsema
(jan@uenf.br)

22-Nov-21

1



Grupo Metabolômica



Introdução: a visão de cima

.O uso do satélite *Terra* e de outros para fornecer informações é chamado de *sensoriamento remoto*, que pode ser definido como a utilização de um instrumento analítico para examinar uma amostra à distância, como ocorre quando um satélite grava uma imagem por meio da luz que se reflete da superfície da Terra.



- O uso da luz na obtenção de informações sobre as propriedades químicas e físicas de uma amostra é uma técnica conhecida como **espectroscopia**.

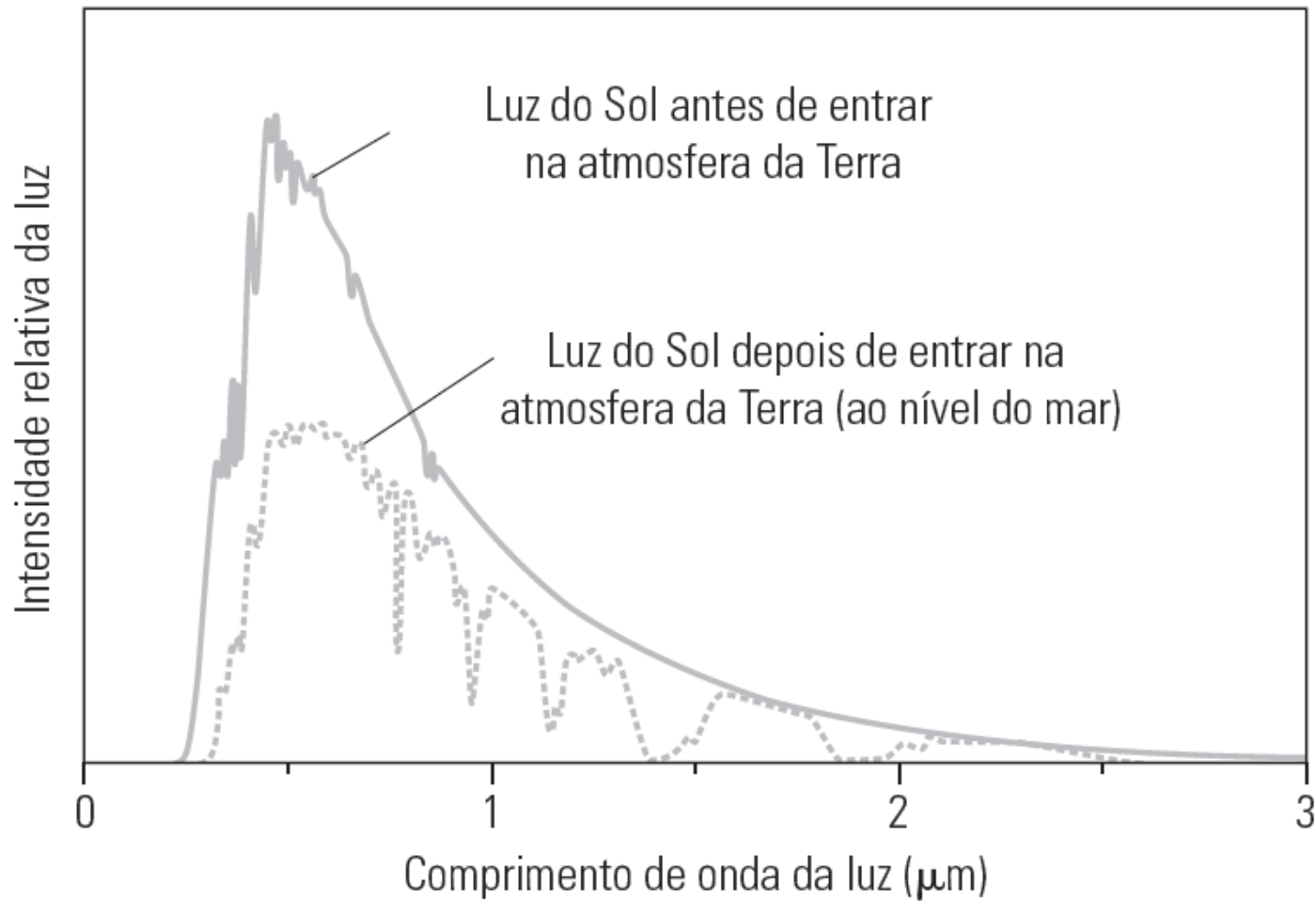


O que é espectroscopia?

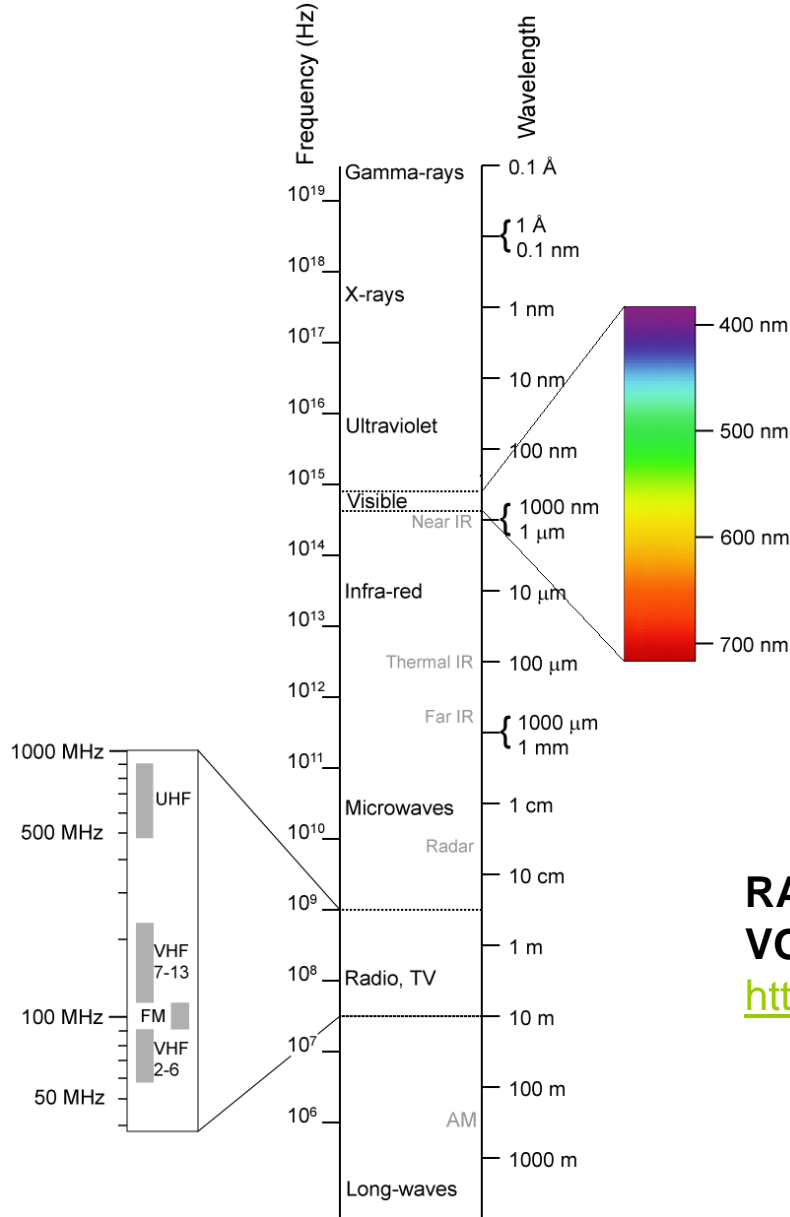
- A espectroscopia refere-se ao campo da ciência que trata da mensuração e da interpretação da luz que é absorvida ou emitida por uma amostra.
- Esse tipo de análise, muitas vezes, envolve o uso de um **espectro**, que é o padrão que se observa quando a luz é separada em suas diversas cores, ou bandas espectrais.
- Exemplos de alguns espectros são mostrados na figura a seguir.



O que é espectroscopia?



Espectro Eletromagnética



**RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA:
VOCÊ SABE O QUE É??**

<https://www.youtube.com/watch?v=w21vHbbNXC8>



THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

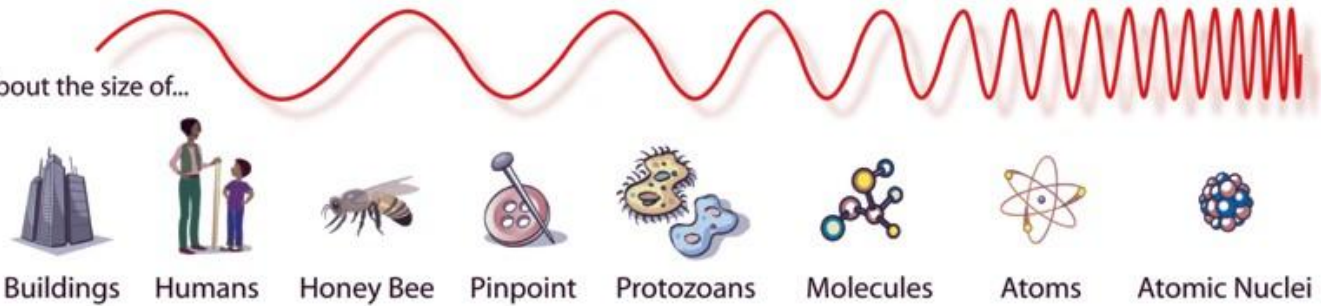
Penetrates Earth Atmosphere?



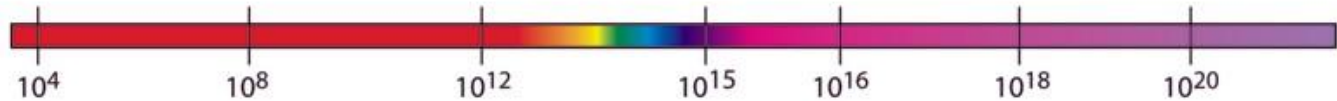
Wavelength (meters)



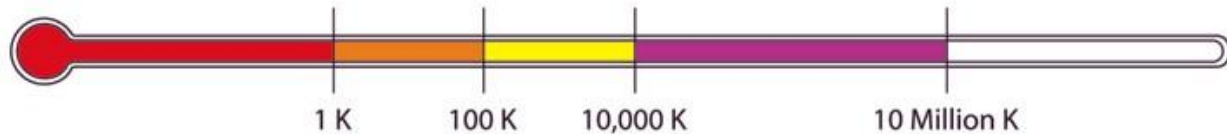
About the size of...

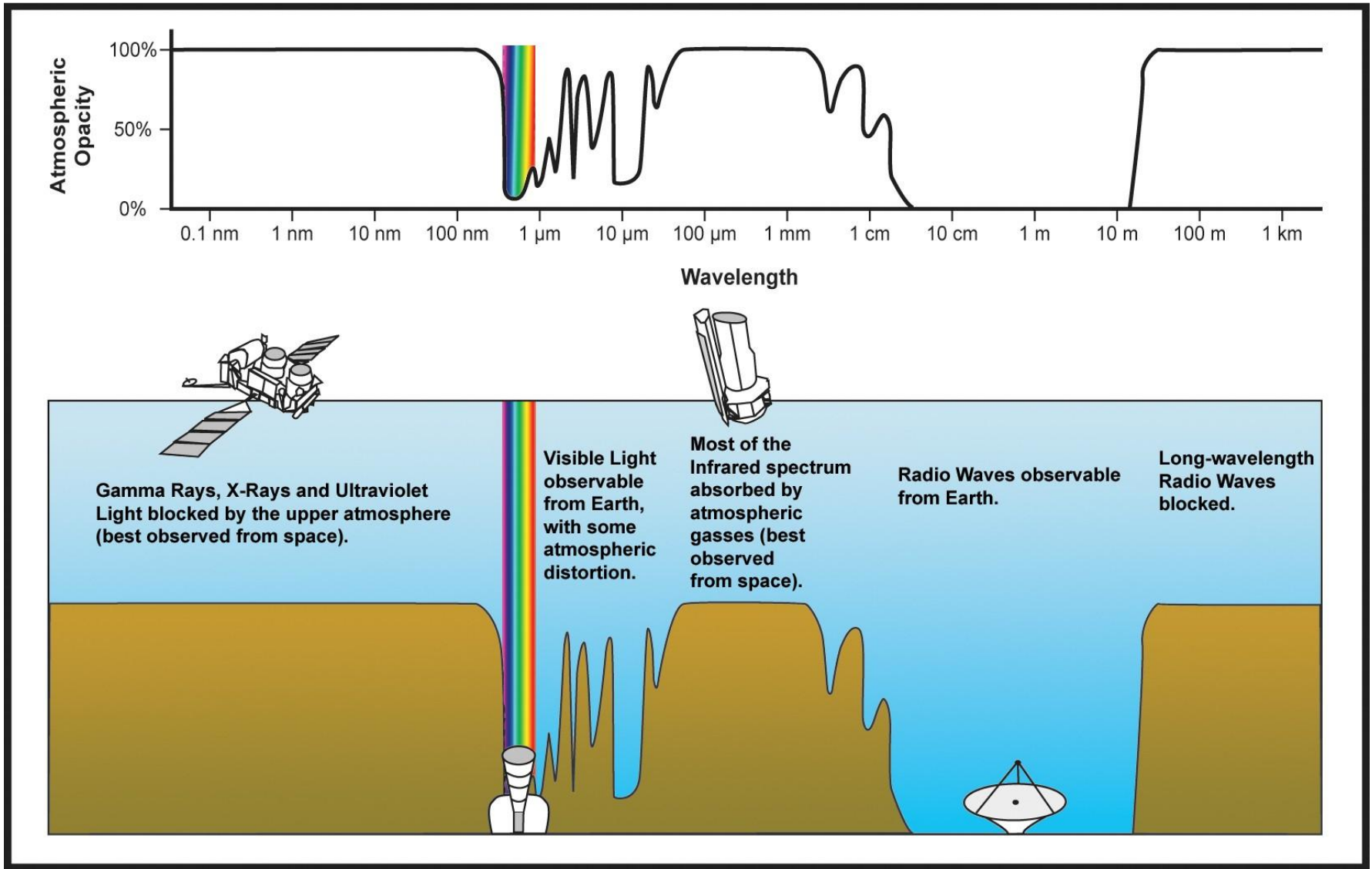


Frequency (Hz)



Temperature of bodies emitting the wavelength (K)





O que é espectroscopia?

- **Espectrômetro**, projetado para medir eletronicamente a quantidade de luz que há em um espectro de uma determinada banda espectral ou de um grupo de bandas.
- O eixo x de um espectro indica o tipo de luz que está sendo medida ou observada.
- O eixo y de um espectro mostra a quantidade de luz que é emitida por uma determinada fonte (como o Sol), ou que interage com uma amostra (atmosfera da Terra).



Como se usa a espectroscopia em química analítica?

- A aplicação de espectroscopia para identificar uma amostra ou medir substâncias químicas em uma amostra é chamada de *análise espectroquímica*, enquanto sua aplicação para mensurar um espectro é conhecida como *espectrometria*.
- Os métodos espectroscópicos podem ser subdivididos de acordo com o tipo de analito que estão examinando ou tipos de luz que empregam.



Como se usa a espectroscopia em química analítica?

- A forma mais comum de classificar técnicas espectroscópicas é fazê-lo de acordo com o tipo de radiação empregada e a maneira como a radiação interage com a matéria.
- Em análise química, a espectroscopia pode ser usada isoladamente ou combinada com outros métodos analíticos.
- Os químicos modernos usam espectroscopia para examinar uma grande variedade de materiais e para obter grandes quantidades de informação sobre sua composição química.



As propriedades da luz

O que é a luz?

- Os cientistas modernos definem a luz como uma *radiação eletromagnética*, que é uma onda de energia que se propaga através do espaço com componentes de campo elétrico e também de campo magnético.
- Um ponto de vista considera que a luz tem propriedades de uma onda, enquanto o outro entende que ela se compõe de partículas distintas de energia.
- Juntas, essas duas perspectivas formam o que se chama de 'dualidade onda-partícula' da luz.

EXPERIMENTO DA DUPLA FENDA

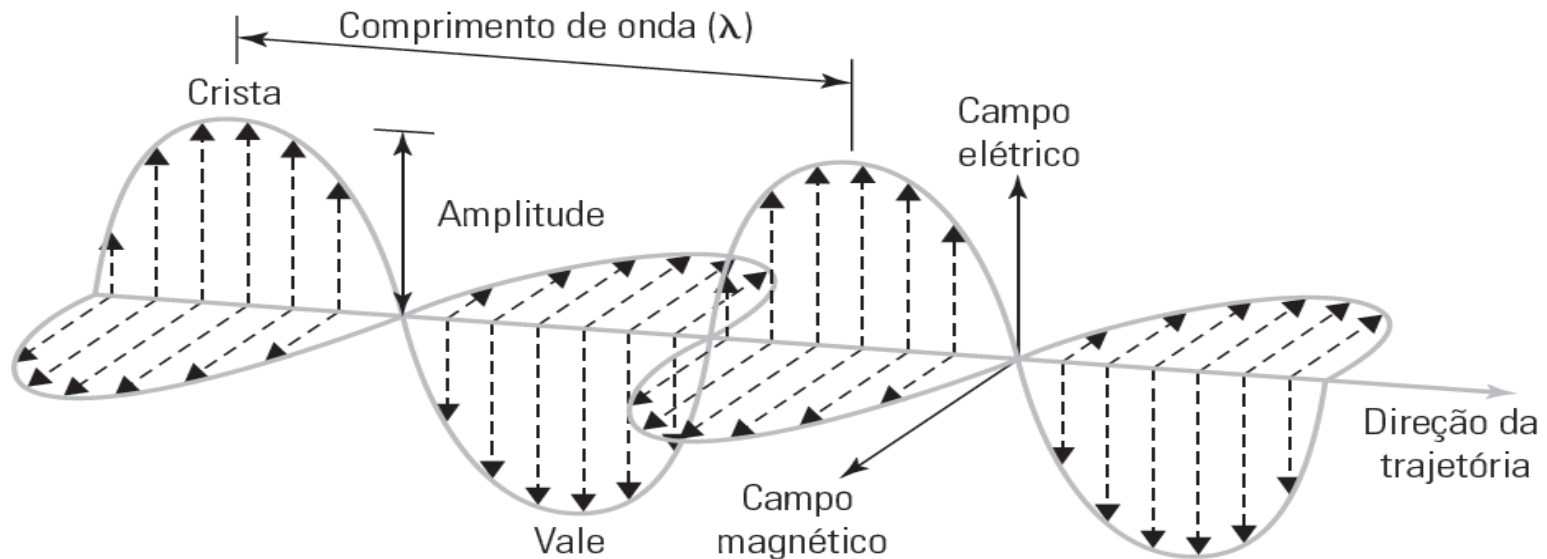
https://www.youtube.com/watch?v=hh_yUnlxguc



As propriedades da luz

O que é a luz?

- **A natureza da luz como uma onda.** A figura abaixo fornece um diagrama de como a luz é retratada quando se utiliza o modelo de ondas.



As propriedades da luz

O que é a luz?

Há várias propriedades que podemos usar para descrever a luz como uma onda.

- A **velocidade** (v) em que a luz se desloca: Definição de índice refrativo: $n = c/v$
- A **frequência** (ν), que consiste no número de ondas (ou 'ciclos') que ocorrem em um determinado período de tempo.
- O **comprimento** (λ) de onda, que consiste na distância entre quaisquer duas cristas vizinhas em uma onda.



As propriedades da luz

O que é a luz?

O comprimento de onda e a frequência da luz podem se relacionar entre si por meio da velocidade da luz,

$$\nu = c / \lambda \quad (\text{em um vácuo})$$

ou $\nu = v / \lambda$ (em qualquer meio)

para relacionar a frequência de luz com o número de onda

$$\nu = c \bar{\nu} \quad (\text{em um vácuo})$$

ou $\nu = v \bar{\nu}$ (em qualquer meio)



As propriedades da luz

O que é a luz?

- **A natureza da luz como partícula.** A energia de um único fóton de luz ($E_{\text{Fóton}}$) pode ser relacionada com sua frequência (ν , uma propriedade de onda) usando-se a equação de Planck.
$$E_{\text{Fóton}} = h\nu$$

Essa equação pode ser usada para relacionar a energia de um fóton ao comprimento de onda e ao número de onda dessa luz.

$$E_{\text{Fóton}} = hc / \lambda$$

- Relações para um vácuo real:

$$E_{\text{Fóton}} = hc\bar{\nu}$$



As propriedades da luz

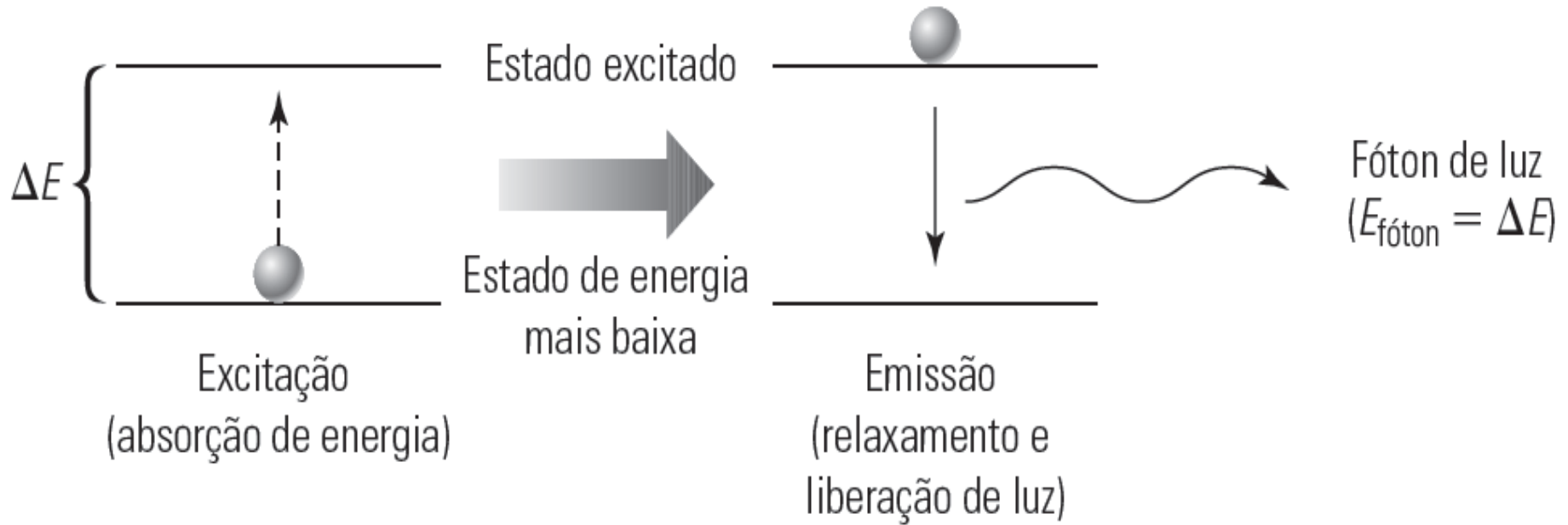
Captação e liberação de luz pela matéria

- **Emissão de luz.** A liberação de luz pela matéria é chamada de **emissão**.
- A emissão de luz ocorre quando uma matéria, como um átomo, um íon ou uma molécula passa de um estado excitado para outro de menor energia.
- A figura a seguir ilustra esse processo.



As propriedades da luz

Captação e liberação de luz pela matéria



As propriedades da luz

Captação e liberação de luz pela matéria

- Um gráfico da intensidade de luz emitida por uma matéria em vários comprimentos de onda, frequências ou energias é conhecido como *espectro de emissão*.
- A quantidade de luz liberada estará diretamente relacionada com a quantidade de substância química que emitiu a luz.
- Como resultado, a intensidade da luz pode ser usada para determinar quanto da substância estará presente em uma amostra se compararmos essa emissão à obtida com amostras padrão.



As propriedades da luz

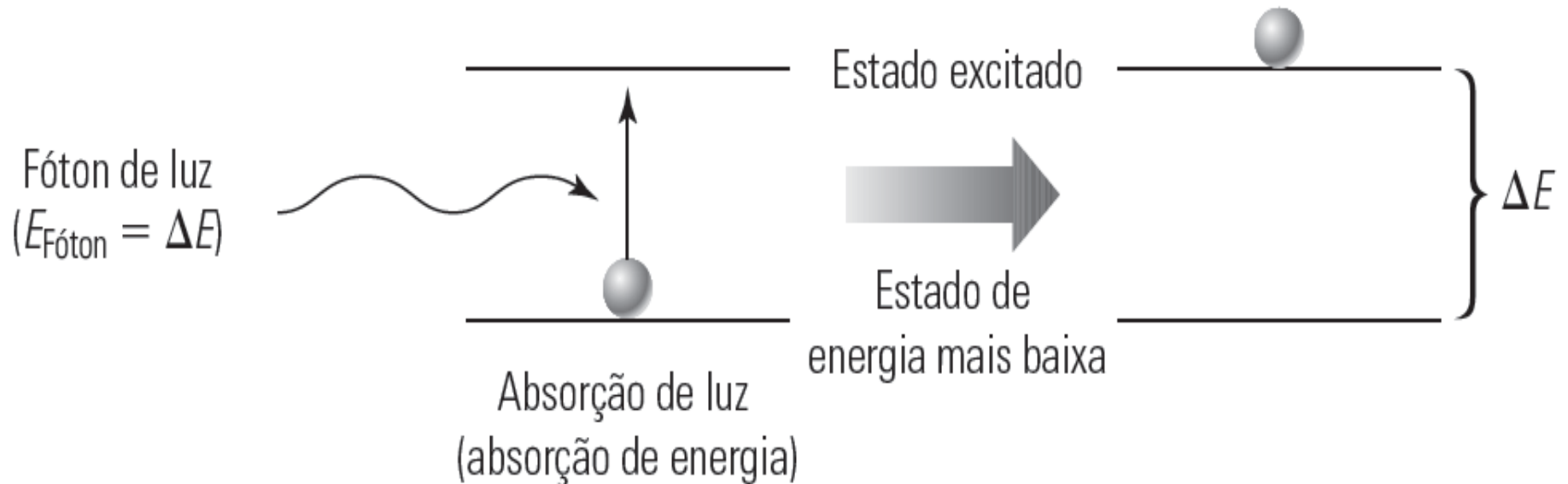
Captação e liberação de luz pela matéria

- **Absorção de luz.** Transferência de energia de um campo eletromagnético (como o que a luz possui) para uma entidade química (por exemplo, um átomo ou uma molécula).
- O processo geral que ocorre durante a absorção de luz é mostrado na figura a seguir.
- Como resultado, a intensidade dessa luz após deixar a amostra será menor do que seu valor original na energia ou no comprimento de onda que foi absorvido pela amostra.



As propriedades da luz

Captação e liberação de luz pela matéria



As propriedades da luz

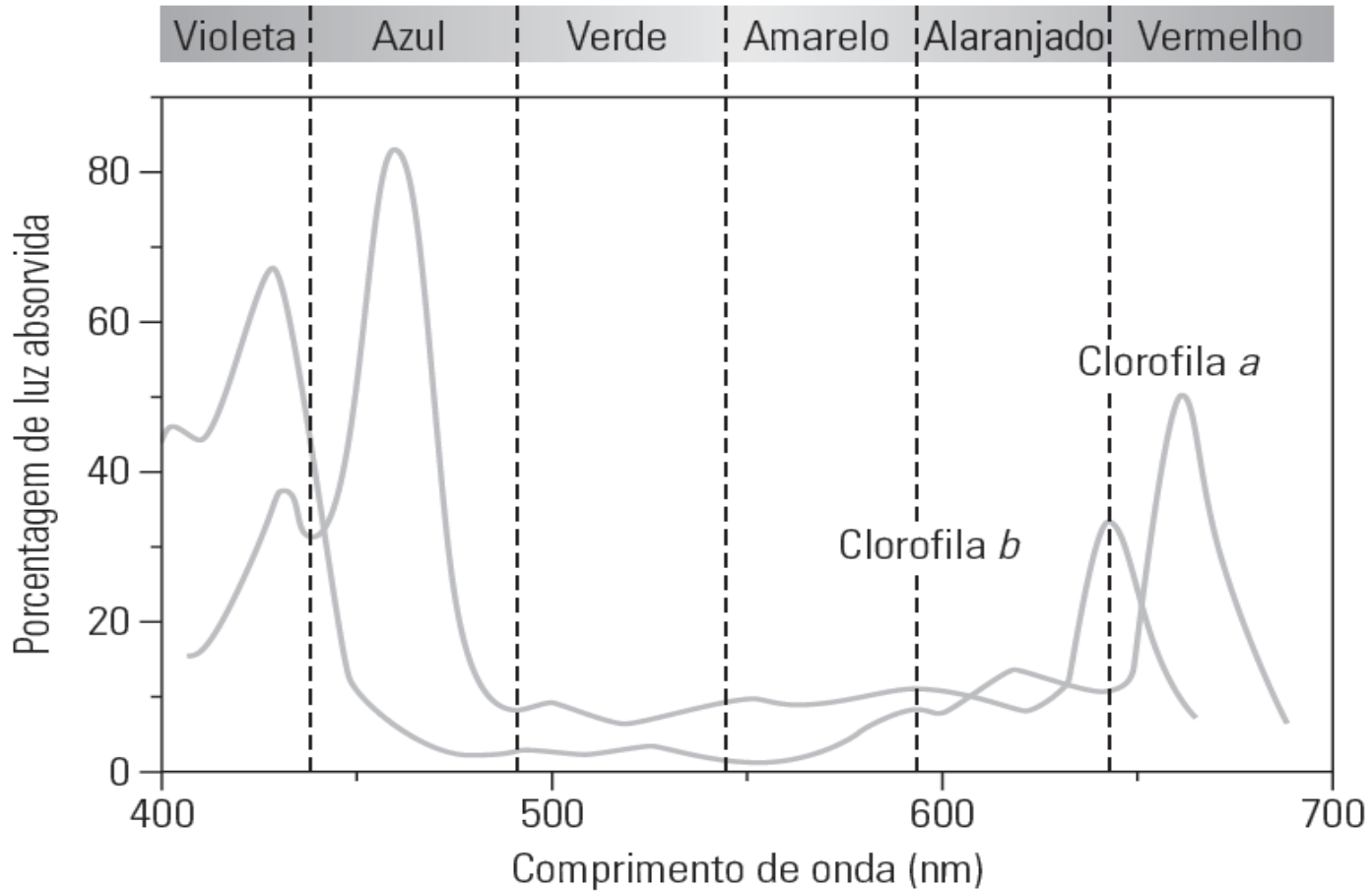
Captação e liberação de luz pela matéria

- Diz-se que a luz remanescente que atravessou a amostra sofreu **transmissão**, que pode ser definida como a passagem de radiação eletromagnética através da matéria sem que ocorra alteração em energia.
- Um gráfico da intensidade da luz que é absorvida (ou transmitida) por uma amostra em vários comprimentos de onda, frequências ou energias é chamado de *espectro de absorção*. A figura a seguir fornece um exemplo desse tipo de espectro.



As propriedades da luz

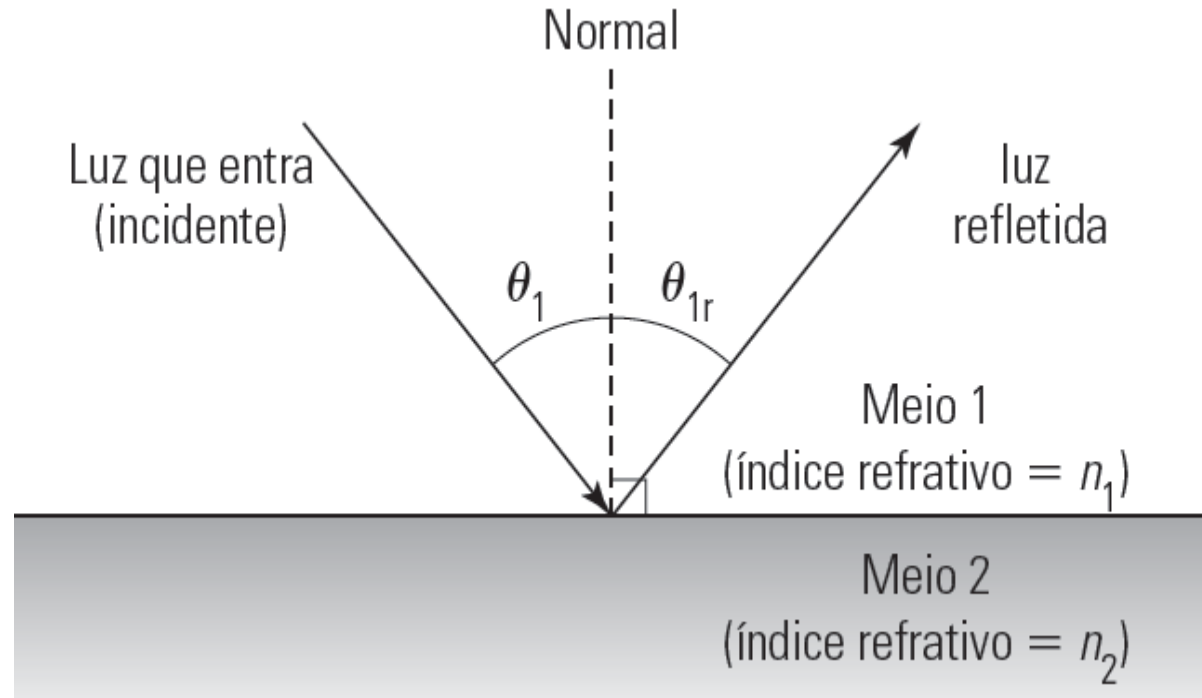
Captação e liberação de luz pela matéria



As propriedades da luz

Interações físicas entre a luz e a matéria

- **Reflexão.** O processo de **reflexão** ocorre sempre que a luz encontra um limite entre duas regiões com índices refrativos diferentes, onde pelo menos parte da luz muda a direção de sua trajetória e retorna para o meio que estava percorrendo originalmente.



As propriedades da luz

Interações físicas entre a luz e a matéria

Existem vários tipos de reflexão, por exemplo:

- reflexão especular e reflexão difusa.

A equação abaixo (a equação de Fresnel) produz a fração de luz que será refletida ao penetrar no limite em um ângulo reto.

$$\frac{P_R}{P_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$



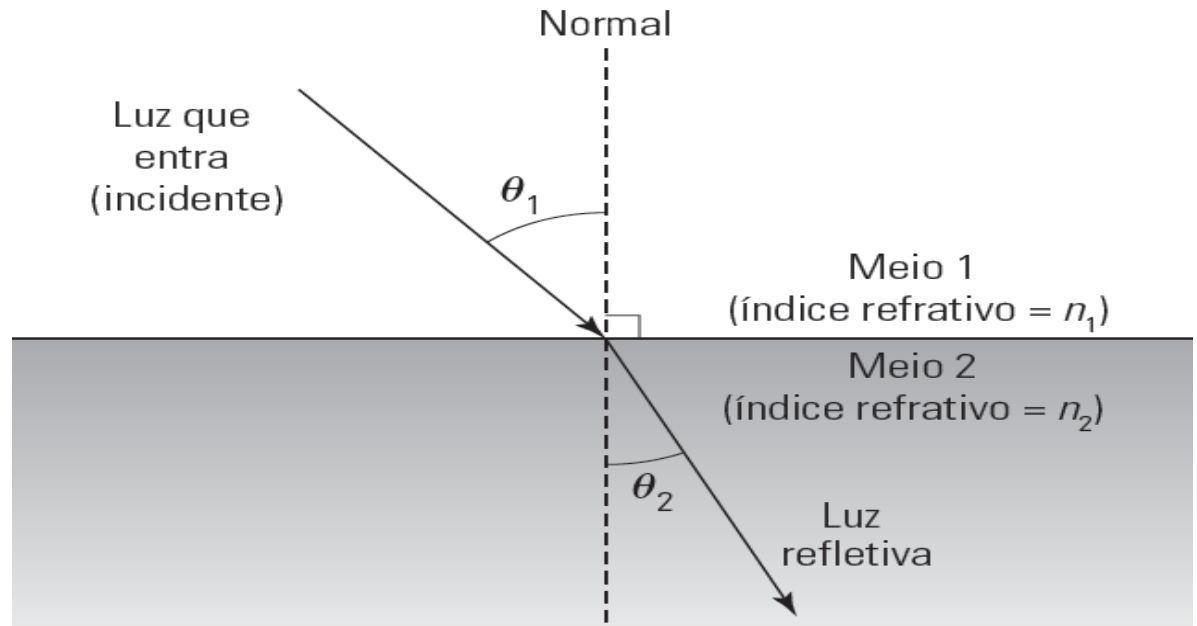
As propriedades da luz

Interações físicas entre a luz e a matéria

- **Refração.** Trata-se de um processo no qual a direção percorrida por um feixe de luz é alterada quando ela passa através de uma fronteira entre dois meios com índices de refração diferentes.

**A Lei de Snell Explicada
(Como a Refração
Funciona?)**

<https://www.youtube.com/watch?v=EaTG8HCcKwU>



As propriedades da luz

Interações físicas entre a luz e a matéria

É fácil prever o tamanho dos ângulos usando uma relação conhecida como **lei de Snell** (também denominada 'lei de Descartes').

- Lei de Snell: $n_2 \cdot \text{sen}(\theta_2) = n_1 \cdot \text{sen}(\theta_1)$

ou
$$\text{sen}(\theta_2) = \frac{n_1 \cdot \text{sen}(\theta_1)}{n_2}$$



As propriedades da luz

Interações físicas entre a luz e a matéria

- **Espalhamento.** É usado em química e física para se referir à mudança no curso de uma partícula, causada por colisão com outra partícula.
- Um tipo comum é o *espalhamento Rayleigh*, ou ‘espalhamento de partículas pequenas’. Figura a seguir.
- É importante considerar o espalhamento ao medir a absorção ou a emissão de luz, porque esse processo afetará a quantidade de luz capaz de se deslocar de sua fonte e da amostra para o detector.



As propriedades da luz

Interações físicas entre a luz e a matéria

espalhamento Rayleigh

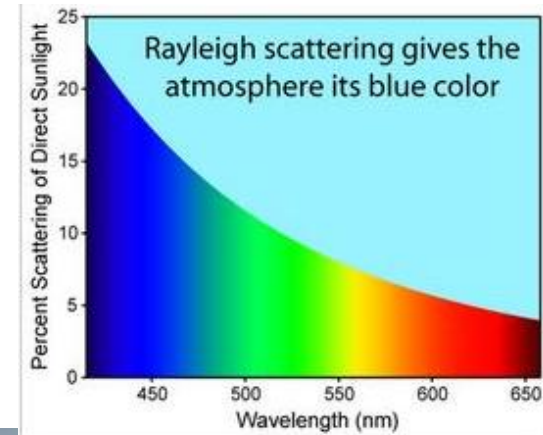
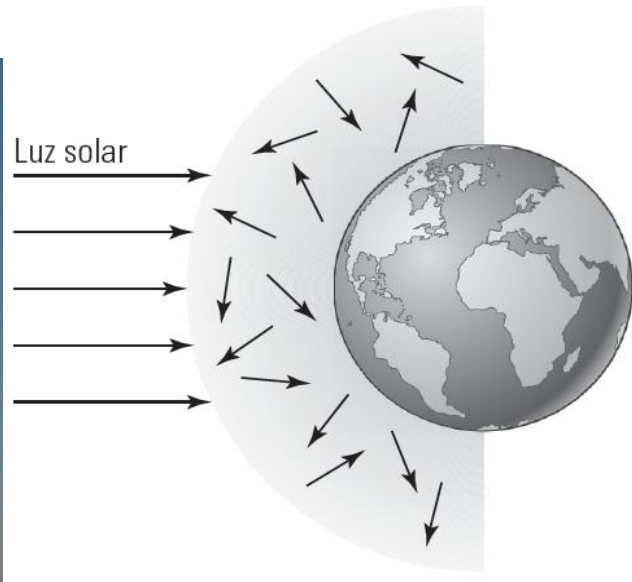
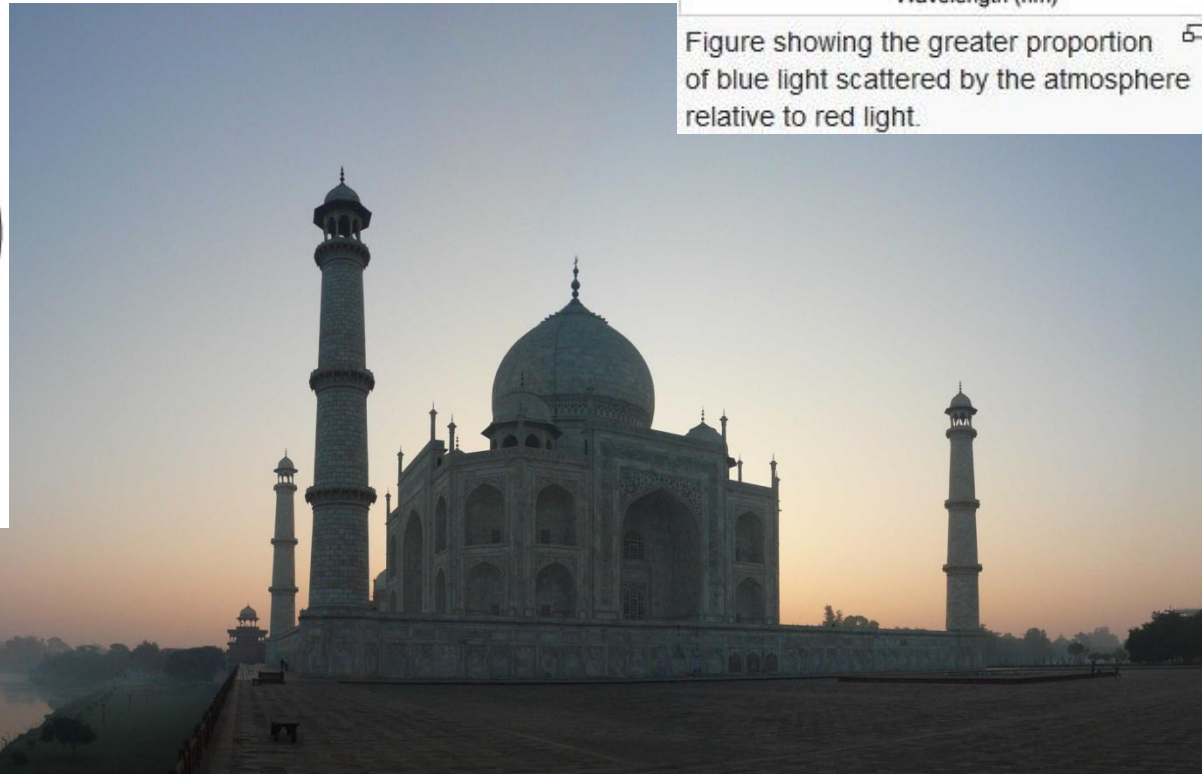


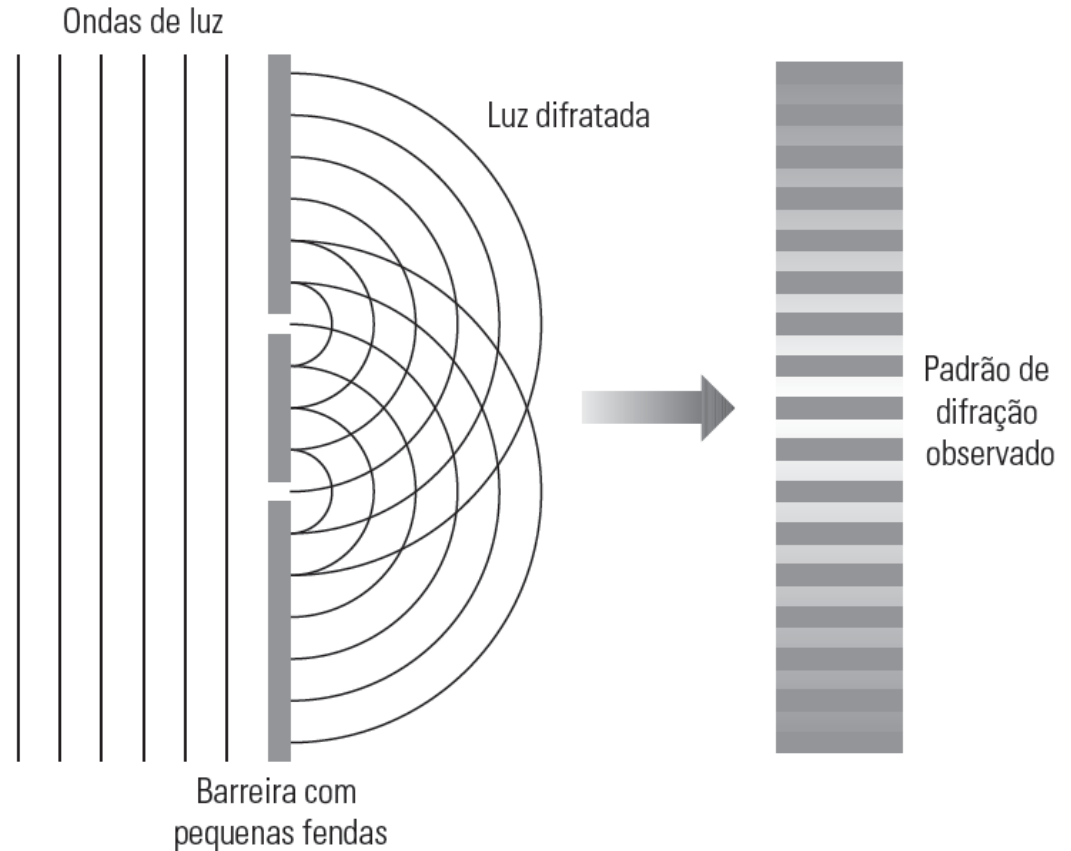
Figure showing the greater proportion of blue light scattered by the atmosphere relative to red light.



As propriedades da luz

Interações físicas entre a luz e a matéria

- **Difração.** O processo de **difração** refere-se à propagação de uma onda, como a luz, em torno de um objeto.

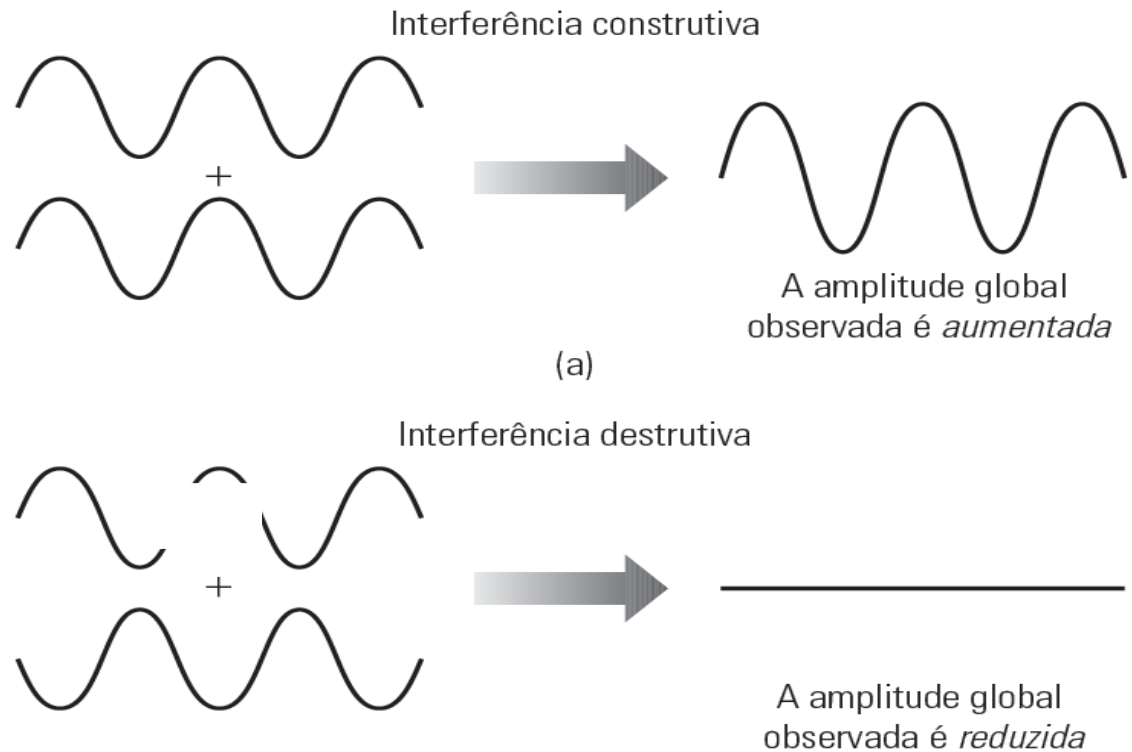


As propriedades da luz

Interações físicas entre a luz e a matéria

- Enquanto a onda se move em torno de um obstáculo, a distância que diferentes partes dela devem percorrer variará um pouco.

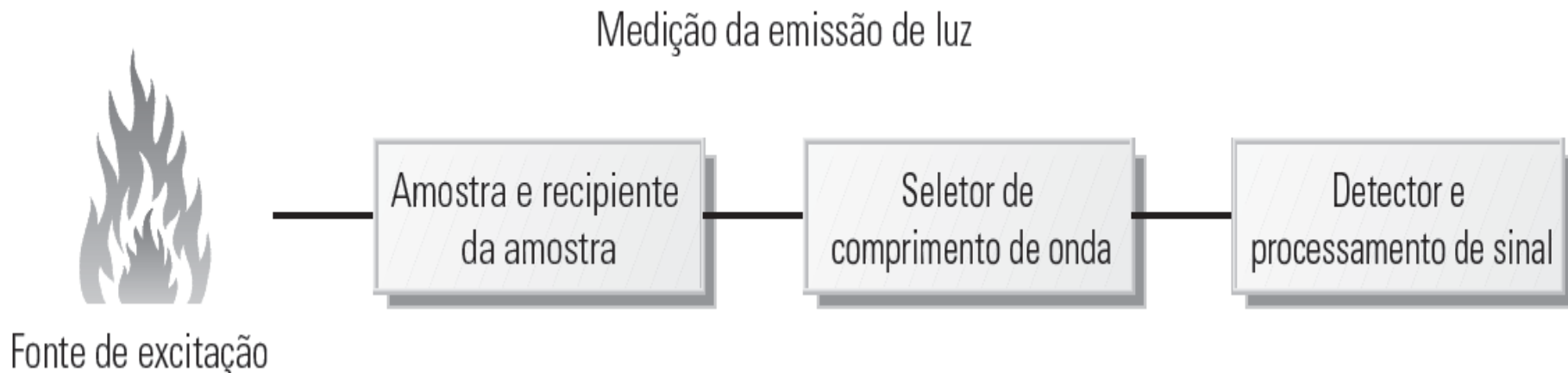
O resultado é um efeito conhecido como *interferência*,



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em emissão

- **Instrumentação geral.** A figura abaixo mostra um espectrômetro simples que poderia ser usado no exame da emissão de uma amostra.



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em emissão

- **Emissão e concentração química.** A quantidade de luz que é emitida por uma amostra está diretamente relacionada à concentração de átomos ou de moléculas na amostra que criam essa emissão. Podemos representar essa relação por meio da seguinte equação,

$$P_E = kC$$

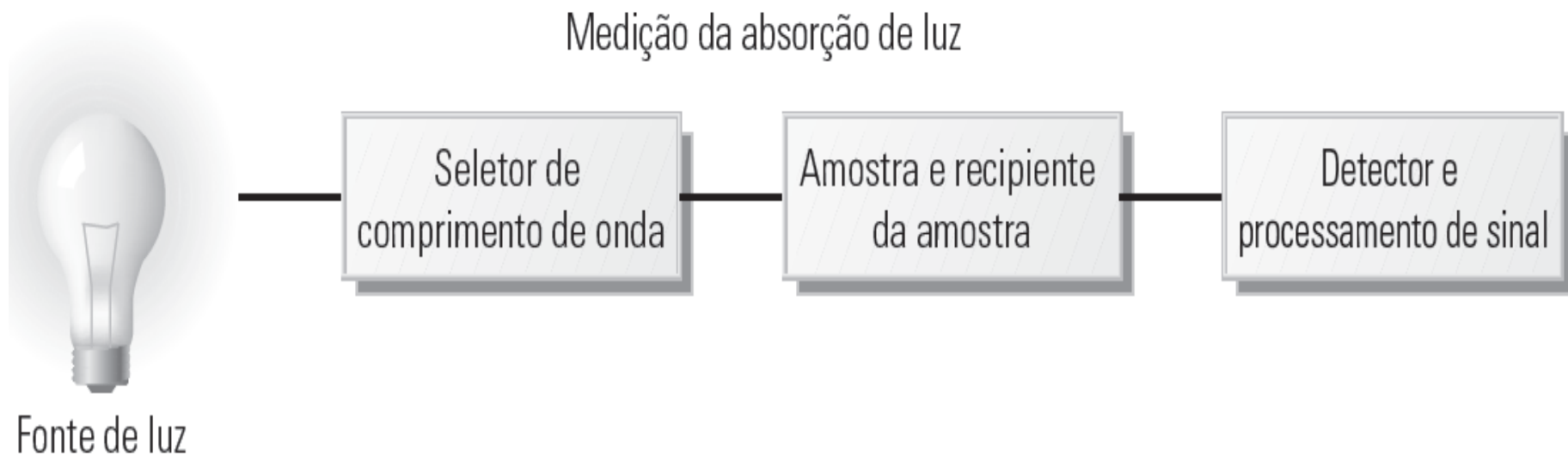
- Esta equação pode ser usada tanto se o estado excitado do átomo ou da molécula é produzido pelo calor quanto por outros métodos.



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

- **Instrumentação geral.** A análise de um espectrômetro básico para medições de absorção é mostrada na figura abaixo.



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

- **Absorção e a lei de Beer.** Para medir a quantidade de luz que é absorvida por uma amostra, devemos comparar a quantidade inicial de luz que é aplicada a uma amostra com a quantidade que é transmitida pela amostra.

A fração de luz transmitida pode ser determinada usando-se um termo conhecido como **T**, a **transmitância**:

$$T = P / P_0$$



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

- O termo que se relaciona melhor com a concentração é a **absorbância (A)**, uma medida da absorção que se calcula usando-se o logaritmo de base 10 da transmitância:

$$A = -\log(T) = \log(P_0 / P) \quad \text{ou} \quad T = 10^{-A}$$

- A absorbância de uma amostra homogênea pode ser relacionada à concentração de um analito absorvente diluído por uma expressão chamada 'lei de Beer-Lambert', ou **lei de Beer**:

$$\text{Lei de Beer : } A = \epsilon b C$$



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

- A lei de Beer é útil à análise química porque fornece uma relação linear entre a absorbância medida A de um analito e a concentração desse analito (C).
- O termo b é o caminho ótico, ou a distância que a luz deve percorrer através da amostra (em unidades de cm), e o termo ϵ (a letra grega épsilon) é a **absortividade molar** (com unidades de L/mol · cm).



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

- A absorvância medida global (A) para uma amostra que contém várias espécies absorventes é a soma da absorvância de cada uma das espécies (A_1 , A_2 e assim por diante).

$$\begin{aligned} A &= A_1 + A_2 \\ &= \varepsilon_1 b C_1 + \varepsilon_2 b C_2 \end{aligned}$$



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

- Se, no entanto, prepararmos uma série de padrões na qual apenas a concentração do analito (espécie 1) varia, a absorção do outro componente será constante. O resultado será uma curva de calibração como a da figura a seguir.
- Alguns gráficos característicos de precisão para espectrômetros de absorção são mostrados na figura posterior.



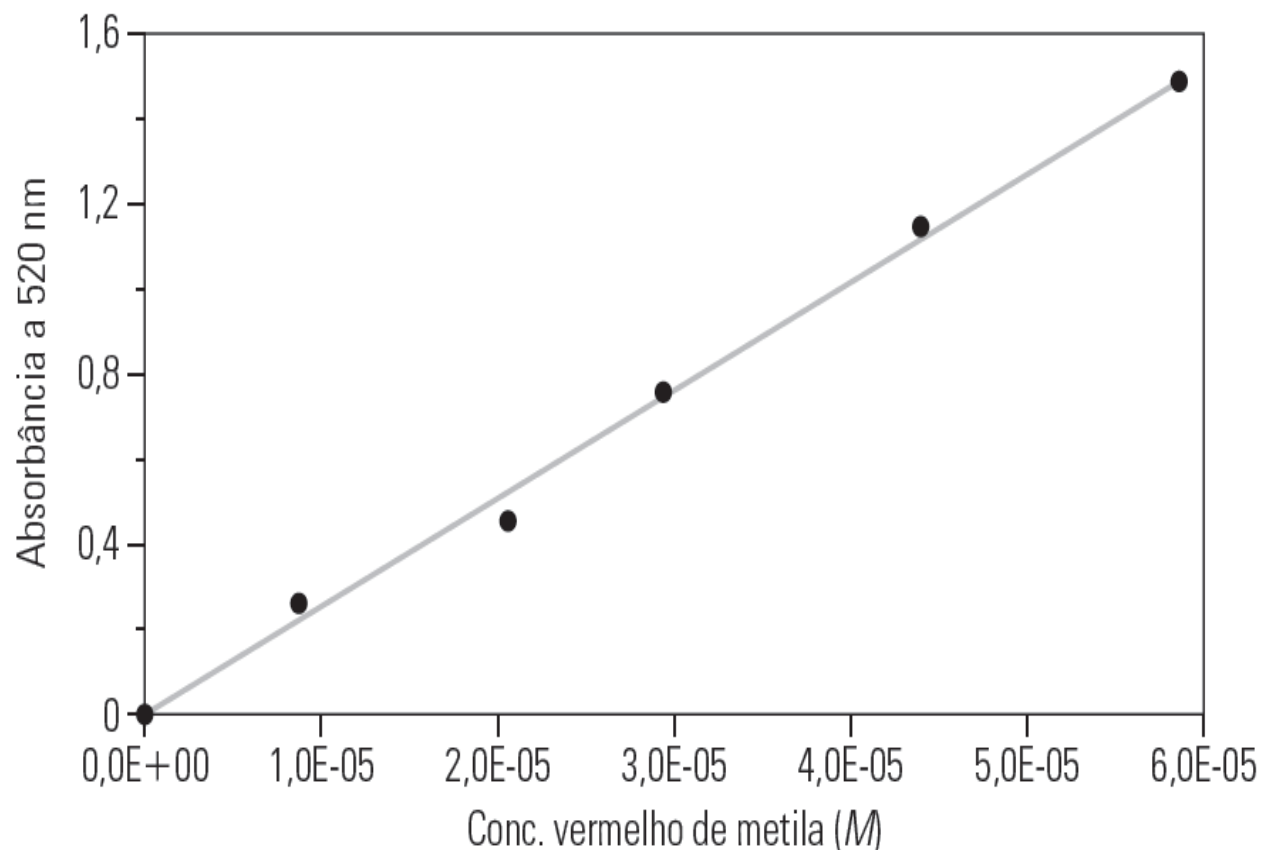
Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

(mol/L)	Absorbância a 520 nm
0,00E+00	0,004
8,81E-06	0,262
2,06E-05	0,459
2,94E-05	0,758
4,40E-05	1,149
5,87E-05	1,495

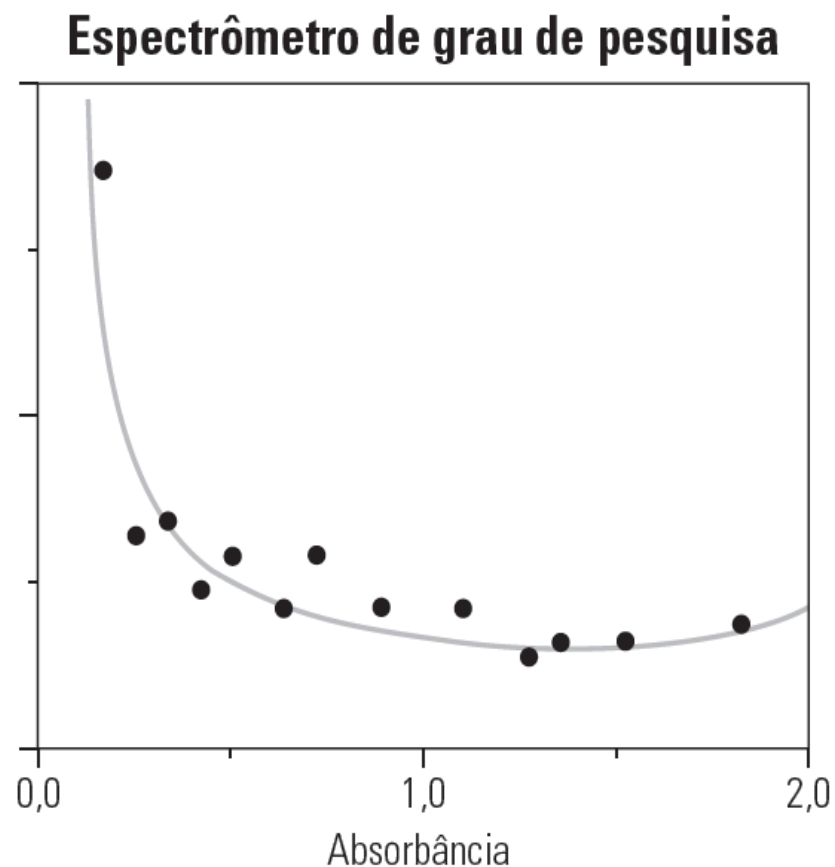
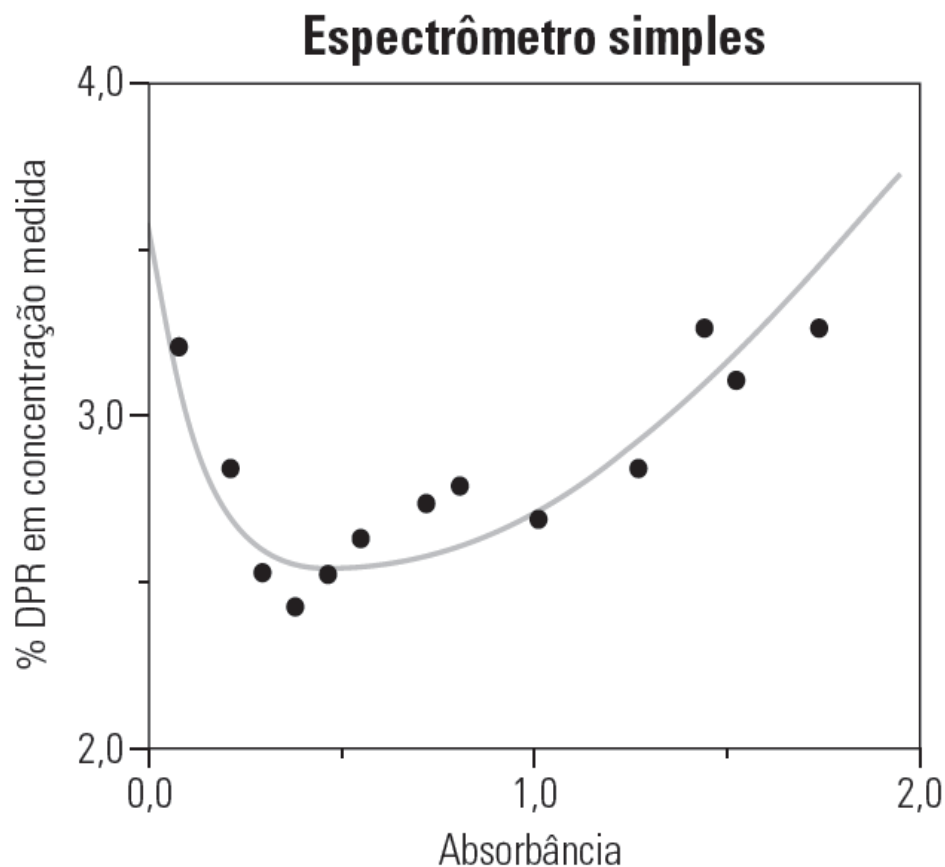
Regressão linear

Inclinação:	2,55E+04
Intercepto:	0,0008
Coef. corr.	0,9979



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

- **Limitações da lei de Beer.** Existem várias suposições incorporadas a essa equação que limitam as circunstâncias de sua utilização:
 1. Todas as espécies absorventes agem de forma independente entre si.
 2. A luz que é utilizada na medição de absorbância é 'monocromática'.
 3. Todos os raios de luz detectados que passam através da amostra têm a mesma distância de percurso.



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

4. A concentração de espécies absorventes é constante ao longo do caminho ótico da amostra.
5. A luz usada para medir a absorbância não se espalha pela amostra.
6. A quantidade de luz que entra na amostra não é grande o suficiente para causar a saturação das espécies absorventes na amostra.



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

- Existem algumas limitações instrumentais que também podem causar desvios em um gráfico da lei de Beer.
- Por exemplo, a luz que atinge o detector sem passar pela amostra pode causar erros na absorbância medida.
- A luz difusa se somará aos valores de P e P_0 . O resultado líquido é uma absorbância observada (A_{Obs}) menor do que a absorbância real da amostra.



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

$$\text{Efeito da luz difusa: } A_{\text{Obs}} = -\log\left(\frac{P + P_s}{P_0 + P_s}\right)$$
$$\approx -\log\left(\frac{P + P_s}{P_0}\right) \quad (\text{se } P_0 \gg P_s)$$

- O resultado desse espalhamento é um aumento na quantidade aparente de luz transmitida (ou uma diminuição em A_{Obs}), levando a desvios negativos em um gráfico da lei de Beer.



Análise quantitativa baseada em espectroscopia

Análise baseada em absorção

- A reflexão da luz nas superfícies da célula da amostra também criará desvios à lei de Beer devido ao instrumento.

$$\text{Efeito de reflexão: } A_{\text{Obs}} = -\log\left(\frac{P - P_R}{P_0 - P_R}\right)$$

$$\approx -\log\left(\frac{P - P_R}{P_0}\right) \quad (\text{se } P_0 \gg P_R)$$

- É importante considerar todas essas possíveis fontes de desvio ao usar a lei de Beer.



Espectroscopia de ultravioleta-visível

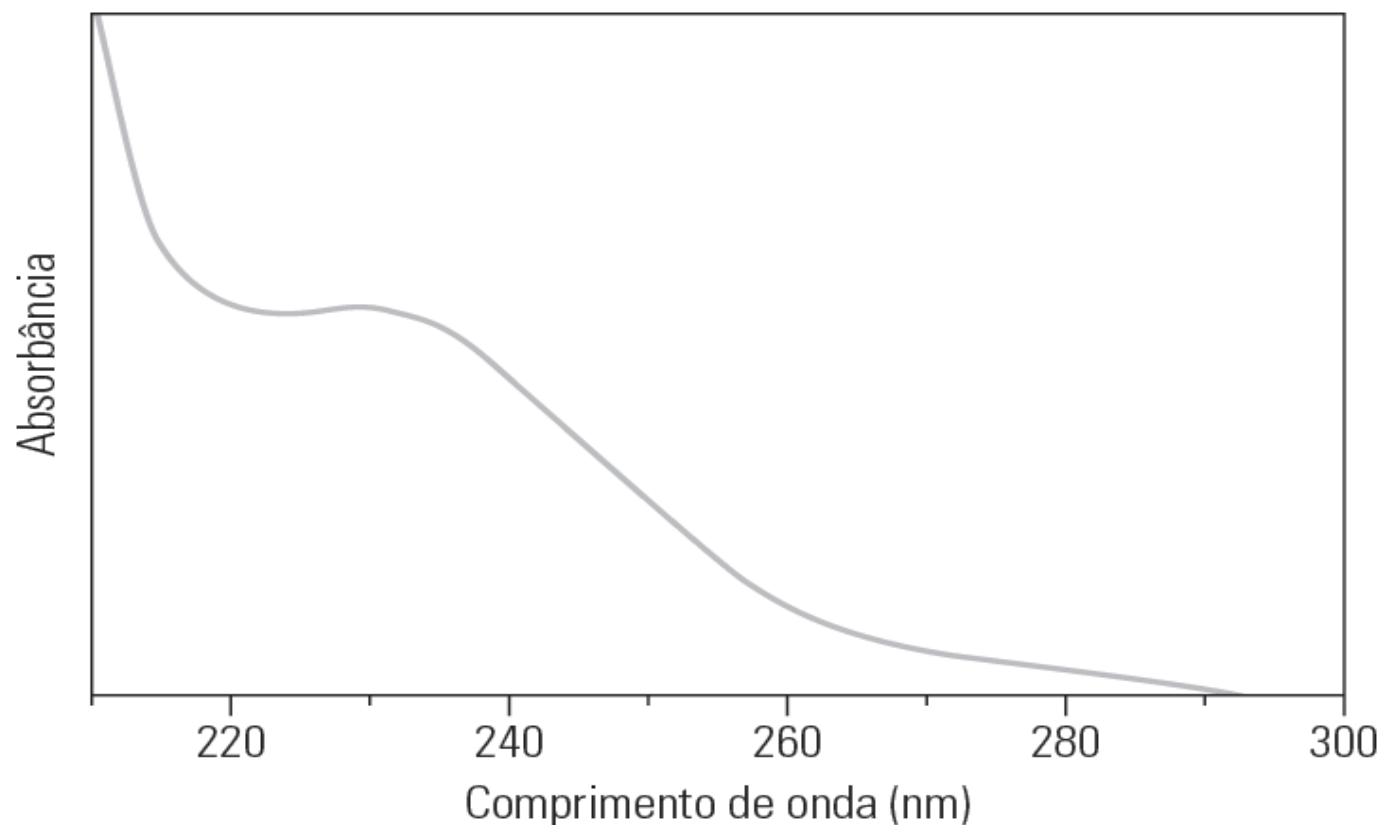
Princípios gerais de espectroscopia de ultravioleta-visível

- A **espectroscopia UV-visível** (em geral chamada de 'espectroscopia UV-vis') pode ser definida como um tipo de espectroscopia que se destina a examinar a capacidade que um analito tem de interagir com o raio ultravioleta ou com a luz visível por meio de absorção.
- Uma molécula como o colesterol, que contém uma série de ligações duplas carbono-carbono e átomos de oxigênio, tem uma absorbância intensa acima de 200 nm.



Espectroscopia de ultravioleta-visível

Princípios gerais de espectroscopia de ultravioleta-visível



Espectroscopia de ultravioleta-visível

Princípios gerais de espectroscopia de ultravioleta-visível

- A porção de uma molécula que tem propriedades que lhe permitem absorver luz é conhecida como *cromóforo*.
- A absorção de luz na faixa ultravioleta ou visível também é possível no caso de íons metálicos de transição enquanto passam por transições eletrônicas que envolvem elétrons de camadas *d* ou *f*.
- Esse tipo de absorção de luz ocorre em muitos complexos inorgânicos.

Espectroscopia UV-Vis

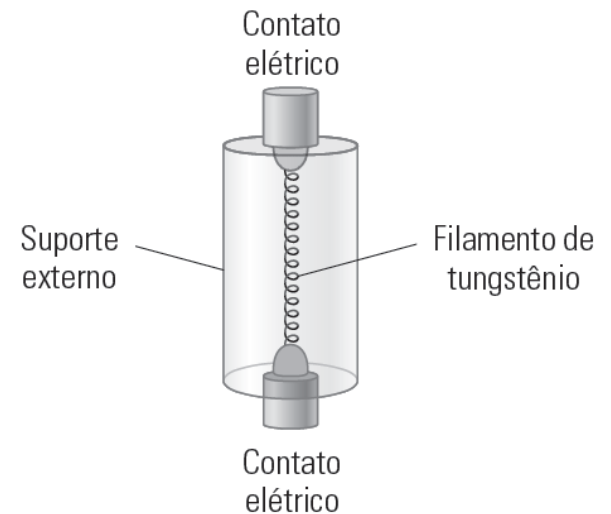
<https://www.youtube.com/watch?v=puhqRgs-NkM>



Espectroscopia de ultravioleta-visível

Instrumentação para a espectroscopia de ultravioleta-visível

- **Componentes de sistema comuns.** O instrumento usado para examinar a absorção de luz em espectroscopia UV-vis é conhecido como *espectrômetro de absorbância UV-vis*.
- Uma fonte de luz comum para a luz visível é uma lâmpada de tungstênio,



Espectroscopia no infravermelho

Princípios gerais de espectroscopia no infravermelho

- Um método de espectroscopia que utiliza luz infravermelho para estudar ou medir substâncias químicas é chamado de **espectroscopia no infravermelho** (ou 'espectroscopia IV').
- A figura a seguir mostra um espectro de absorção IV característico, tendo mais uma vez o colesterol como exemplo.
- Um espectro IV tem uma aparência muito diferente de um espectro UV-vis comum.

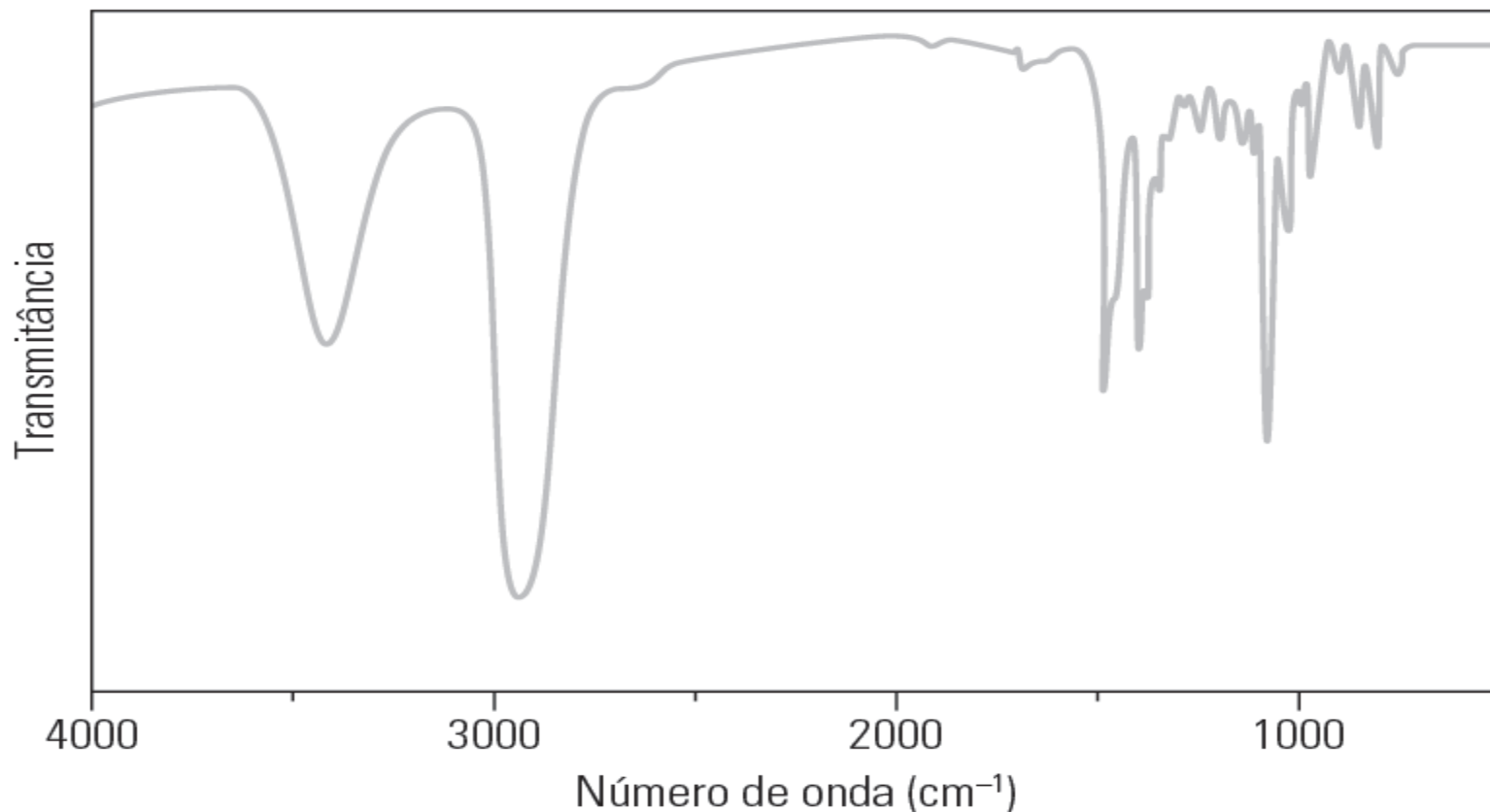
Definição de espectroscopia no infravermelho

<https://www.youtube.com/watch?v=BYCaANLWv3I>



Espectroscopia no infravermelho

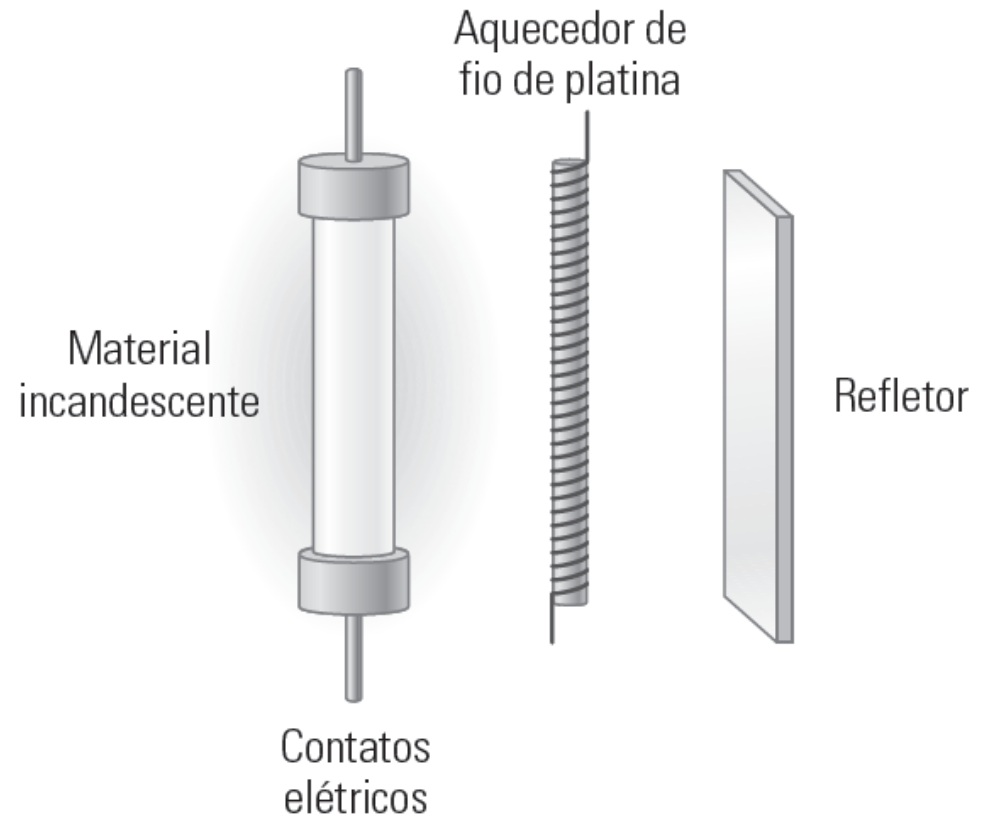
Princípios gerais de espectroscopia no infravermelho



Espectroscopia no infravermelho

Instrumentação para a espectroscopia no infravermelho

- **Componentes de sistema comuns.** A construção geral de um emissor de Nernst é mostrada na figura ao lado.



Espectroscopia no infravermelho

Instrumentação para a espectroscopia no infravermelho

- Um prisma de vidro ou de quartzo não pode ser usado como parte de um monocromador para separar a luz de diferentes comprimentos de onda em espectroscopia IV por causa da absorbância de radiação IV por esses materiais.
- Materiais como o vidro e o quartzo também não podem ser usados em recipientes de amostras para a espectroscopia IV. Em vez disso, deve-se utilizar sais iônicos como NaCl, KBr e CsBr, que são transparentes à radiação infravermelha.



Espectroscopia no infravermelho

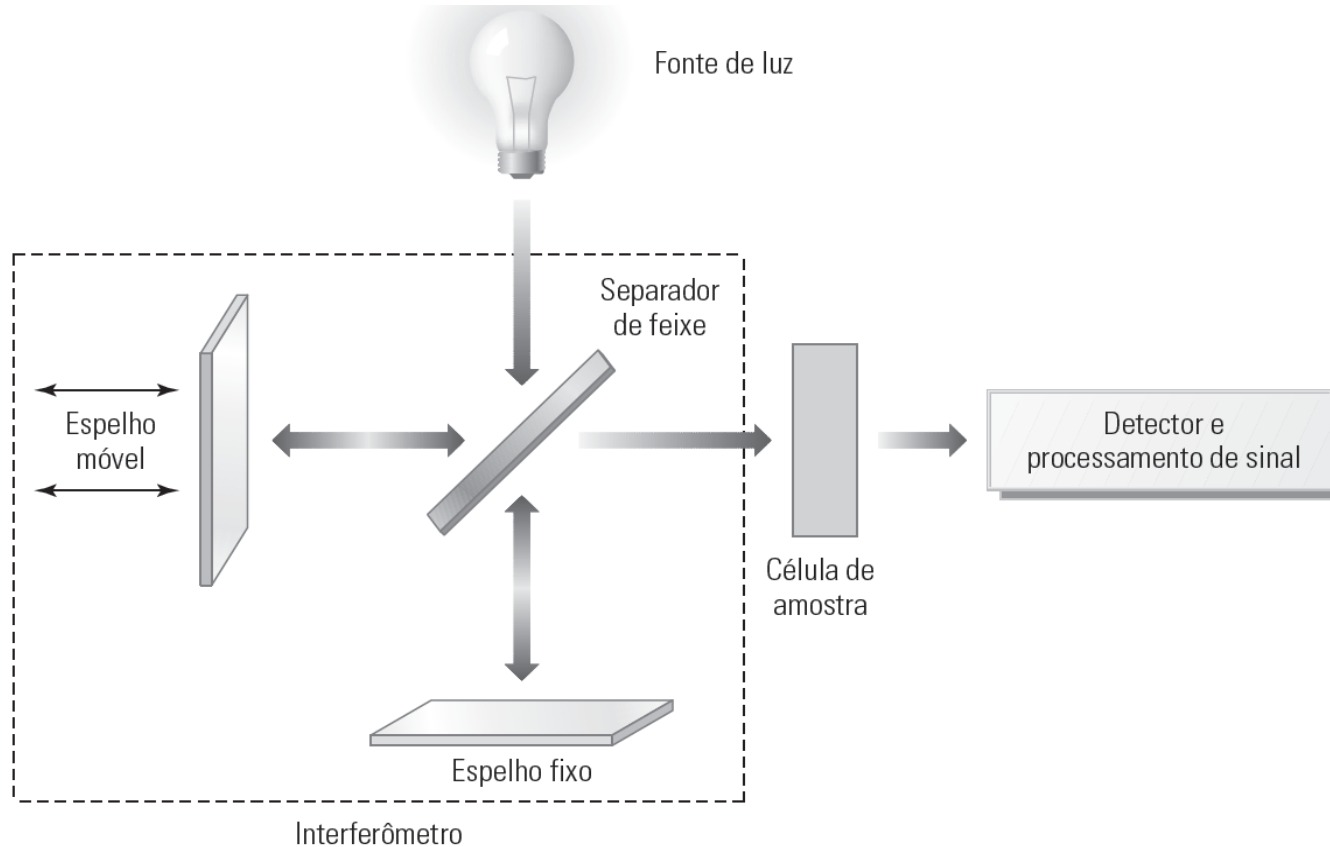
Instrumentação para a espectroscopia no infravermelho

- **Instrumentos de varredura e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.** Um instrumento FTIR permite que todos os comprimentos de onda da radiação IV incidam sobre a amostra ao mesmo tempo.
- A concepção geral de um instrumento para espectroscopia FTIR é mostrada na figura a seguir.



Espectroscopia no infravermelho

Instrumentação para a espectroscopia no infravermelho



Espectroscopia no infravermelho

Aplicações de espectroscopia no infravermelho

- A espectroscopia IV é mais frequentemente empregada em identificação qualitativa de compostos quase puros.
- Um químico pode descobrir muito sobre a estrutura de um composto a partir de seu espectro IV.
- Modernos instrumentos de IV costumam vir acompanhados de um computador que contém uma biblioteca de várias centenas ou milhares de compostos que podem ser pesquisados rapidamente para uma associação com um espectro medido.



Literatura

Fonte dos Slides:

Química Analítica e Análise Quantitativa
Hage/Carr - Pearson/Prentice Hall

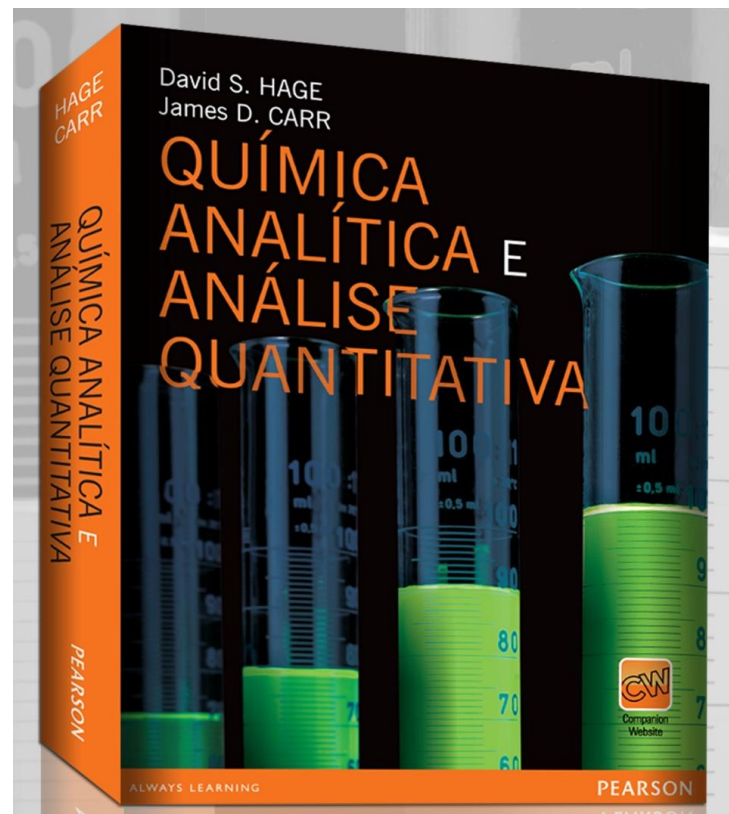
Material Prof. Pedro Silva,
Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal

Outra literatura:

Análise Química Quantitativa Vogel -
Jeffery/Bassett/Mendham/Denney
LTC Editora

Química - A Ciência Central, 9ª Edição - Pearson/Prentice Hall

Química Geral - Vol. 1 - Brady/Humiston – 2ª Edição – LTC Editora



Prova

Fazer em casa. Escrever a mão e enviar fotografia da prova antes da próxima aula. Indicar como os cálculos são feitos (algarismos significativos / incerteza absoluta).

1. Calcule a absorbância sabendo-se que a transmitância é:

- a) 83,5% b) 0,270 c) 16,5% d) 0,01

2. Calcule a transmitância (%) partindo-se dos seguintes valores de absorbância:

- a) 0,812 b) 0,027 c) 0,466 d) 0,300

3. Calcule o comprimento de onda correspondendo com os seguintes valores de frequência. Anota com cada frequência/comprimento de onda o tipo de radiação.

- a) $6,67 \times 10^{12}$ Hz b) $4,32 \times 10^6$ Hz c) $7,29 \times 10^{14}$ Hz



Videos

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA: VOCÊ SABE O QUE É??

<https://www.youtube.com/watch?v=w21vHbbNXC8>

EXPERIMENTO DA DUPLA FENDA

https://www.youtube.com/watch?v=hh_yUnlxguc

A Lei de Snell Explicada (Como a Refração Funciona?)

<https://www.youtube.com/watch?v=EaTG8HCcKwU>

Espectroscopia UV-Vis

<https://www.youtube.com/watch?v=puhqRgs-NkM>

Definição de espectroscopia no infravermelho

<https://www.youtube.com/watch?v=BYCaANLWv3I>

