

ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL

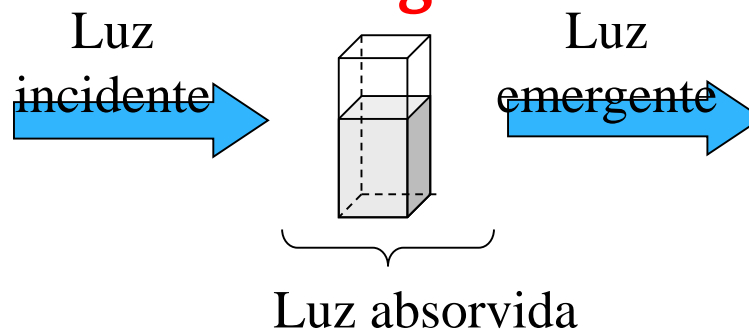
Departamento de Engenharia Química – DEQUI
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL/USP

Fundamentos da Espectrofotometria

“Uma maneira boa de cutucar moléculas, é com radiação eletromagnética (luz)”

A espectrofotometria faz parte da classe dos métodos analíticos que baseiam-se na **interação da matéria com a energia radiante**

- Boa sensibilidade
- Baixo custo de análise
- Fácil operação
- Equipamentos robustos

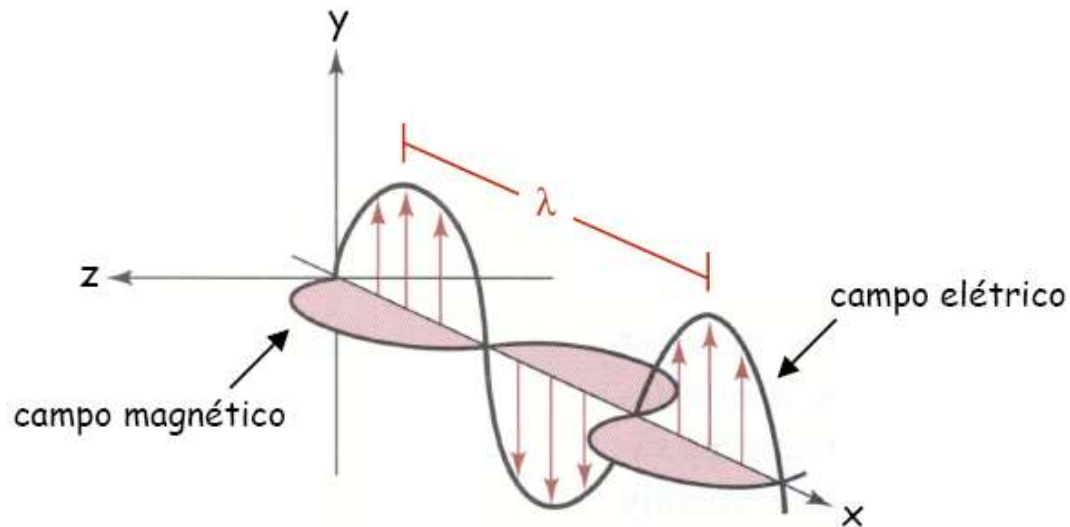


Perdas:
- reflexões
- dispersão
- absorção

Fundamentos da Espectrofotometria

* Propriedades da luz

radiação eletromagnética

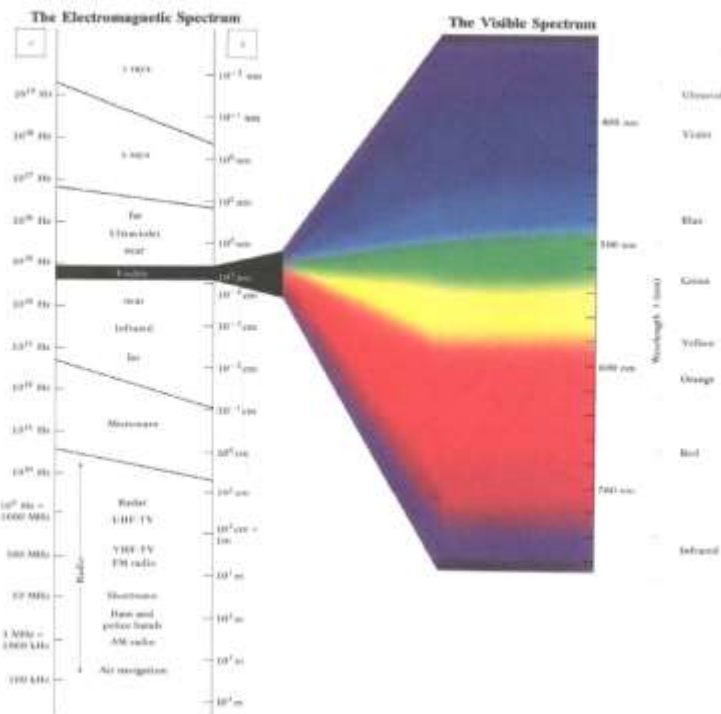


$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Fundamentos da Espectrofotometria

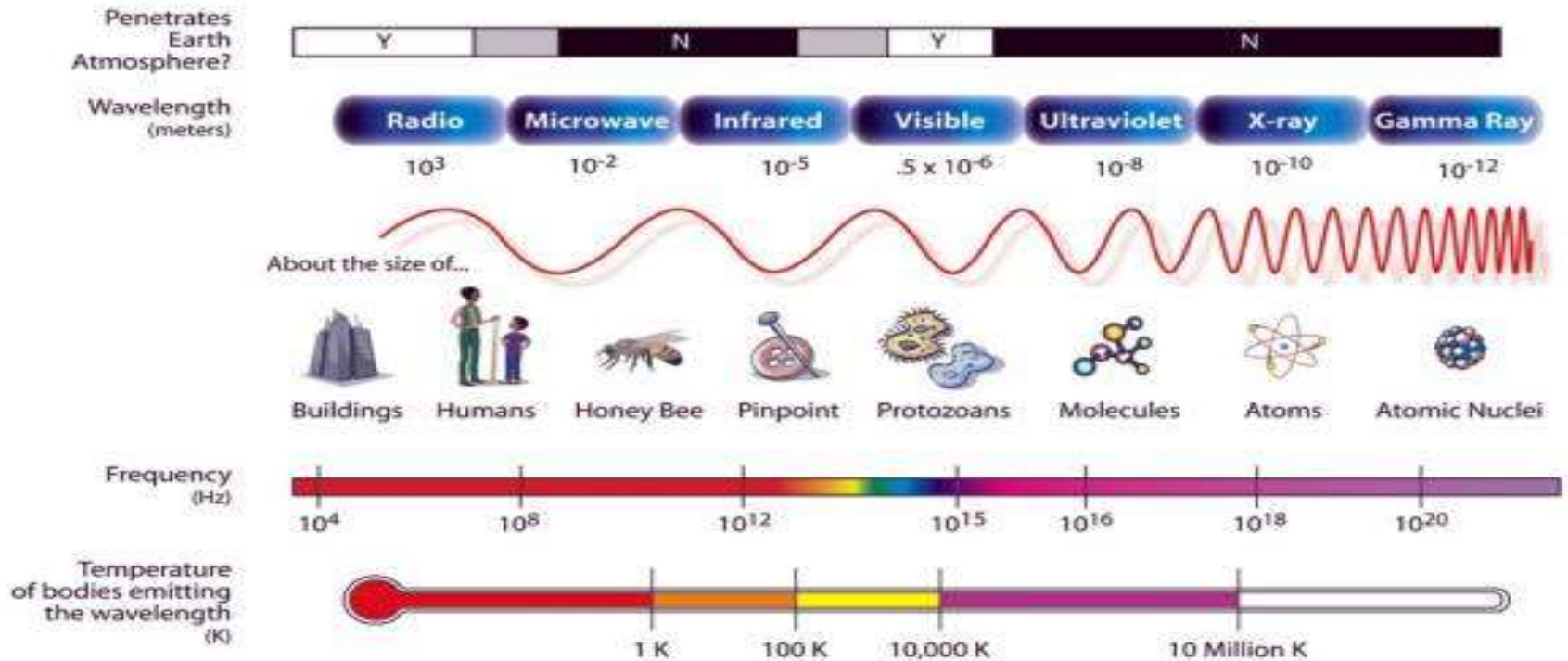


* Absorção de Luz



Espectro Eletromagnético

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



Fundamentos da Espectrofotometria



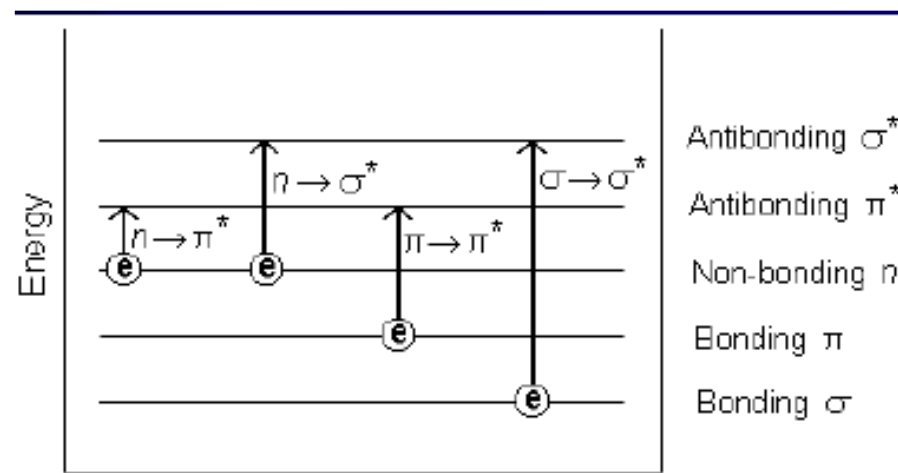
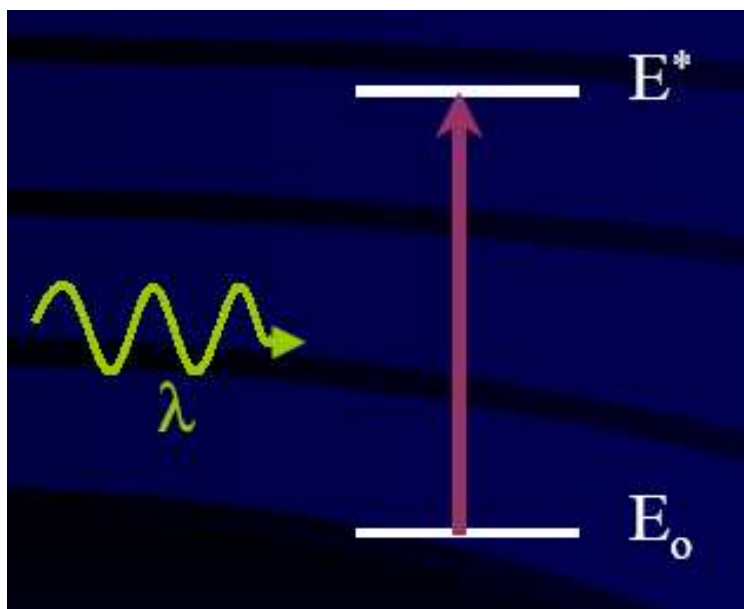
* Absorção de radiação eletromagnética

Região	Transições
raios γ	nucleares
raios X	eletrônicas
ultravioleta	eletrônicas
visível	
infravermelho	vibracionais e rotacionais
microondas	rotacionais
ondas de rádio	spin

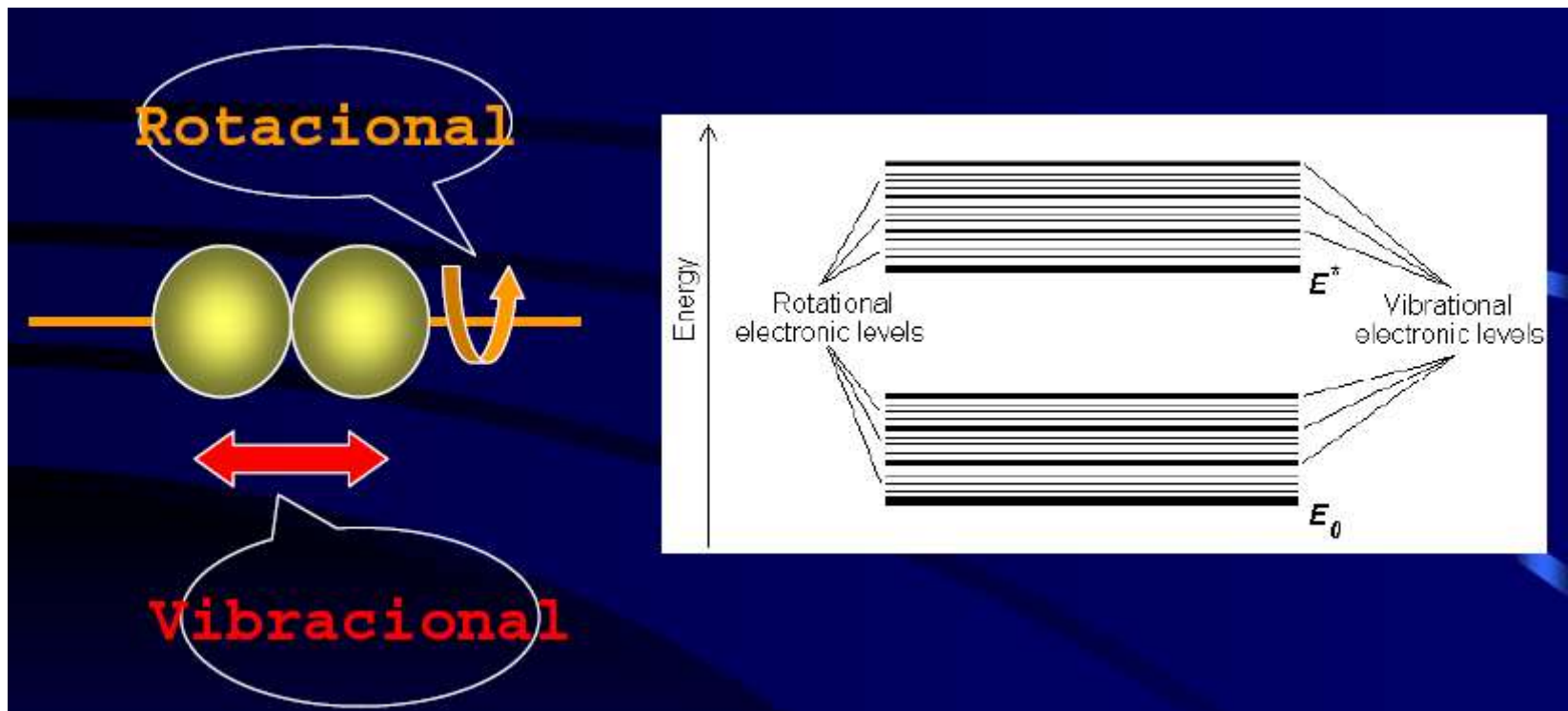
Fundamentos da Espectrofotometria

- * Porque ocorre o fenômeno da absorção?
- * Moléculas que apresentam elétrons que podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados mediante a absorção de energia
 - * **TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS**
- * Níveis discretos de energia são absorvidos devido à vibrações e rotações das moléculas
 - * **ROTACIONAL E VIBRACIONAL**
- * Por este motivo não se observa uma linha de absorção nítida, mas sim uma banda de absorção
 - * **ESPECTRO UV-VISÍVEL**

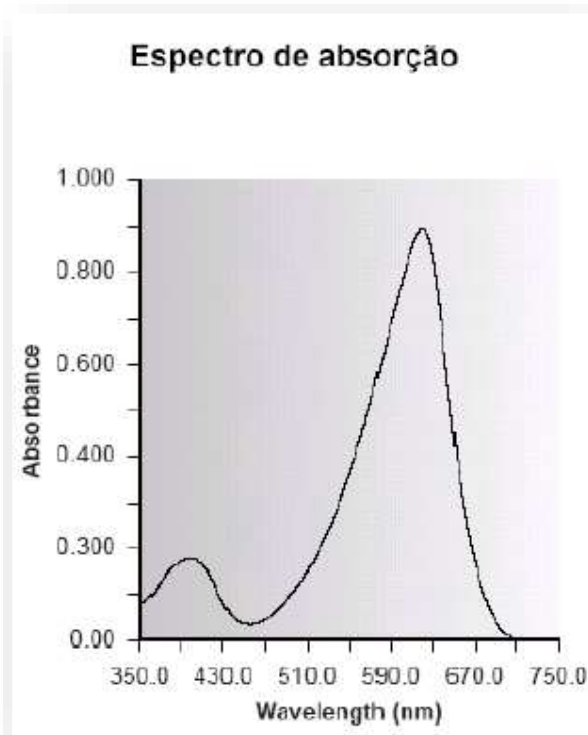
Transições Eletrônicas



Energia Rotacional e Vibracional



Espectro UV-Visível

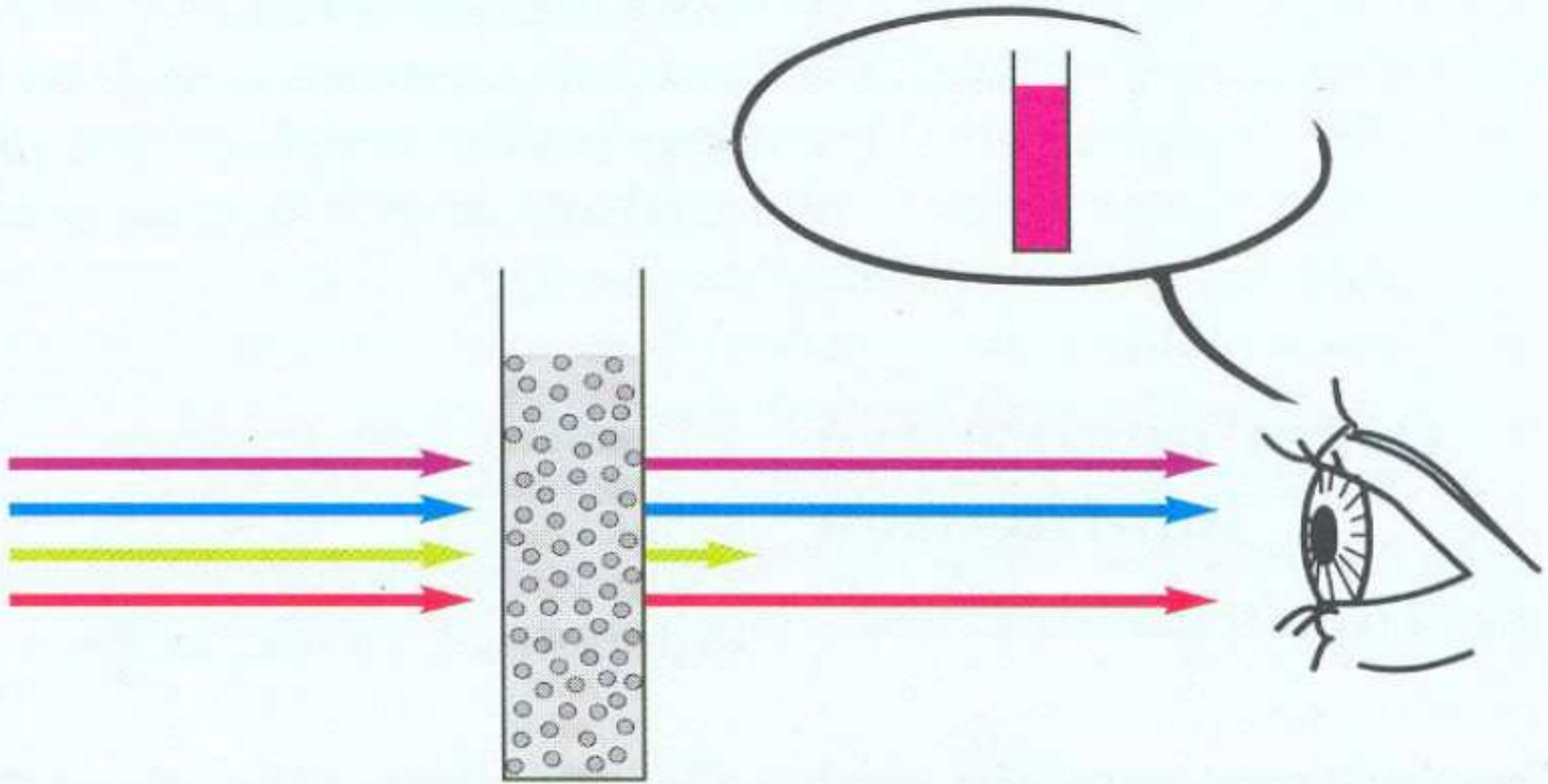


Fundamentos da Espectrofotometria

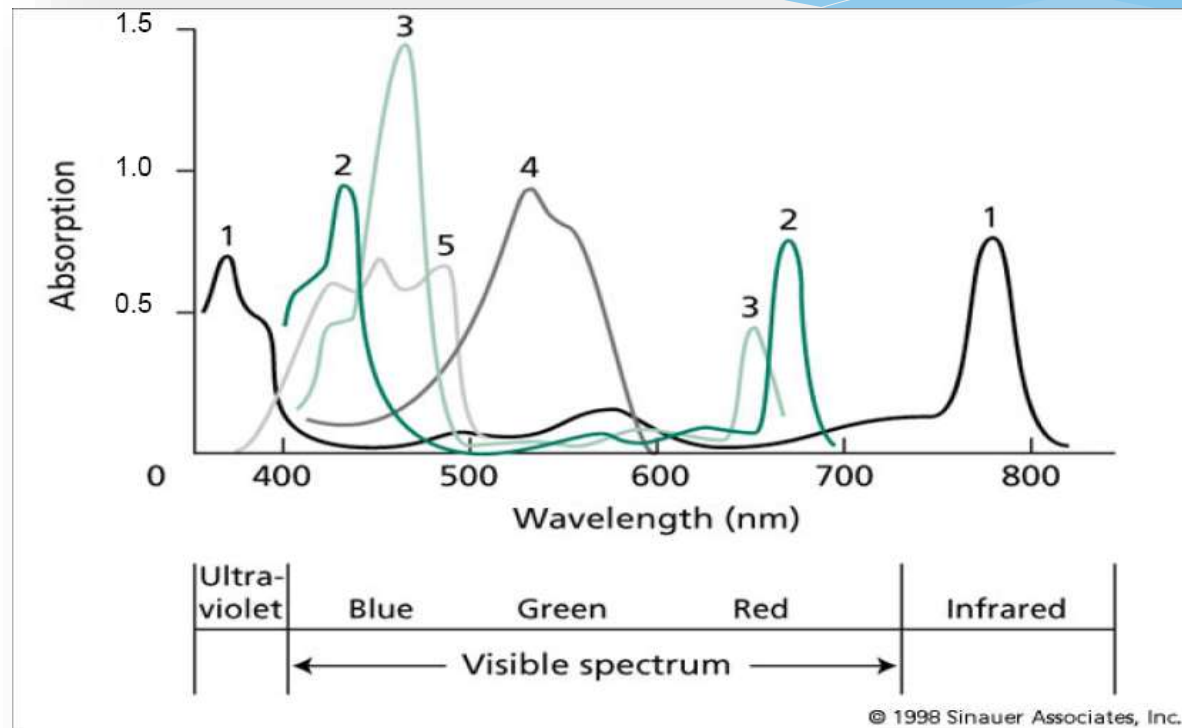
- * Dois requisitos devem ser observados para que uma determinada radiação possa ser absorvida por uma molécula:
 - * 1 - A radiação incidente deve ser de frequência equivalente aquela rotacional ou vibracional, eletrônica ou nuclear da molécula,
 - * 2 - A molécula deve ter um dipolo permanente ou um dipolo induzido, ou seja, deve haver algum trabalho que a energia absorvida possa fazer.

Cores de Radiação Região do Visível

λ / nm	absorvida	transmitida
	↓ cor	↓ cor complementar
380-420	violeta	verde-amarelo
420-440	violeta-azul	amarelo
440-470	azul	laranja
470-500	azul-verde	vermelho
500-520	verde	púrpura
520-550	verde-amarelo	violeta
550-580	amarelo	violeta-azul
580-620	laranja	azul
620-680	vermelho	azul-verde
680-780	púrpura	verde



Espectros de absorção de diferentes substâncias

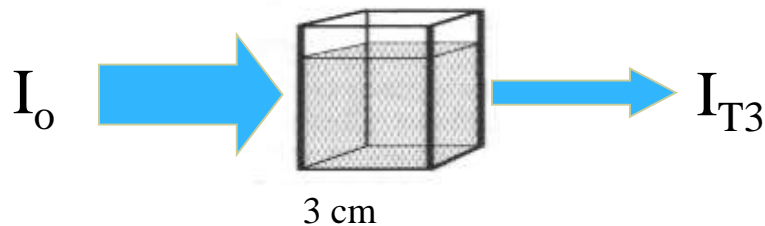
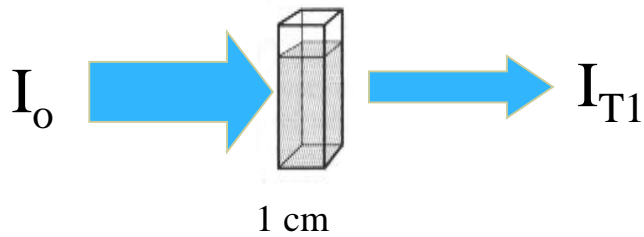


Espectros de absorção diferentes substâncias

(1: bacterioclorofila; 2: clorofila a; 3: clorofila b; 4: ficoeritrobilina; 5: beta-caroteno)

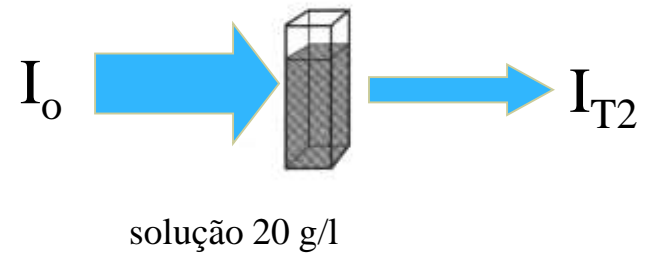
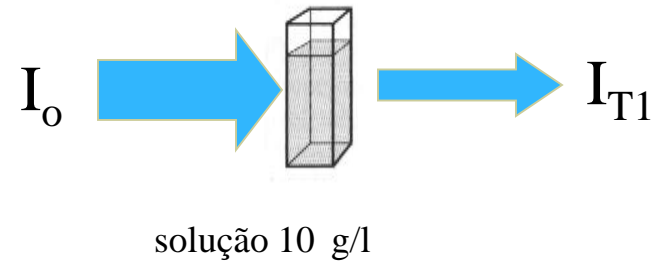
Teoria da Espectrofotometria

* Lei de Lambert

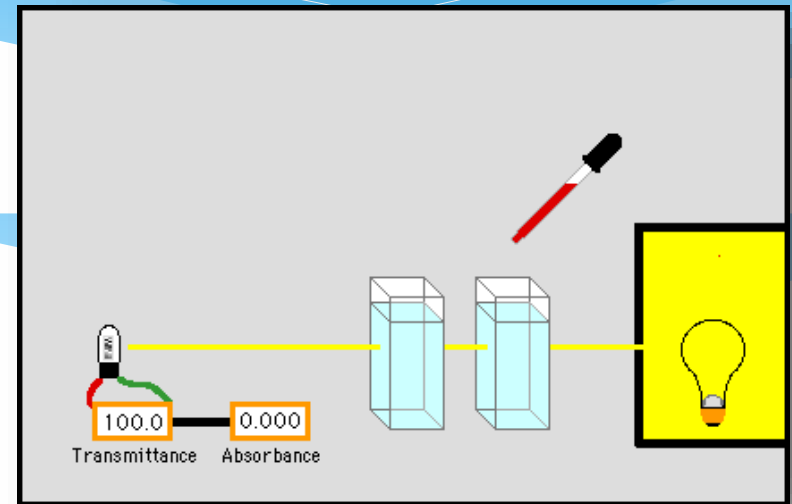
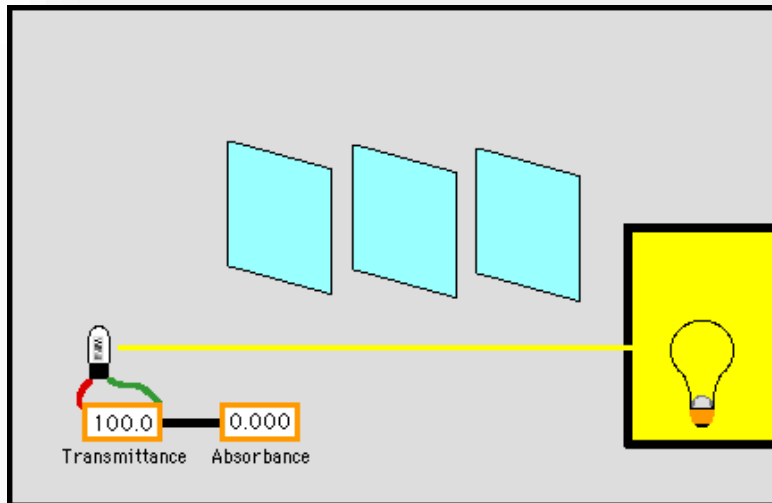


$$I_t = I_o 10^{-Kl}$$

* Lei de Beer

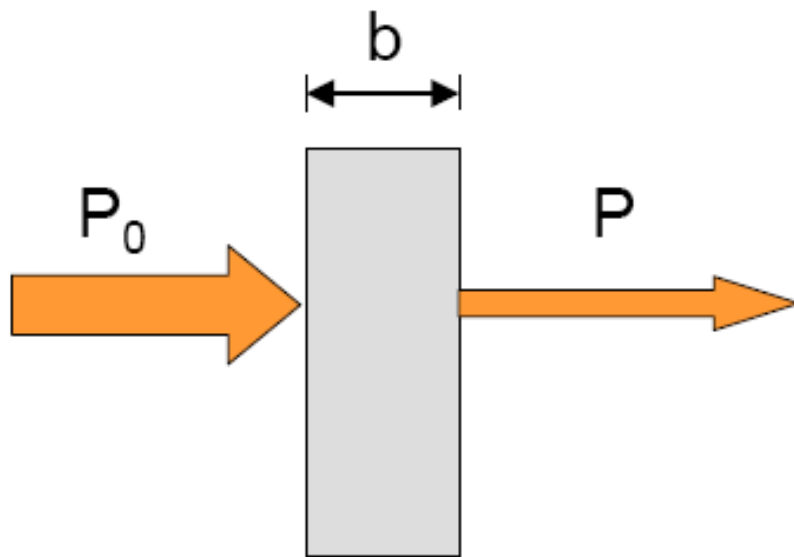


$$I_t = I_o 10^{-K'c}$$



Lei de Beer-Lambert

A espectroscopia de absorção molecular está baseada na medida de absorbância (A) ou transmitância (T), que estão relacionadas através das equações:



$$\Rightarrow T = P / P_0 \quad (\%T = 100 \times T)$$

$$\Rightarrow A = \log (1 / T) = \log (P_0 / P)$$

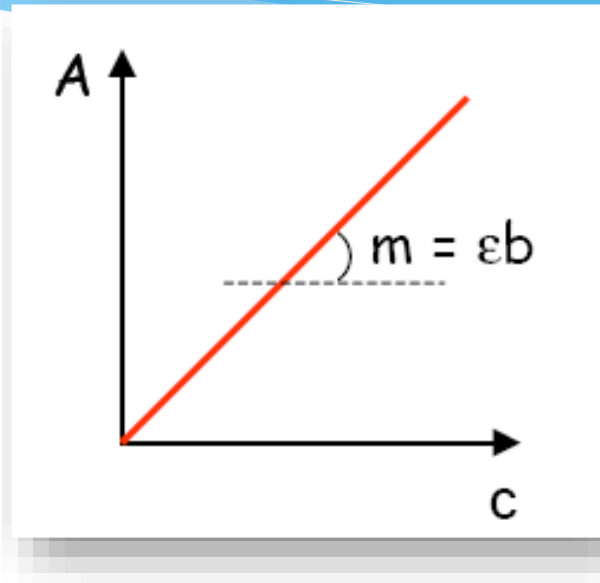
$$A = 0 \Rightarrow T = 1 \Rightarrow 100\% \text{ transmissão}$$

$$A = 1 \Rightarrow T = 0,1 \Rightarrow 10\% \text{ transmissão}$$

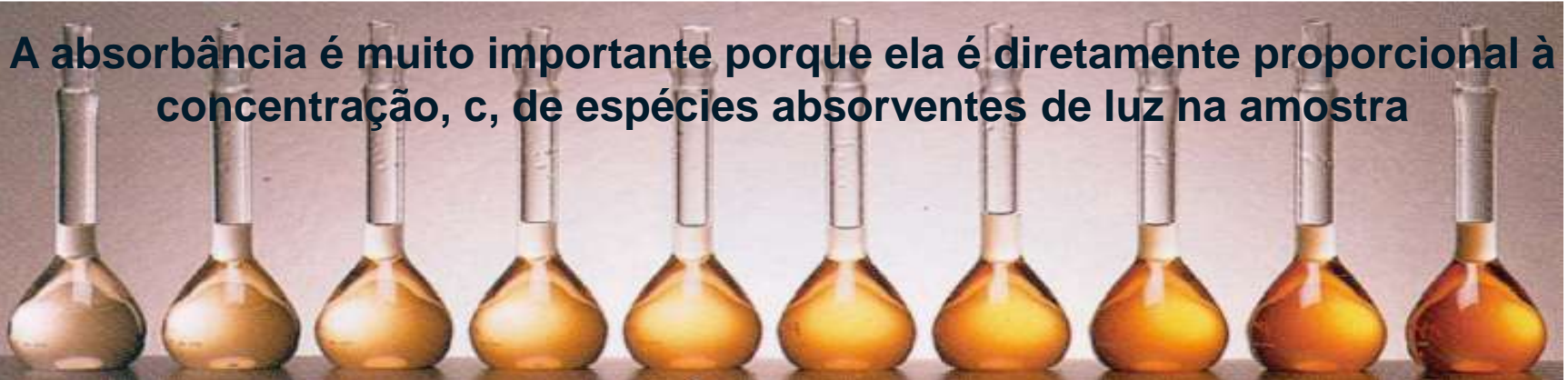
90% absorção

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

Lei de Beer-Lambert



A absorbância é muito importante porque ela é diretamente proporcional à concentração, c , de espécies absorventes de luz na amostra



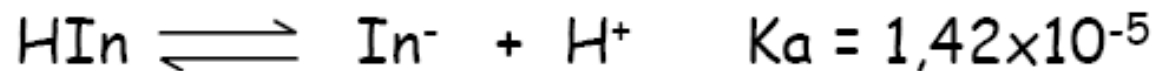
Desvios da Lei de Beer-Lambert

* LIMITAÇÃO REAL

- * A Lei é válida somente para baixas concentrações
- * Altas concentrações = Interação entre as moléculas afeta a distribuição de carga, alterando o coeficiente de absorvidade molar

* DESVIO QUÍMICO

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



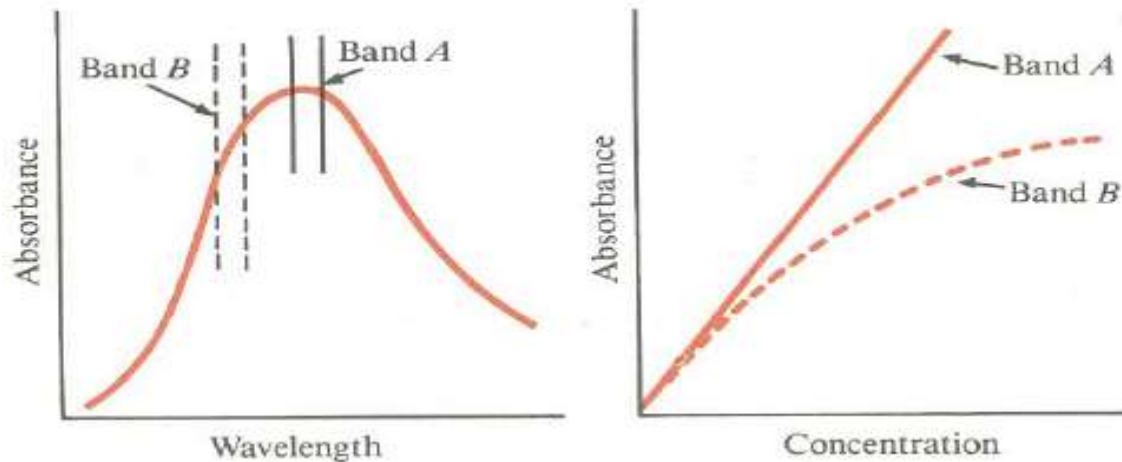
Desvios da Lei de Beer

- * **DESVIO INSTRUMENTAL**

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

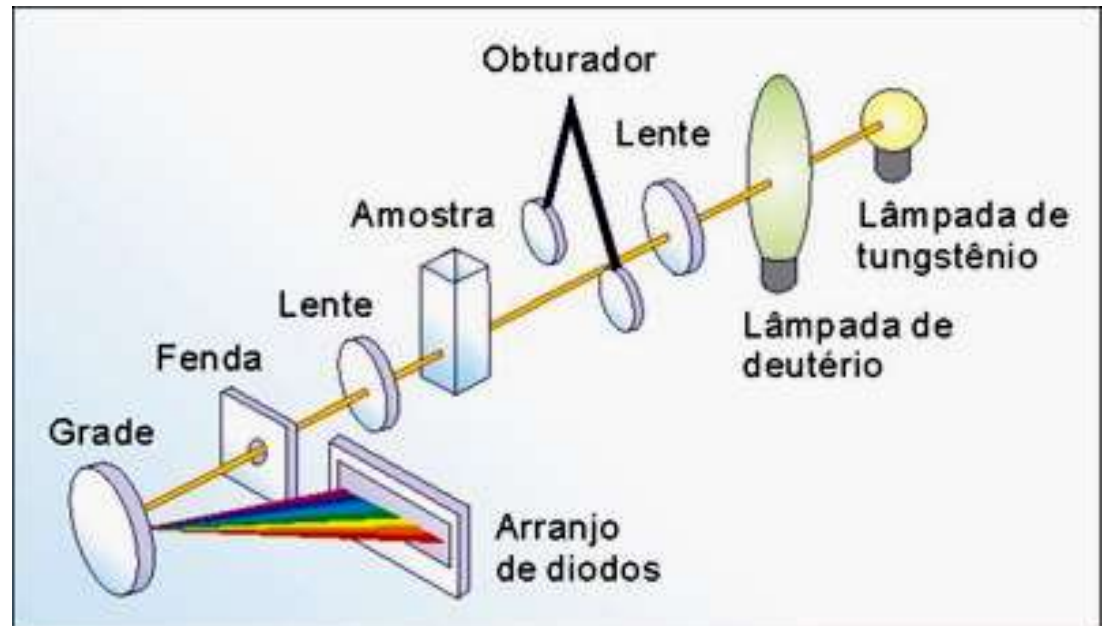
Como minimizar o desvio?

- * Escolher a região onde o ϵ é constante na região selecionada



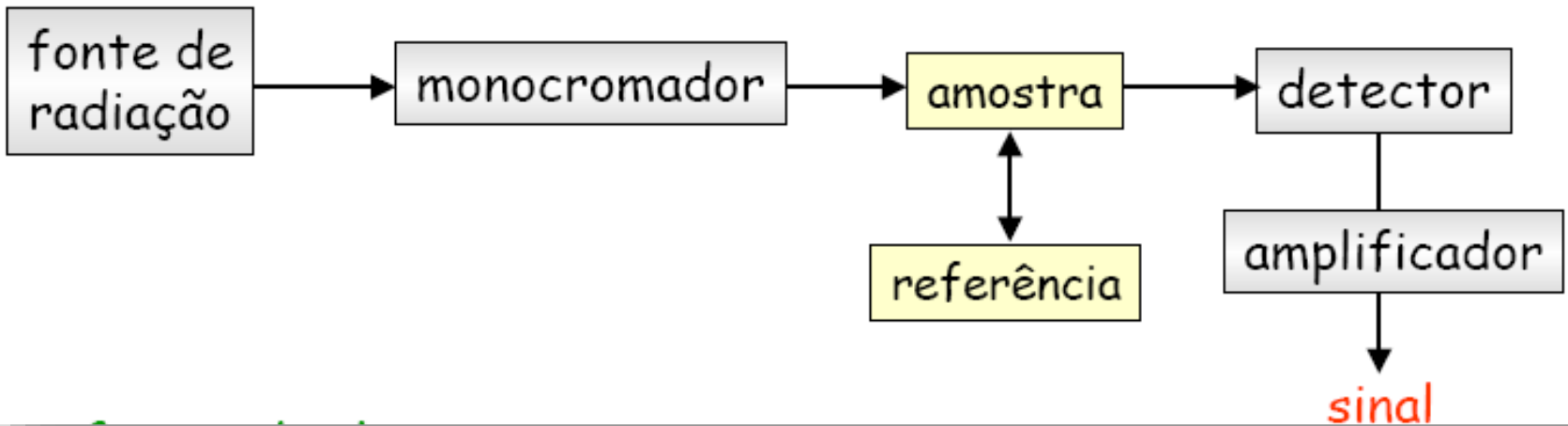
Partes Essenciais de um Espectrofotômetro

- * Fontes de radiação;
- * Monocromador;
- * Compartimento de amostra;
- * Detector.

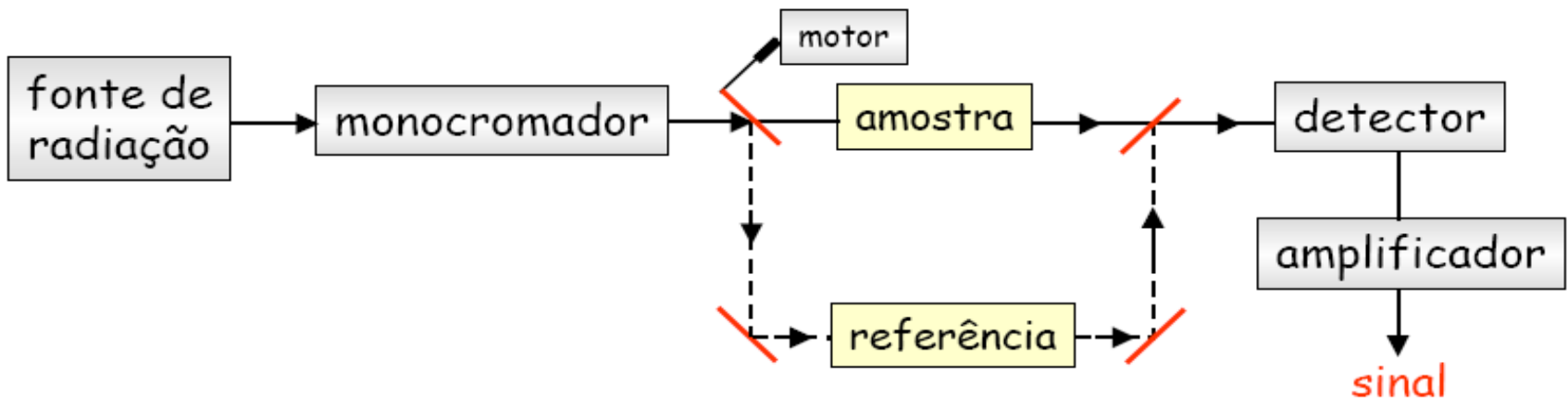


Espectrofotômetros

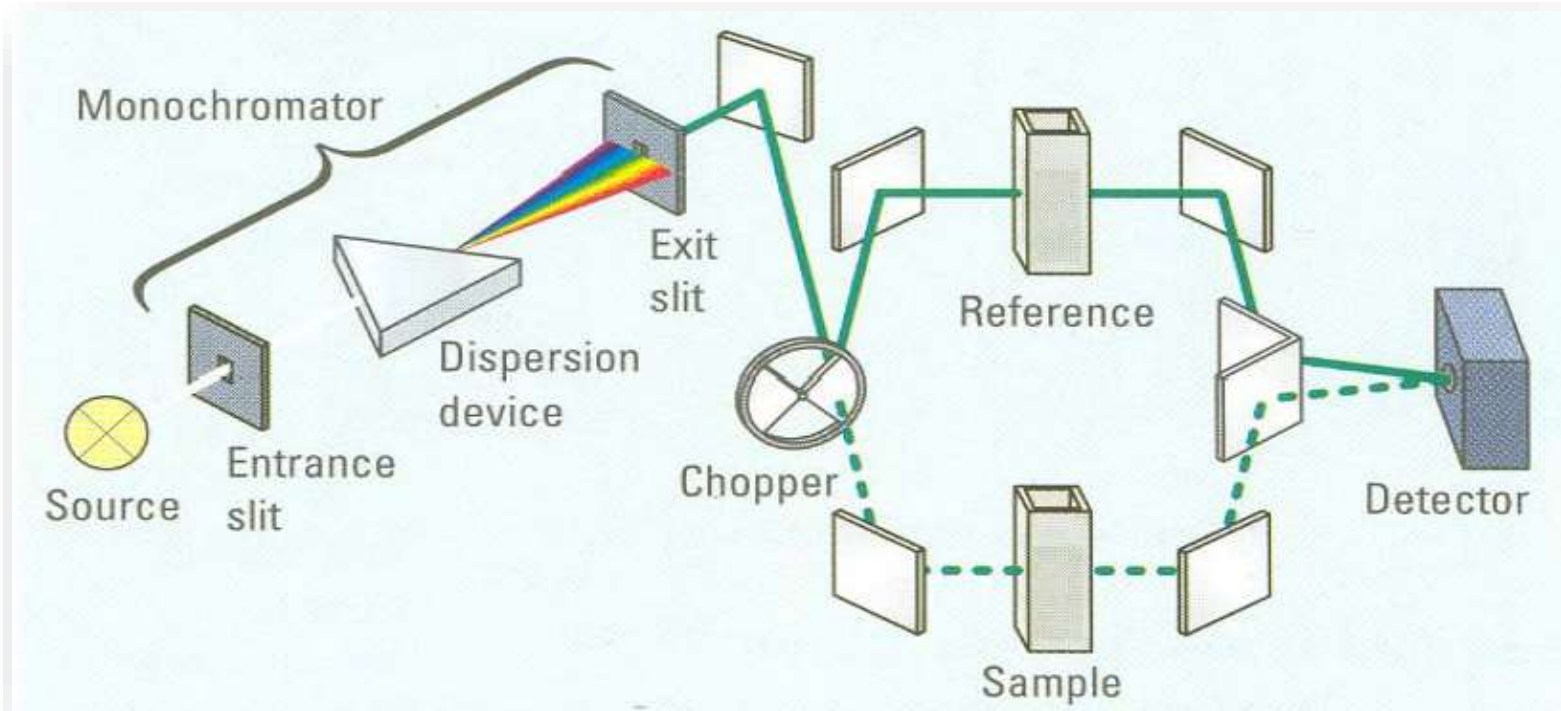
Feixe Simples



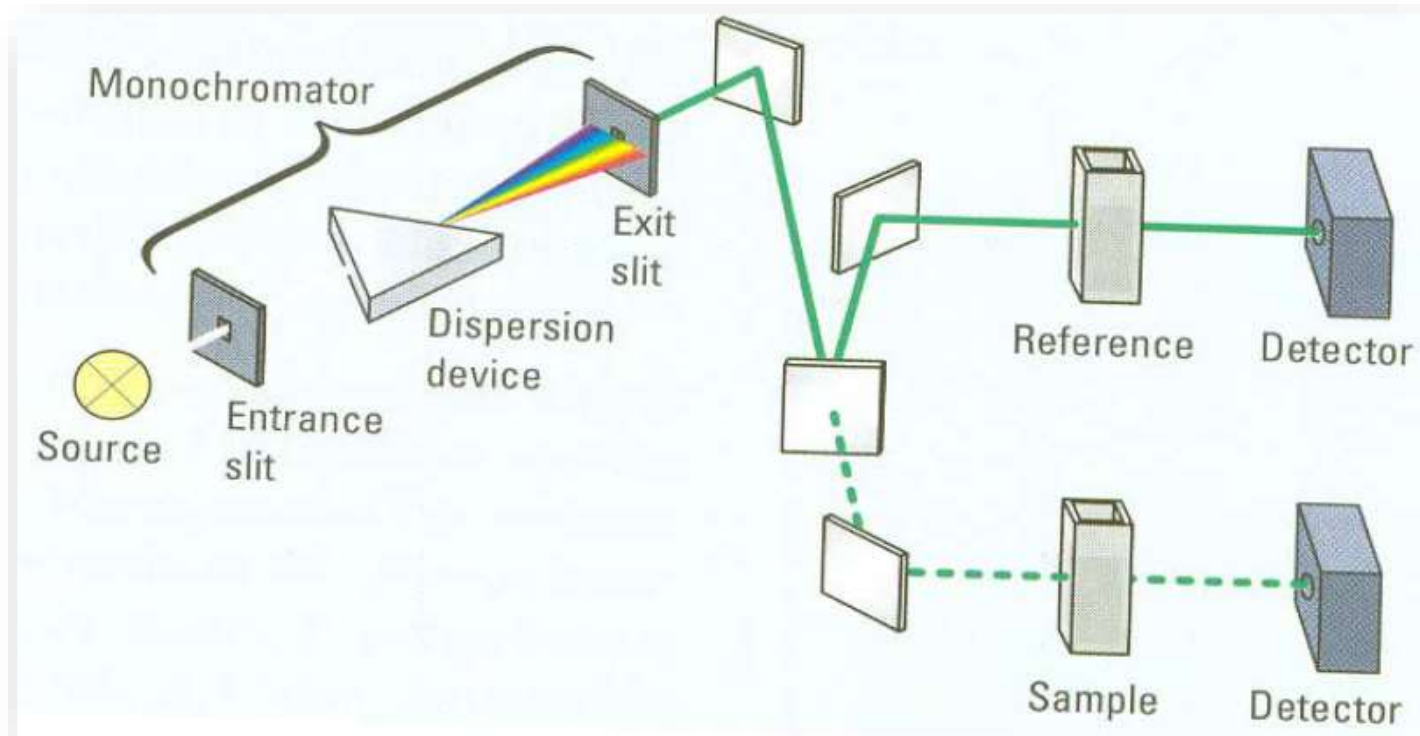
Feixe Duplo



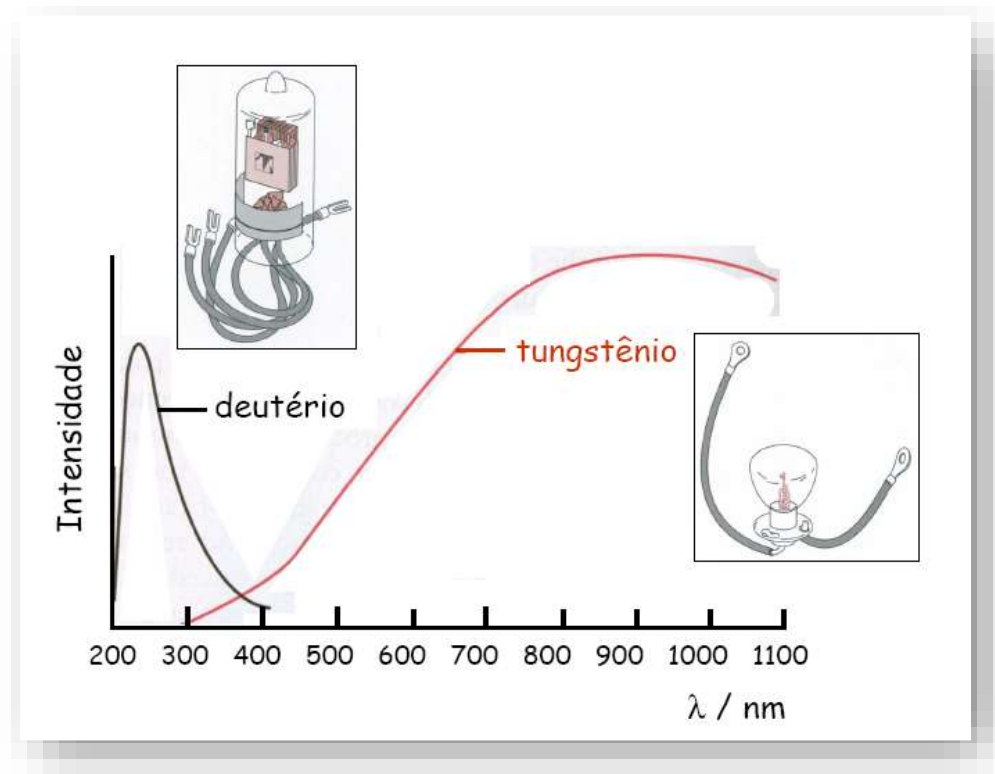
Espectrofotômetros com duplo feixe



Espectrofotômetros com duplo feixe

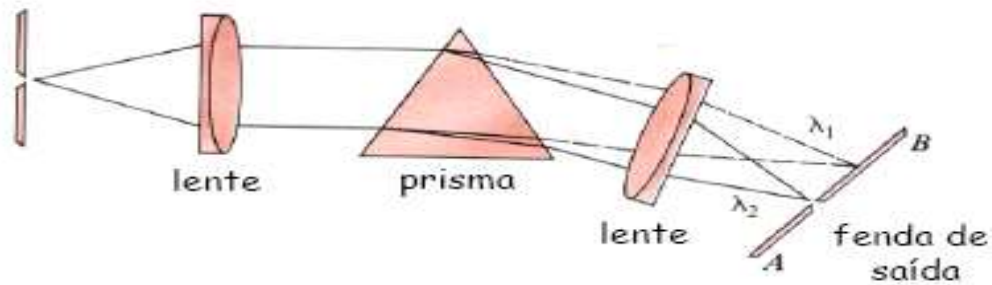
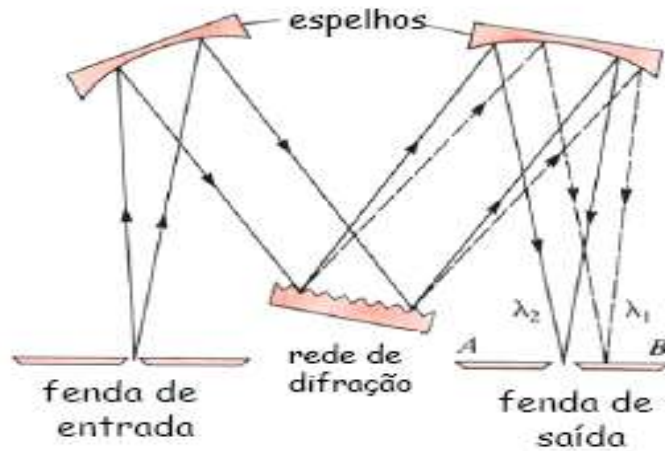


Fontes de Radiação



Sistema Óptico

monocromadores

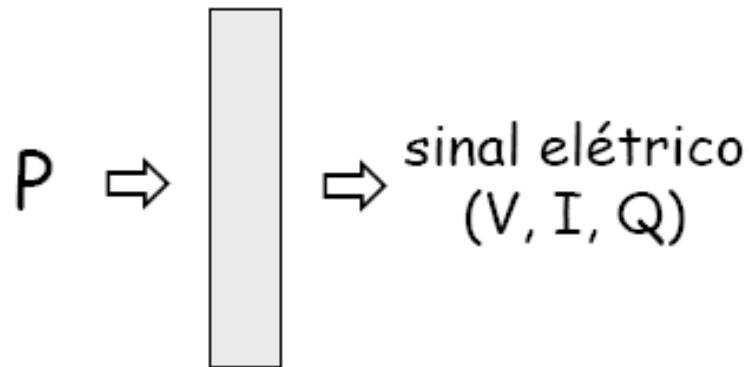


Celas de Medida

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



Detectores



Transdutor ideal:

↑ sensibilidade

↑ sinal / ruído

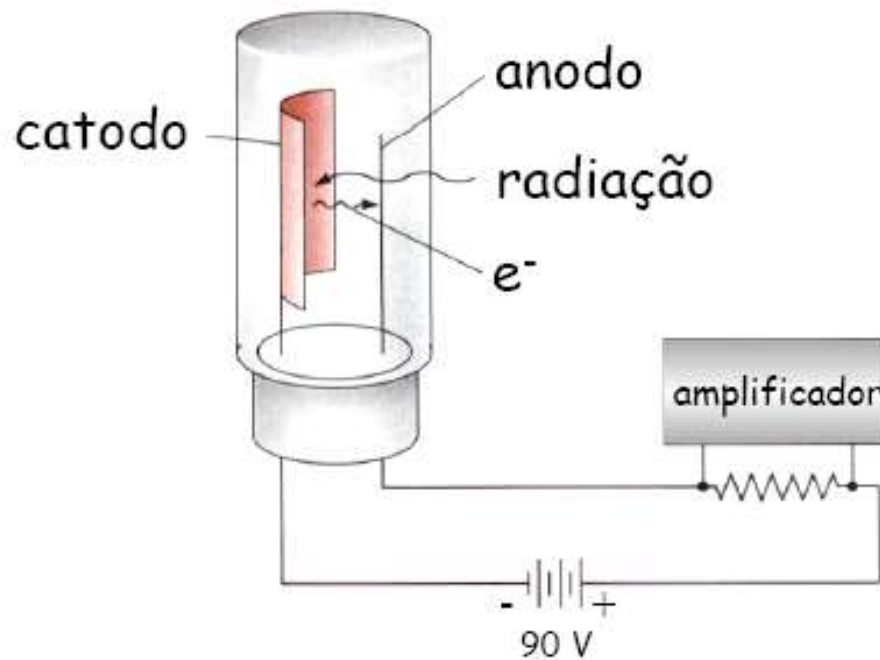
resposta rápida

↑ $\Delta\lambda$

$$S = kP + k'$$

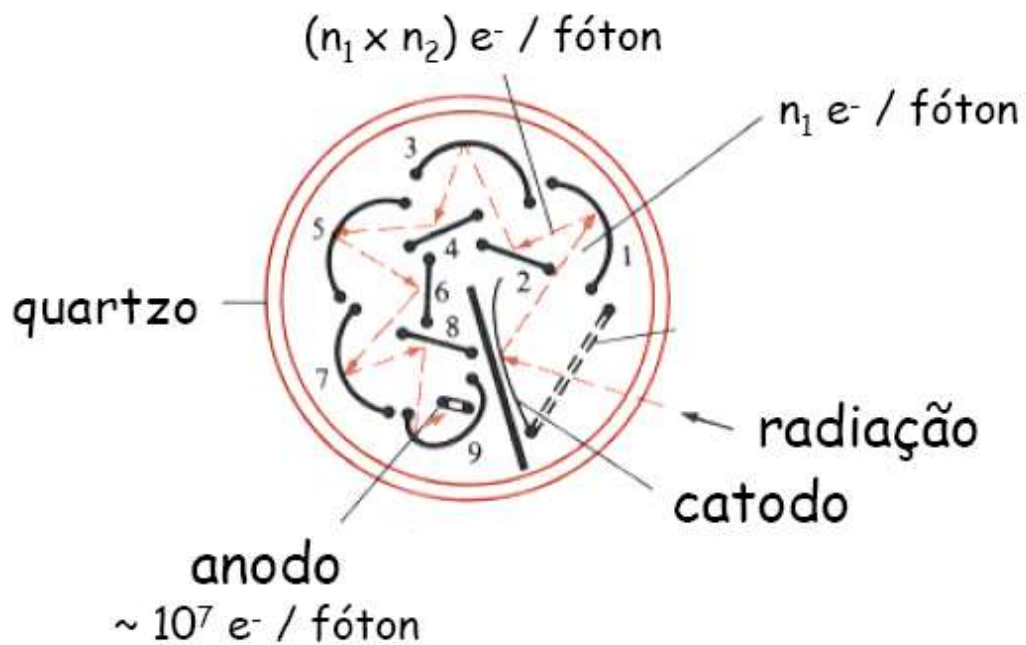
Detectores

fototubo



Detectores

fotomultiplicadora



fotodiodo



Espectrofotômetros Portáteis



Absorção Seletiva de Compostos Orgânicos e Inorgânicos



ABSORÇÃO SELETIVA

A. Compostos Inorgânicos

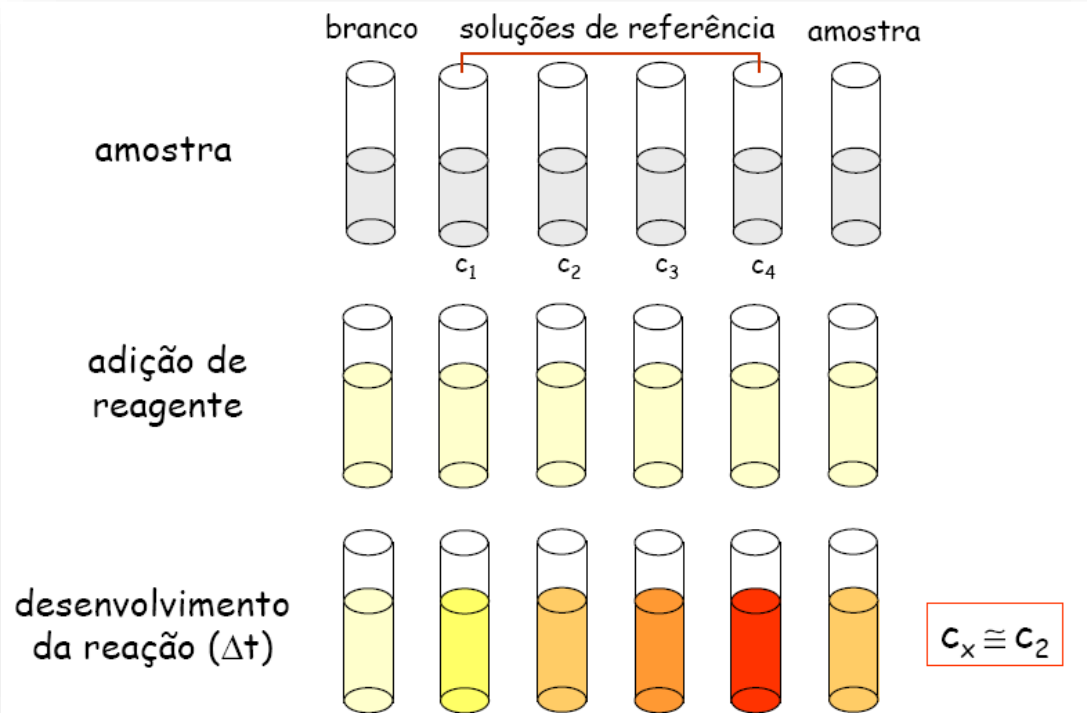
B. Compostos Orgânicos

- **Cromóforos**
- **Auxócromos**

Cromóforos Representativos

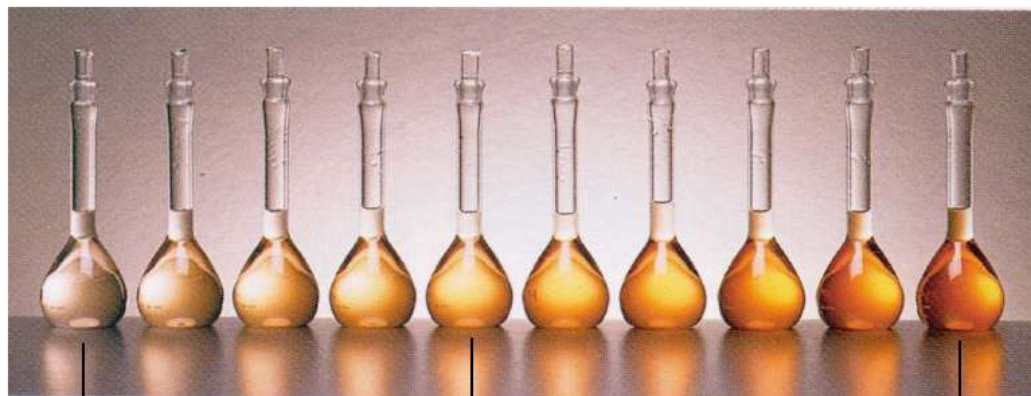
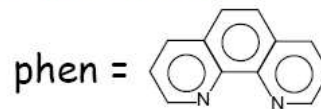
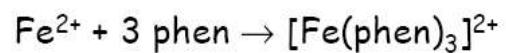
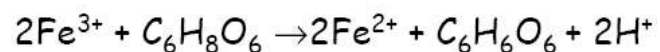
Composto	Cromóforo	λ_{\max} (nm)	Log ϵ
Octeno-3	C=C	185 , 230	3,9
Acetileno	C=C	173	3,8
Acetona	C=O	188 , 279	2,9 , 1,2
Acetato de diazoetila	N=N	252 , 371	3,9 , 1,1
Butadieno	C=C-C=C	217	4,3
Crotonaldeído	C=C-C=O	217 , 321	4,2 , 1,3
Dimetilglioxina	N=C-C=N	226	4,2
Octatrienol	C=C-C=C-C=C	265	4,7
Decatetraenol	$[-C=C-]_4$	300	4,8
Vitamina A	$[-C=C-]_5$	328	3,7
Benzeno		198 , 255	3,9 , 2,4
1,4-Benzoquinona		245 , 285 , 435	5,2 , 2,7 , 1,2
Naftaleno		220 , 275 , 314	5,0 , 3,7 , 2,5
Difenilo		246	4,3

Análises Quantitativas



Análises Quantitativas

⇒ Exemplo: determinação de ferro com 1,10-fenantrolina

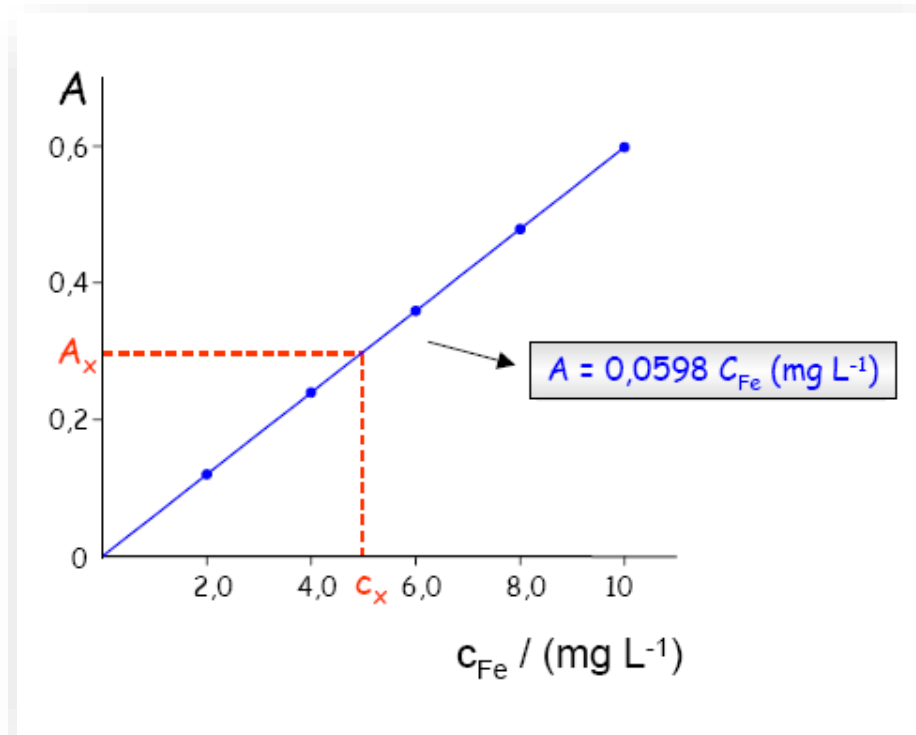


branco

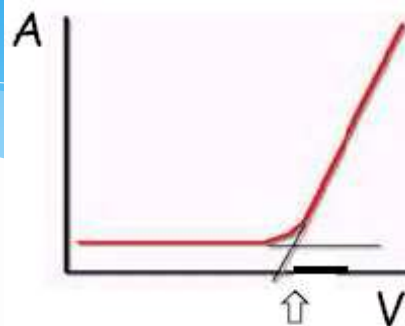
5 mg L⁻¹

10 mg L⁻¹

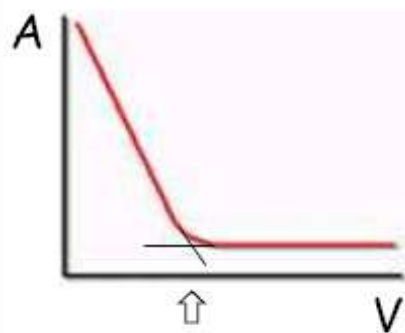
Análises Quantitativas



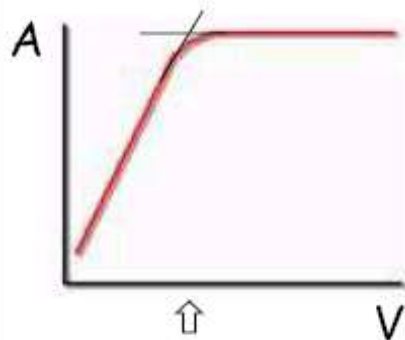
Titulações Espectrofotométricas



$\text{Fe}^{2+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

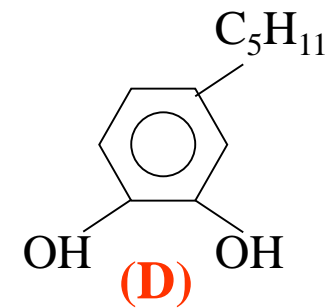
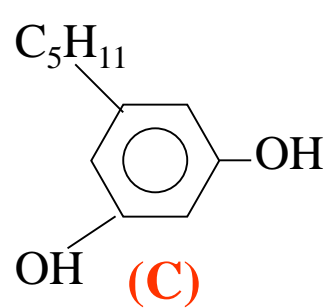
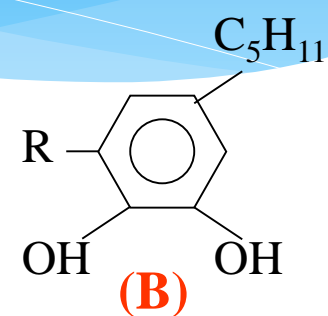
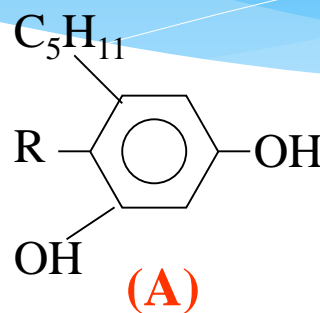
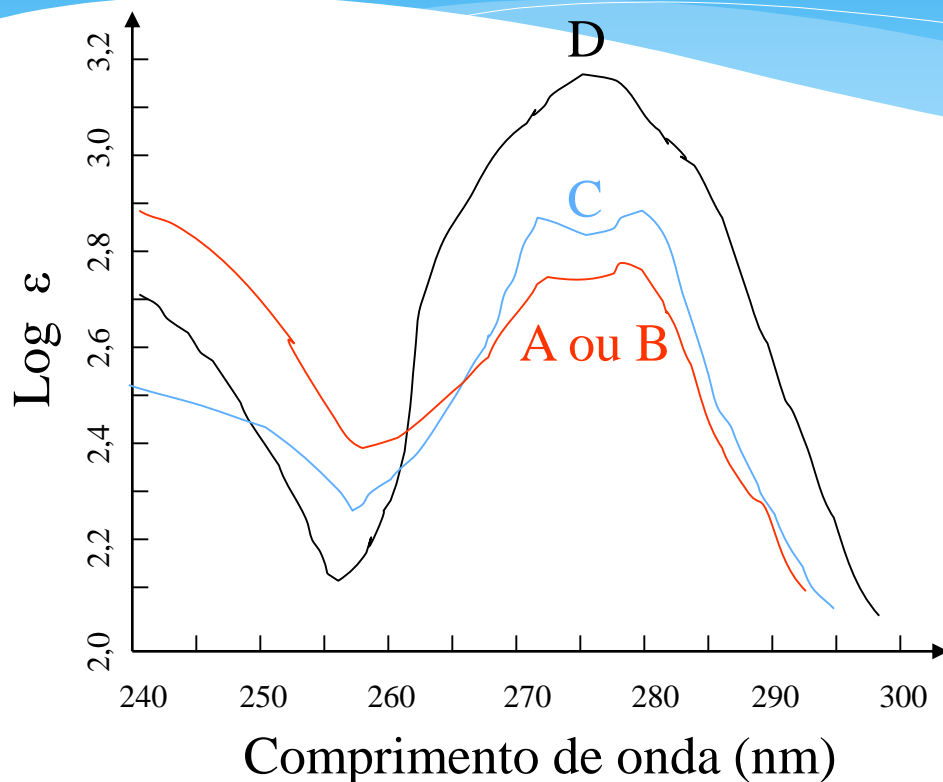


$\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



$\text{Cu}^{2+}/\text{EDTA}$

Análise Qualitativa



Espectro de absorção do canabidiol comparado com outros fenóis.