

ANÁLISE INSTRUMENTAL

ESPECTROSCOPIA

DOCENTES

Prof. Dr. Antônio Aarão Serra

Profa. Dra. Jayne Carlos de Souza Barboza

ESPECTROSCOPIA

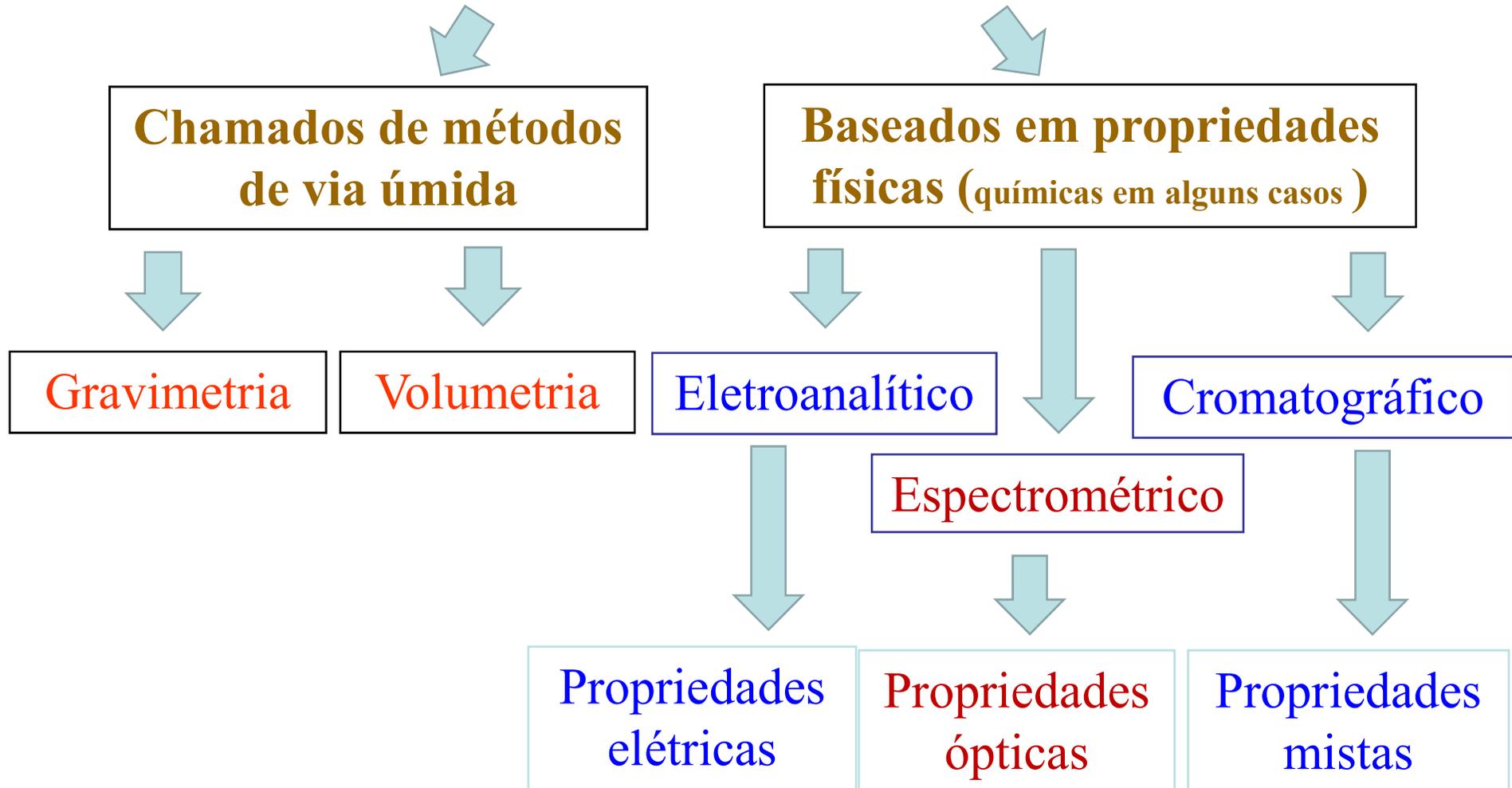
- **PLANO DE AULA**
 - A. CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICO**
 - B. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis**
 - C. COLORIMETRIA**
 - D. TITULAÇÃO FOTOMÉTRICA**
 - E. BIBLIOGRAFIAS**

ESPECTROSCOPIA

A. CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS

ANALÍTICOS

CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS (CLÁSSICOS E INSTRUMENTAIS)



ESPECTROSCOPIA

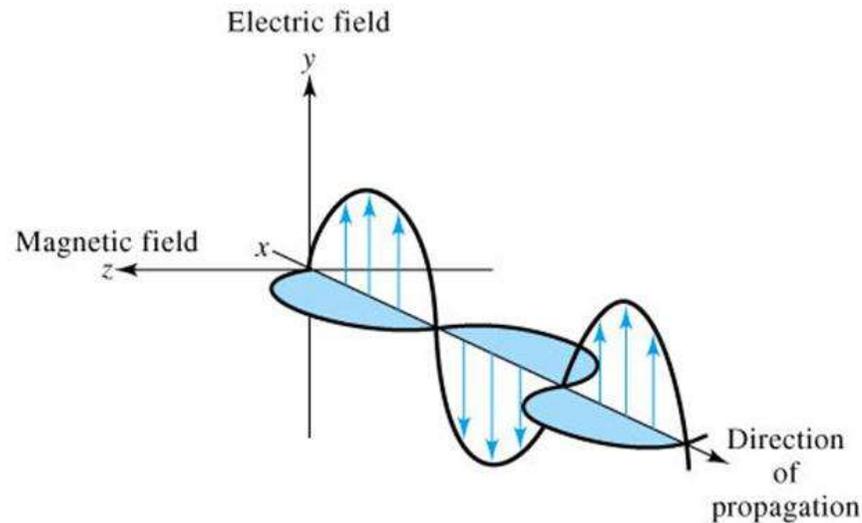
- **B. FUNDAMENTOS ESPECTROSCOPIA UV-Vis**
 - B.1. RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**
 - B.2. MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS**
 - B.3. EQUIPAMENTOS**
 - B.4. ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis**
 - B.5. LEI DE LAMBERT-BEER**
 - B.6. GRUPOS CROMOFOROS E AUXOCROMOS**
 - B.7. CALCULOS TEÓRICOS DO (λ)**
 - B.8. EXERCÍCIOS/RESPOSTAS**

FUNDAMENTOS ESPECTROSCOPIA UV-Vis

B.1. RADIAÇÃO

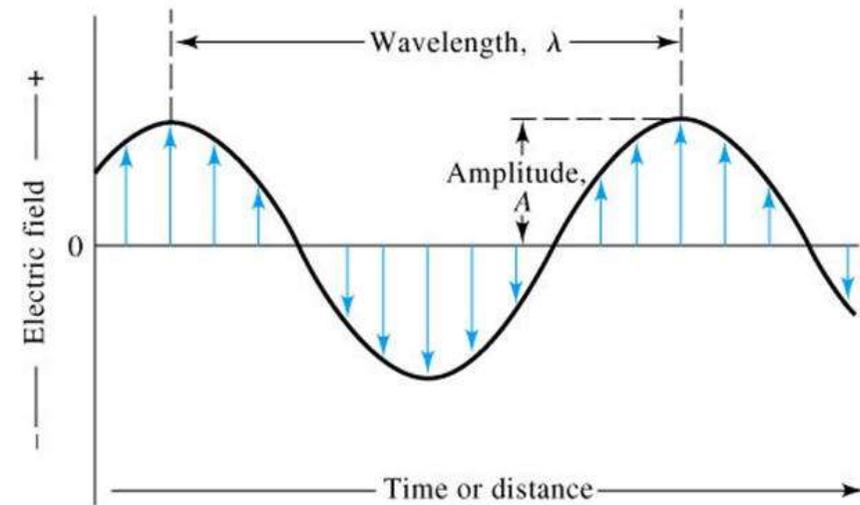
ELETROMAGNÉTICA

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA



(a)

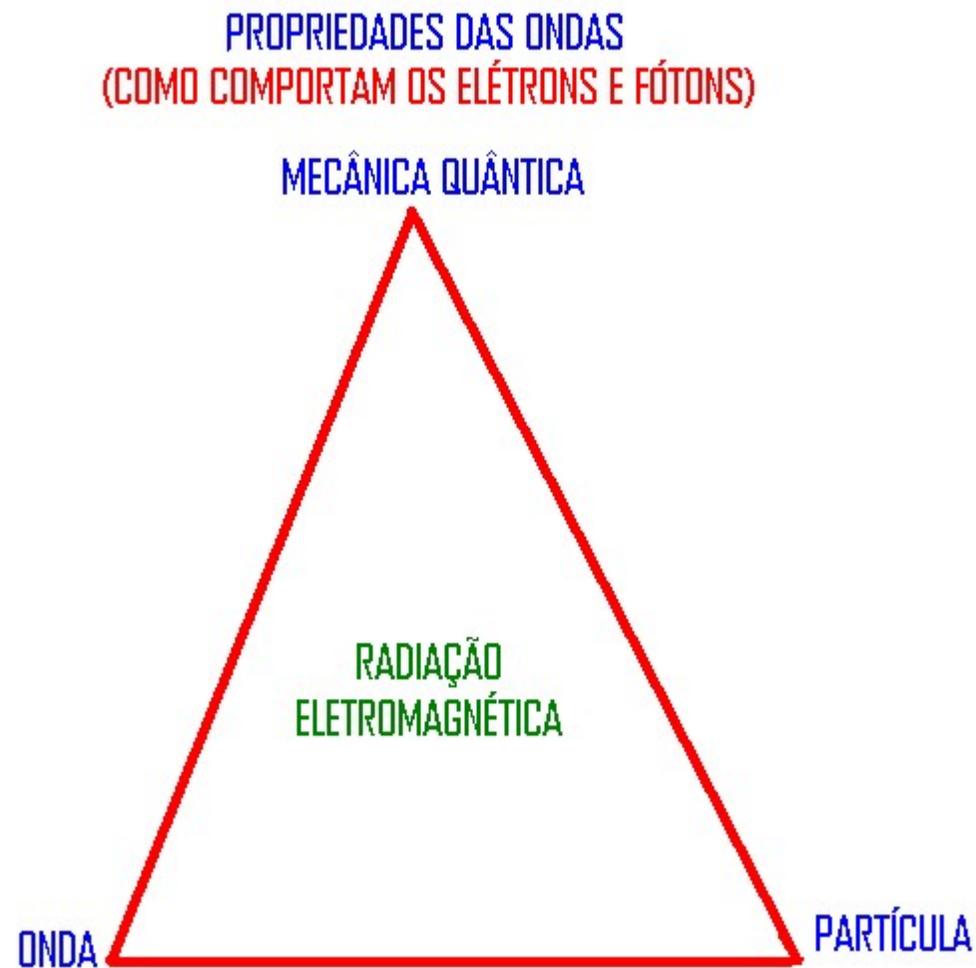
© 2007 Thomson Higher Education



(b)

- Radiação eletromagnética (campo elétrico e campo magnético) suas propriedades pode ser descrita **tanto de onda quando de partícula.**

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA



RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Propriedades das Ondas

- Atualmente sabemos como os **elétrons e fótons** se comportam.
- Mas como poderíamos chamar isto?
- Se disser que se comportam como **partículas**, eu darei a impressão errada; assim como se disser que se comportam como **ondas**.
- Eles se comportam em sua própria inimitável forma, que poderia ser chamada de forma **mecânico-quântica**. Eles se comportam de uma forma que não se parece com nada que vocês tenham visto.

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Observações:**
- Propriedades **ópticas**, como a **difração**, são melhores explicadas quando a luz é tratada como **onda**.
- Muitas interações entre a radiação eletromagnética e a matéria, como **absorção e emissão**, entretanto, são melhores descritas tratando a **luz** como **partícula ou fóton**.

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

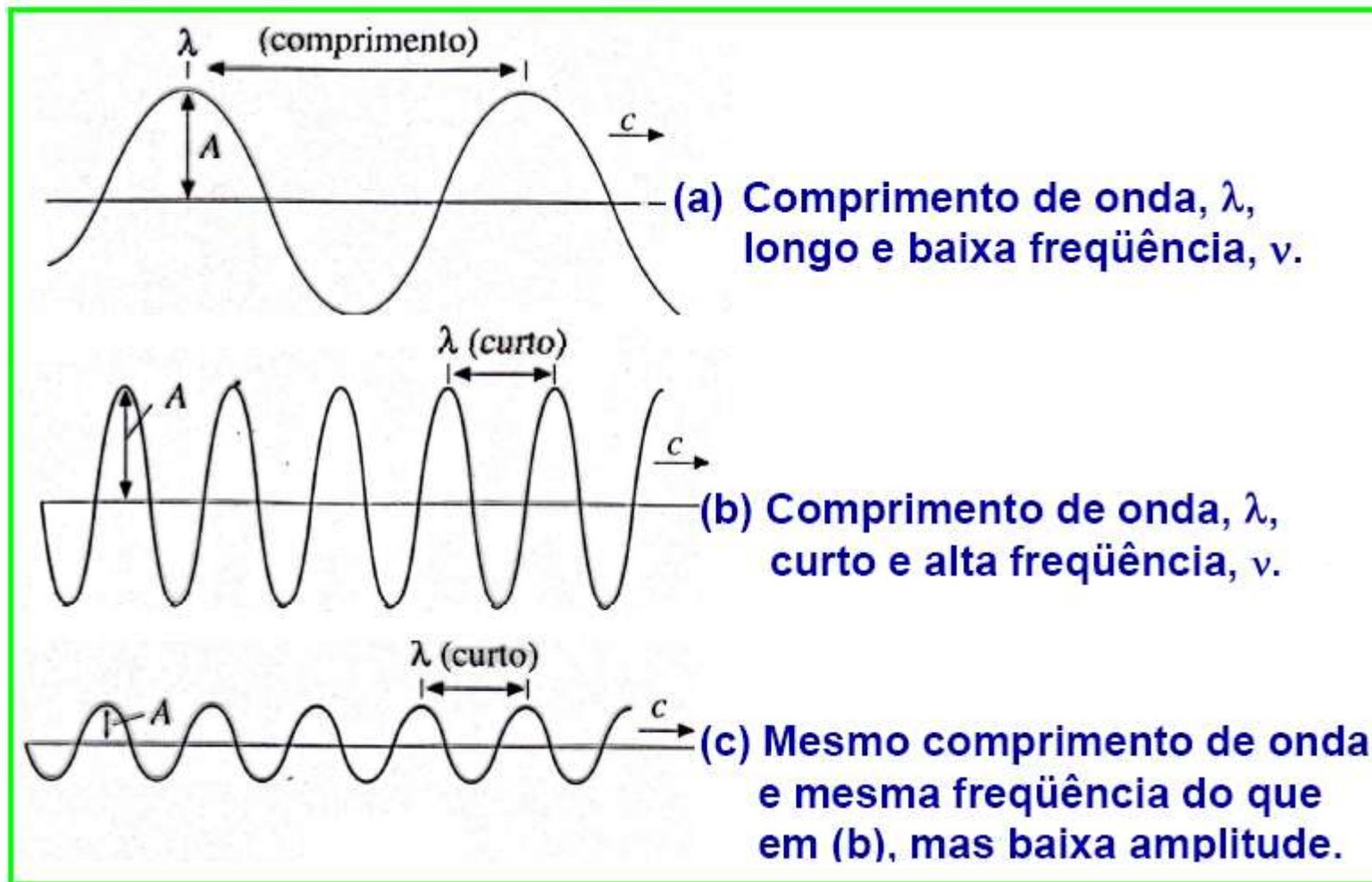
- **COMPOSIÇÃO**
- **É composta por:** raios X, radiação ultravioleta (UV), radiação visível, infravermelho, microondas e ondas de rádio.
- Propaga-se como uma onda.
- Grandezas importantes relacionadas a uma onda:
 - Freqüência (ν);
 - Comprimento de onda (λ);
 - Amplitude (**A**).

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Características de uma Onda**
- **Frequência (ν)(*Ni*):** corresponde ao número de ciclos de onda (*cristas* ou *vales sucessivos*) que passam em um dado ponto por unidade de tempo. Unidade: hertz, s^{-1} (1 Hz = 1 ciclo por segundo).
- **Comprimento de onda (λ)(*Lambda*):** é a distância entre cristas sucessivas (ou vales sucessivos). Pode ser dado em metros (m), em nanômetros (nm) ou em qualquer unidade de comprimento que seja conveniente.
- **Amplitude (*A*):** corresponde a altura de uma crista (ou a profundidade de um vale).
- .

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- Ondas Eletromagnéticas



RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

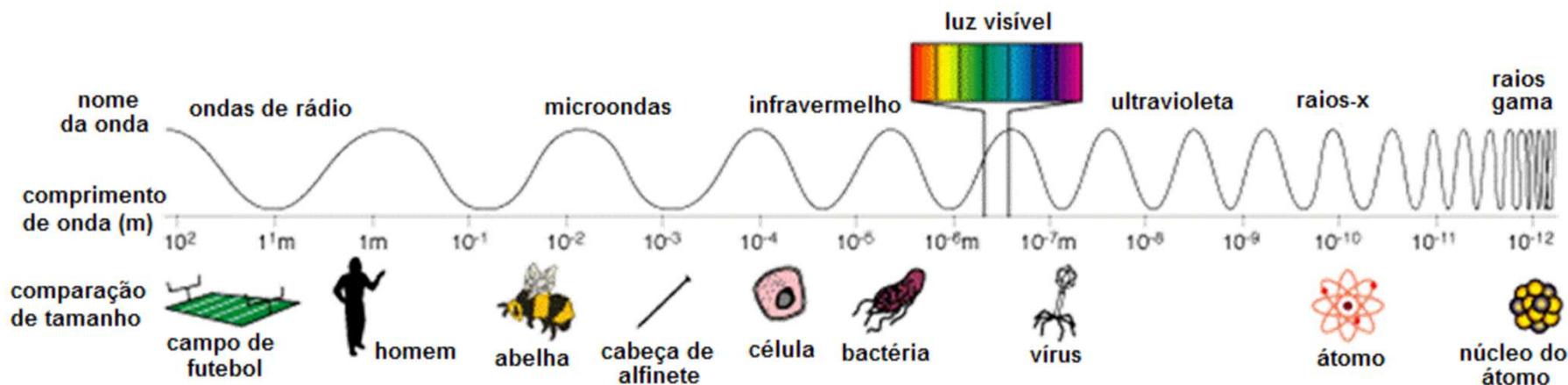
- **RECORDAÇÃO: Relações entre**

Energia (E), Frequência (ν) e Comprimento de Onda (λ)

- **$E = h \cdot \nu / \lambda$**
- **$c = h \cdot \nu$**
- **$h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s (constante de Planck)**
- **$c = 2,998 \times 10^8$ m/s (veloc. da luz no vácuo)**
- **Destas equações conclui-se que:**
 - - *Energia Alta* $\rightarrow \nu$ alta e λ pequeno;
 - - *Energia Baixa* $\rightarrow \nu$ baixa e λ grande.

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

COMPRIMENTO DE ONDA E ENERGIA



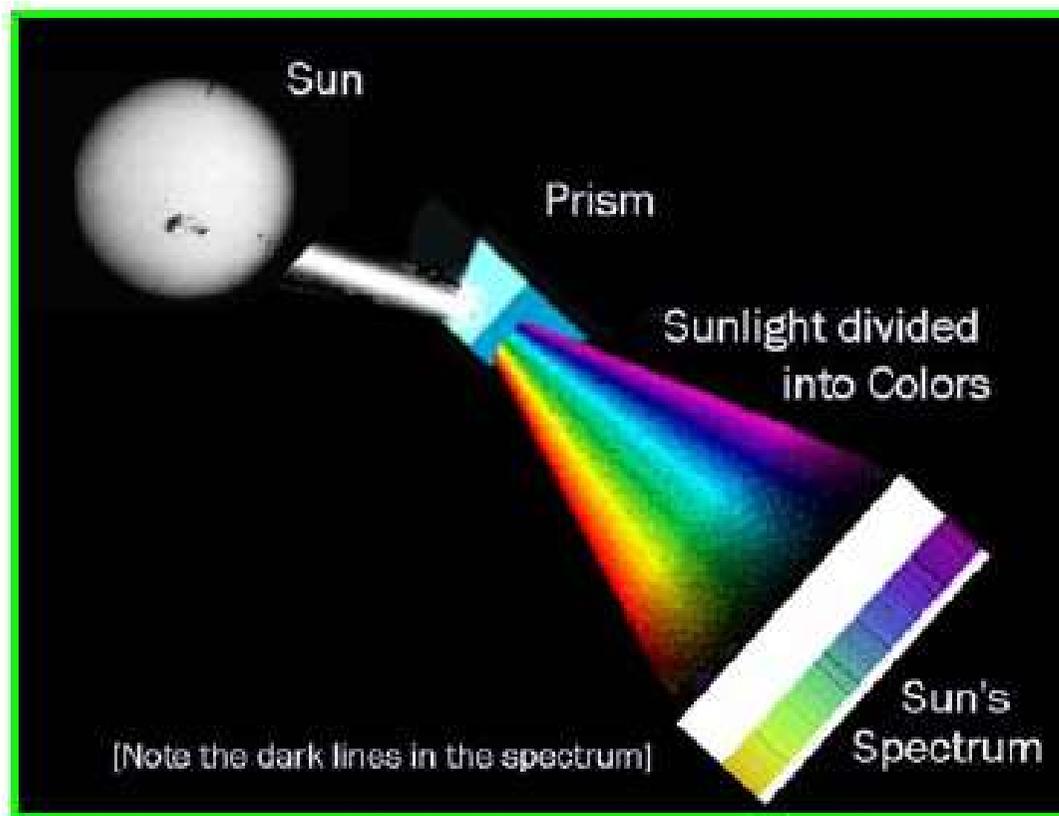
•RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA (USOS)

Frequência	λ (m)	Energia	Nome	Uso
10^{20} a 10^{21}	10^{-12}	Nuclear	Raios-g	Medicina
10^{17} a 10^{19}	10^{-10}	Eletrônica	Raios-X	Diagnóstico por imagens
10^{15} a 10^{16}	10^{-7}	Eletrônica	Ultra-Violeta	Higienização
10^{13} a 10^{14}	10^{-6}	Eletrônica	Visível	Iluminação
10^{12} a 10^{13}	10^{-4}	Vibracional	Infravermelho	Aquecimento
10^9 a 10^{11}	10^{-2}	Rotacional	Microondas	Cozimento
10^5 a 10^8	10^2	Eletrônica	Rádio Frequência	Comunicação

	comprimento de onda usual	número de onda usual, cm^{-1}	transição quântica
Emissão de raios gama	0,005 – 1,4 Å	–	Nuclear
Absorção, emissão, fluorescência e difração de raios-x	0,1 – 100 Å	–	Elétrons internos
Absorção de ultravioleta de vácuo	10 – 180 nm	1×10^6 a 5×10^4	Elétrons ligados
Absorção, emissão e fluorescência no UV/Visível	180 – 780 nm	5×10^4 a $1,3 \times 10^4$	Elétrons ligados
Absorção no IV e espalhamento Raman	0,78 – 300 μm	$1,3 \times 10^4$ a 33	Rotação/vibração de moléculas
Absorção de microondas	0,75 – 375 mm	13 a 0,03	Rotação de moléculas
Ressonância de spin eletrônico	3 cm	0,33	Spin de elétrons em um campo magnético
Ressonância Magnética	0,6 – 10 m	$1,7 \times 10^{-2}$ a	Spin de núcleos

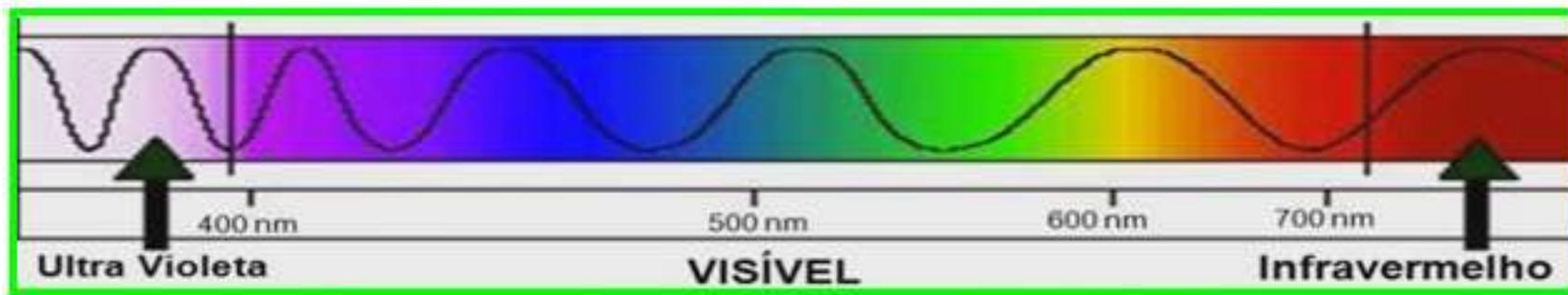
RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- *Esquema da dispersão da luz solar em um prisma e decomposição da luz em cores distintas e raias escuras (linhas espectrais).*



RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- Região espectral do ultravioleta ao infravermelho (parte do Espectro eletromagnético da Luz)



- Permite caracterizar bandas nas regiões $\lambda = 185-780\text{nm}$.
- **Bandas no UV = 180-380 (Mais energéticas)**
- **Bandas no Vis = 400-780 (menos energéticas)**

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Como são emitidas a radiação UV-vis?**
Resposta: São emitida pelo sol e pela diversos tipos de lâmpadas.
-
- **Obs.:** Radiação **UV** emitida pelo sol (chegam em menor quantidade porque são absorvidas pela **camada de ozônio da atmosfera**. Podem provocar queimaduras e câncer de pele (maior energia).

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Princípios:**
- **Absorção da radiação nas regiões UV-Vis do espectro eletromagnético, por moléculas e íons no estado fundamental.**
- **Espécies absorvedoras (Ex.: Grupos cromóforos) tem elétrons promovidos à níveis de energia mais elevados mediante absorção de energia quantizada.**

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Princípios:**
- **Estado fundamental:** Estado de menor energia.
- **Estado excitado:** Quando uma molécula ou íon absorve um fóton, a energia desta espécie aumenta para um estado de energia maior de energia.
- **Espectro Eletrônico de Absorção (Espectrograma ou espectro):** O gráfico registrado da absorção resultante da absorção de energia.

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Princípios:**
- ***Os espectros de absorção para moléculas poliatômicas são consideravelmente mais complexos que os espectros de átomos porque o número de estados energia das moléculas é geralmente maior quando comparado com o número de estados de energia para átomos isolados.
- A energia total (E_{total}) associado as bandas de uma molécula é constituída de três componentes:

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

$$\Delta E_{\text{eletrônica}} > \Delta E_{\text{vibracional}} > \Delta E_{\text{rotacional}}$$

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Princípios:**
- *******Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria alguns processos podem ocorrer, incluindo: **refração, espalhamento, absorção, fluorescência (ou fosforescência) e reações químicas (ex. quebra de ligações).**
- Na espectroscopia, a energia das moléculas pode ser expressa como a soma de três tipos de energias **rotacional, vibracional e eletrônica**. Desta três, a rotacional é a de menor energia, enquanto a eletrônica é a de maior energia.

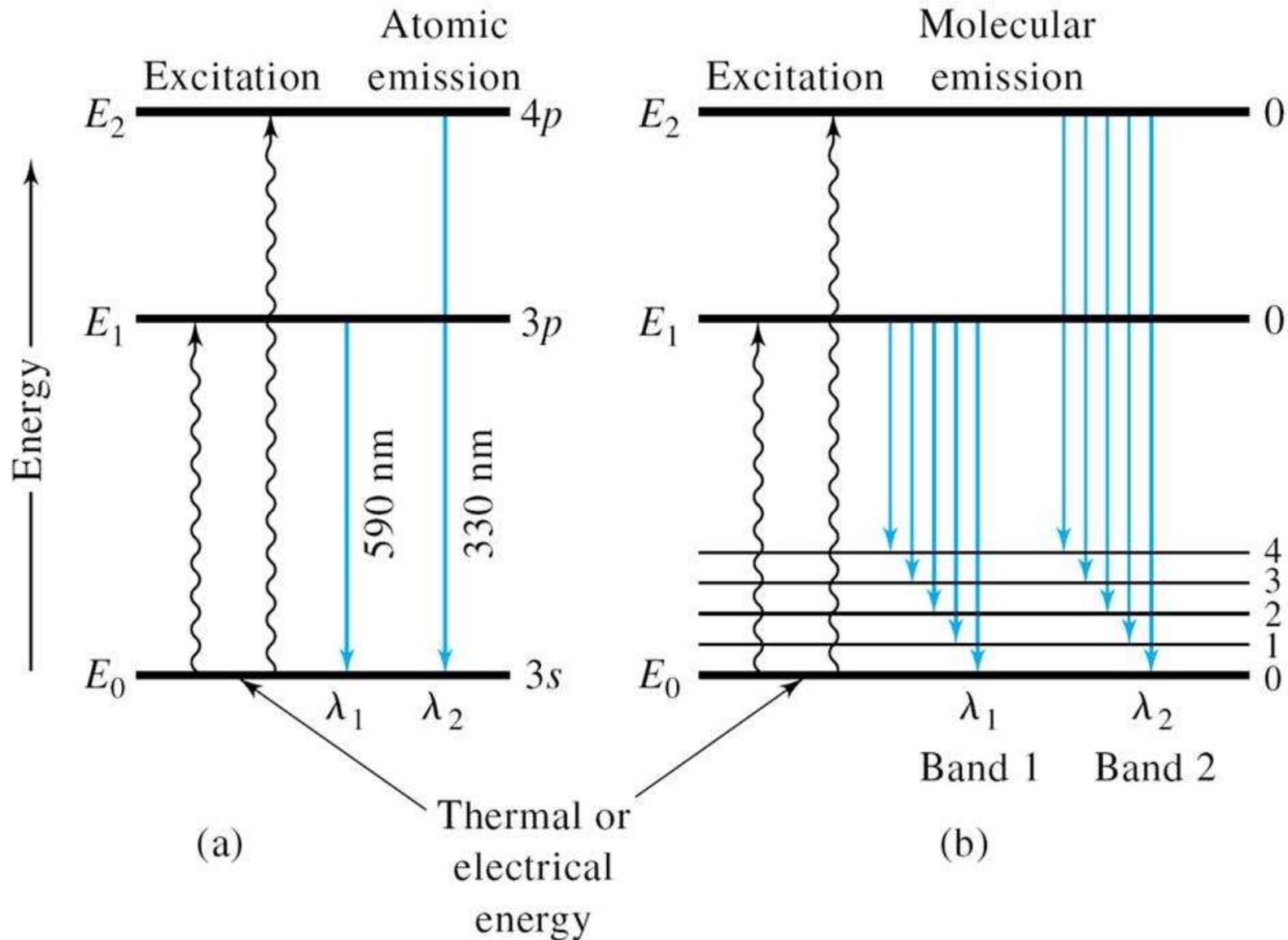
$$E_{\text{total}} = E_{\text{rotação}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{eletrônica}}$$

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Princípios:**
- Como a energia é quantizada esperava-se que os espectros de transição eletrônica deveria ser **linhas discretas**.
- Essa previsão **não se confirma**, uma vez que absorções extremas se sobrepõe a sub-níveis rotacionais e vibracionais assim o espectro de UV-Vis tem aspecto de **banda larga**.

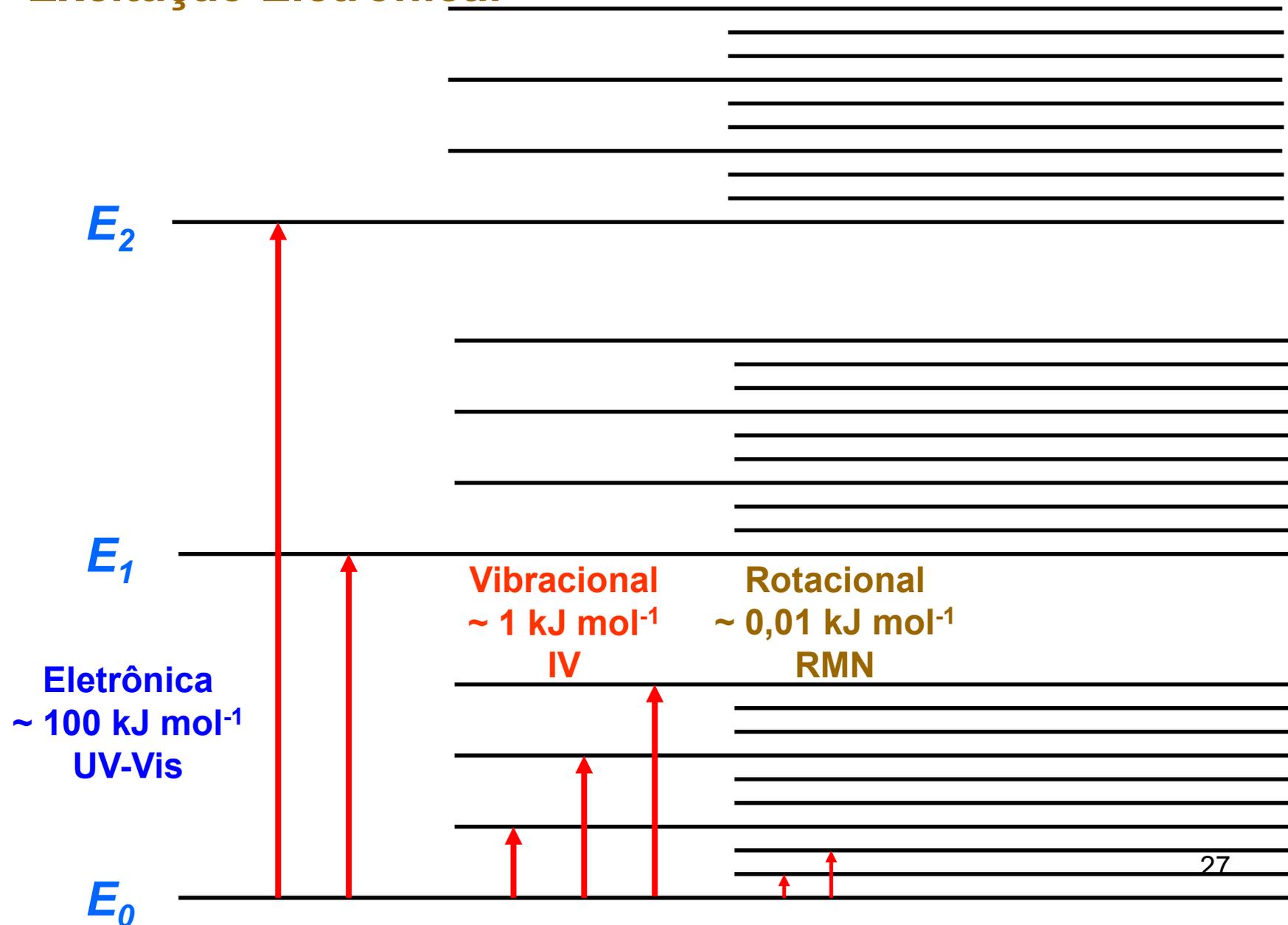
RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Excitação Eletrônica: Átomos e Moléculas**



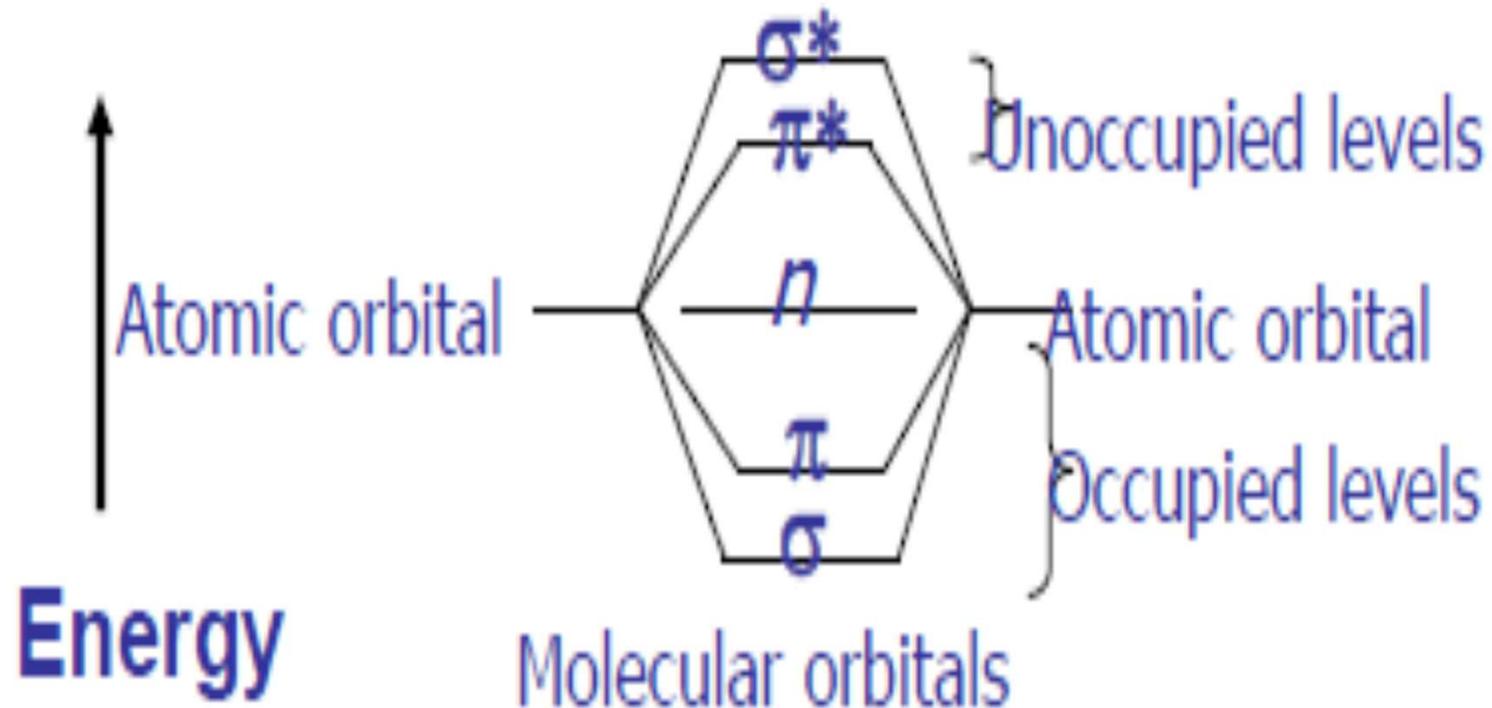
RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **Excitação Eletrônica:**



RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- Transições Eletrônicas de Moléculas
 - (OM: ligantes, não ligantes e antiligante)

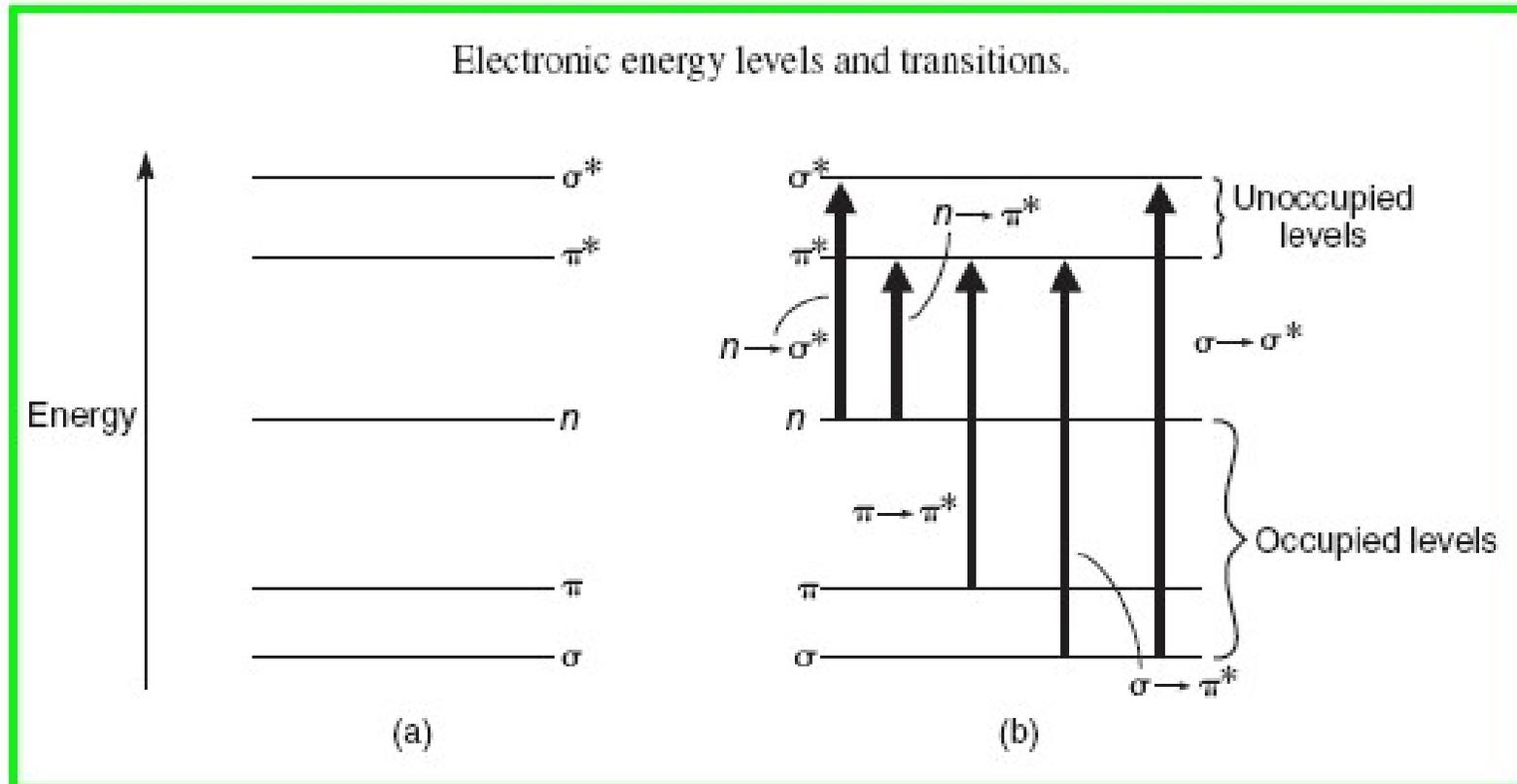


RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- **NATUREZA DA EXCITAÇÃO ELETÔNICA**
- Geralmente, a transição mais provável é do orbital molecular ocupado mais energético (**HOMO**) para o orbital molecular menos energético desocupado (**LUMO**).
- As diferenças de energia entre os níveis eletrônicos na maioria das moléculas variam de **125 a 650 kJ / mol (kilojoules por mol)**.

RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

- NATUREZA DA EXCITAÇÃO ELETÔNICA



RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

PRICIPAIS TRANSIÇÕES EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

↑
Increasing energy



In alkanes



In carbonyl compounds



In alkenes, carbonyl compounds, alkynes, azo compounds, and so on



In oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen compounds



In carbonyl compounds

FUNDAMENTOS ESPECTROSCOPIA UV-Vis

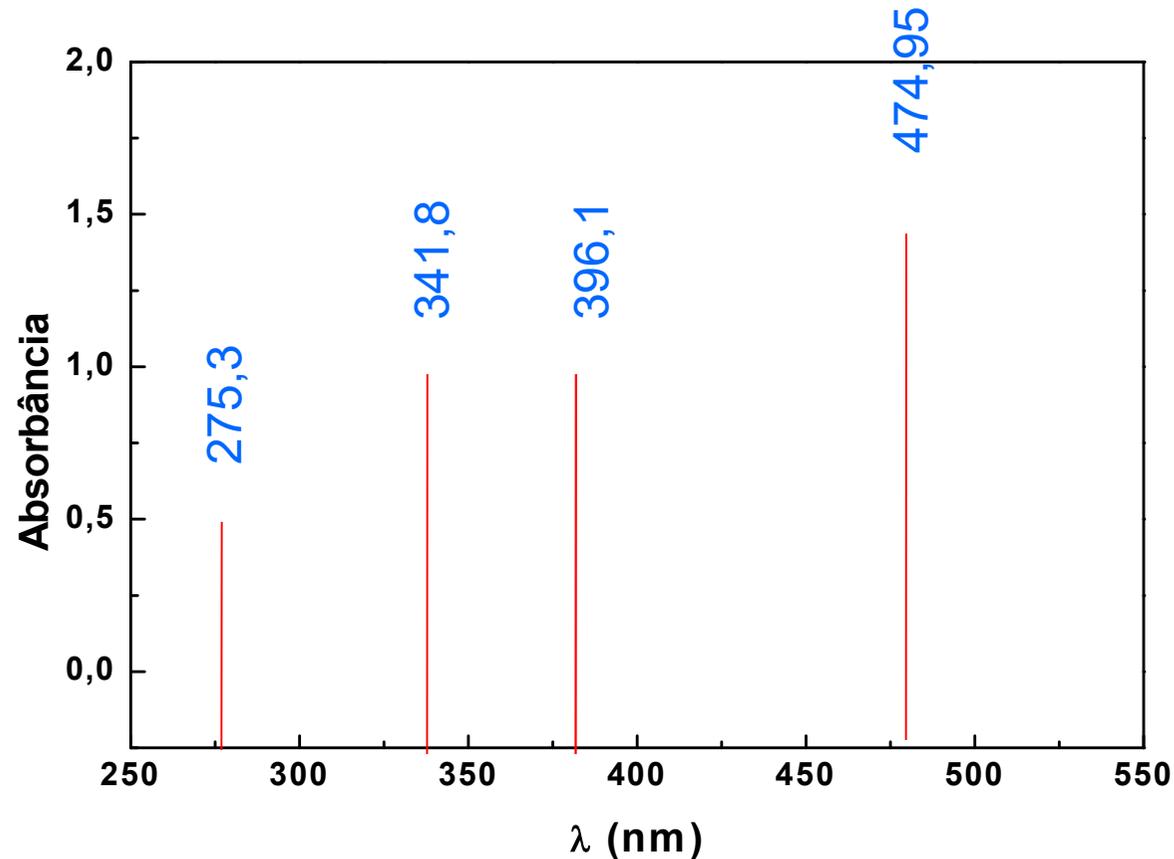
B.2. MÉTODOS

ESPECTROMÉTRICOS

MÉTODO ESPECTROMÉTRICOS

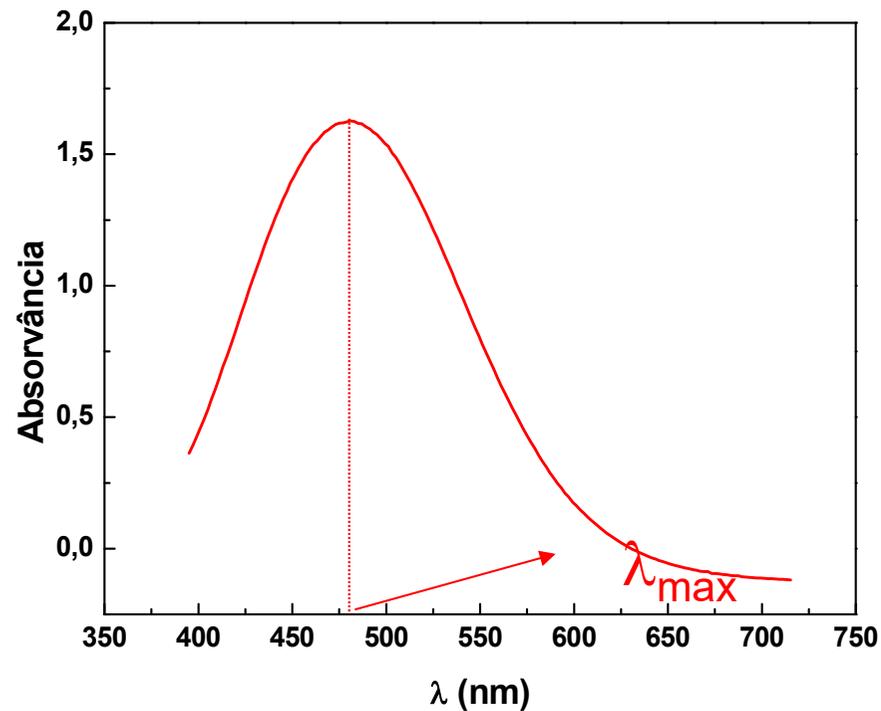
- Como as interações da radiação com a matéria podem ocorrer tanto em **nível atômico** como em **nível molecular**, os métodos instrumentais espectrométricos se dividem em **4 classes**:
 - **Emissão** (emissão atômica)
 - **Luminescência** (fluorescência atômica e molecular, fosforescência)
 - **Espalhamento** (Raman, turbidimetria e nefelometria)
 - **Absorção** (absorção atômica e molecular)

MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS



ABSORÇÃO ATÔMICA: O espectro é em forma de linhas finas devido aos níveis atômicos sem subníveis energéticos.

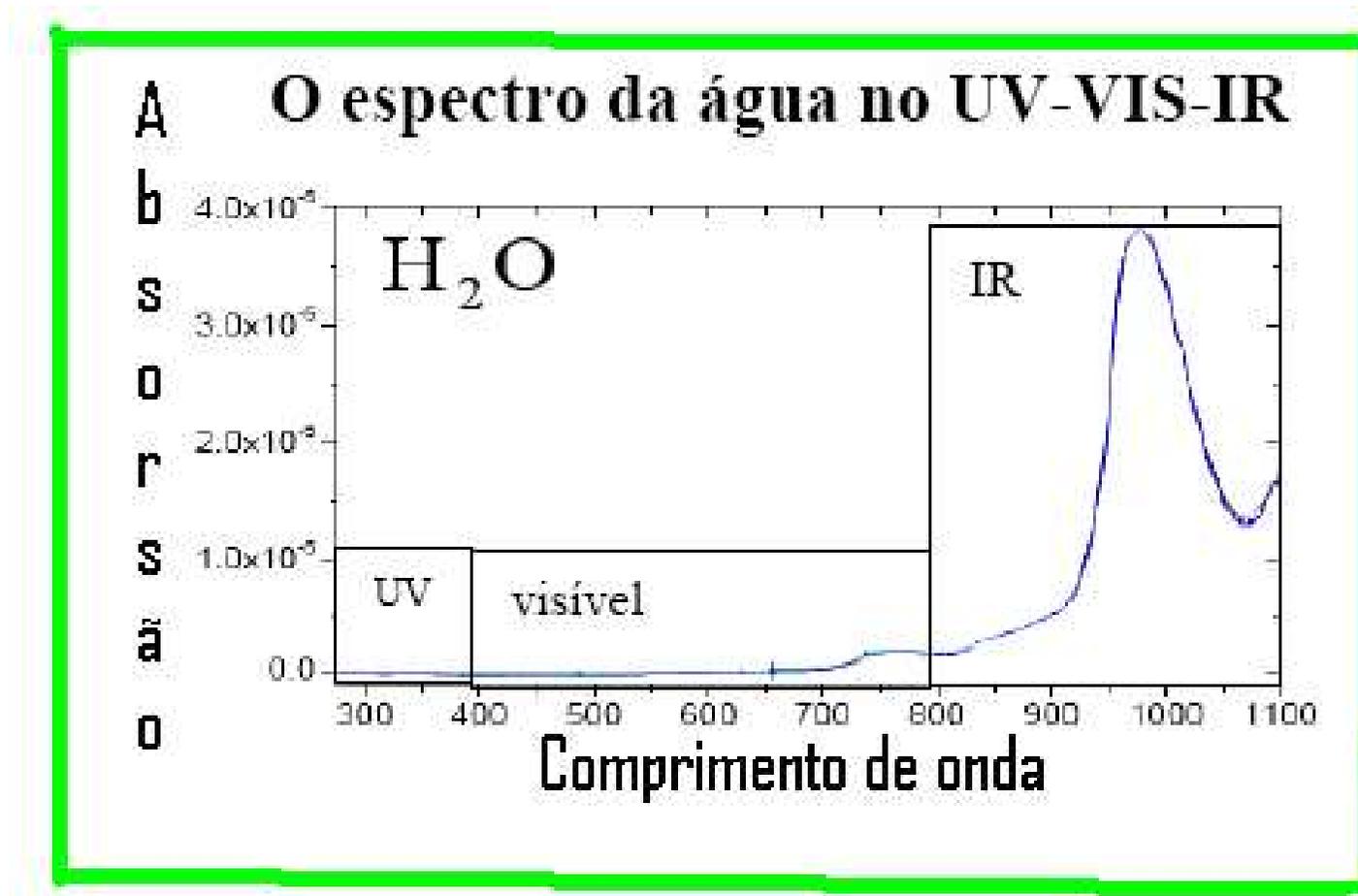
MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS



ABSORÇÃO MOLECULAR: O espectro de absorção é caracterizado por bandas largas devido aos vários níveis e subníveis energéticos dos orbitais moleculares.

MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

- Espectro da água no UV-Vis-IR.



MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

- **Termos Importante:**
- **Radiação Ultravioleta:** é a radiação de frequência mais alta do que a da luz violeta. Seu comprimento de onda é inferior a 400 nm.
- **Radiação Infravermelha:** é a radiação que conhecemos como calor, tem uma frequência mais baixa e um comprimento de onda maior do que a luz vermelha. Seu comprimento de onda é superior do que 800 nm.
- **Radiação Visível:** é aquela que os nossos olhos enxergam, ou seja, corresponde a radiação eletromagnética com comprimentos de onda no intervalo de 400 à 800 nm.

MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

- **Termos Importantes:**
- ***Espectroscopia:*** é qualquer processo que utiliza a luz para medir as concentrações químicas. Baseia-se na análise da radiação eletromagnética *emitida* ou *absorvida* pelas substâncias.
- ***Espectroscopia:*** é um termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria.
- ***Espectroscopia UV-Visível:*** baseia-se em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro.
- ***Concentração do analito:*** Mede-se a quantidade de luz absorvida pela amostra e relaciona-se a mesma com a concentração do analito.

MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

•Termos Importantes:

Os métodos espectrométricos abrangem um grupo de métodos analíticos baseados na espectroscopia atômica e molecular.

A espectrometria e os métodos espectrométricos se referem às medidas das intensidades da radiação usando transdutores fotoelétricos ou outros dispositivos eletrônicos.

MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

- **Adendo:**
- **Colorimetria:** A variação de intensidade da cor de um sistema com a mudança da concentração de um de seus componentes forma a base do que é chamado comumente de **análise colorimétrica**.
- Na **colorimetria visual** usa-se normalmente com fonte luz, luz branca natural ou artificial, e as determinações são comumente feitas por instrumentos simples, chamados de **colorímetros** ou **comparadores de cor**.
- Quando substitui o olho humano por uma **célula fotoelétrica** como detector (elimina-se os erros pessoais de cada observador), o instrumento passa a ser designado como **colorímetro fotoelétrico**.

MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

- **Adendo:**
- **Colorímetro fotoelétrico:**
- Neste instrumento é empregado usualmente luz contida num intervalo relativamente estreito de comprimento de onda, empregando **filtros** (placas coloridas de vidro), que transmitem somente na região de interesse chamado **fotometro de filtro**.
- Na **análise espectrofotométrica** é usada uma fonte de radiação que permite estender o trabalho à região do ultravioleta do espectro e o aparelho passa a chamar **espectrofotômetro**, como seu nome sugere, engloba um **espectrômetro** e um **fotômetro**.

MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

- **Adendo:**

- Os métodos espectrométricos se baseiam em propriedades ópticas (**mesmo que a radiação não seja percebida pelo olho humano**), quer sejam de emissão ou absorção de radiação eletromagnética de determinados λ .

FUNDAMENTOS ESPECTROSCOPIA UV-Vis

B.3. EQUIPAMENTOS

EQUIPAMENTOS

- ***Espectrofotômetros***
- São instrumentos capazes de registrar dados de absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de ***espectro de absorção*** ou de ***espectro de transmissão***, segundo o dado registrado for de absorvância ou transmitância, respectivamente.
- O ***espectro de absorção*** é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu “espectro de absorção”.

EQUIPAMENTOS

- A **característica** mais importante dos **espectrofotômetros** é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer.
- Quando a região espectral usada é a **ultravioleta/visível**, são necessários componentes **óticos de quartzo** e **detectores altamente sensíveis** capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que atua o instrumento.

EQUIPAMENTOS

- **Cinco (5) principais partes de um espectrofotômetro:**
- **1) Fontes de radiação,**
- **2) Parte Ótica (Monocromador, etc.)**
- **3) Recipientes para conter as soluções (célula),**
- **4) Detectores (Transdutores, etc.)**
- **5) Indicadores de sinal.**

EQUIPAMENTOS

- **Principais partes de um fotômetro:**
- **1) Fonte de radiação:** Lâmpadas de deutério (UV) e tungstênio (vis) ou de arco de xenônio para toda a faixa de comprimentos de onda UV/Vis, laser, etc...
- **2) Parte óptica:** Seletor de comprimento de onda (filtros e monocromadores), transdutores, fotomultiplicadoras, fotodiodos, fotocélulas, CCD, etc...

EQUIPAMENTOS

- **3) Compartimento para amostra (cubeta ou célula):** Deve ter paredes perfeitamente normais (90°) à direção do feixe.
 - **Quartzo** (transparente em toda a faixa UV/Vis)
 - **Vidro** (somente visível, absorve muito a radiação UV).
 - Muito frequentemente utilizam-se tubos cilíndricos por questões de economia, mas deve-se ter o cuidado de repetir a posição do tubo em relação ao feixe.
- **4) Detectores → Transdutores**
 - Dispositivos capazes de converter **luz** para o domínio **elétrico**: LDR, fotodiodos, fotocélulas, tubos fotomultiplicadores, CCD, etc
- **5) Indicadores de sinal:** converte sinal **elétrico** em gráfico.

EQUIPAMENTOS

- FOTÔMETRO:

FORTE DE RADIÇÃO	PARTE ÓPTICA	COMPARTIMENTO DE AMOSTRA	DETECTORES	INDICADO DE SINAL
Lâmpadas (ex.: Tungstênio)	Filtros Monocromadores (entre outros)	Cubeta Célula	Fotomultiplicadoras Fotodiodo (Luz/Elétrico)	Computador Elétrico/Gráfico

EQUIPAMENTOS

- ***1. Fontes de radiação***
- As fontes de radiação mais comuns baseiam-se na **incandescência** e são muito práticas no **infravermelho** e no **visível**, mas devem atuar em **temperaturas elevadas** na faixa do **ultravioleta**.
- As fontes de radiação são constituídas por **filamentos** de materiais que são excitados por **descargas elétricas** com elevada **voltagem** ou **aquecimento elétrico**.

EQUIPAMENTOS

- ***Condições da escolha de uma Fontes de Radiação de boa qualidade:***
- - Gerar radiação contínua, ou seja, emitir todos os comprimentos de onda, dentro da região espectral utilizada;
- - Ter intensidade de potência radiante suficiente para permitir a sua detecção pelo sistema detector da máquina;
- - Ser **estável**, isto é, a potência radiante deve ser constante;
- - Além disso, deve ter **vida longa e baixo custo.**

EQUIPAMENTOS

- ***Tipos de fontes de radiação***
- **Lâmpada de filamento de tungstênio:** incandescente, produz emissão contínua na faixa de **320 a 2500nm**. O **invólucro de vidro** absorve toda radiação abaixo de **320nm**, limitando o uso da lâmpada para o **visível e infravermelho**.
- **Lâmpada de quartzo-iodo:** incandescente, o **invólucro de quartzo** emite radiação de **200 a 3000nm**. Sua vantagem é que pode atuar na região **do ultravioleta**.

EQUIPAMENTOS

- *Tipos de fontes de radiação*
- *Lâmpada de descarga de hidrogênio ou de deutério:* é a mais usada para emissão de radiação **ultravioleta**. Consiste em um par de eletrodos fechados em um tubo de quartzo ou vidro, com janela de quartzo, preenchido com gás hidrogênio ou deutério. Aplicando alta voltagem, produz-se uma descarga de elétrons que **excitam outros elétrons gasosos** a altos níveis energéticos. Quando os elétrons voltam a seus estados fundamentais, emitem radiação contínua de **180 a 370nm**.

EQUIPAMENTOS

- ***Tipos de fontes de radiação***
- **Lâmpada de catodo oco:** tipo especial de **fonte de linha**. É preenchida com um **gás nobre**, a fim de manter uma descarga de arco. O cátodo tem a forma de um cilindro oco, fechado em uma extremidade, revestido com o metal cujas linhas espectrais se desejam obter. O ânodo é um fio reto ao lado do cátodo. A energia do arco causa expulsão (ejeção) dos átomos metálicos do revestimento do cátodo os quais, excitados, emitem os seus espectros característicos.

EQUIPAMENTOS

- ***Tipos de fontes de radiação***
- ***Laser:*** pelo processo de emissão estimulada, os lasers produzem uma **enxurrada de feixes muito estreitos e intensos de radiação**. Todas as ondas procedentes ao material emissor estão em fase entre si, e, por isso, praticamente não apresenta dispersão quando se propaga.
- Isso permite uma concentração de energia num ponto muito pequeno, mesmo que esteja numa distância considerável.
- **Exemplos:** lasers de corante; lasers de semicondutores; lasers de diodo; entre outros

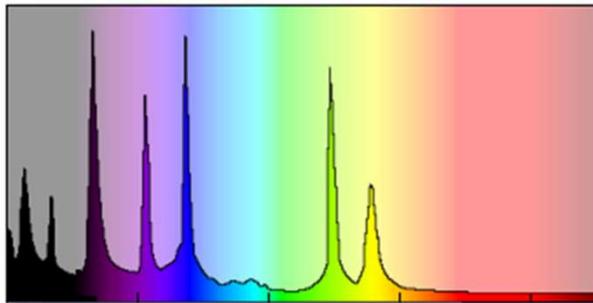
EQUIPAMENTOS

- **Fonte de luz**

- Região UV: 160 a 380 nm

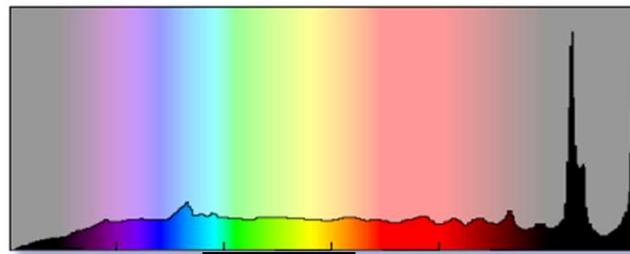
- Lâmpada de deutério, xenônio ou vapor de mercúrio

Lâmpada de Vapor de Hg



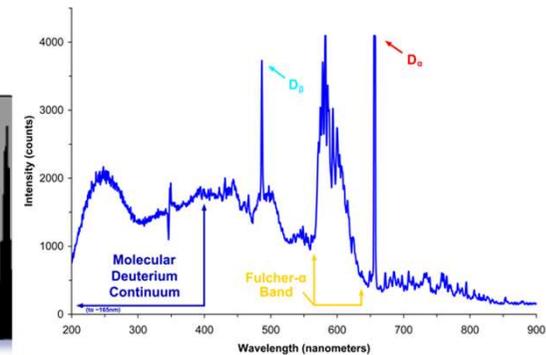
Mercury Lamp Emission Spectrum (relative intensity)

Lâmpada de arco de Xenônio



Xenon Arc spectrum (relative intensity)

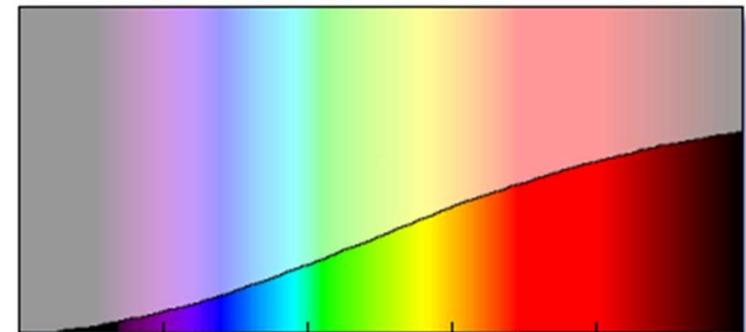
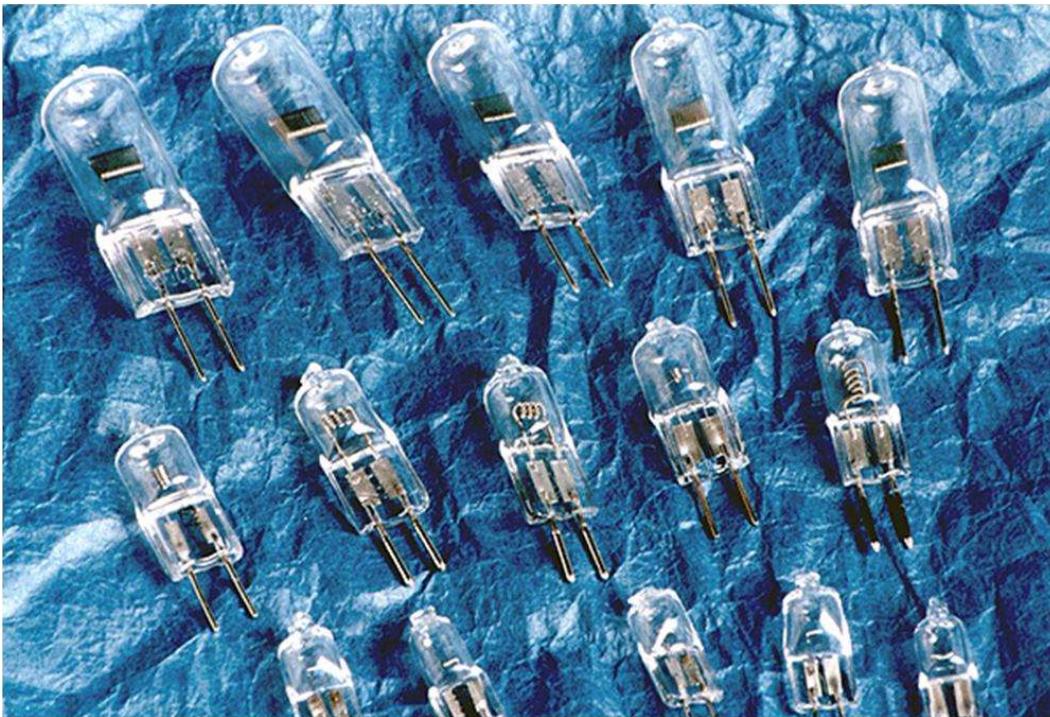
Lâmpada de D₂



O espectro contínuo resulta da recombinação de elétrons com átomos de Xe ionizados. A ionização do Xe dá-se por colisão entre os átomos e os elétrons que fluem no arco elétrico.

EQUIPAMENTOS

- **Fonte de luz**
 - Região Visível: 380 a 780 nm
 - Lâmpada de xenônio (UV/Vis) (ver slide anterior)
 - Lâmpada de filamento de tungstênio ou tungstênio-halogênio (halógenas)



Tungsten Lamp Emission Spectrum (relative intensity)

A radiação emitida se estende por todo o visível e parte do IV (320 a 2500 nm), com maiores intensidades no vermelho e IV. Se o invólucro for de quartzo é possível ir um pouco abaixo de 320 nm.

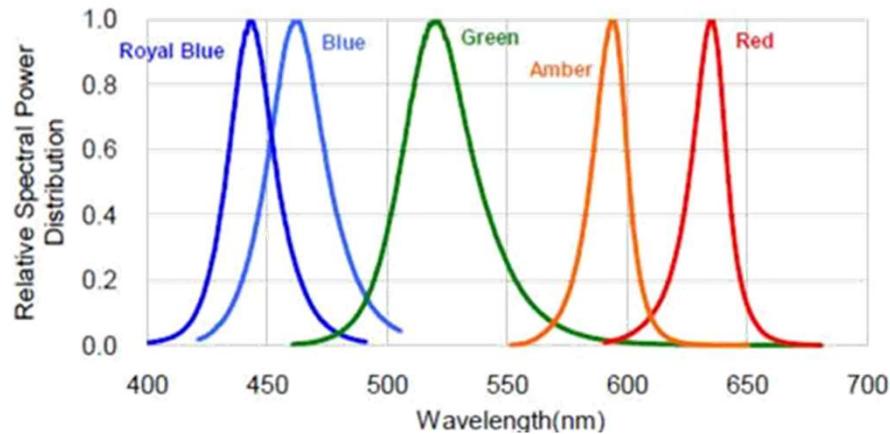
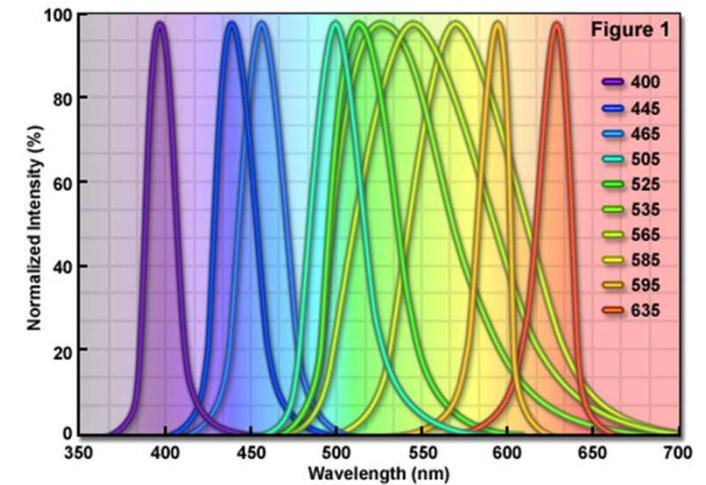
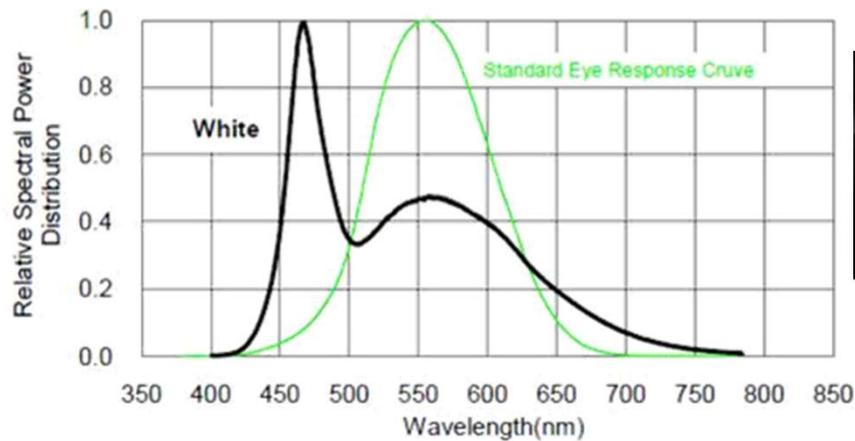
EQUIPAMENTOS

- **Fonte de luz**

- Região Visível: 380 a 780 nm
 - LEDs coloridos (Light Emitting Diode)

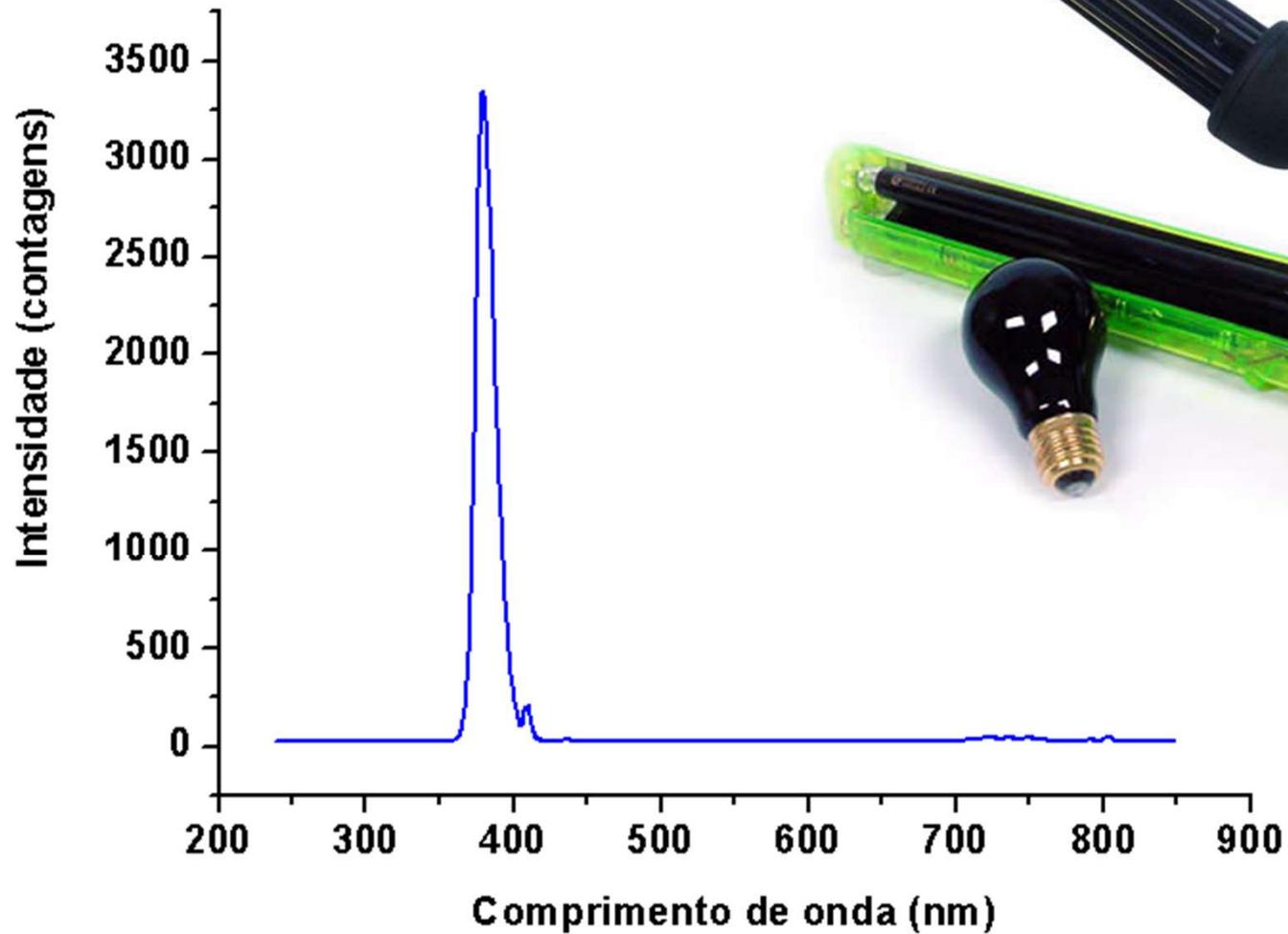


Ainda que existam LEDs para a região do ultravioleta, eles se limitam à faixa próxima do visível (modelo mais facilmente encontrado com emissão em 380 nm).



EQUIPAMENTOS

- Fonte de luz
 - Luz “negra”



© 2002 HowStuffWorks

EQUIPAMENTOS

- **2. Monocromadores**
- São dispositivos essenciais dos espectrofotômetros e tem como **função a seleção do comprimento de onda** e que se tem interesse para a análise.
- É constituído de uma **fenda de entrada** de um elemento de dispersão de radiação e de uma fenda de saída. O elemento de dispersão pode ser **um prisma ou uma rede de difração**.

EQUIPAMENTOS

- **2.1. Monocromador prismático:** a radiação policromática procedente da fonte de radiação passa pela fenda de entrada e incide sobre a face de um prisma, sofrendo desvio. Os **prismas de quartzo** são indicados para trabalhar na região **ultravioleta**, embora tenham mais dispersão que o vidro.
- Na **região do visível** são empregados **prismas de vidro**.
- Os prismas de quartzo apresentam **desvantagem** de serem altamente **refringentes e opticamente ativos**.

EQUIPAMENTOS

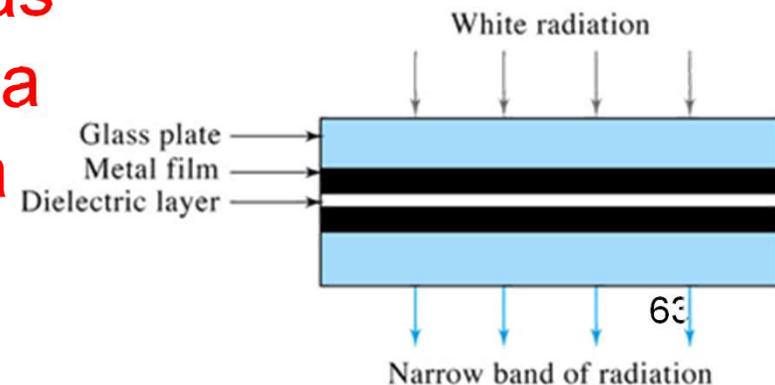
- **2.2. Monocromador reticular:** o principal elemento de dispersão dos monocromadores reticulares é a rede de difração, que consiste em uma **placa transparente com inúmeras ranhuras paralelas e de mesma distância.**
- As redes de difração dispersam a radiação policromática baseadas no fenômeno da interferência, e a dispersão resultante desta **rede é linear.** As redes de difração **possuem resolução melhor que os prismas** e podem ser utilizadas em todas as regiões espectrais.

EQUIPAMENTOS

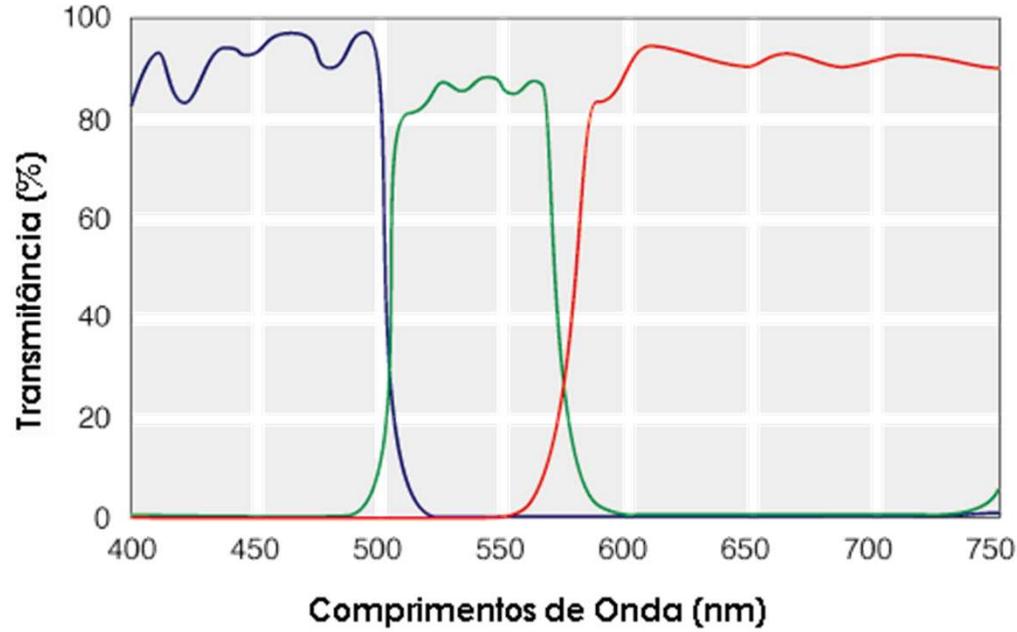
- Como selecionar o comprimento de onda desejado?

- **Filtros ópticos:**

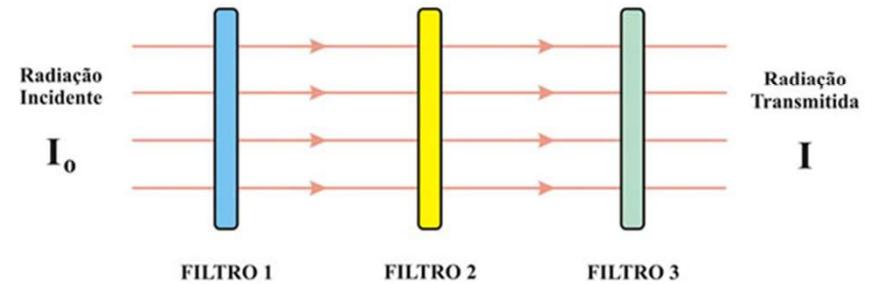
- Filtros de absorção
 - Simplesmente absorve alguns comprimentos de onda.
- **Filtros de interferência**
 - Usando de reflexões e interferências destrutivas e construtivas, seleciona o comprimento de onda desejado.



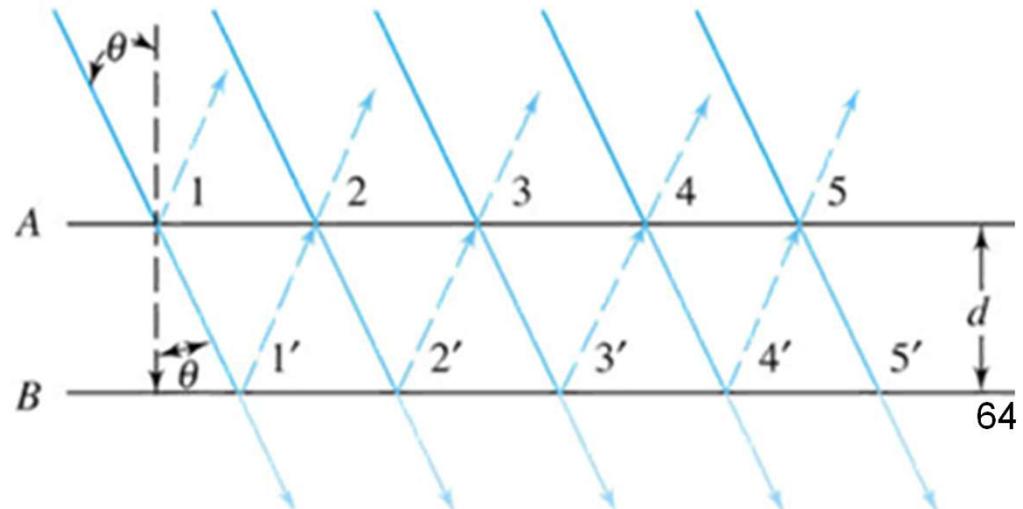
EQUIPAMENTOS



Filtro de absorção



Filtro de interferência

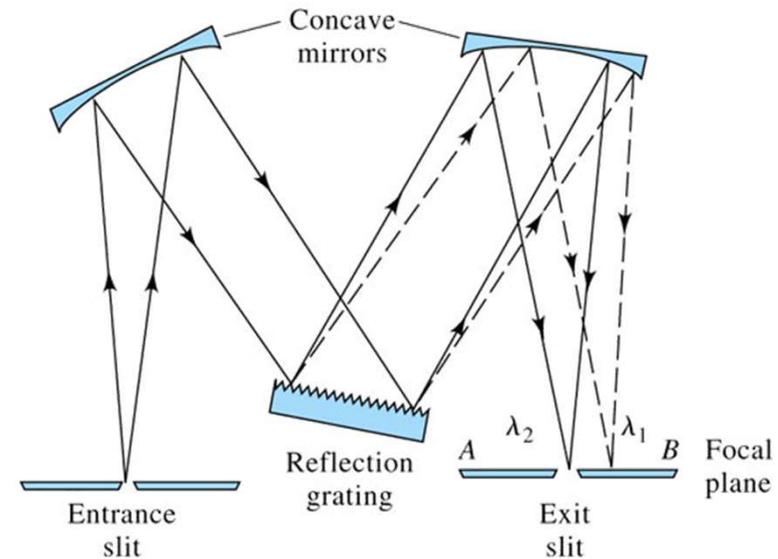


EQUIPAMENTOS

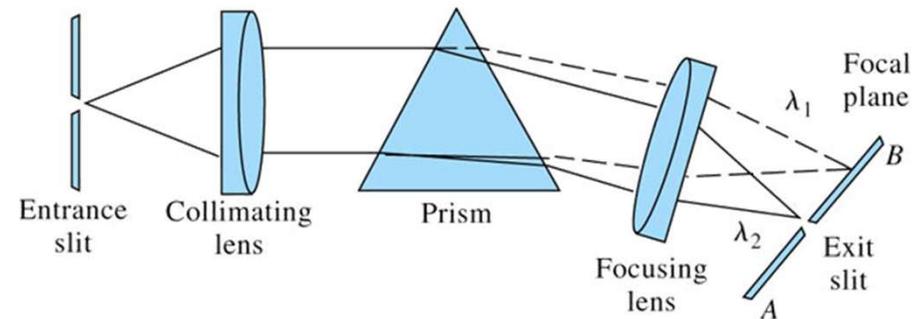
- Como seleccionar o comprimento de onda desejado?

- Monocromadores:

- Fenda de entrada
- Lente colimadora ou espelho concavo.
- Prisma ou rede de difração ou holográfica
- Elemento de focalização
- Fenda de saída

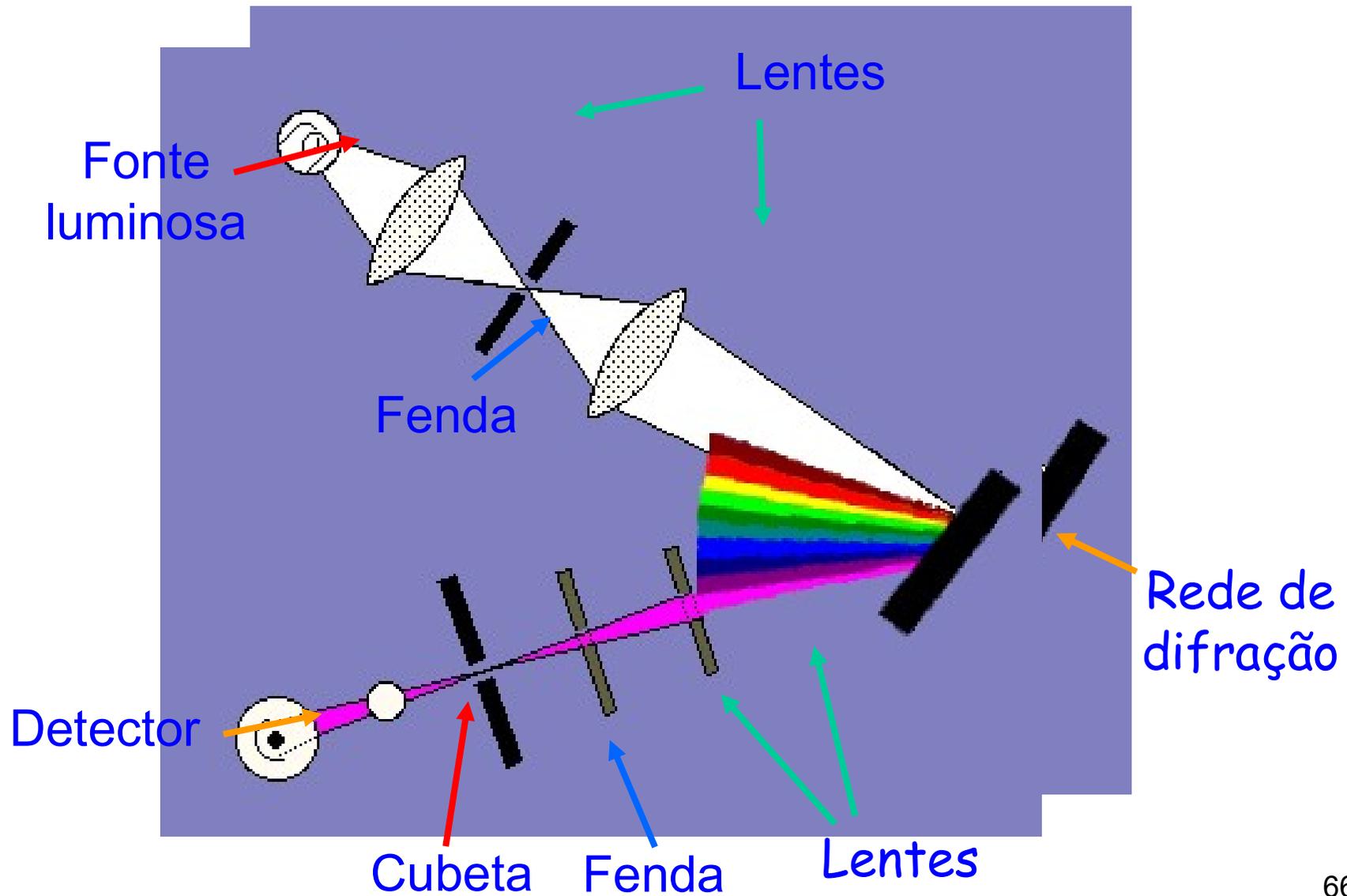


(a)



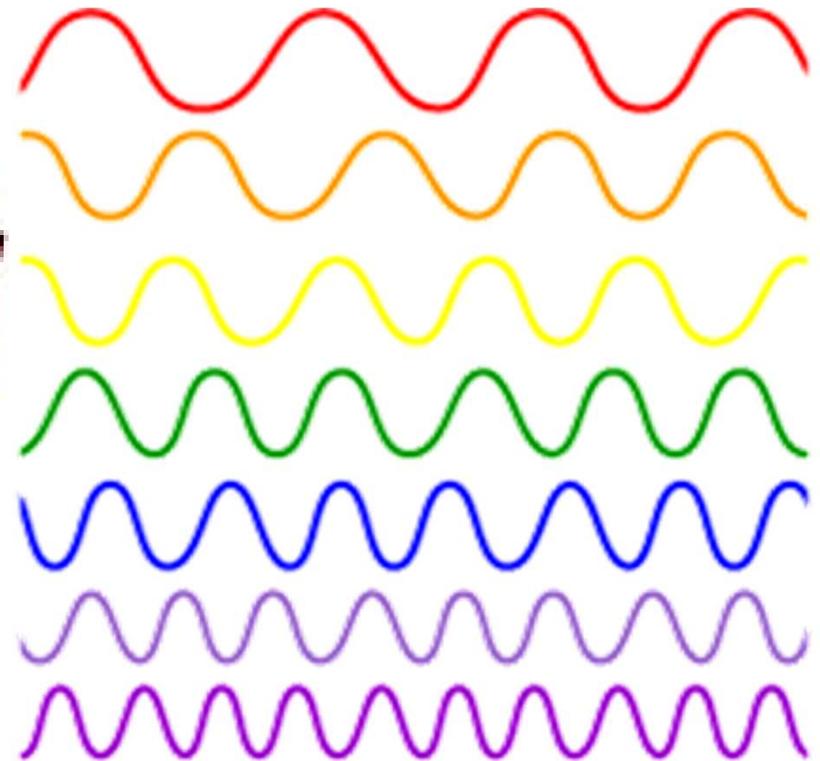
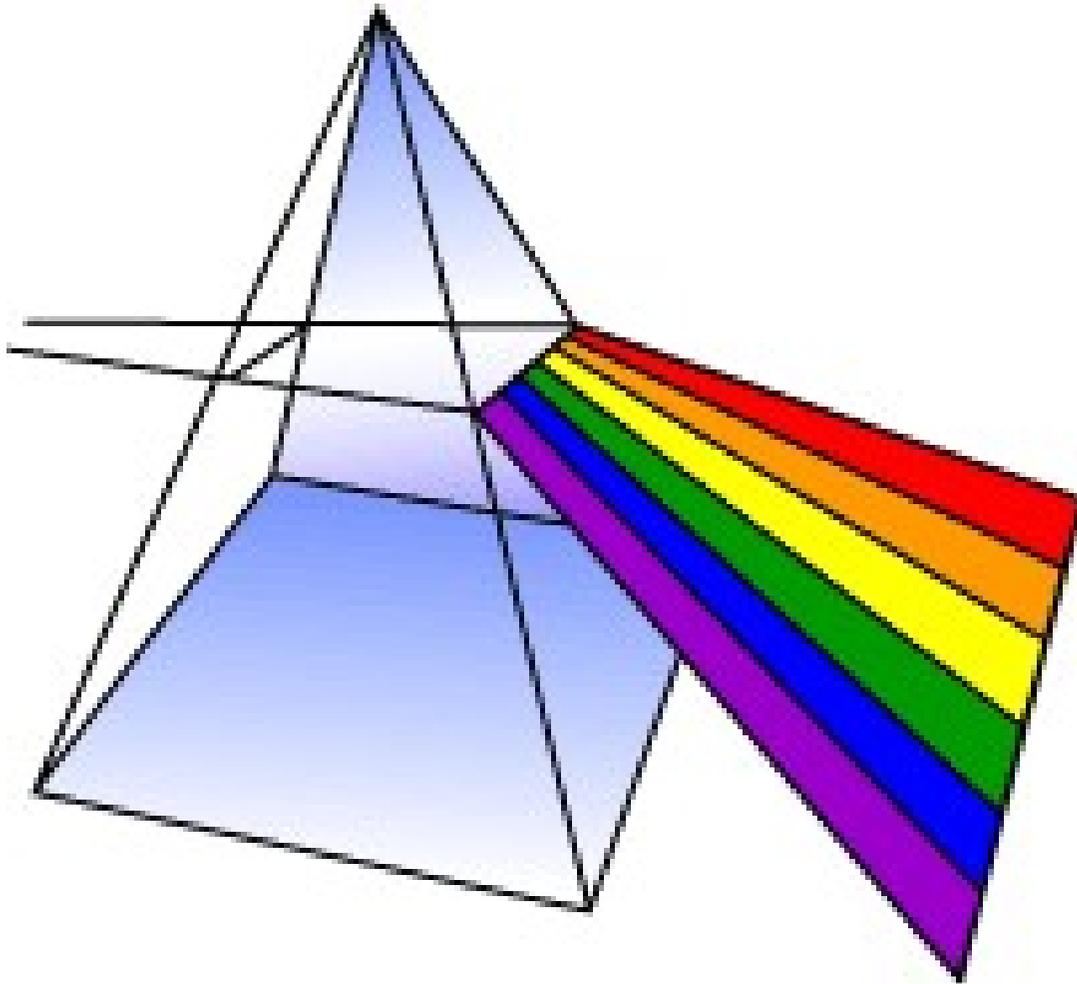
(b)

EQUIPAMENTOS



EQUIPAMENTOS

- **Decomposição da Luz:**

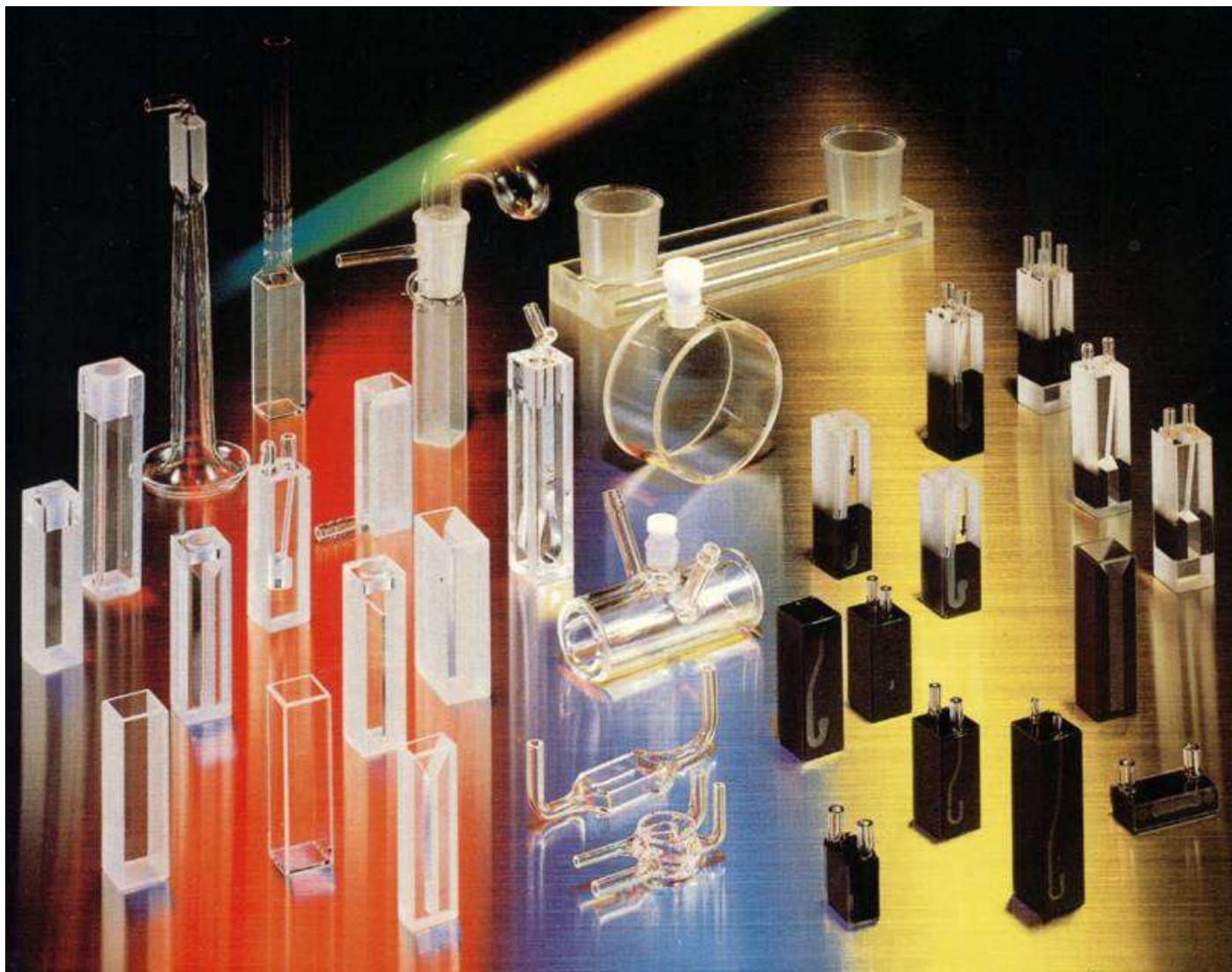


EQUIPAMENTOS

- **3. Compartimento de Amostras (Cubetas ou Células)**
- São usados como recipientes cubas ou cubetas retangulares de vidro ou quartzo.
- **As cubetas de vidro** são usadas quando se trabalha na região do visível. Para a região do ultravioleta, devem-se usar as **cubetas de quartzo**, que são transparentes à radiação ultravioleta, pois o vidro absorve a mesma.
- Uma **cubeta ideal** deve ser de **1 cm**, para simplificar os cálculos da expressão da **Lei de Beer**.
- As cubetas também podem ter dimensões diferentes, e esse dado deve ser considerado na hora do cálculo.

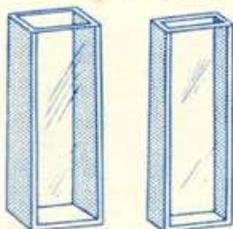
EQUIPAMENTOS

Cubetas



EQUIPAMENTOS

CUBETA PADRÃO COM TAMPA DE TEFLON



TIPO 1

- 2 janelas polidas
- Caminho óptico: 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mm
- Dimensões externas: 12,5 x 45,0 mm
- Volume interno: 3,5 mL (10 mm)
- Materiais de construção: G, H, I e S.

T-1

SEMI-MICRO CUBETA COM TAMPA DE TEFLON



TIPO 9

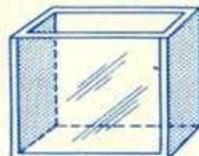
- 2 janelas polidas
- Caminho óptico: 5, 10, 20, 30, 40, 50 mm
- Largura interna: 4 mm
- Dimensões externas: 12,5 x 45,0 mm
- Volume interno: 1,4 mL (10 mm)
- Materiais de construção: G, H, I e S.

T-9

CUBETA PADRÃO E RETANGULAR COM TAMPA DE TEFLON



T-5



T-523

TIPO 5

- 2 janelas polidas
- Caminho óptico: 10 mm
- Dimensões externas: 12,5 x 45,0 mm
- Volume interno: 3,5 mL (10 mm)
- Materiais de construção: G, H.

TIPO 523

- 2 janelas polidas de 35 mm
- Caminho óptico: 10 mm
- Dimensões externas: 13,5 x 35
- Volume interno: 12 mL (10 mm)
- Materiais de construção: G.

CUBETA DE FLUXO CONTÍNUO



T-58

TIPO 58

- 2 janelas polidas
- Caminho óptico: 10 mm
- Largura interna: 7 mm
- Dimensões externas: 12,5 x 58,0 mm
- Volume interno: 2,5 mL (10 mm)
- Materiais de construção: G, H, I e S.

CUBETA ANAERÓBICA



T-26

TIPO 26

- 2 janelas polidas
- Caminho óptico: 2, 5 e 10 mm
- Dimensões externas: 12,5 x 45 mm
- Volume interno: 3,5 mL (10 mm)
- Tubo de evacuação e bolsa com rosca esmerilhada
- Material de Construção: G, H, I e S.

CUBETA CILÍNDRICA COM ROLHA DE TEFLON



T-34

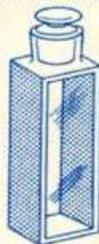
TIPO 34

- 2 janelas polidas
- Caminho óptico: 50 e 100 mm
- Dimensões externas: 22 x 35,5 mm
- Volume interno: 31,4 mL (100 mm)
- Materiais de construção: G, H, I e S.

CUBETA PADRÃO COM ROLHA DE TEFLON OU VIDRO



T-21



T-31

TIPO 21

- 2 janelas polidas
- Caminho óptico: 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mm
- Dimensões externas: 12,5 x 49 mm
- Volume interno: 3,5 mL (10 mm)
- Materiais de Construção: G, H, I e S.

TIPO 31

- 2 janelas polidas
- Caminho óptico: 10 mm
- Dimensões externas: 12,5 x 65
- Volume interno: 2,5 mL (10 mm)
- Materiais de construção: H, I e S.

CUBETA PADRÃO PARA FLUORÍMETRO COM TAMPA DE TEFLON



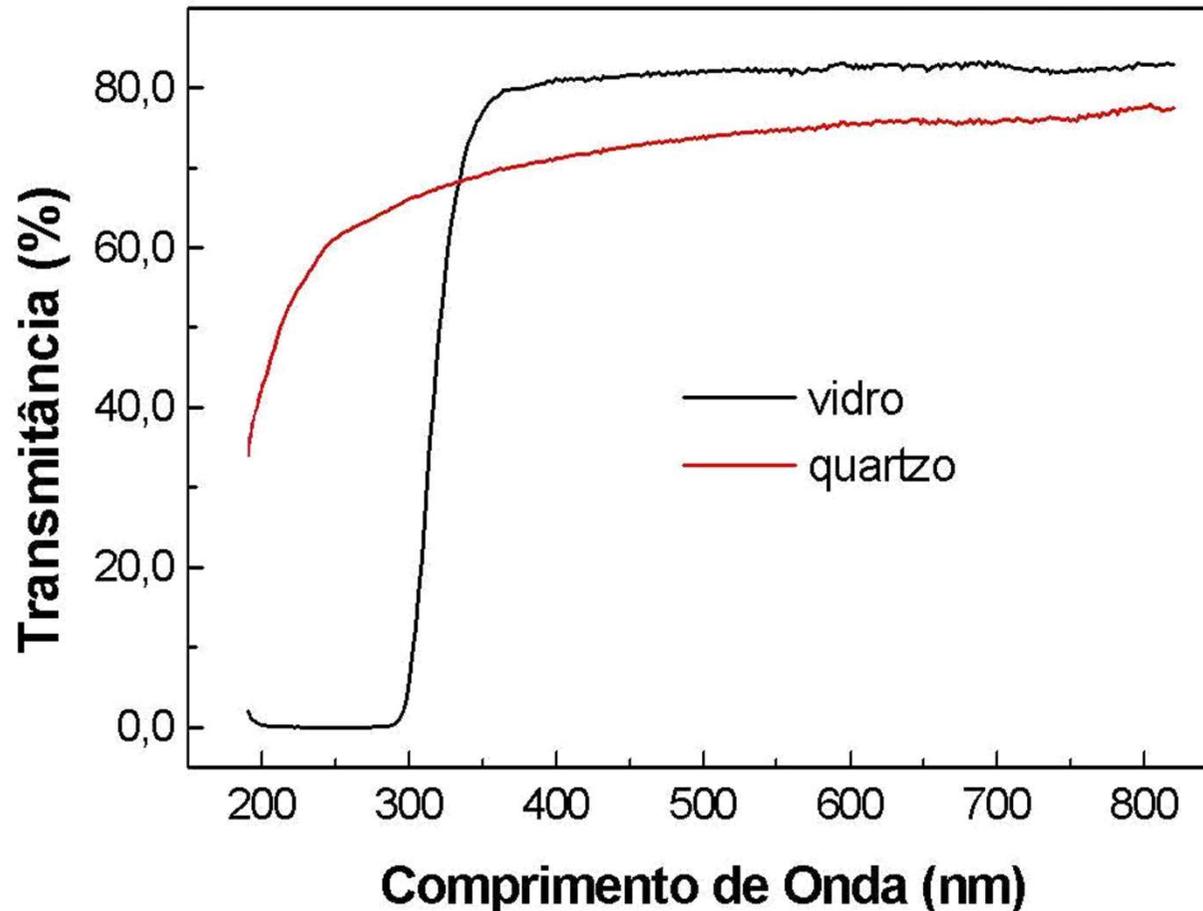
T-3

TIPO 3

- 4 janelas polidas
- Caminho óptico: 5, 10, 20, 40 mm
- Dimensões externas: 12,5 x 45 mm
- Volume: 3,5 mL (10 mm)
- Materiais de construção: G, H, I e S.

EQUIPAMENTOS

- Absorção (Cubeta de vidro e Quartzo)



O vidro absorve fortemente os comprimentos de onda da região do UV. Abaixo de 300 nm toda a radiação é absorvida. O quartzo começa absorver fortemente somente abaixo de 200 nm.

EQUIPAMENTOS

- **4. Detectores**
- (Transdutores)
- **Converte Luz para o domínio elétrico**

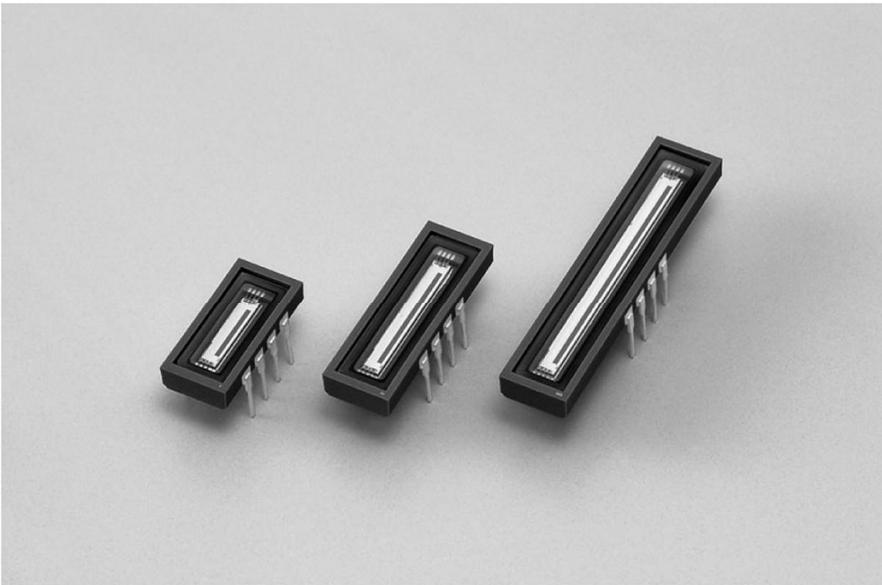
EQUIPAMENTOS

- **Como fazer a leitura do absorção de luz?**
 - **Transdutores de radiação:**
 - **Fotônicos monocanais**
 - Células fotovoltaicas
 - Fototubos
 - Fotomultiplicadores
 - Fotodiodos
 - **Fotônicos multicanais**
 - Arranjo de fotodiodos (PDA)
 - Dispositivos de transferência de cargas
 - CID e CCD (bidimensionais)

EQUIPAMENTOS



Tubo fotomultiplicador
Muito sensível. Consegue detectar níveis muito baixos de luminosidade.



Arranjo linear de fotodiodos
(pda - photodiode array)
Permite detectar simultaneamente vários comprimentos de onda.

EQUIPAMENTOS

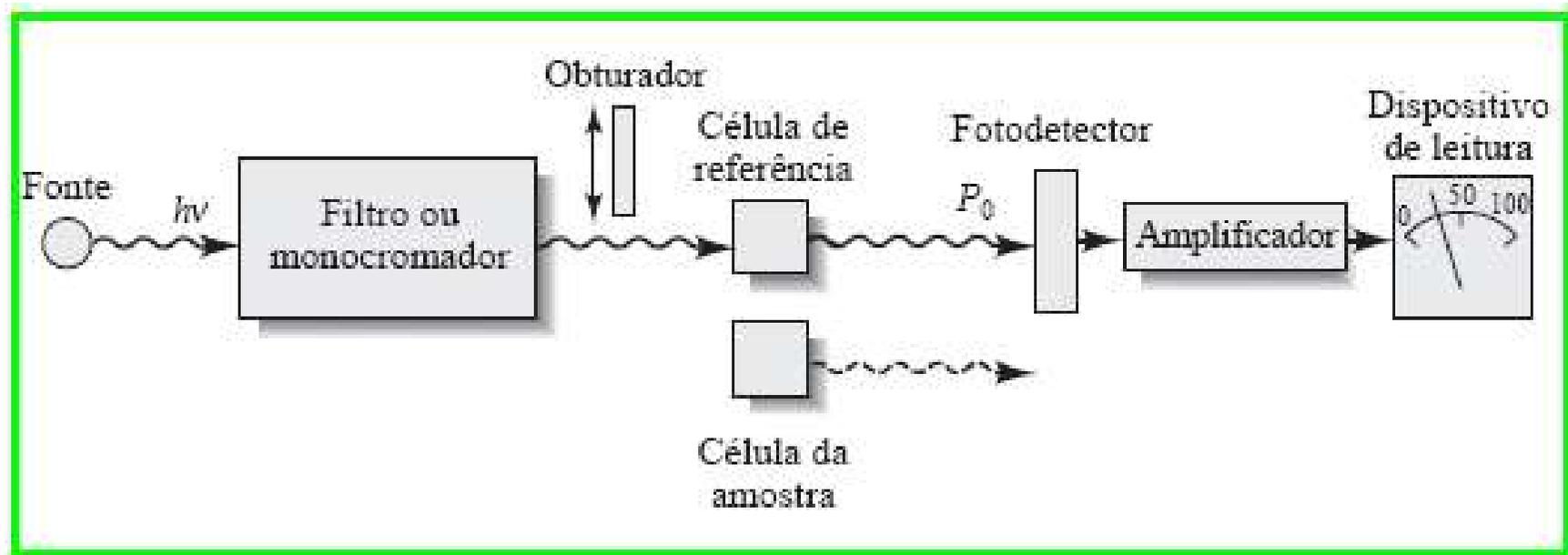
TIPOS DE EQUIPAMENTOS

EQUIPAMENTOS

- *Tipos de espectrofotômetros para região visível e ultravioleta*
- Os espectrofotômetros variam em sua complexidade e desempenho. Existem **modelos simples** e mais **sofisticados**, equipados com softwares especiais de acordo com a necessidade industrial.
- Os componentes dos espectrofotômetros estão relacionados com a faixa do comprimento de onda, a exatidão e a precisão requeridos para as análises. Podem ser de dois tipos:
 - Espectrofotômetros **mono-feixe**
 - Espectrofotômetros **duplo-feixe**
-

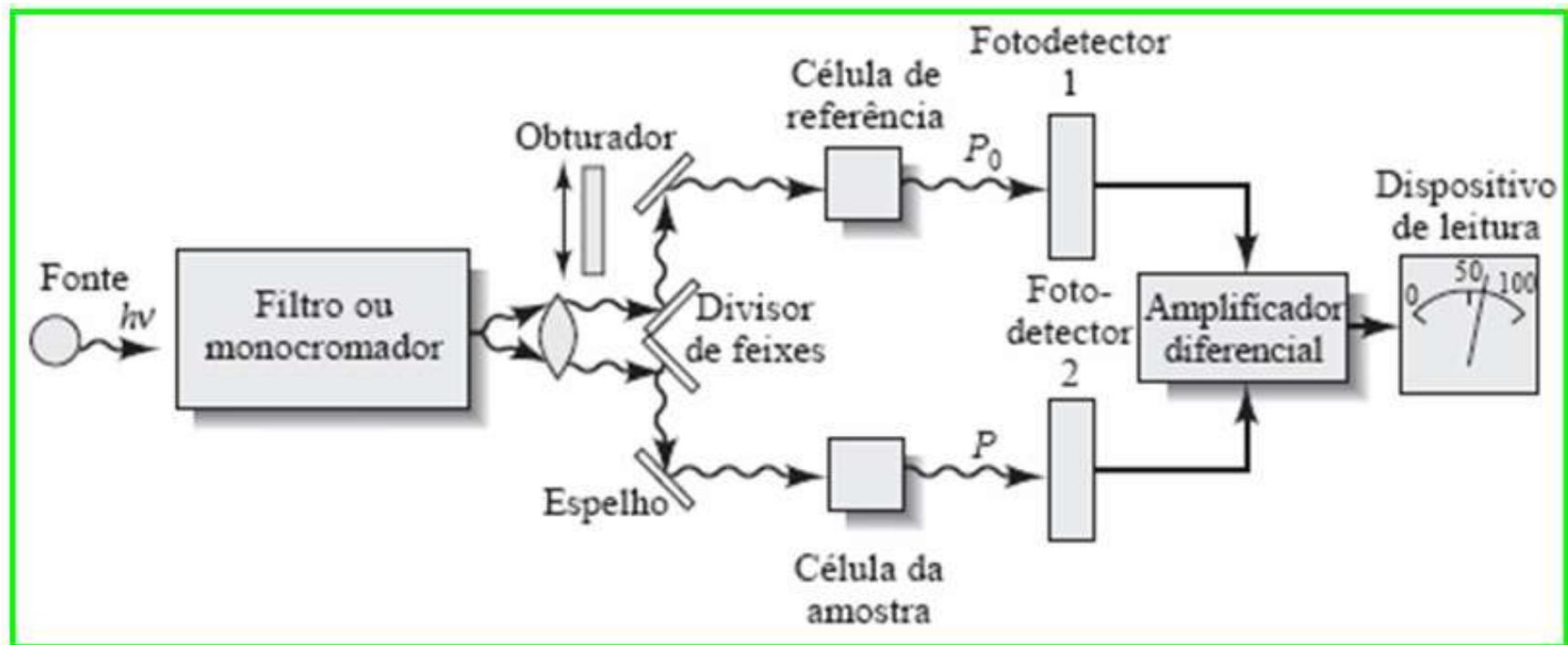
EQUIPAMENTOS

- **Figura:** Esquema de um **espectrômetro de feixe único**. A radiação vinda de um filtro ou monocromador passa por uma célula de referência ou célula da amostra.



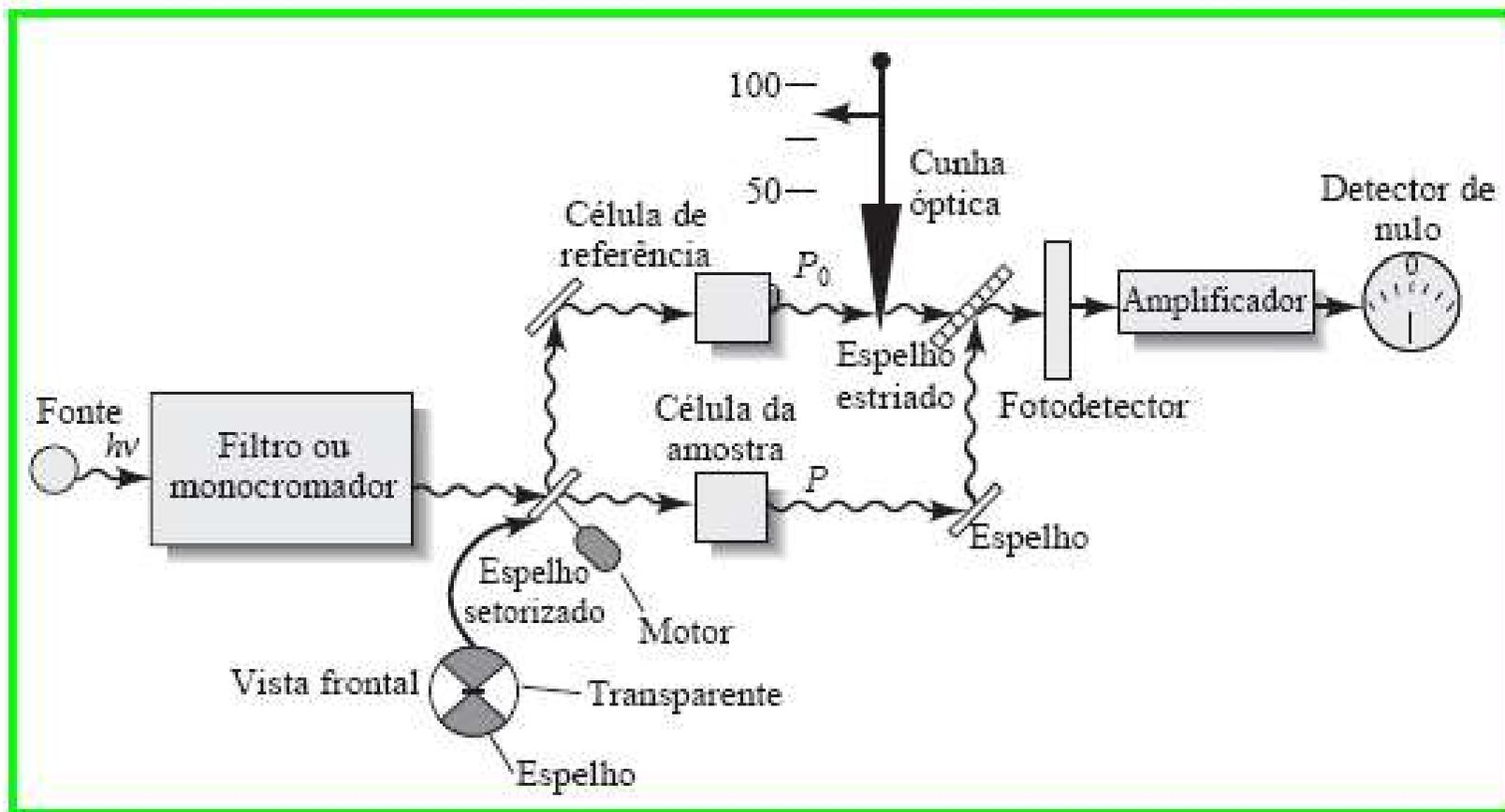
EQUIPAMENTOS

- **Figura:** Esquema de **espectrômetro de feixe duplo espacial**. Nesse caso, a radiação vinda do filtro ou monocromador é dividida em dois feixes que passam, simultaneamente, pela célula de referência e da amostra antes de atingir **dois detectores casados**.



EQUIPAMENTOS

- **Figura:** No espectrofotômetro de feixe duplo temporal, o feixe é alternadamente enviado através das células de referência e da amostra antes de atingir um **único fotodetector**. (necessário fazer correção)



EQUIPAMENTOS

- **Espectrofotômetros mono-feixe:** ajusta-se a transmitância em 0%, fechando o obturador entre a fonte de radiação e o detector.
- Após ocorre o **ajuste de transmitância em 100%**. Coloca-se o solvente (branco) no caminho ótico, abre-se o obturador e varia-se a intensidade da radiação até que o **sinal seja de 100% de transmitância**.
- Então substitui-se o **recipiente com solvente pelo recipiente com a amostra** e o percentual de transmitância da mesma é lido no **indicador de sinal**

EQUIPAMENTOS

- **Espectrofotômetros de duplo-feixe:** dois feixes de radiação são formados no espaço. Um feixe passa pela solução de referência (branco) até o transdutor e o segundo feixe, ao mesmo tempo, passa através da amostra até o segundo transdutor.
- Nos espectrofotômetros deste tipo o ajuste do 0% é feito com a interrupção de radiação nos dois feixes e o **100% de transmitância** é ajustado com o solvente (branco) colocado no **caminho óptico dos dois feixes**.

FUNDAMENTOS ESPECTROSCOPIA UV-Vis

B.4. ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **TIPOS DE ANÁLISE**
- **Análise qualitativa:** pela análise da absorvância é possível determinar qual **espécie química** esta presente na amostra.
- Também é possível detectar **contaminações** ou **processos de decomposição** de matérias-primas pela comparação dos espectros de absorção da matéria e do padrão da mesma.

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **TIPOS DE ANÁLISE**
- ***Análise quantitativa:*** a condição essencial para qualquer determinação por espectrofotometria no visível e ultravioleta é a observação da lei de Beer.
- ***Outras condições como pH, técnicas de extração por solventes, ajuste do estado de oxidação, remoção prévia dos interferentes, controle da força iônica do meio, e as variações das temperaturas também são observadas.***

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **AUTOMAÇÃO**
- O uso desses instrumentos em laboratórios de análises clínicas foi logo estendido a laboratórios de controle de qualidade de processos industriais num variado tipo de amostras como ar, água solo, produtos agrícolas e farmacêuticos.
- As vantagens dos métodos automatizados são:
 - - maior velocidade no processamento das análises;
 - - maior confiabilidade nos resultados;
 - - minimização de contaminações;
 - - diminuição na geração de resíduos;
 - - menor consumo de amostras e reagentes.

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

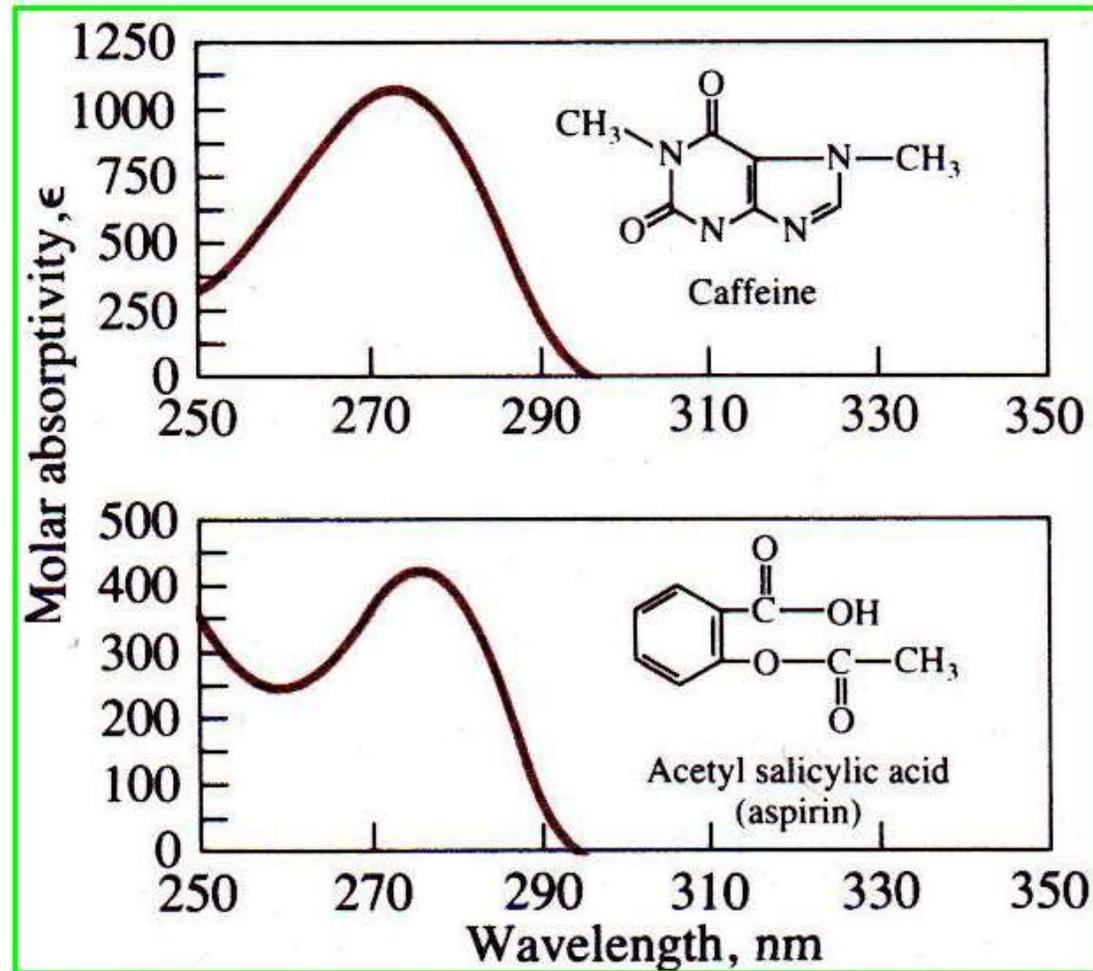
- **O QUE GOSTARIÁAMOS QUE SOUBESSEM:**
 - **Compreender o princípios de espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e do visível;**
 - **Entender conceitos de transmitância e absorbância;**
 - **Conhecer a Lei de Lambert-Beer;**
 - **Conhecer a instrumentação de espectrofotometria;**
 - **Conhecer cálculos teóricos de λ_{\max} .**

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **Absorção de Luz**
- A absorção de radiação *UV-Visível* se deve ao fato das moléculas apresentarem elétrons que podem ser **promovidos a níveis de energia mais elevados** mediante a absorção de energia.
- Em alguns casos a energia necessária é proporcionada pela radiação com **comprimentos de onda no visível** e o espectro de absorção estará na região visível.
- Em outros casos, **é necessária energia maior**, associada à radiação ultravioleta.

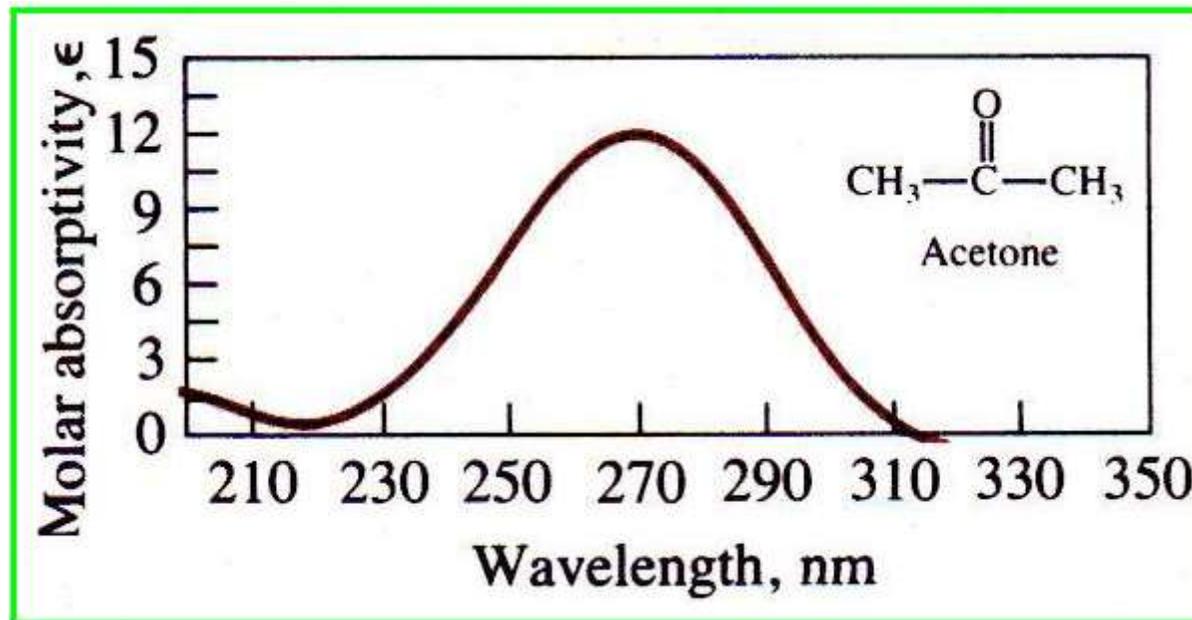
ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **Figura:** Espectro de absorção da Cafeína e AAS



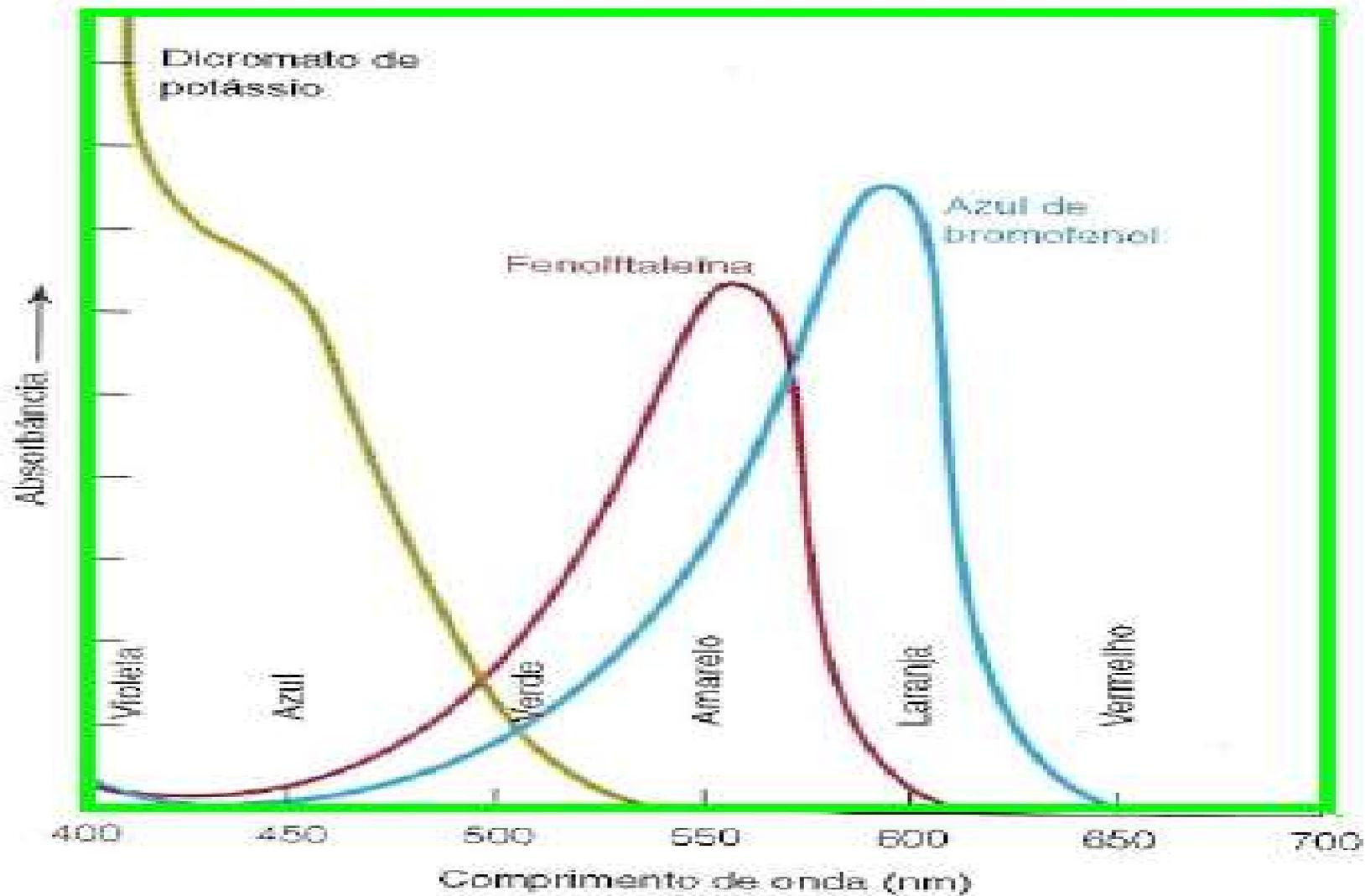
ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **Figura:** Espectro de absorção da acetona



ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- Espectros de Absorção:



ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **Espectros de Absorção: Servem para:**
- **Identificar substâncias:** as curvas de absorção são uma espécie de “impressão digital” das substâncias e caracterizam a presença desses compostos.
- **Identificar grupamentos químicos.**
- **Indicar os comprimentos de onda para a dosagem das substâncias.**

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **Espectroscopia**
- **Definição:** O termo espectroscopia é a designação para toda técnica de levantamento de dados físico-químicos através da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra.
- **Estudo da interação luz-matéria (energia quantizada - fótons).**
- **Pode ser utilizada a luz para medir concentração de uma espécie.**
- **Fundamento baseia-se na interação luz-matéria**
- **Ex.: UV-Vis, Infravermelho, etc.**

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **Espectrograma**
- O resultado é um gráfico obtido do **comprimento de onda** pela **frequência** é chamado **espectro**. Sua impressão gráfica pode ser chamada **espectrograma** ou, por comodidade, simplesmente **espectro**.

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **O que acontece com a Energia radiante:**
- **A energia incidente pode ser refletida, transmitida ou absorvida.**

- **As condições para que haja essa absorção são:**
- **- A frequência da onda incidente coincidir com uma frequência natural de um tipo de oscilação do sistema;**
- **- Sejam respeitadas as regras de seleção quânticas inerentes ao sistema e à faixa de frequências particular envolvida.**

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- Os três os principais tipos de processo pelos quais a radiação interage com a amostra e é analisada:
- 1) **Espectroscopia de absorção** - Correlaciona a quantidade da energia absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente.
- 2) **Espectroscopia de emissão** - Analisa a quantidade de energia emitida por uma amostra contra o comprimento de onda da radiação absorvida. Consiste fundamentalmente na re-emissão de energia previamente absorvida pela amostra

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

- **3) Espectroscopia de espalhamento (ou de dispersão)** - Determina a quantidade da energia espalhada (dispersa) em função de parâmetros tais como o comprimento de onda, ângulo de incidência e o ângulo de polarização da radiação incidente.

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

Como ocorre a absorção da luz?

• A absorção de radiação UV ou visível por uma espécie atômica ou molecular pode ser considerada como um processo que ocorre em duas etapas:

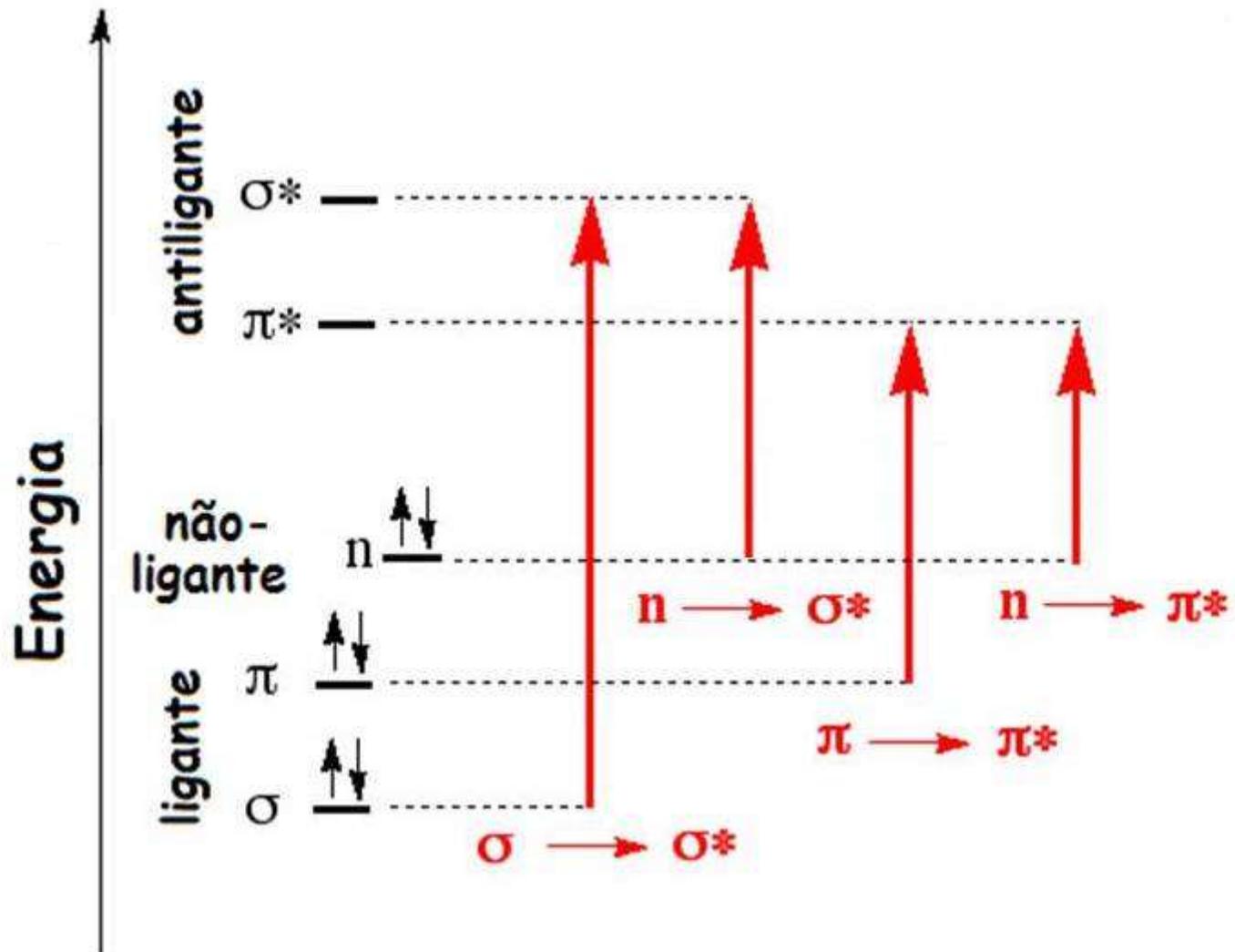
- $M + h\nu \rightarrow M^*$ **excitação**
- $M^* \rightarrow M + \text{calor}$ (desprezível) **relaxação**

• São três tipos de transições eletrônicas:

- 1) elétrons p, s e n (moléculas e íons inorgânicos)
- 2) elétrons d e f (íons de metais de transição)
- 3) transferência de carga (complexos metal-ligante)

Obs.: Se M^* sofrer decomposição ou formar novas espécies, o processo é chamado de **reação fotoquímica** e, neste caso, não será possível fazer a quantificação de M.

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis



Níveis de energia eletrônico molecular.

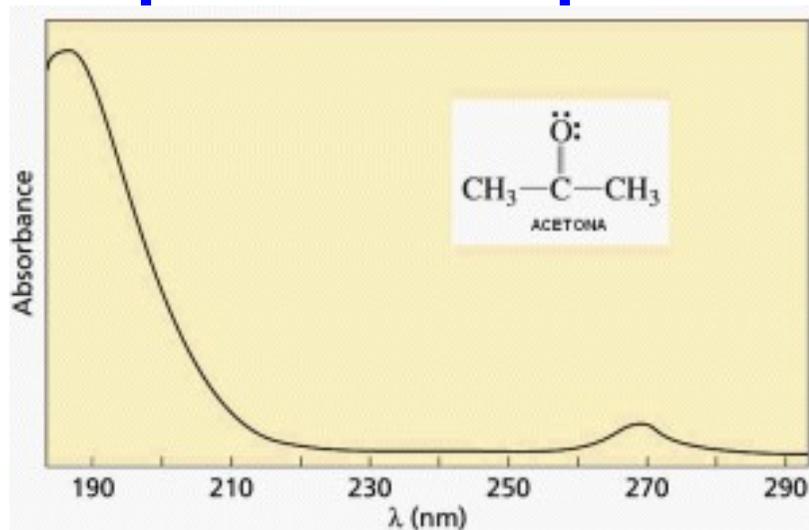
ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

Comprimentos de onda de absorção característicos das transições eletrônicas de compostos orgânicos.

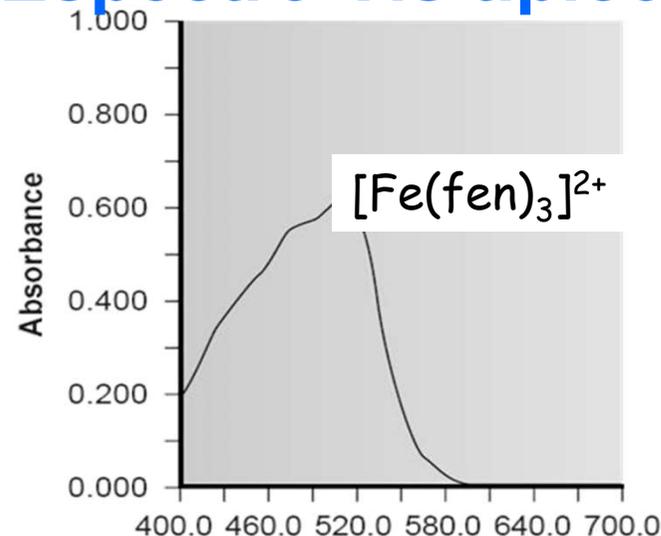
Transição	Faixa de comprimentos de onda (nm)	Exemplos
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200	C-C, C-H
$n \rightarrow \sigma^*$	160 - 260	H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200 - 500	C=C, C=O, C=N, C≡C
$n \rightarrow \pi^*$	250 - 600	C=O, C=N, N=N, N=O

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

Espectro UV típico



Espectro Vis típico



Os máximos de absorção devem-se à presença de cromóforos na molécula. (Temos duas absorções em 190 e 270 nm no espectro da acetona e uma em 510 nm no espectro do complexo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$).

Cromóforo

•Átomo ou grupo de átomos que absorve radiação.

Auxocromos

•Átomo que não absorve radiação.
•Modifica alguma característica da absorção do cromóforo.

ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

Como melhorar a absorção da luz?

- Se o **analito M** não for uma **espécie absorvente** ou que tenha **uma baixa absorção**, deve-se buscar reagentes reajam seletiva e quantitativamente com **M** formando produtos que absorvam no UV ou no visível.
 - Uma série de agentes complexantes são usados para determinação de espécies inorgânicas.
 - Exemplos: SCN^- para Fe^{3+} ; I^- para Bi^{3+} .

Observar também:

- Natureza do solvente, pH, temperatura, concentração de eletrólitos e presença de **substâncias interferentes** são as variáveis comuns que influenciam o espectro de absorção e, evidentemente, seus efeitos precisam ser conhecidos.

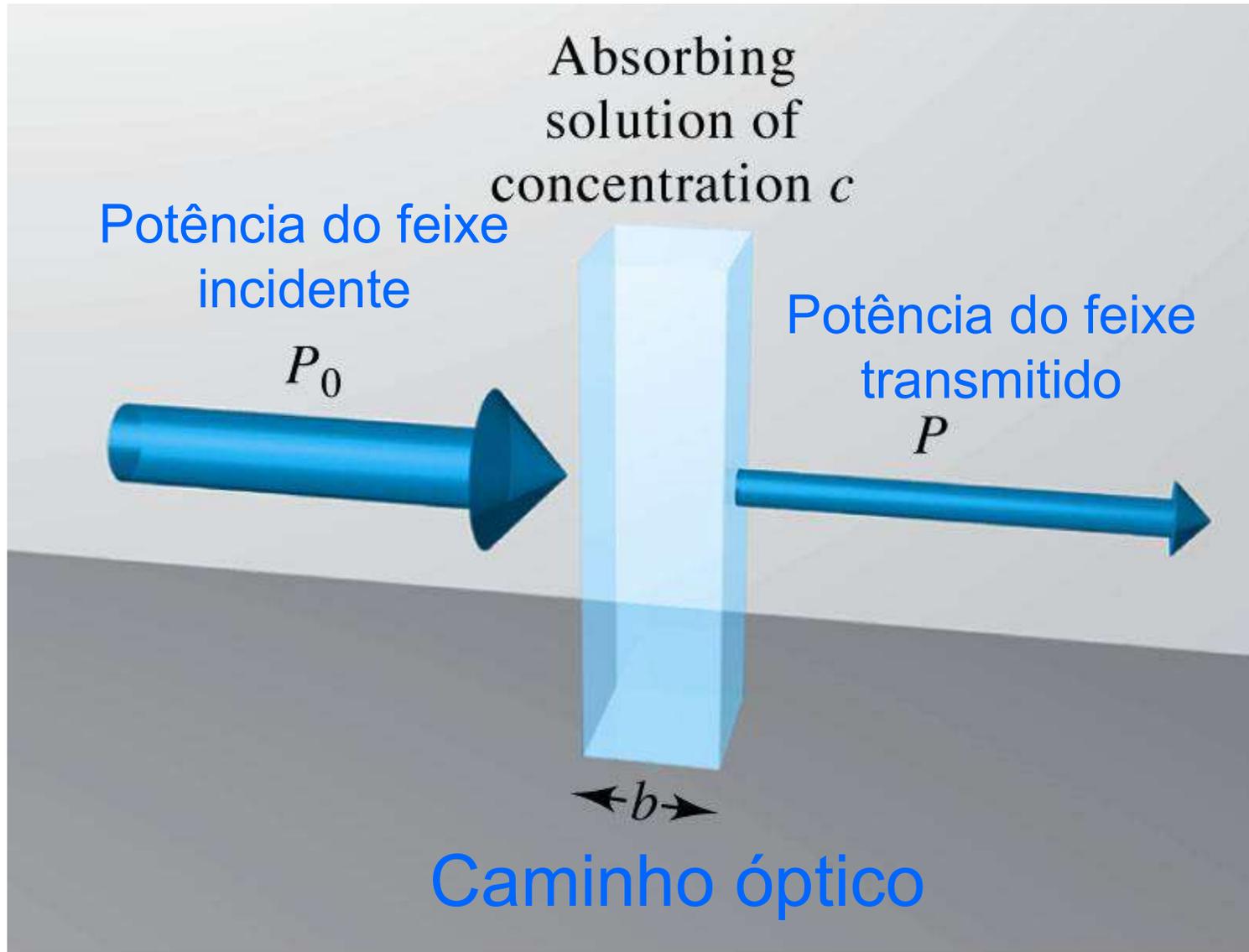
ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/Vis

B.5. LEI DE LAMBERT-BEER

QUAL A RELAÇÃO ENTRE
A
ABSORÇÃO
E A
CONCENTRAÇÃO?

LEI DE LAMBERT-BEER

- Absorbância (A)/Transmitância (T):



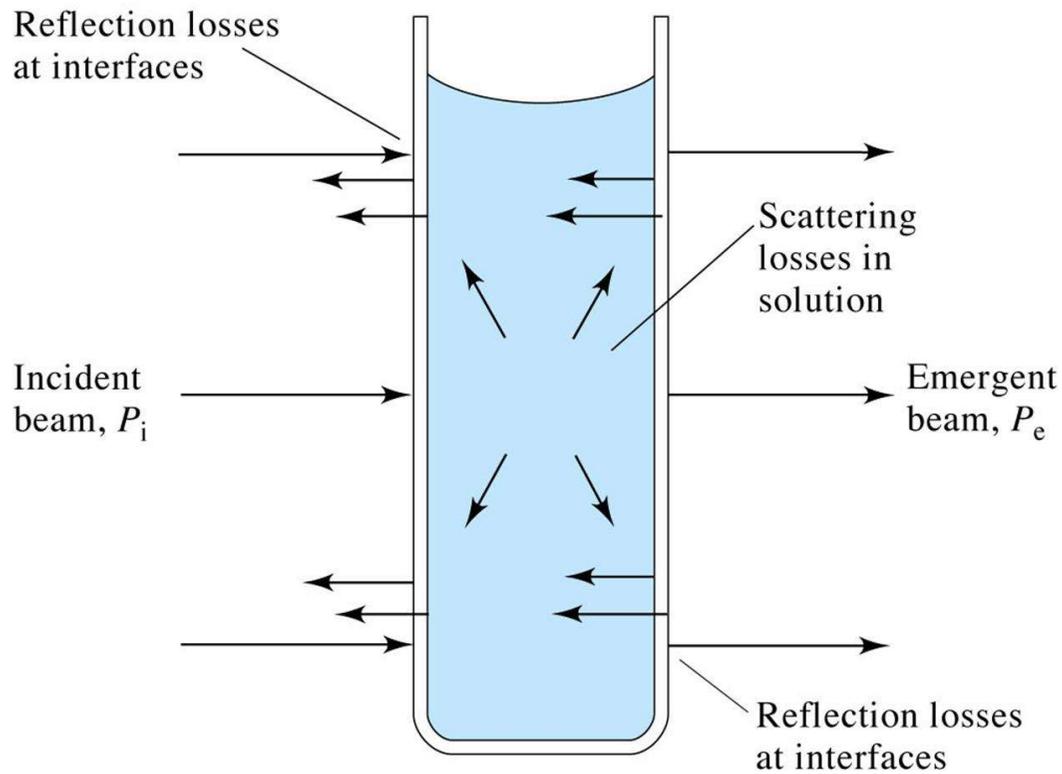
$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

LEI DE LAMBERT-BEER

- **Absorbância (A)/Transmitância (T):**

Perdas por reflexão e espalhamento com uma solução contida em uma célula (cubeta) de vidro típica.



© 2007 Thomson Higher Education

As reflexões ocorrem em qualquer interface que separa os materiais.

Como não há como evitar estas reflexões e espalhamentos, torna-se necessário usar a **mesma cubeta** (ou uma idêntica) nas medidas das várias soluções dos padrões e da solução amostra do analito.

LEI DE LAMBERT-BEER

- **Absorbância (A)/Transmitância (T):**

Para compensar os efeitos da perda de potência do feixe luminoso ao atravessar o solvente, a potência do feixe transmitido pela solução do analito deve ser comparada com a potência do feixe transmitido em uma **cubeta idêntica** contendo apenas o solvente.

$$T = \frac{P_{\text{solução}}}{P_{\text{solvente}}} \approx \frac{P}{P_0} \Rightarrow A = -\log T = \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}}$$

Se o material de fabricação da cubeta provocar uma diminuição na potência do feixe luminoso, essa diminuição também será compensada.

LEI DE LAMBERT-BEER

- **Histórico:**
- A lei de **Beer-Lambert**, também conhecida como lei de **Beer-Lambert-Bouguer** ou simplesmente como lei de **Beer** é uma relação empírica que relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por esta.
- **OBS.:** A lei de Beer foi descoberta independentemente (e de diferentes maneiras) por Pierre Bouguer em 1729, Johann Heinrich Lambert em 1760 e August Beer em 1852.

LEI DE LAMBERT-BEER

- **Absorbância (A)/Transmitância (T):**
- **Potencia Radiante (P) =** é a energia de um feixe que atinge uma determinada área por unidade de tempo.
- **Transmitância (T):** A razão da potencia radiante do feixe transmitido (P) pela potência radiante do feixe incidente (P₀).

$$T = P/P_0$$

- **A transmitância (T)** esta relacionada com a espessura do meio.
- **Absorbância (A):** ao contrário da transmitância ou seja é antilog da transmitância.

$$A = -\log_{10}T = P/P_0$$

LEI DE LAMBERT-BEER

- Absorbância (A)/Absortividade (a):
- A absorbância (A) esta relacionada com a concentração da substância pela ...
- Lei de Lambert Beer
- Para radiações monocromática, a absorbância (A) é diretamente proporcional ao comprimento do caminho óptico (b) através do meio e a concentração (c) das espécies absorventes. A constante de proporcionalidade, chamada de absortividade (a).

$$A = abc$$

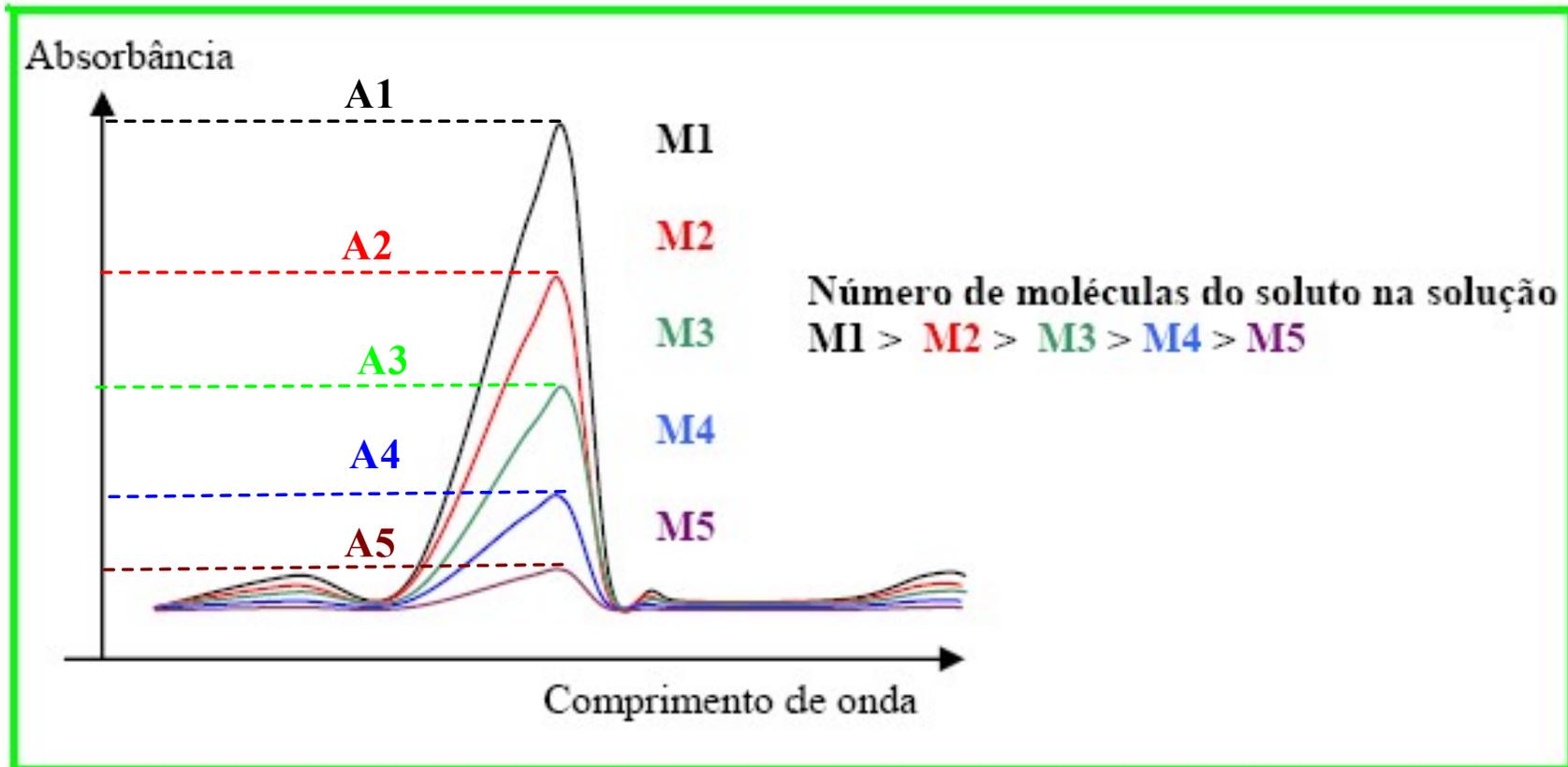
LEI DE LAMBERT-BEER

- **ABSORTIVIDADE MOLAR (ϵ):**
- **Quando a caracterização da espécie absorvente esta expressa em mols por litro e a largura da cela em centímetros, a absortividade é chamada de absortividade molar é representada por ϵ .**

$$A = \epsilon bc$$

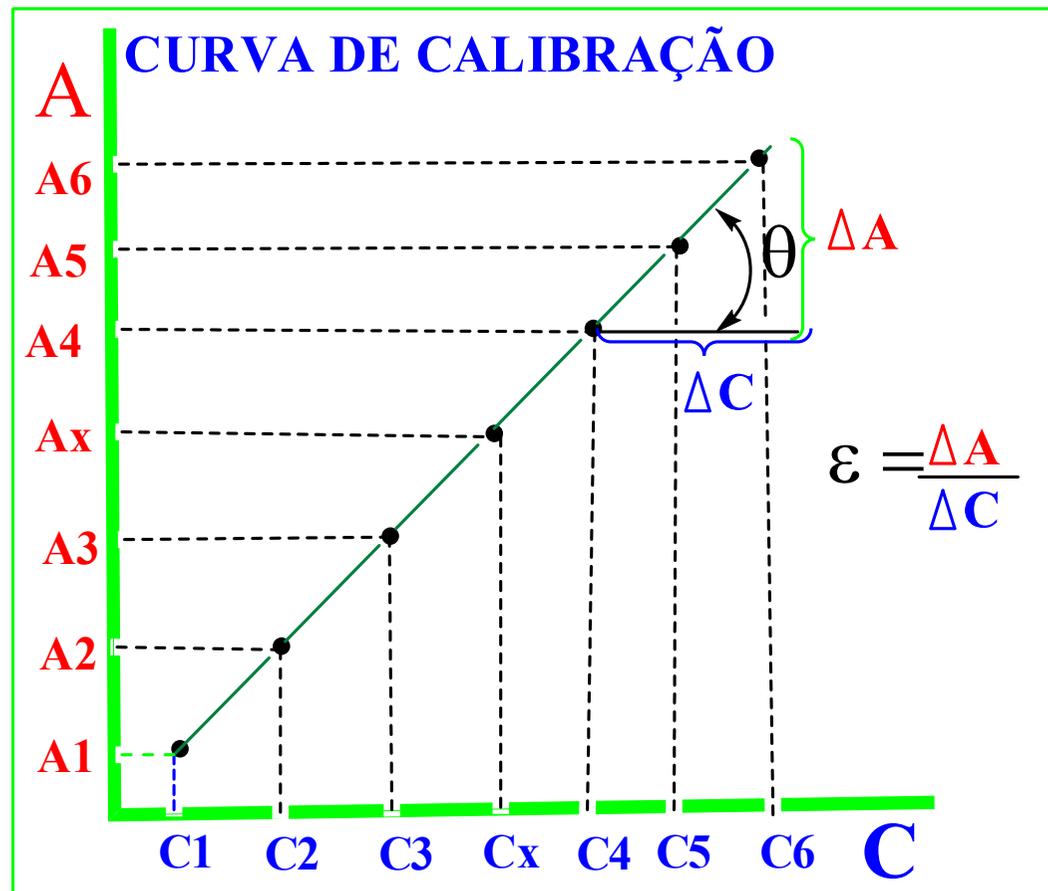
LEI DE LAMBERT-BEER

- Espectro de UV-Vis de uma substância qualquer em diferentes concentrações



LEI DE LAMBERT-BEER

- Curva de calibração de um espectrofotômetro.



LEI DE LAMBERT-BEER

- **Desvios da Lei de Lambert-Beer:**
 - **Desvios Reais**
 - **Desvios Aparentes**
 - **Desvios Químicos**
 - **Desvios Instrumentais**

LEI DE LAMBERT-BEER

- **Desvios da Lei de Lambert-Beer:**
- **Desvios Reais:**
- São desvios que ocorrem devido às interações dos centros absorventes e a variação do **índice de refração**.
- Na derivação da Lei de Beer admitimos que os centros absorventes não tem interações entre si ou com outras espécies presentes na solução isso faz com que a Lei de Beer tenha caráter de uma lei limite aplica principalmente para soluções **muito diluídas**.

LEI DE LAMBERT-BEER

- **Desvios da Lei de Lambert-Beer:**
- **Desvios Aparentes:** podem ser classificados em:
 - **Desvios Químicos:** aqueles que ocorrem devido a associação ou dissociação da espécie absorvente ou então o constituinte não é completamente convertido em uma única espécie absorvente
 - **Desvios Instrumentais:**
 - i) São desvios que ocorrem devido ao instrumento utilizado na medição da absorbância.
 - ii) Largura finita da faixa espectral escolhida;
 - iii) Radiação estranha refletida dentro do equipamento que alcançou o detector;
 - iv) Variação da resposta do detector;
 - v) Flutuação da intensidade da fonte.

LEI DE LAMBERT-BEER

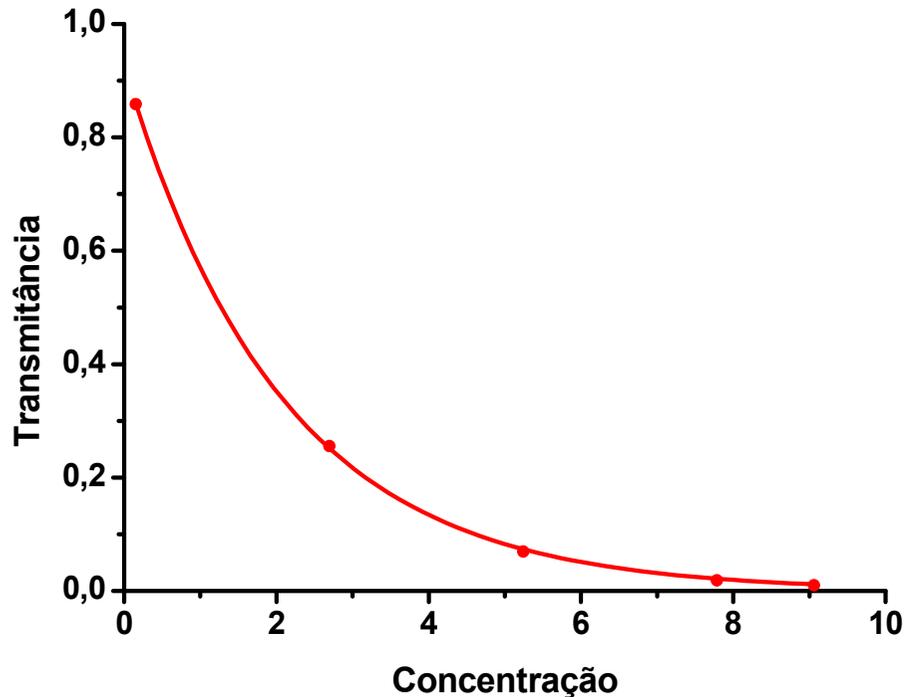
- **Resumo dos Desvios da Lei de Beer-Lambert**
- A lei de Beer descreve o comportamento da absorção apenas para soluções diluídas.
- Em concentrações acima de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, haverá desvios da relação linear entre a absorvância e a concentração.
- Ocorrem desvios quando o soluto colorido ioniza-se, dissocia-se ou se associa em solução.
- Altas concentrações de eletrólitos leva a um afastamento da lei de Beer.
- Ocorrem discrepâncias quando a luz usada não é monocromática.

LEI DE LAMBERT-BEER

LEI DE LAMBERT-BEER

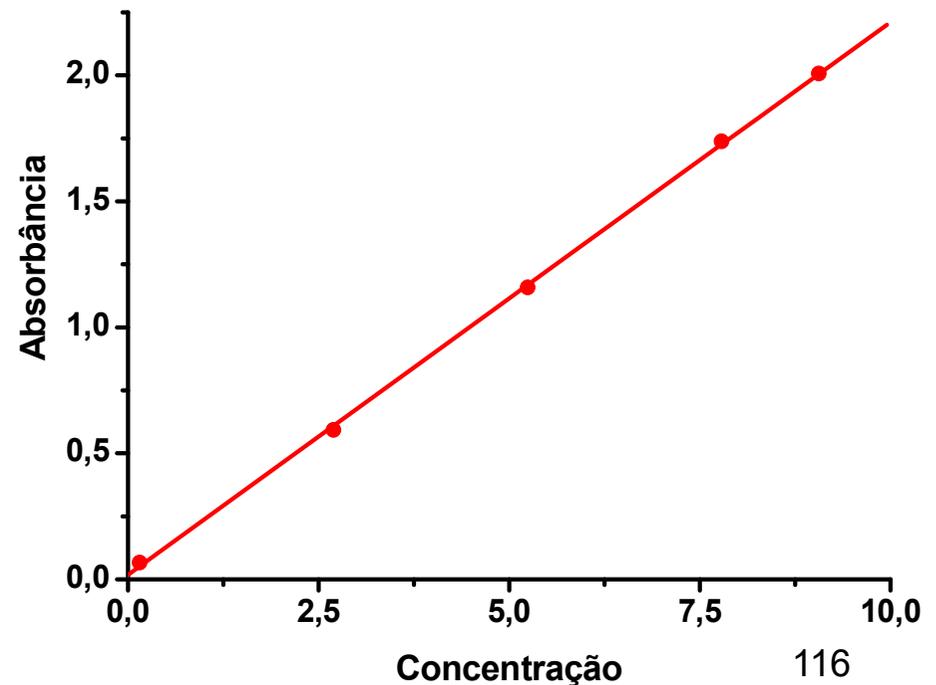
$$A = abc^k \text{ (g/L)}$$

Onde A é a absorvância, a é a **absortividade** e c é a concentração em g/L



$$A = \epsilon bc^k \text{ (mol/L)}$$

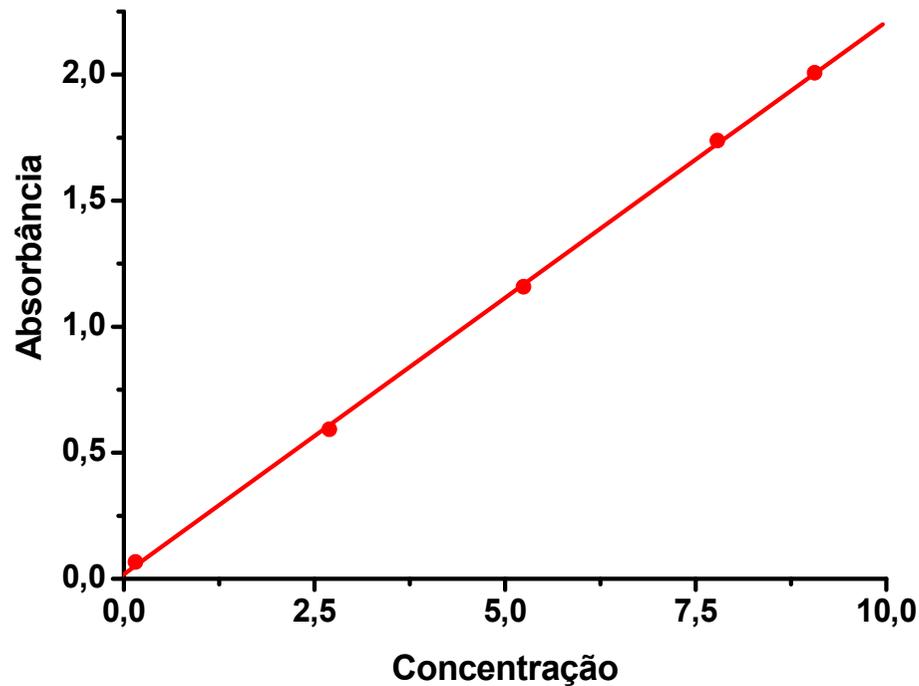
Onde A é a absorvância, ϵ é a **absortividade molar** e c é a concentração em mol/L.



LEI DE LAMBERT-BEER

LEI DE LAMBERT-BEER

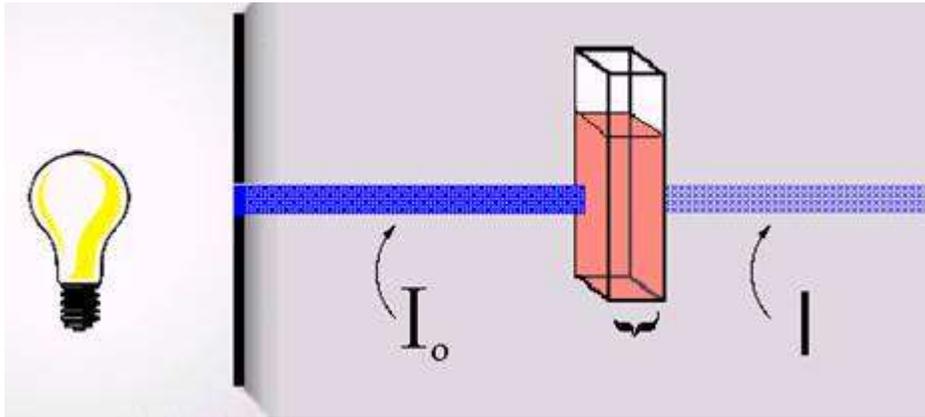
$$A = \epsilon bc$$



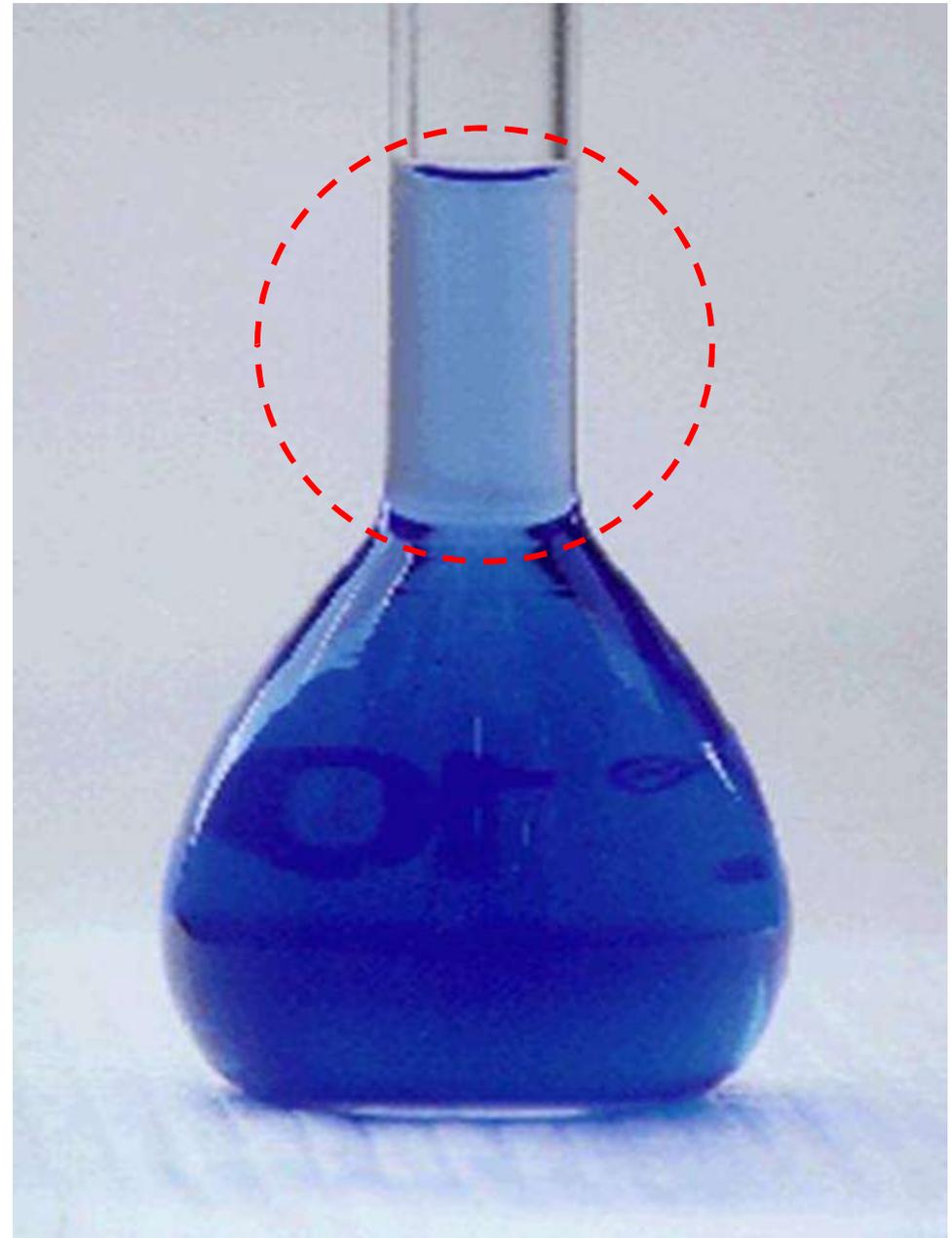
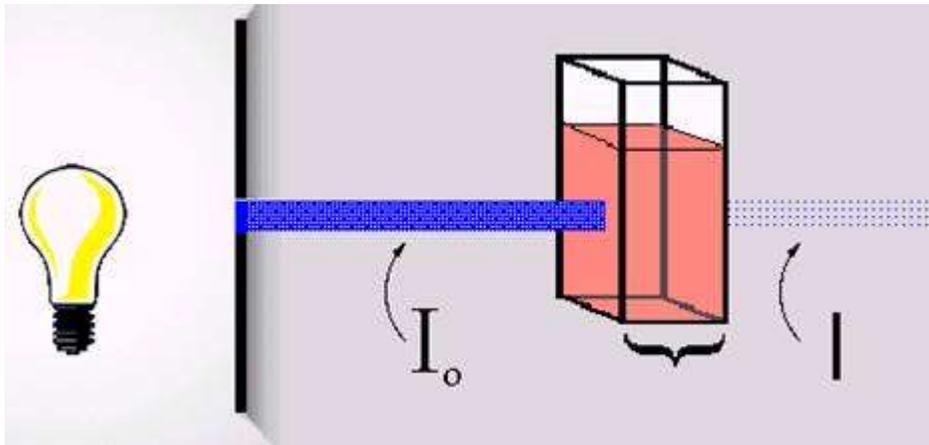
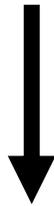
A absorbância aumenta conforme aumenta qualquer um dos três: ϵ , b ou c

ϵb é a inclinação de $A \times C$ e, portanto, responsável pela sensibilidade do método.

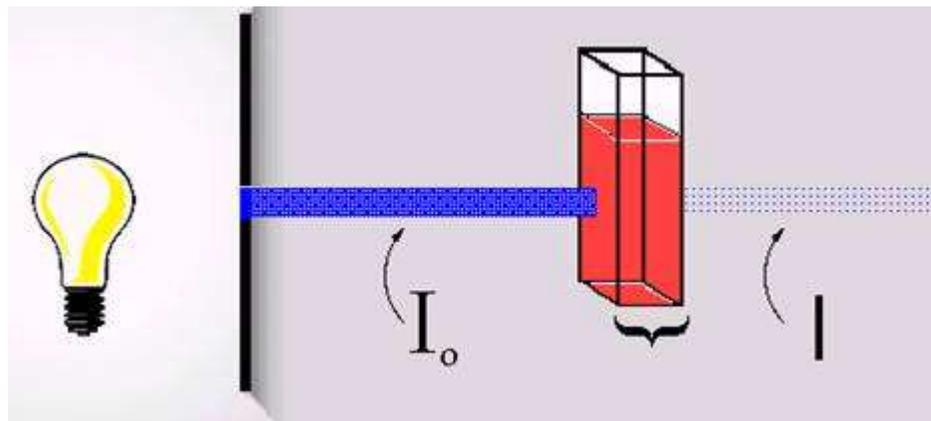
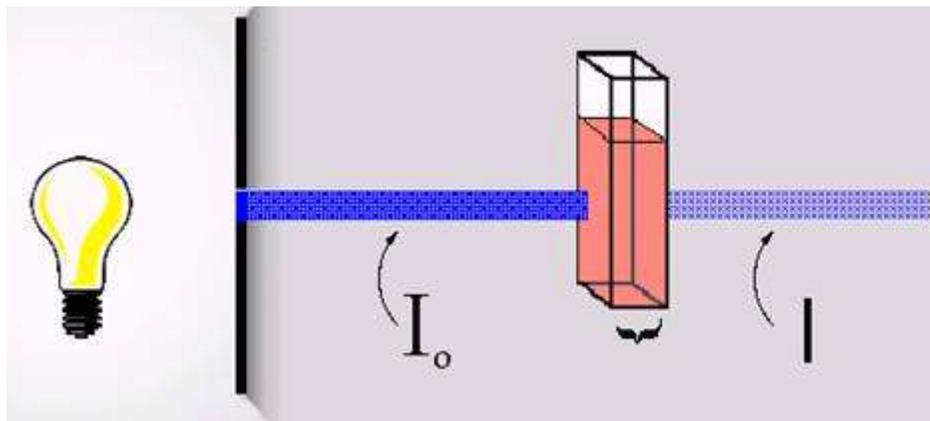
LEI DE LAMBERT-BEER



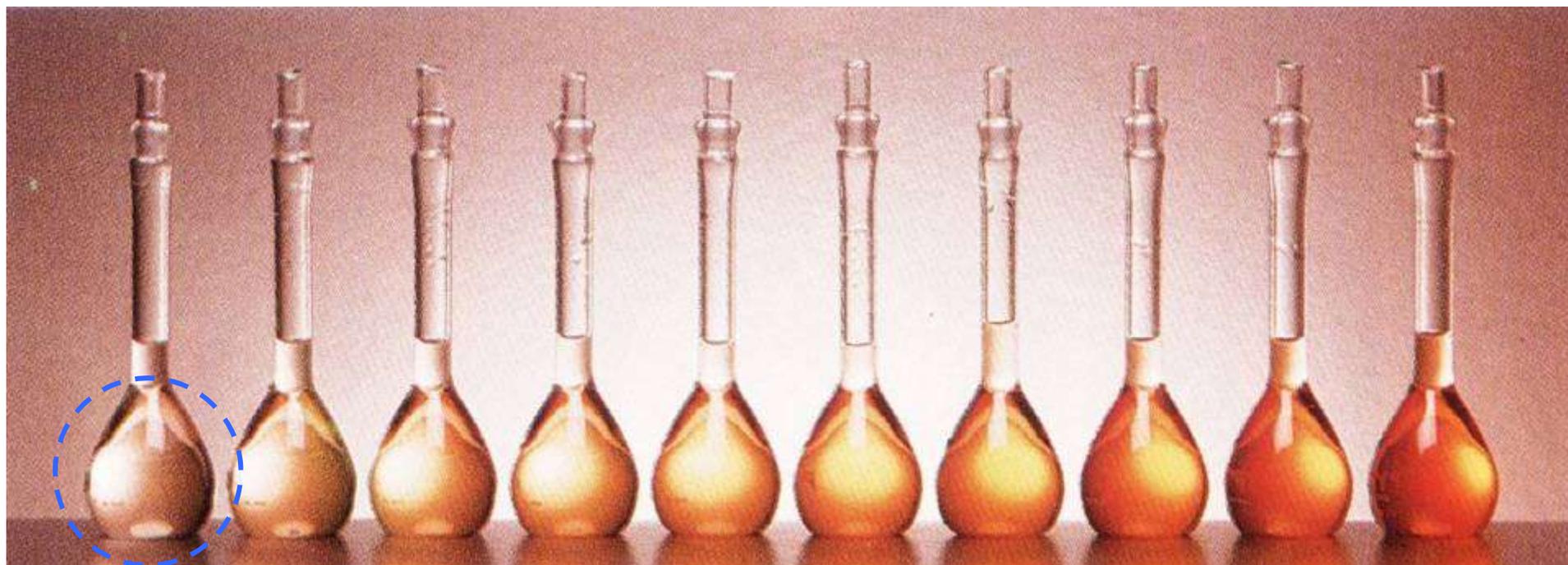
Aumento do
caminho óptico



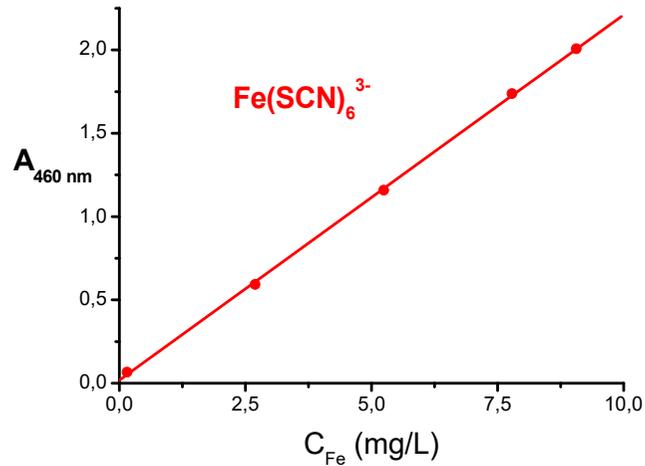
LEI DE LAMBERT-BEER



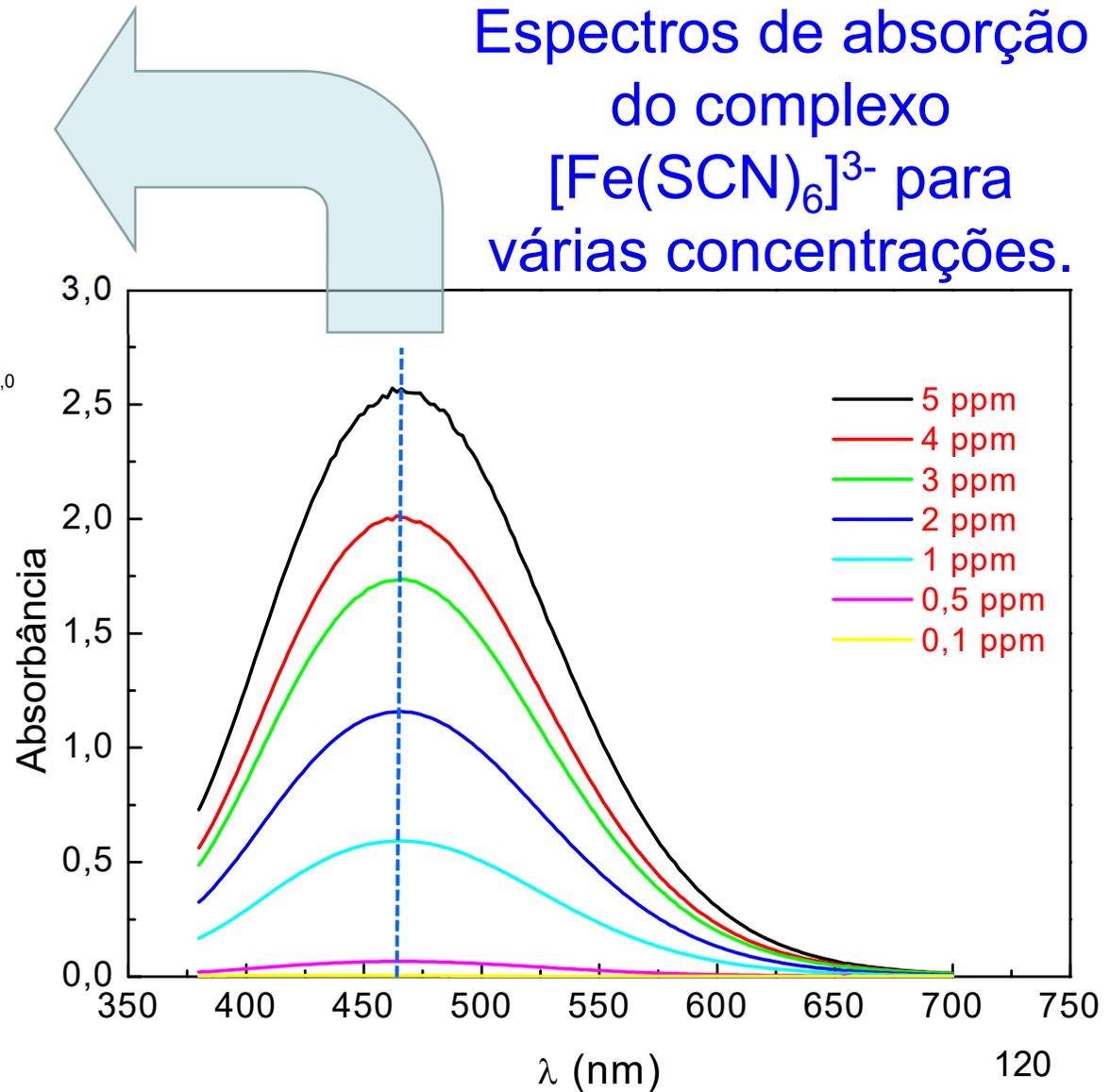
Aumento da concentração



LEI DE LAMBERT-BEER



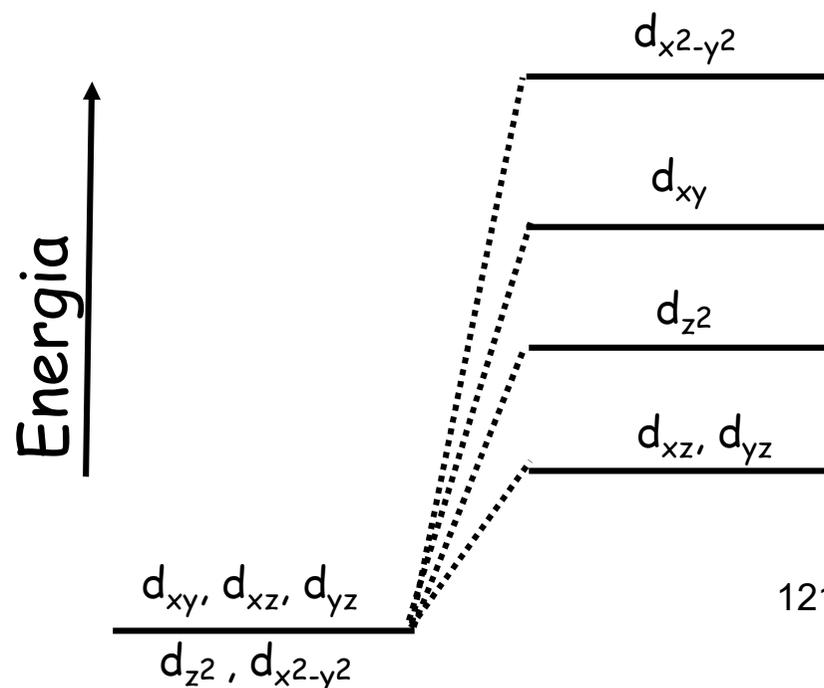
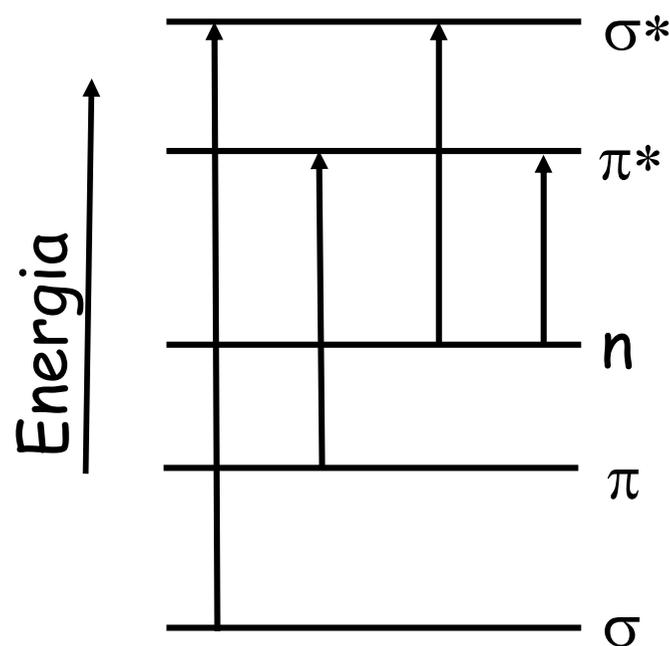
Com os valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) constrói-se a curva analítica.



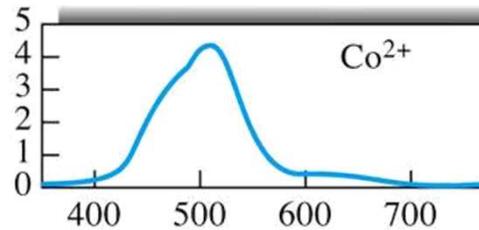
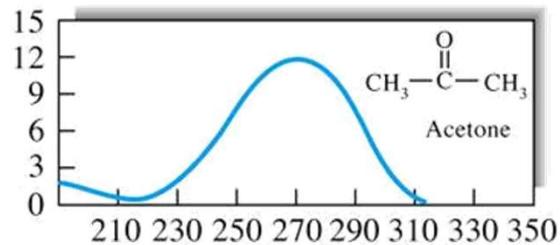
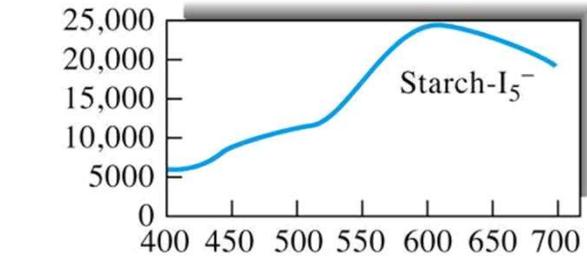
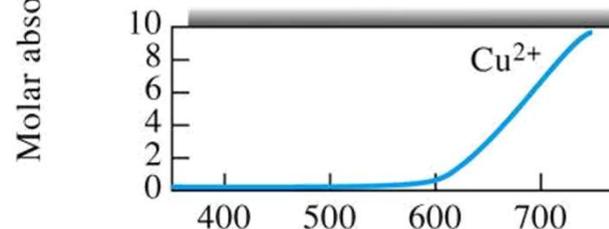
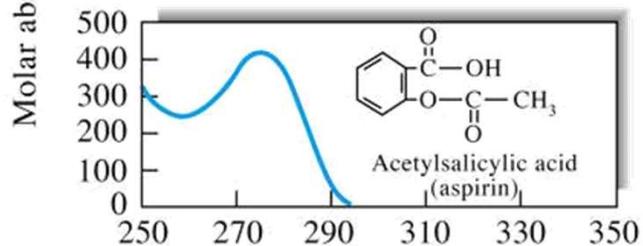
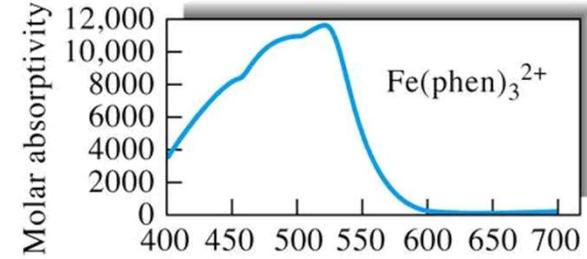
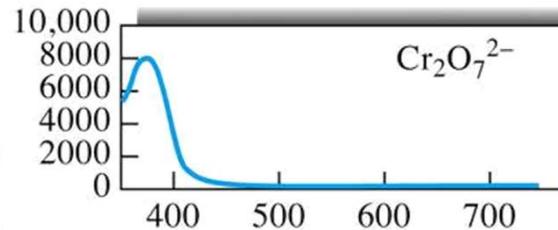
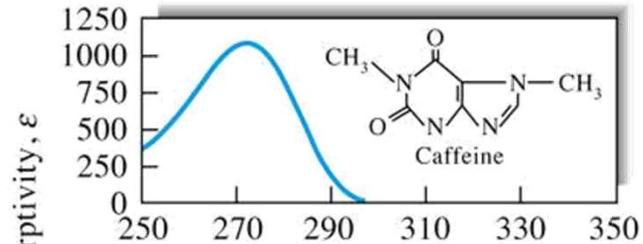
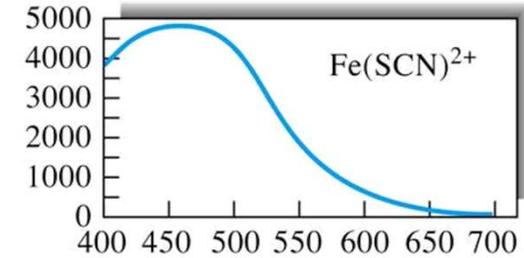
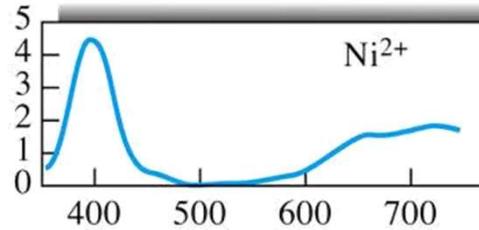
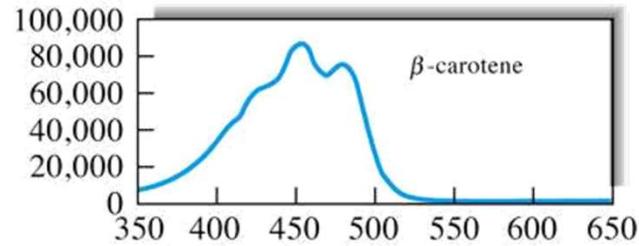
LEI DE LAMBERT-BEER

Aplicações:

- Como mencionado anteriormente, são três tipos de transições eletrônicas, de acordo com a espécie absorvente:
 - 1) elétrons π , σ e n (moléculas orgânicas)
 - 2) elétrons d e f (íons de metais de transição)
 - 3) transferência de carga (complexos)



LEI DE LAMBERT-BEER



© 2007 Thomson Higher Education

© 2007 Thomson Higher Education

© 2007 Thomson Higher Education

Moléculas

Íons

Complexos

LEI DE LAMBERT-BEER

Os métodos espectrofotométricos apresentam características importantes:

- 1) Ampla aplicação para sistemas orgânicos e inorgânicos;
- 2) Limites de detecção típicos de 10^{-4} a 10^{-5} mol/L (podem ser melhorados para 10^{-6} a 10^{-7} mol/L);
- 3) Seletividade de moderada a alta;
- 4) Boa exatidão (tipicamente as incertezas são da ordem de 1 a 3%, podendo ser melhoradas a décimos percentuais com alguns cuidados especiais);
- 5) Facilidade e conveniência na aquisição de dados.
- 6) Baixo custo.

LEI DE LAMBERT-BEER

Análise quantitativa:

A primeira etapa da análise envolve o estabelecimento das condições de trabalho.

- **Determinação do(s) máximo(s) de absorção**
 - No máximo de absorção
 - Máxima sensibilidade por unidade de concentração, os efeitos de desvios da lei de Beer são menores.
 - O **ajuste do comprimento de onda é mais reprodutível**, não implicando em variações significativas de ϵ e, por consequência, da absorbância.

Não é seguro pressupor uma concordância com a lei de Beer e usar apenas um padrão para determinar a absorvidade molar.

Assim é recomendável a construção das curvas:

- Curva analítica, em casos mais simples ou
- Adição de padrão, quando a matriz interfere.

FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

B.6. GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- Witt, em 1876, forjou os termos cromóforo e auxocromos.
- Empregam-se os termos:
- **Cromóforos** para ligações insaturadas conjugadas.
- **Auxocromos** para designar grupamentos ligados aos cromóforos que modificam sua absorção.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Efeito Batocrômico:** deslocamento de uma banda para comprimentos de onda maiores (*efeito batocrômico*).
- **Efeito Ipsocrômico:** deslocamento para comprimentos de ondas menores.
- Além dos elétrons π e p , outros dois tipos contribuem para absorções visível e ultravioleta; são os elétrons de carga e os elétrons não emparelhados.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Exemplo:** A diferença na absorção do **trifenilmetano incolor** e **íon trifenilmetil colorido**, por exemplo, verifica-se o profundo efeito da introdução de uma carga permanente.
- A banda visível do **íon trifenilmetil** se deve, provavelmente, a uma transição na qual a distribuição da carga de "**ressonância**" entre várias posições disponíveis nos anéis de fenila se altera momentaneamente sob a influência do campo luminoso.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Exemplo: (Cont.)**
- Tais espectros são denominados de espectros de **ressonância de carga**; são responsáveis *inter alia* pela intensa absorção em **grandes comprimentos de onda e pela cor visível dos corantes de trifenilmetano, canina, entre outros.**
- A presença de um **elétron não emparelhado** de "**ressonância**" num sistema conjugado produz, de maneira similar, os espectros de ressonância de elétrons, que são responsáveis pela cor visível, por exemplo, do **radical trifenilmetil.**

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Exemplos:**
- **Auxocromos típicos:** hidroxila, alcoxila e aroxila, amonia, alcoilamino e arilamino, que promovem toda conjugação com pares solitários em átomos de oxigênio ou nitrogênio.
- **Na Tabela a seguir** encontra-se absorção máxima de grupamentos cromóforo simples.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

CROMÓFORO	SISTEMA	EXEMPLO	λ_{max}	ϵ_{max}	SOLV.
Etileno	C=C	Octeno	185	8000	Hexano
Acetileno	-C \equiv C-	Acetileno	173	6000	Vapor
Carbonila	C=O-	Acetona	188	900	Hexano
Azometina	C=N-	Acetoxima	279 190	15 500	Água
Nitrila	-C \equiv N	Acetonitrila	<160	---	Etanol
Tiocarbonila	C=S	Tiocarbonato de dietila	330	5	Água
Azo	-N=N-	Diazoacetato de etila	252	8000	Etanol
Nitro	NO ₂	Nitrometano	271	19	Álcool
Nitrito	-ON=O	Nitrito de octila	230	2200	Álcool
Nitrato	-ONO ₂	Nitrato e etila	270	12	Dioxana
Sulfóxido	SO	ciclohexilmetil Sulfóxido	210	1500	Álcool
Carboxil	-CO ₂	Ácido acético	204	60	Água

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- Quando **dois ou mais cromóforos** se encontram na mesma molécula, sua absorção é geralmente **aditiva**, contanto que eles estejam separados por duas ou mais ligações simples. **Dois cromóforos em conjugação** (isto é separados somente por uma ligação simples) dão origem a um novo tipo de absorção com λ_{\max} e ϵ_{\max} maiores.

SISTEMA	EXEMPLO	λ_{\max}	ϵ_{\max}
C=C-C=C	Butadieno	217	21000
C=C-C \equiv C	Vinilacetileno	219	65000
C=C-C=N	n-butilcrotonaldimina	220	23000
C=C-C \equiv N	Ciano-1-ciclohexeno	211	11000
C=N-N=C	Butiraldiazina	205	13000
C=C-C=O	Crotonaldeído	217	16000

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- A conjugação de três centros insaturados resulta num aumento posterior de λ_{max} e ϵ_{max} .
- **Tabela :**

SISTEMA	EXEMPLO	λ_{max}	ϵ_{max}
C=C-C=C-C=C	Hexatrieno	258	35000
C=C-C=C=O	Sorbaldeído	263	27000
C=C-C(=O)-C=C	Dipropenilcetona	245	16000
C≡C-C≡C-C=O	Diacetiletileno	226	14500

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **BENZENÓIDES:**
- Os espectros eletrônicos dos sistemas benzenóides diferem, de um modo característico, de seus análogos cíclicos.
- Assim, o benzeno ao contrario do hexatrieno, apresenta uma banda relativamente fraca a $255\text{m}\mu$, mas tem duas bandas fortes a $184\text{ m}\mu$ e $202\text{ m}\mu$.
- **A fusão de dois ou mais núcleos de benzeno resulta em variações na absorção com deslocamento para maiores comprimentos de onda. (Tabela).**

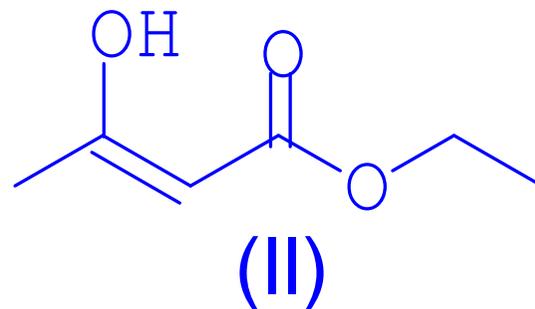
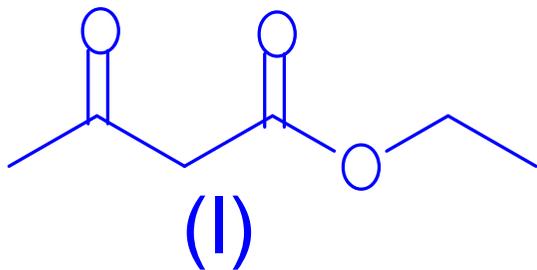
GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

Tabela: Hidrocarbonetos aromáticos (Sistemas Benzenoides)

Aromáticos	λ_{\max}	$\log \epsilon_{\max}$	λ_{\max}	$\log \epsilon_{\max}$	λ_{\max}	$\log \epsilon_{\max}$
Benzeno	184	4,67	202	3,84	255	2,35
Naftaleno	220	5,05	275	3,75	312	2,40
Antraceno	252	5,3	375	3,90	----	----
Fenantreno	252	4,7	295	4,10	2,90	2,90
Criseno	268	5,15	320	4,10	2,80	2,80
Difenila	----	---	252	4,26	----	----

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- O espaço não permite um estudo mais detalhado exceto uma rápida referência a **dois tópicos interessantes**.
- O **primeiro tópico** diz respeito ao tautomerismo ceto-enólico. O exemplo clássico é o **acetilacetato de etila** que pode existir sob a forma ceto (I) e sob a forma enólica (II)



GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- A primeira apresenta absorção típica de um grupamento ceto isolado, enquanto que a segunda apresenta uma banda K de alta intensidade associada com o sistema conjugado, HO-C=C-C=O.
- As proporções das **duas formas** em várias condições são prontamente determinadas com os espectros ultravioleta.
- Na Tabela a seguir, são apresentados os espectros ultravioleta em vários solventes .
- A absorção da **forma ceto é desprezível**, a percentagem de enol presente é 100 (ϵ_m/ϵ_e), em que ϵ_m é a extinção observada a 245m μ e ϵ_e é 1900 e a percentagem de enol 12. Assim, ϵ_e é cerca de 16000 e o uso deste valor permite o cálculo aproximado da percentagem de enol nos diferentes solventes.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

Tabela: Proporções ceto-enol do acetilacetato de etila

SOLVENTE	$\lambda_{\text{max.m}\mu}$	ϵ_{max}	% Enol
Hexano	243,9	8.100	51
Água	255,1	120	-
Éter	243,9	5.100	32
Etanol	235,7	1.900	12

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

O *segundo tópico* se refere aos **isômeros cis e trans**. O **isômero trans** tem o valor mais alto para λ_{\max} (exceto para o azobenzeno) e o maior ϵ_{\max} . Este fato se evidencia pelos dados da

Tabela: Absorção ultravioleta máxima de isomêros cis e trans.

COMPOSTO	CIS		TRANS	
	$\lambda_{\max, \mu\text{m}}$	ϵ_{\max}	$\lambda_{\max, \mu\text{m}}$	ϵ_{\max}
PhCH=CHPh	280	10.500	295	27.000
PhCH=CHCOOH	264	9.500	273	21.000
PhCH=CHCOPh	289	8.000	298	24.000
PhN=NPh	324	15.000	319	20.000

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

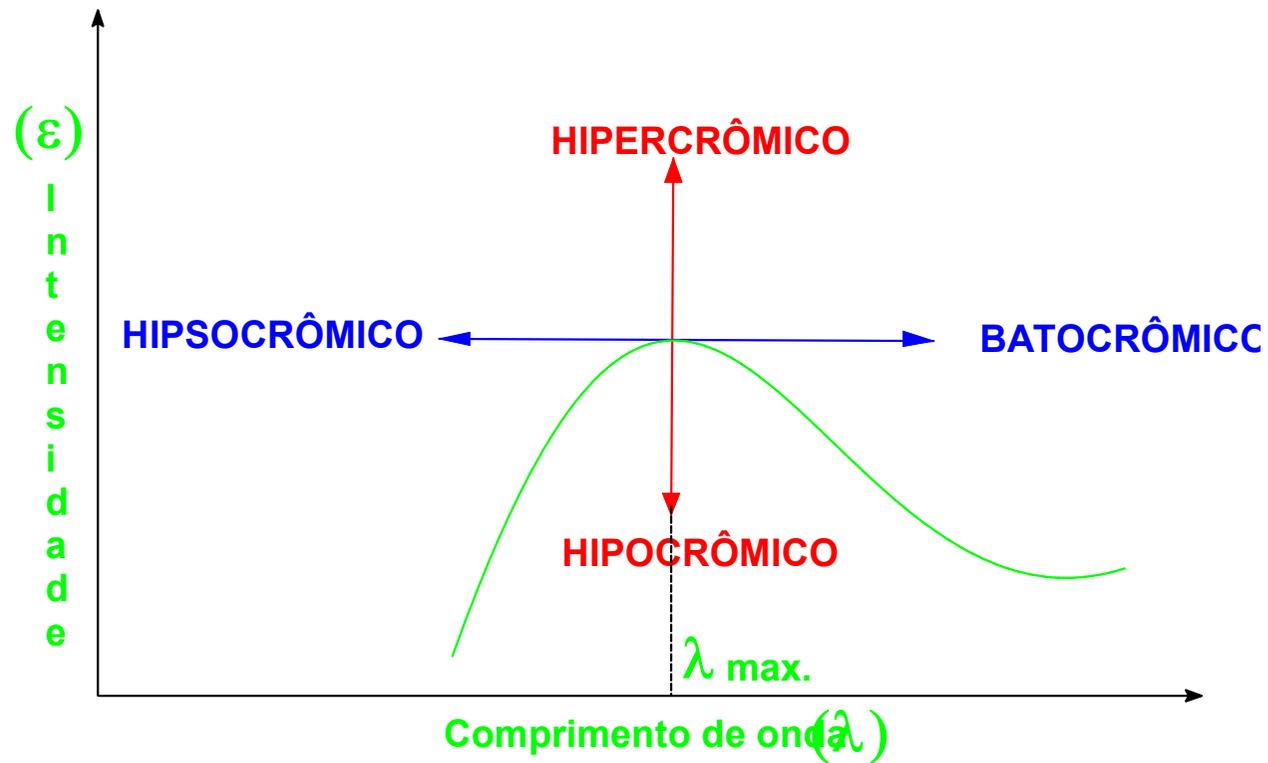
- **Existem quatro tipos de deslocamento da absorção :**
- **1- *Deslocamento Batocrômico* (ou efeito vermelho)** - deslocamento da absorção para um λ maior devido a presença de grupos químicos (Obs. : Um grupo substituinte num cromóforo que leva a uma deslocamento batocrômico é chamado de Auxocromo);
- **2- *Deslocamento Hipsocrômico* (ou efeito azul)** - deslocamento da absorção para um λ menor devido a presença de grupos químicos;
- **3- *Efeito Hiperocrômico*** - aumento da intensidade da absorção devido a presença de grupos químicos;
- **4- *Efeito Hipocrômico*** - diminuição da intensidade da absorção devido a presença de grupos químicos.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Cálculo Teórico da Máxima de absorção (λ_{\max})**
- A partir da estrutura molecular da substância é possível prever, com pequena margem de erro, o seu **máximo de absorção (λ_{\max})**, ou seja, o comprimento de onda máximo absorvido pelo composto.
- Antes de prosseguir, porém, devemos conhecer alguns conceitos fundamentais:
- **Grupo Cromóforo** - Grupo insaturado covalente, responsável pela absorção.
- **Grupo Auxócromo** - Grupo saturado que, quando ligado ao cromóforo, altera o valor do comprimento de onda e/ou a intensidade da absorção necessárias para a transição eletrônica.
- Essas alterações podem constituir um gráfico.

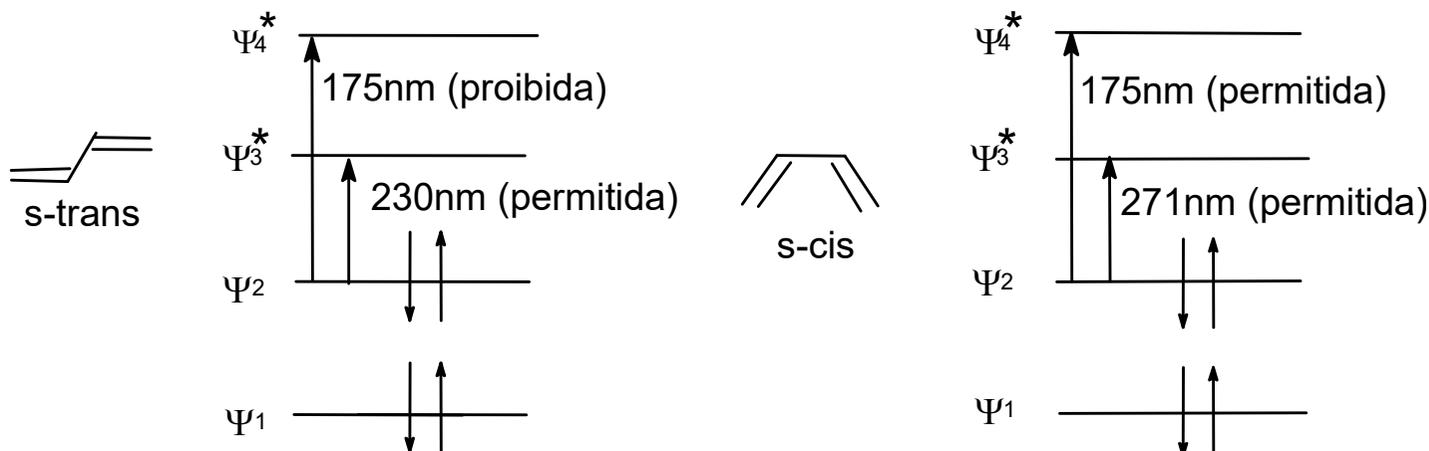
GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

EFEITO DO DESLOCAMENTO DA ABSORÇÃO



GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

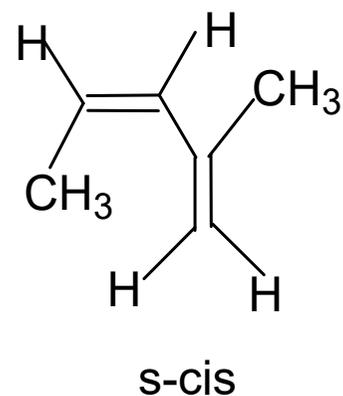
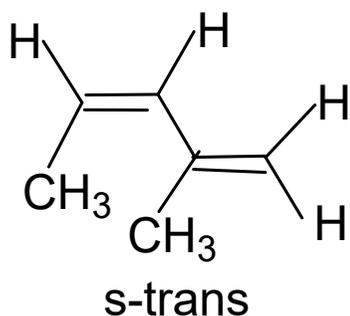
- Regras de Woodward-Fieser para dienos



- No butadieno podem ocorrer duas transições possíveis : $\pi \rightarrow \pi^*$: $\Psi_2 \rightarrow \Psi_3^*$ e $\Psi_2 \rightarrow \Psi_4^*$. A transição $\Psi_2 \rightarrow \Psi_3^*$ é facilitada pela proximidade dos níveis de energia. A transição $\Psi_2 \rightarrow \Psi_4^*$ não é normalmente observada por duas razões, primeiro ela encontra-se próxima de 175nm para o butadieno segundo ela é proibida para dupla ligação com a configuração s-trans.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- A transição encontra-se abaixo de 175nm, que é o limite da detecção da frequência dos solventes comuns.
- Como é conhecido, no butadieno, a conformação s-trans é mais favorecida do que s-cis. Entretanto, a banda de 175nm não é usualmente detectável.
- Em geral os dienos conjugados exibem uma intensa banda ($\epsilon=20.000$ a 26.000) **na região de 217 a 245nm**, para uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$. A posição da banda parece ser insensível a natureza do solvente.

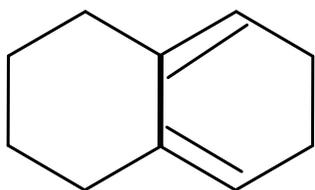


GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

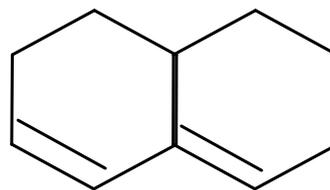
- Butadieno e muitos dienos conjugados mostram uma configuração planar.
- Geralmente, substituintes alquil, causam mudança batocrômicas e efeito hiperacrômico.
- Entretanto, com certos modelos de substituição alquila, o comprimento de onda aumenta mas a intensidade diminui.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **S-CISÓIDE E S-TRANSÓIDE**
- Espectro de absorções típicos, dienos cíclicos, seguem os padrões esperados.
- Nos dienos cíclicos, onde a ligação central é parte do sistema de anel, o cromóforo dieno é usualmente mantido rigidamente na orientação s-trans (transóide) ou s-cis (cisóide).



dieno homonuclear
(s-cisóide ou s-cis)
Menos intenso ($\epsilon = 5.000$ a 15.000)
 λ comprimento de 273nm



dieno hoeteronuclear
(s-tansoid ou s-trans)
Menos intenso ($\epsilon = 12.000$ a 28.000)
 λ comprimento de 273nm

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

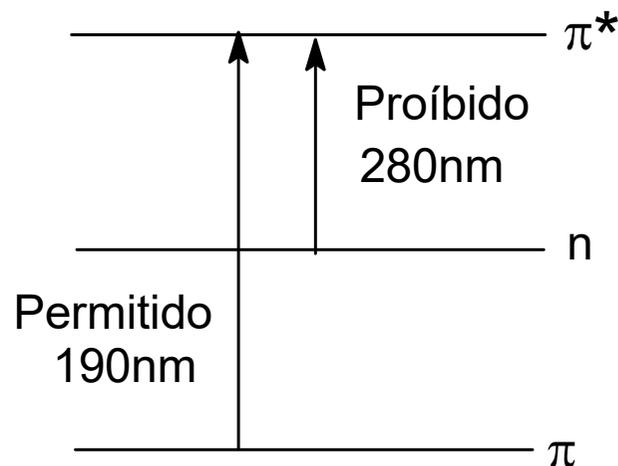
- **Tabela:** Incrementos de Absorções em Dienos Conjugados

	Homoanular (cisóide)	Heteroanular (trasóide)
Padrão	$\Lambda=253\text{nm}$	$\Lambda 214\text{nm}$
Incremento para :		
Dupla ligação estendendo a conjugação	30	30
Substituente alquil ou resíduo de anel	5	5
Dupla exocíclica	5	5
Grupos Polar :		
-OCOCH ₃	0	0
-OR	6	6
--Cl; -Br	5	5
-NR ₂	60	60

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

COMPOSTOS CARBONÍLICOS : ENONAS (C=C-C=O)

- Compostos carbonílicos tem duas principais transição no UV : As transições permitidas $\pi \rightarrow \pi^*$ e as transição $n \rightarrow \pi^*$.
- **A transição $n \rightarrow \pi^*$ embora fracas (proibida) é comumente observada acima do limite da frecuencia do solvente.**



GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- Substituição do grupo carbonil por um auxocrômo com um par de eletrons livres ($-NR_2$; $-OH$; $-OR$; $-NH_2$ ou $-X$, como em amidas ácidos ésteres ou cloreto de ácidos) dão um pronunciado efeito hipsocrômo na transição $n \rightarrow \pi^*$ e um menor efeito batocrômico na transição $\pi \rightarrow \pi^*$.
- Tais efeitos batocrômico são devido a interação de ressonância, apesar disso, estes efeitos são raramente suficientes para fazer com que a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ absorva na região acima do limite da frequencia do solvente.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Tabela:** Regras para deslocamentos das enonas

$\beta - \overset{\beta}{\underset{ }{\text{C}}} = \overset{\alpha}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{ }{\text{C}} = \text{O}$	$\delta - \overset{\delta}{\underset{ }{\text{C}}} = \overset{\gamma}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\beta}{\underset{ }{\text{C}}} = \overset{\alpha}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{ }{\text{C}} = \text{O}$
Valores básicos :	
Anel de seis membros (enona padrão)	215nm
Anel de cinco membros (enona padrão)	202nm
Dienona acíclica	145nm
Incrementos :	
Extensão da conjugação - dupla	30
Grupo alquila ou resíduo de anel	α 10
	β 12
	γ e miores 18

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Tabela: Regras para deslocamentos das enonas** (Cont. Tabela)

Grupos polares :	
-OH	α 35
	β 30
	δ 50
-OCOCH ₃	α, β, δ 6
-OCH ₃	α 35
	β 30
	γ 17
	δ 31
-Cl	α 15
	β 12

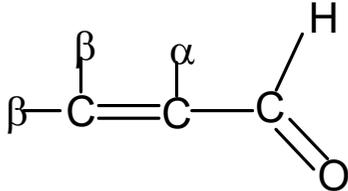
GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Tabela:** Regras para deslocamentos das enonas (Cont. Tabela)

-Br	α 25
	β 30
	$\alpha\beta\alpha\beta\gamma\delta$
-NR ₂	β 95
Dupla exocíclica	5
Componente homocíclico	39
Correção do solvente	Variável
	$\lambda_{\text{max. (Calc)}} = \text{Total (etanol)}$

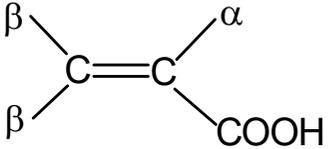
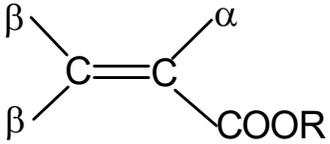
GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Aldeídos, ácidos e ésteres α,β -insaturados**
- Aldeídos α,β -insaturados geralmente segue as mesmas regras para enonas exceto que suas absorções são deslocadas para 5 a 8nm abaixo no comprimento de ondas correspondentes a cetonas.
- **Tabela:** Incrementos para aldeídos α,β -insaturados

	
Padrão	208nm
Com α, β grupos alquila	220nm
Com α, β ou β, β grupos alquila	230nm
Com $\alpha, \beta, \beta, \beta$ grupos alquila	242nm

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Tabela:** Incremento para ácidos e ésteres α,β -insaturados

 	
Com α, β grupos alquila	208nm
Com α, β ou β, β grupos alquila	217nm
Com $\alpha, \beta, \beta,$ grupos alquila	225nm
Para uma dupla α, β exocíclica	5nm
Para uma dupla α, β endocíclica em anel de 5 ou 7 membros	5nm

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

Tabela: Efeito hipisocrômico do par de elétrons isolado do auxocromo sobre a transição $n \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonila.

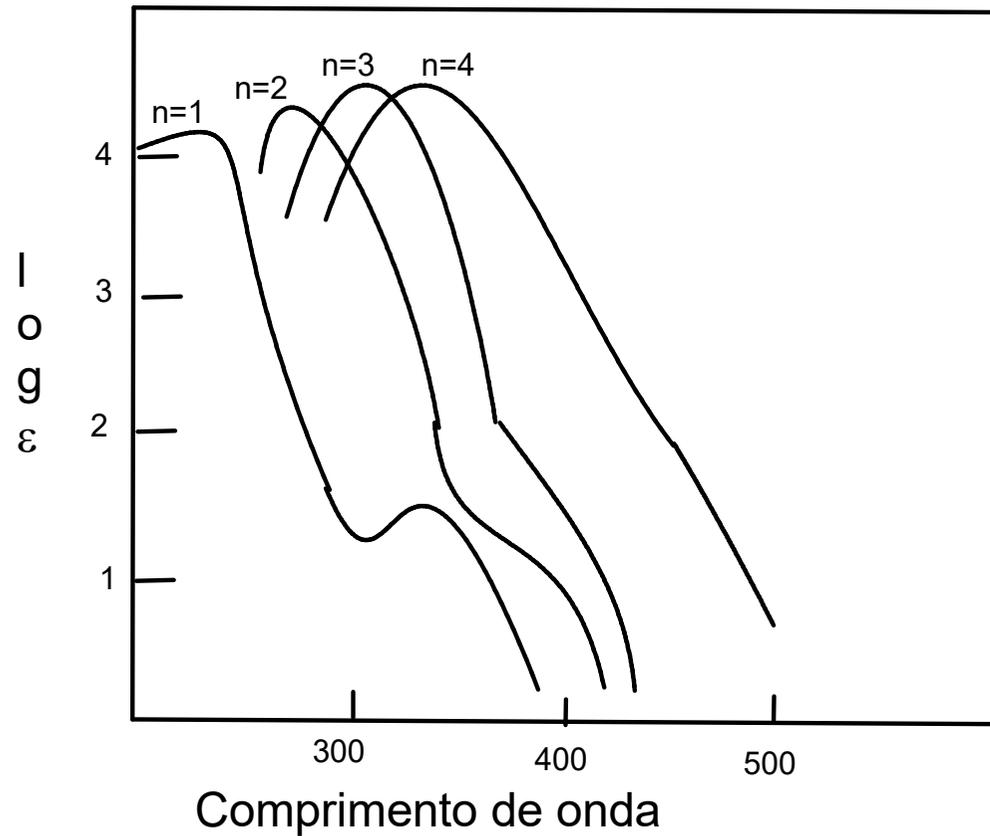
Grupos	$\lambda_{\text{max.}}$	$\epsilon_{\text{max.}}$	Solvente
CH_3CHO	293	12	Hexano
CH_3COCH_3	279	15	Hexano
CH_3COCl	235	53	Hexano
CH_3CONH_2	214	-----	Água
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	204	60	Água
CH_3COOH	204	41	Etanol

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS
- Se a cadeia conjugada torna-se bastante grade, a **banda $n \rightarrow \pi^*$** é "escondida" sob a **banda mais intensa $\pi \rightarrow \pi^*$** . Ver **espectros da série de aldeídos polienos a seguir.**

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

Espectro da série de aldeídos polienos



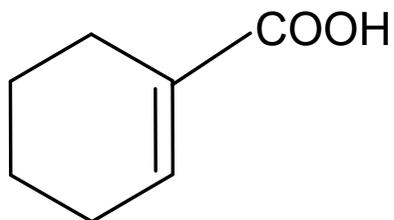
GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Regra de Woodward para enonas**
- A conjugação da dupla ligação com o grupo carbonila fornece uma absorção intensa ($\epsilon = 8.000$ a 20.000) correspondendo a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonila.
- A absorção é encontrada entre 220 e 250 nm para enonas simples. A transição $n \rightarrow \pi^*$ é muito menos intensa ($\epsilon = 50$ a 100) e aparece a 310 a 330nm.
- É possível prever as influencias das modificações estruturais do cromóforo na transição $\pi \rightarrow \pi^*$. O mesmo não é possível nas transições $n \rightarrow \pi^*$.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- EXERCÍCIO/RESPOSTA

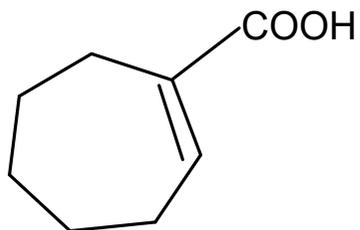
Nielsen desenvolveu estas regras para ácidos e ésteres α,β -insaturados similares as enonas.



α,β --dialquila	= 217nm
Dupla em anéis de 6 membros não adiciona nada	= 0
Calculado	<hr/>
Observado	= 217nm
	= 217nm

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- EXERCÍCIOS/RESPOSTA



α,β --dialquila

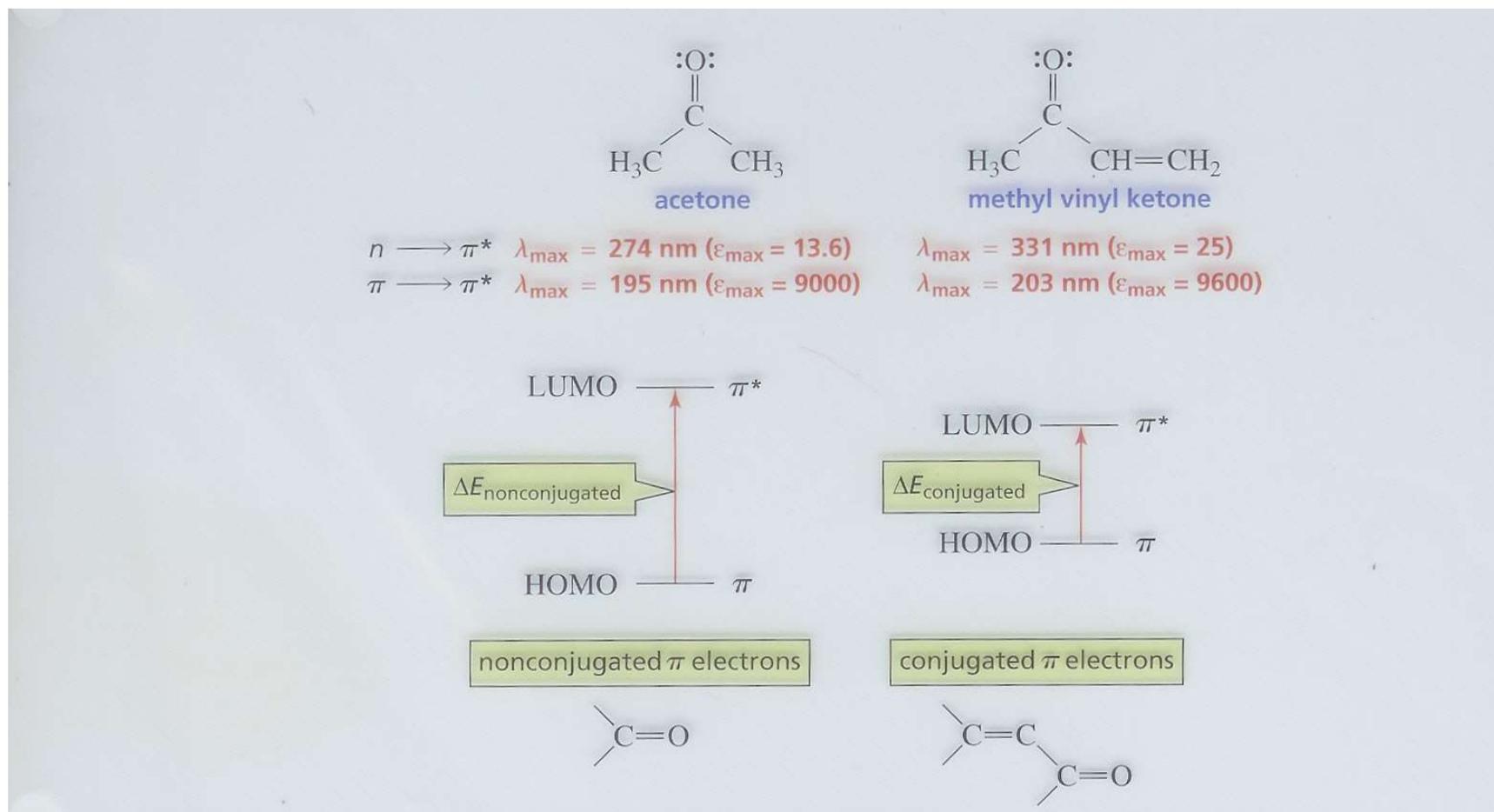
Dupla Ligação em anéis de 5 membros

Calculado

Observado

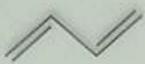
$$\begin{aligned} &= 217\text{nm} \\ &= \frac{\quad +5}{\quad} \\ &= 222\text{nm} \\ &= 222\text{nm} \end{aligned}$$

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS



GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

Table 8.3 Values of λ_{\max} and ϵ for Ethylene and Conjugated Dienes

Compound	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	165	15,000
	217	21,000
	256	50,000
	290	85,000
	334	125,000
	364	138,000

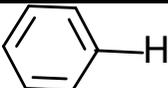
GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- **Compostos Aromáticos :**

- A absorção que resulta da transição do cromóforo benzeno pode ser complexa.
- O espectro de ultravioleta contém três bandas de absorção, as quais algumas vezes apresentam-se como estruturas finas.
- As transições eletrônicas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, mas seus detalhes não são tão simples e não será tratado neste curso.

GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS

- Tabela

	Primária		Secundária	
Substituíntes	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	$\lambda(\text{nm})$	ϵ
	203,5	7.400	254	204
-OH	210,5	6.200	270	1.450
-O ⁻	235	9.400	287	2.600
-NH ₂	230	8.600	280	1.430
-NH ₃ ⁺	203	7.500	254	169
-COOH	230	11.600	273	970
-COO ⁻	224	8.700	268	560

FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

B.7. CÁLCULOS TEÓRICOS DO (λ)

FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

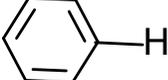
7.1. EXERCÍCIOS (Cálculos teóricos de λ_{\max})

FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **GRUPOS CROMÓFOROS E AUXOCROMOS**
- **Substituintes com elétrons desemparelhados**
- Substituintes os quais possuem elétrons não ligantes (**n elétrons**) pode causar mudanças nas bandas de absorção primárias e secundárias.
- Elétrons não ligantes, podem aumentar o comprimento de onda do **sistema π** através da ressonância aumentando a densidade eletrônica no anel e conseqüentemente aumentando o comprimento de onda, ver na **Tabela a seguir**.

FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- Tabela

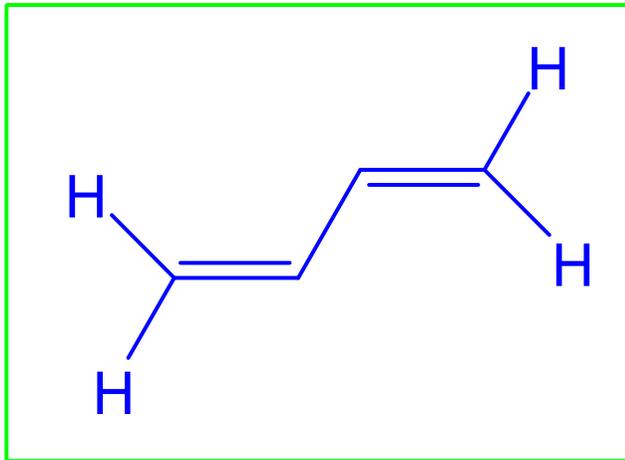
	Primária		Secundária	
Substituíntes	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	$\lambda(\text{nm})$	ϵ
	203,5	7.400	254	204
-OH	210,5	6.200	270	1.450
-O ⁻	235	9.400	287	2.600
-NH ₂	230	8.600	280	1.430
-NH ₃ ⁺	203	7.500	254	169
-COOH	230	11.600	273	970
-COO ⁻	224	8.700	268	560

FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

LISTA DE EXERCÍCIOS (RESPOSTAS)

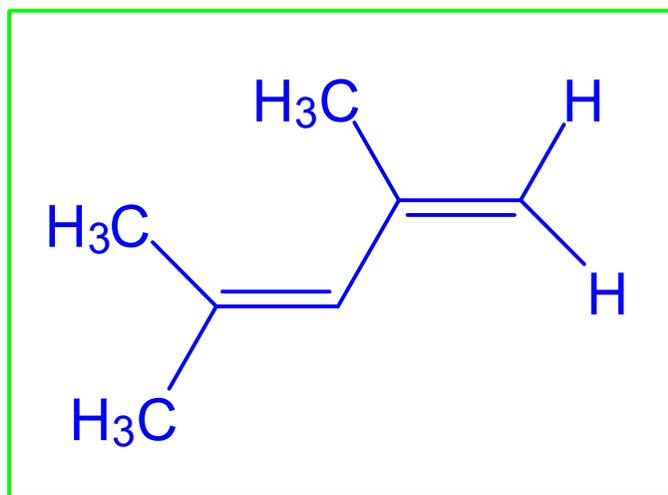
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- Transóide: 214nm (Cisóide: 253nm)
- Observado: 217nm



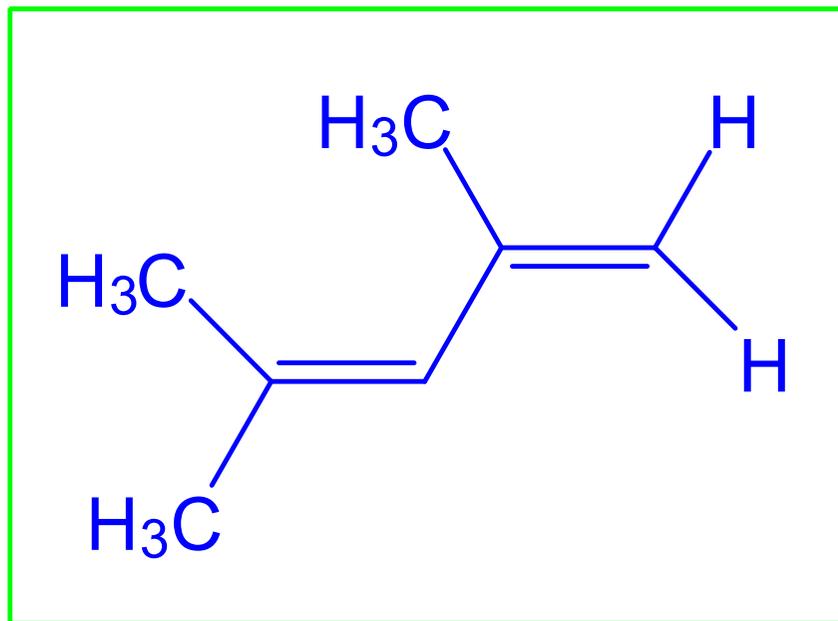
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- EXERCÍCIO.1: Calcular o λ_{max}



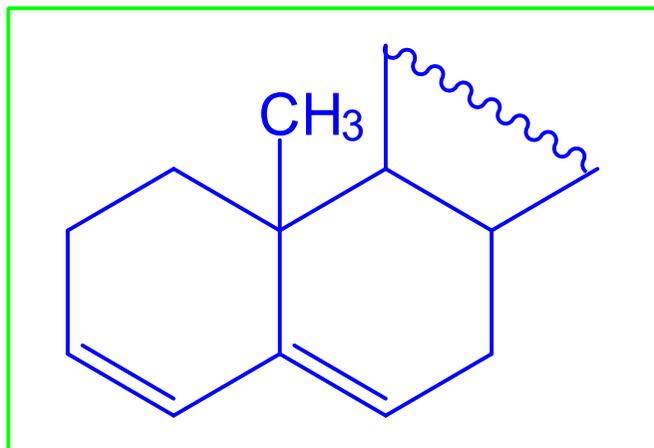
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício. 1: Resposta:**
- Transóide = 214nm
- Grupo alquila(3x5) = 15nm
- Calculado = 229nm
- Observado = 228nm



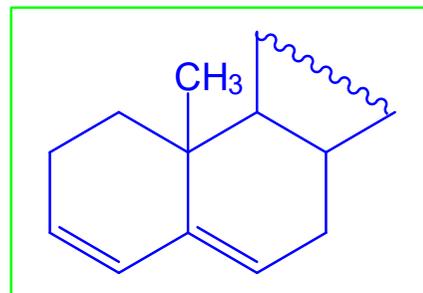
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.2: Calcular o λ_{max}**



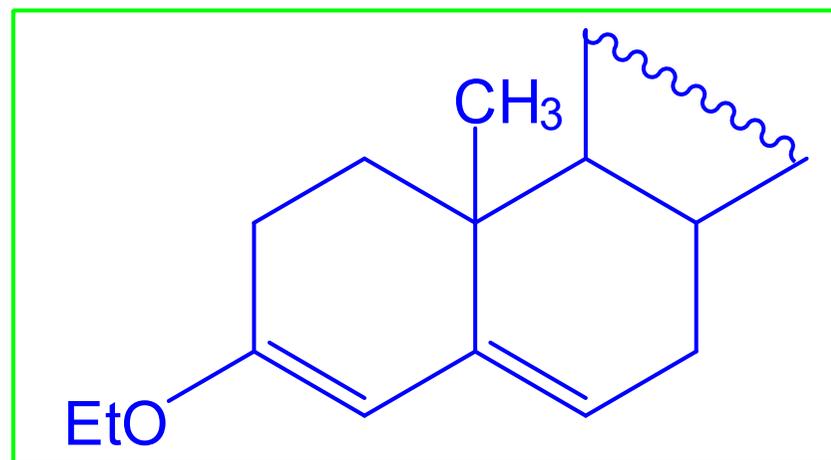
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.2: Resposta**
- **Transóide = 214nm**
- **Resíduo de Anel (3x5) = 15nm**
- **Dupla exocíclica = 5nm**
- **Calculado = 234nm**
- **Observado = 235nm**



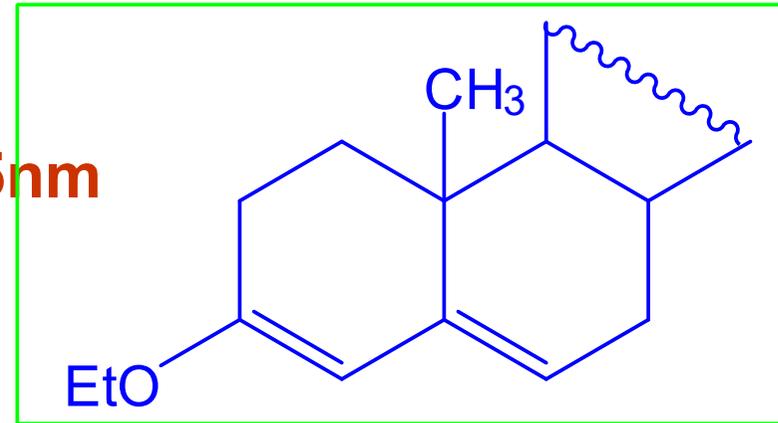
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.3: Calcular o λ_{\max}**



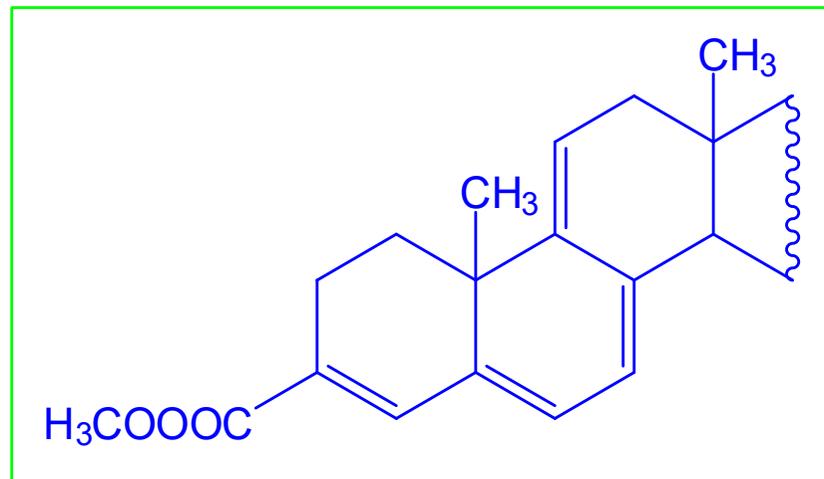
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.3: Resposta**
- **Transóide = 214nm**
- **Resíduo do anél (3x5) = 15nm**
- **Dupla exocíclica = 5nm**
- **Grupo polar (-OR) = 6nm**
- **Calculado = 240nm**
- **Observado = 241nm**



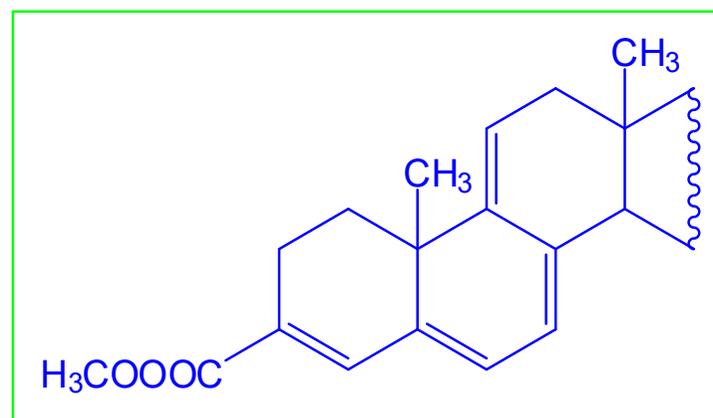
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.4: Calcular o λ_{max}**



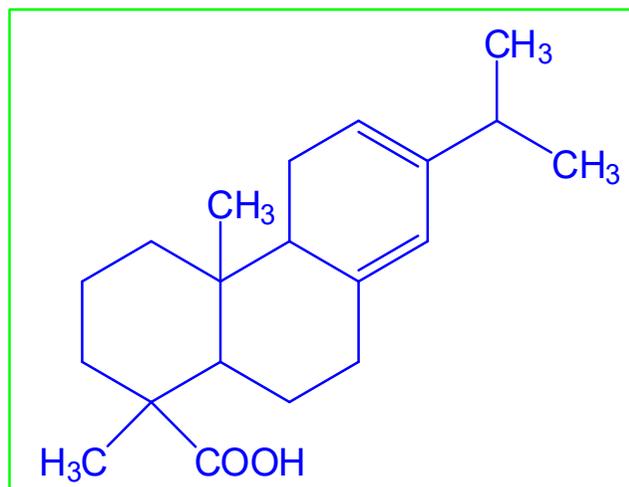
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.4: Resposta**
- **Cisóide = 253nm (tabela)**
- **Resíduo do anél (5x5) = 25nm (tabela)**
- **Dupla extendida da conjugação (2x30) = 60nm (tabela)**
- **Dupla exocíclica (3x5) = 15 (tabela)**
- **CH₃COO- = 0 (tabela)**
- **Calculado = 353nm**
- **Observado = 355nm**



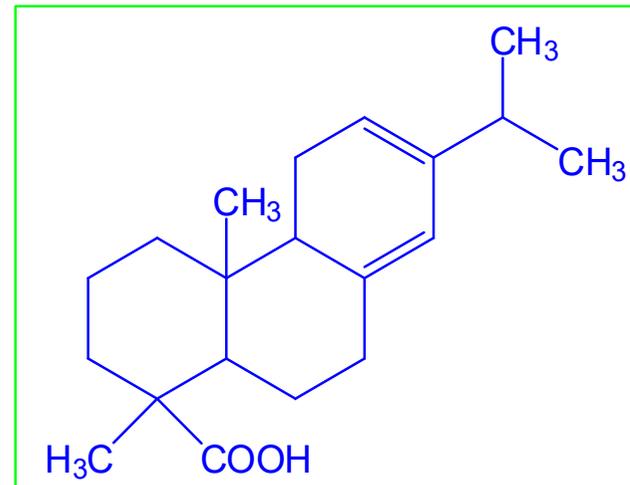
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.5: Calcular o λ_{\max}**



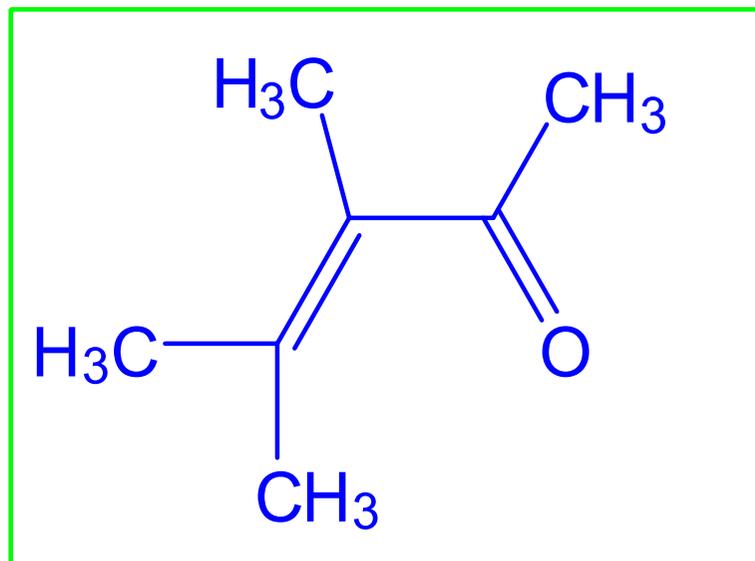
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.5: Resposta**
- **Cisóide = 253nm**
- **Substituente alílico = 5nm**
- **Resíduo do anél (3x5) = 25nm**
- **Dupla exocíclica = 5nm**
- **Calculado = 278nm**
- **Observado = 275nm**



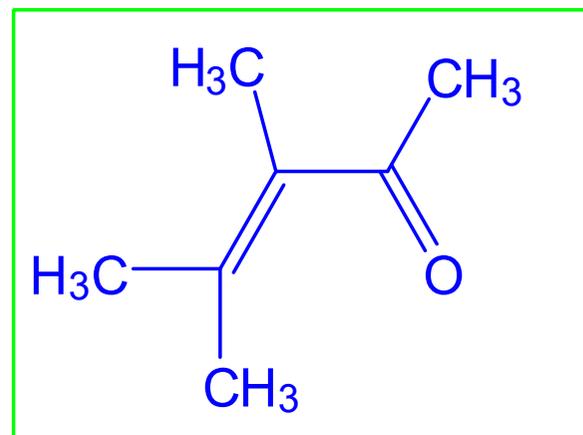
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.6: Calcular o λ_{\max}**



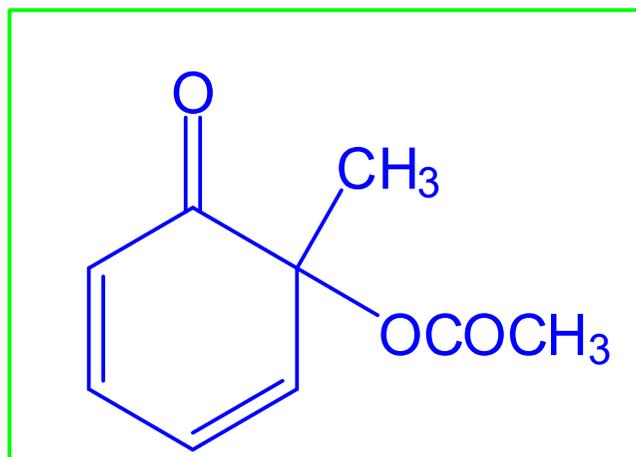
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.6: Resposta**
- **Enona aciclica = 215nm**
- **α -CH₃ = 10nm**
- **β -CH₃ = 24nm**
- **Calculado = 249nm**
- **Observado = 249nm**



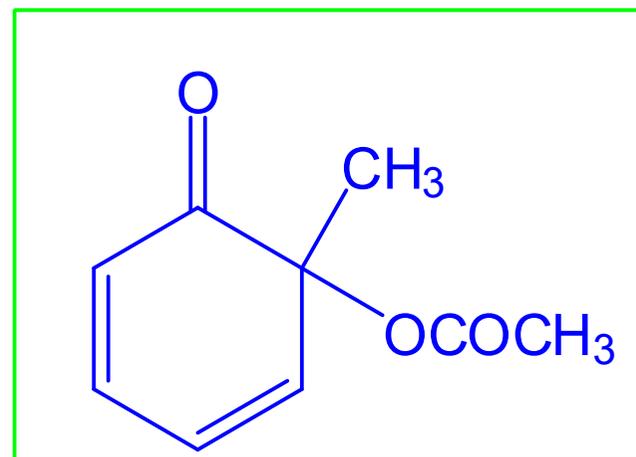
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.7: Calcular o λ_{\max}**



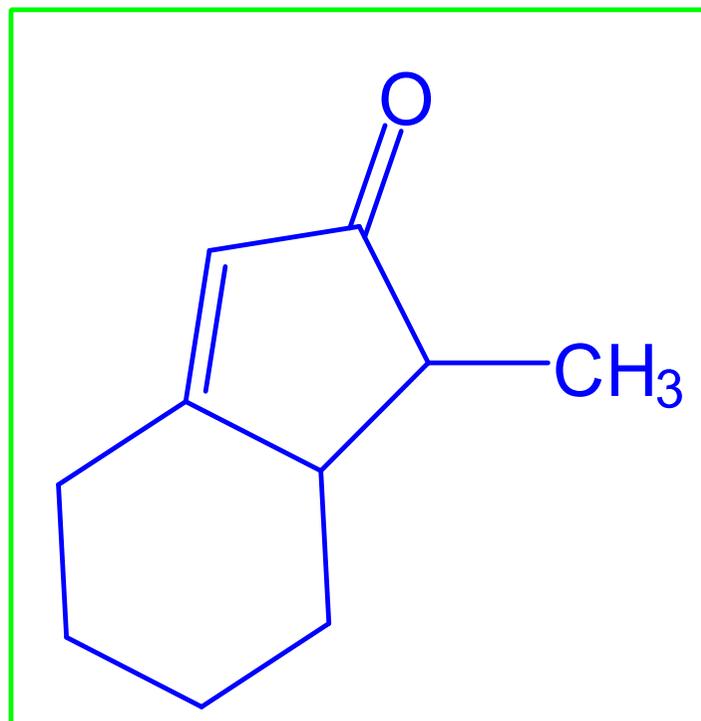
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.7: Resposta**
- **Enona em anel de 6 membros = 215nm**
- **Dupla ligação estendida = 30nm**
- **Dieno homociclico = 39nm**
- **Resíduo de anel (2x9)= 18nm**
- **Calculado = 302nm**
- **Observado = 300nm**



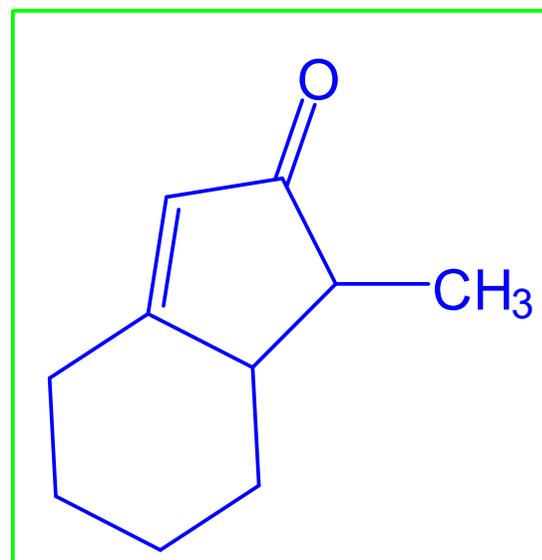
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.8: Calcular o λ_{\max}**



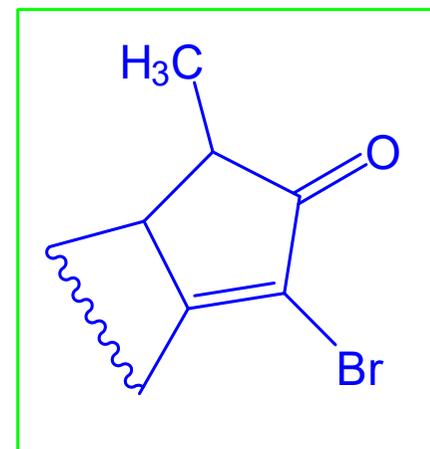
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.8: Resposta**
- **Enona em anél de 5 membros = 202nm**
- **β -Resíduo do anél (2x12) = 24nm**
- **Dupla exocíclica = 5nm**
- **Calculado = 231nm**
- **Observado = 226nm**



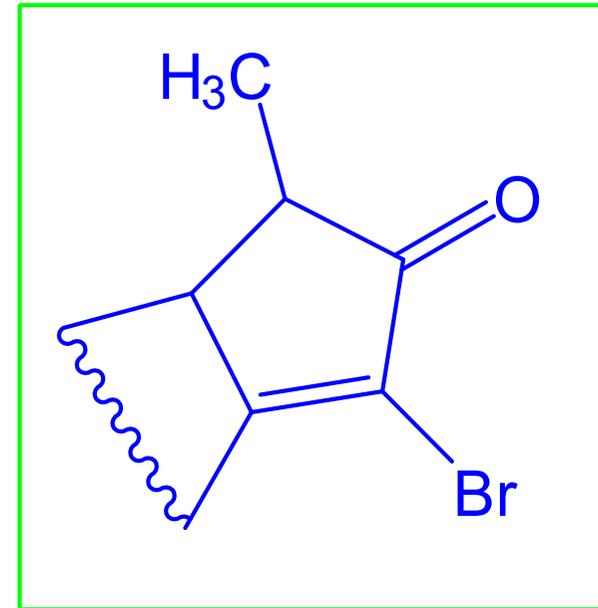
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.9: Calcular o λ_{\max}**



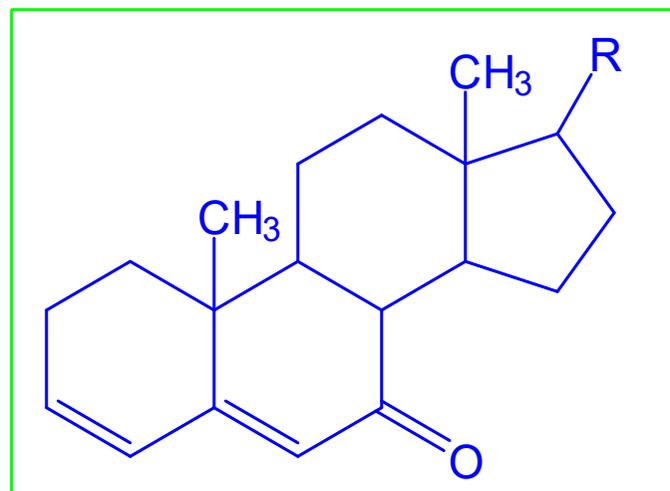
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.9: Resposta**
- **Enona em anél de 5 membros = 202nm**
- **α -Br = 25nm**
- **β -Resíduo do anél (2x12) = 24nm**
- **Calculado = 251nm**
- **Observado = 251nm**



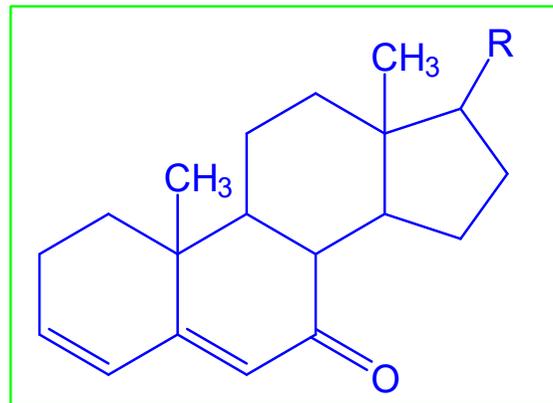
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.10: Calcular o λ_{\max}**



FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

- **Exercício.10: Resposta**
- **Enona em anel de 6 membros = 215nm**
- **Dupla ligação extendida = 30nm**
- **β -Resíduo do anél (1x12) = 12nm**
- **δ -Resíduo de anel (1x18) = 18nm**
- **Dupla exocíclica = 5nm**
- **Observado = 280nm** **Calculado = 280nm**



FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

B.7. EXERCÍCIOS/RESPOSTAS

EXERCÍCIOS

- **Exercício.1:** Qual é o objetivo do (a) ajuste de 0% T e (b) ajuste de 100% T de um espectrofotômetro?

EXERCÍCIOS

- **Exercício.1: Resposta**
- Qual é o objetivo do (a) ajuste de 0% T e (b) ajuste de 100% T de um espectrofotômetro?
- **Resposta:**
- A transmitância 0% é medida sem que a luz alcance o detector e compensa qualquer corrente de escuro. O ajuste da transmitância de 100% é feito com um branco no caminho óptico e compensa qualquer perda por absorção ou reflexão causadas pela célula e elementos ópticos.

EXERCÍCIOS

- **Exercício.2:** Descreva a diferença básica de desenho entre um espectrômetro para medidas de absorção e um para os estudos de emissão.

EXERCÍCIOS

- **Exercício.2: Resposta**
- Descreva a diferença básica de desenho entre um espectômetro para medidas de absorção e um para os estudos de emissão.
- **Resposta.2:**
- Um **espectrômetro de absorção** requer uma fonte separada de radiação e um compartimento para amostras e branco. Com um **espectrômetro de emissão**, a amostra é introduzida diretamente em um plasma ou chama quente em que ocorre a excitação e a emissão.

ESPECTROSCOPIA

C. COLORIMETRIA

(COMO VEMOS AS CORES)

COLORIMETRIA

- A percepção visual da cor depende da absorção seletiva de certos comprimentos de onda da luz incidente pelo objeto colorido.
- Os demais comprimentos de onda são refletidos ou transmitidos de acordo com a natureza do objeto e são percebidos pelo olho como a cor do objeto.
- **Objeto branco:** reflete igualmente todos os comprimentos de onda.
- **Objeto preto:** reflete pouca luz de qualquer comprimento de onda.
- .

COLORIMETRIA

Se a luz **vermelha** for absorvida da luz branca, então a luz transmitida ou refletida será **verde**.

Entretanto, se a luz **verde** for removida, a luz que aparecerá será **vermelha**.

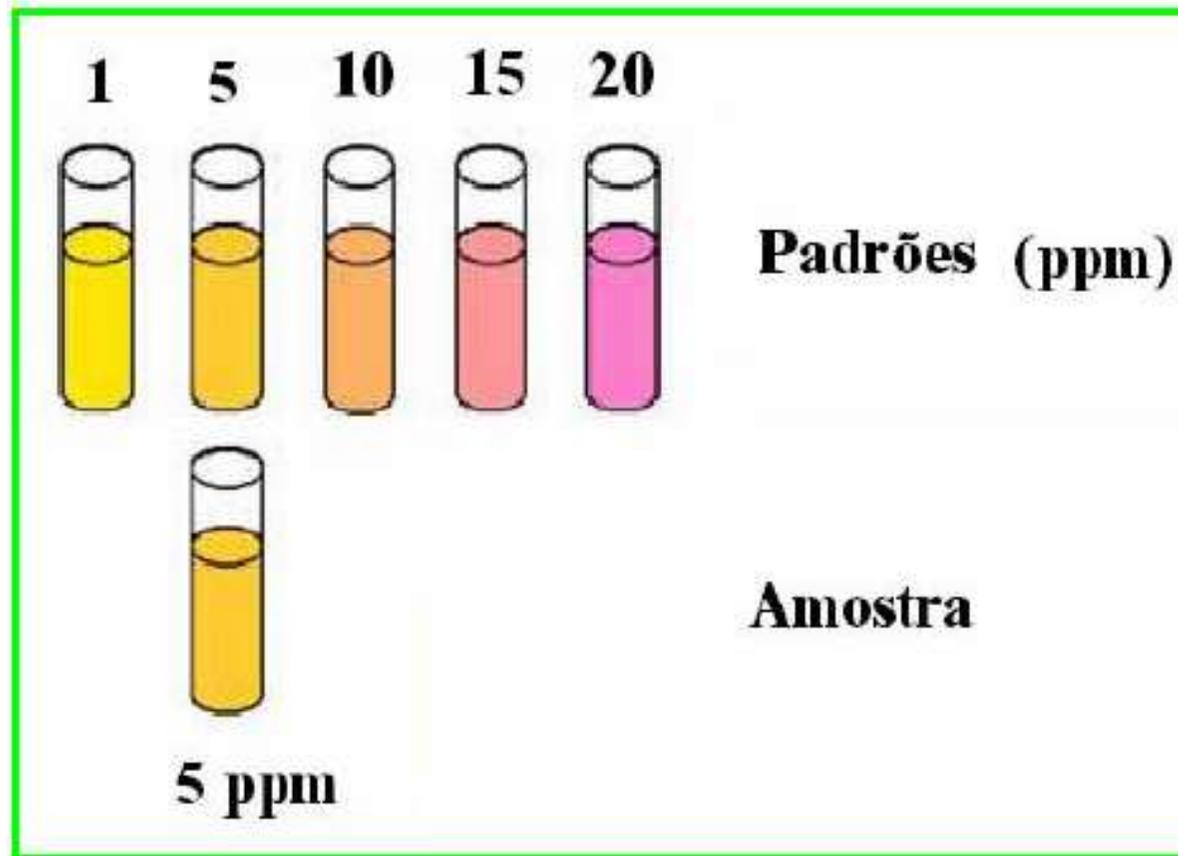
As cores **vermelho** e **verde** são **cores complementares**, ou seja, cada uma é a cor que permanece depois que a outra é removida.

COLORIMETRIA

- A base de uma *análise colorimétrica* é a variação de cor da solução em função da concentração do analito.
- A cor da solução é, usualmente devida, à formação de de um composto colorido pela adição de um reagente apropriado ou é inerente ao constituinte que se deseja analisar.
- A intensidade da cor é comparada com a intensidade da cor que se obtém com o mesmo procedimento pelo tratamento de uma amostra cuja quantidade e concentração são conhecidas.

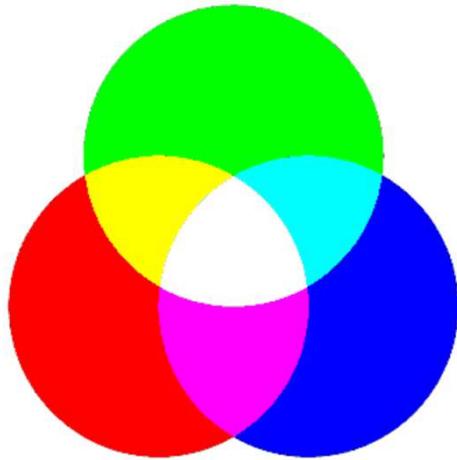
COLORIMETRIA

- **Figura:** comparação de cor



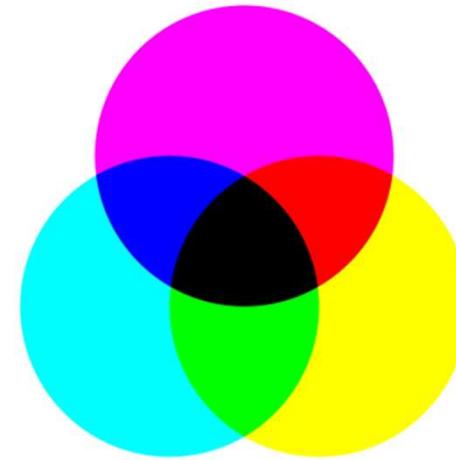
COLORIMETRIA

Um objeto tem a cor correspondente aos comprimentos de onda que ele reflete.



Cores primárias

As 3 luzes (cores) primárias quando misturadas dão origem à luz branca.



Cores secundárias

Quando falta uma das cores primárias, obtém-se uma cor secundária. As 3 cores secundárias misturadas dão origem ao preto

COLORIMETRIA

Um objeto tem a cor correspondente aos comprimentos de onda que ele reflete.

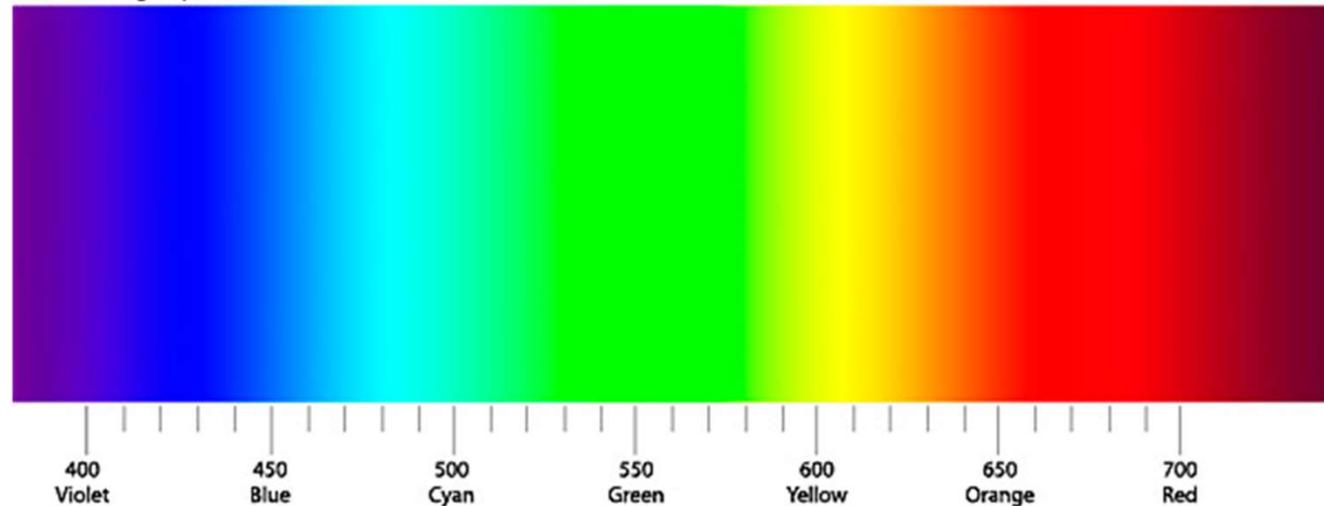
R G B

**Síntese aditiva:
emissão.**



**Síntese subtrativa:
As cores se dão
pela “subtração da
luz”.**

The visible light spectrum



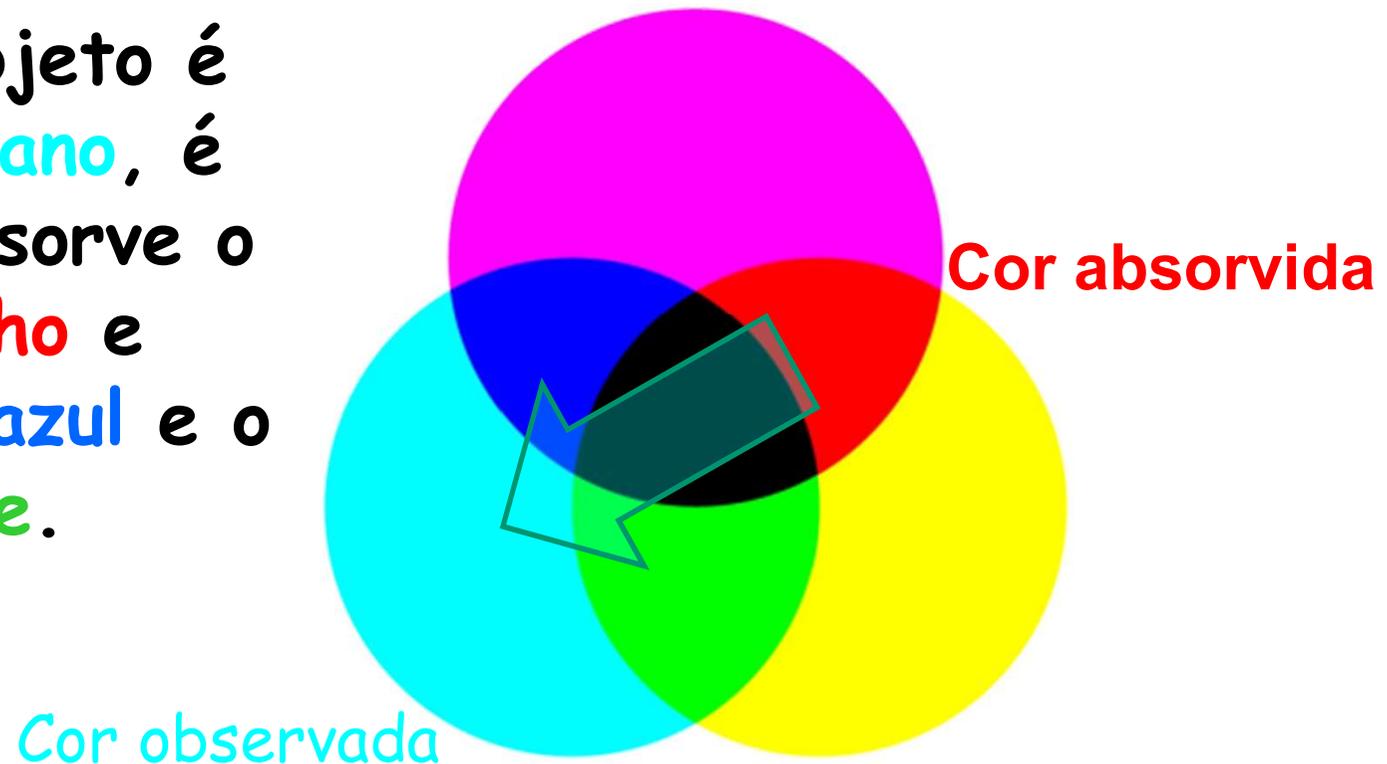
Additive color system: The combination of red, green, and blue light produces all other colors, and white light at the center



COLORIMETRIA

Um objeto tem a cor correspondente aos comprimentos de onda que ele reflete.

Se um objeto é da cor **ciano**, é porque absorve o **vermelho** e reflete o **azul** e o **verde**.



COLORIMETRIA

Um objeto tem a cor correspondente aos comprimentos de onda que ele reflete.

Disco de Newton



A rotação proporciona a mistura das cores, de modo que enxergamos todos os comprimentos de onda de uma única vez, gerando a luz branca.

COLORIMETRIA

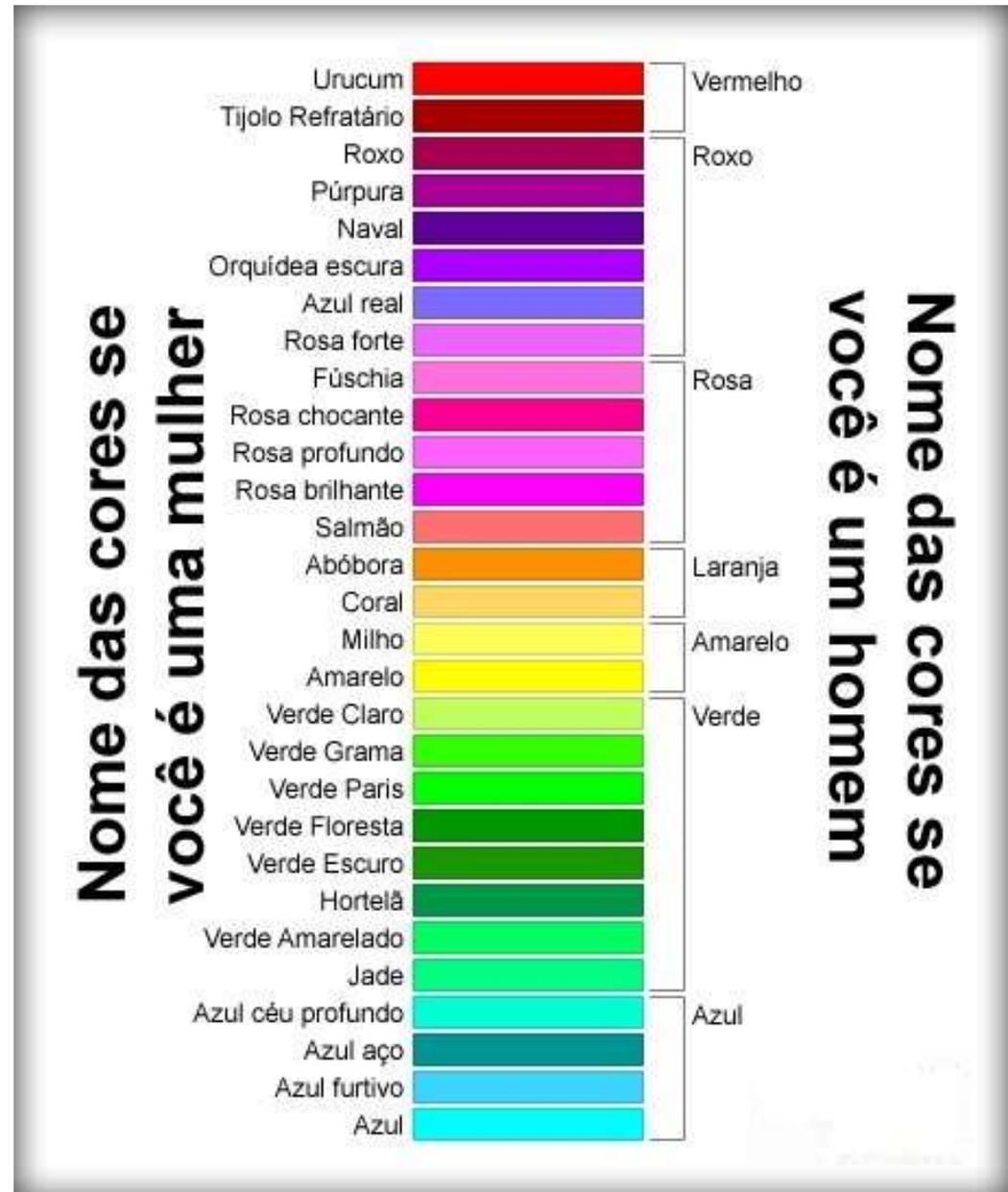
Um objeto tem a cor correspondente aos comprimentos de onda que ele reflete.

<i>Cor Observada</i>	λ (nm)	<i>Cor Complementar</i>
Ultravioleta	< 380	---
Violeta	380 – 420	Amarelo
Violeta – azul	420 – 440	Amarelo – laranja
Azul	440 – 470	Laranja
Azul – verde	470 – 500	Laranja – vermelho
Verde	500 – 520	Vermelho
Verde – amarelo	520 – 550	Púrpura
Amarelo	550 – 580	Violeta
Amarelo – laranja	580 – 600	Violeta – azul
Laranja	600 – 620	Azul
Laranja – vermelho	620 – 640	Azul – verde
Vermelho	640 – 680	Verde
Púrpura	680 – 780	Amarelo - verde



COLORIMETRIA

Um objeto tem a cor correspondente aos comprimentos de onda que ele reflete.



ESPECTROSCOPIA

D. TITULAÇÃO FOTOMÉTRICA

TITULAÇÃO FOTOMÉTRICA

Titulação fotométrica

Igualmente aos demais tipos de titulação, o objetivo é detectar o PE com a maior exatidão possível. Deve-se considerar quanto cada um, titulante, titulado e produto de reação, contribui com a absorvância no comprimento de onda selecionado. (pode ser observado as curvas a seguir)

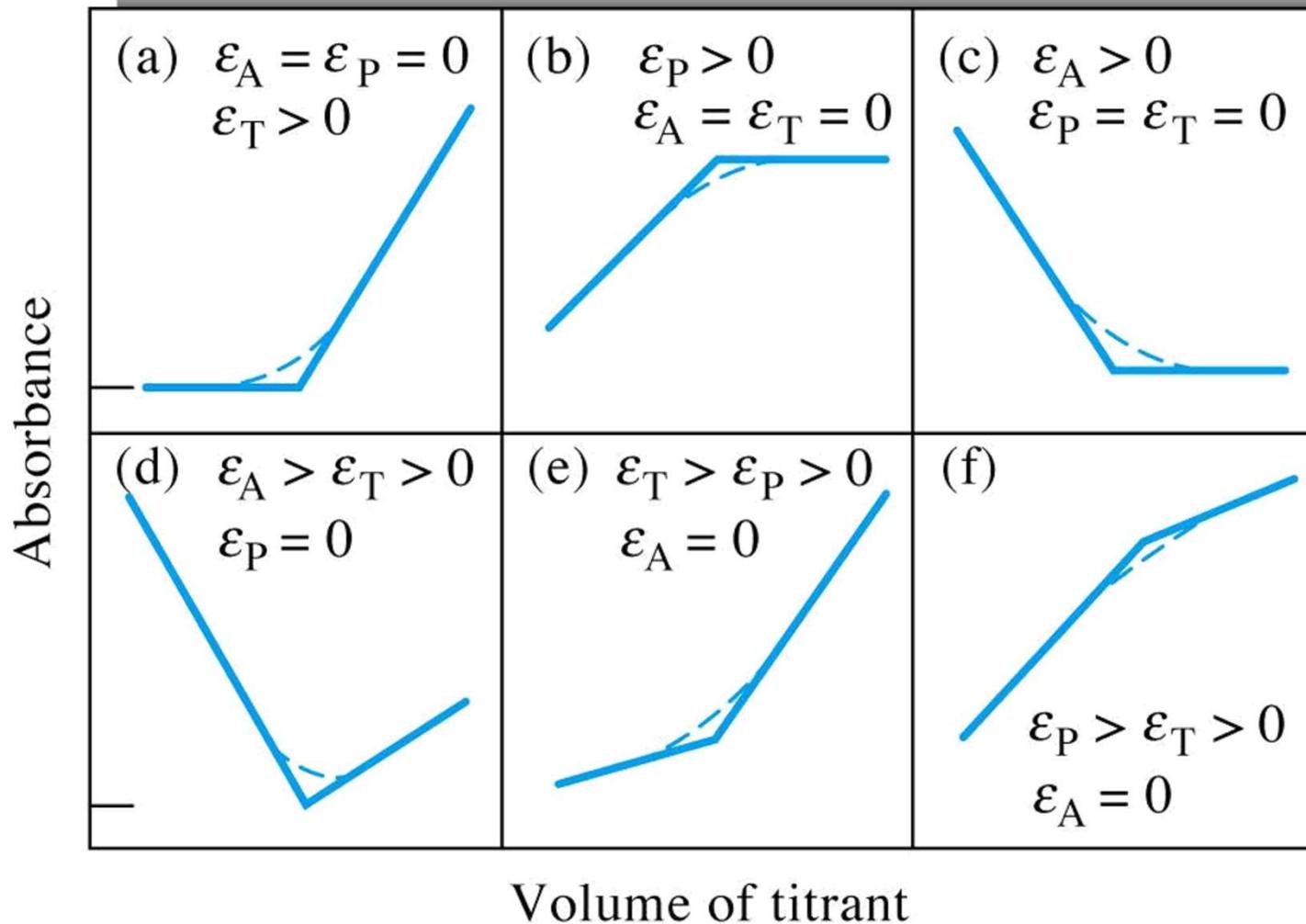
- a) Titulado e produto não absorvem, mas o titulante sim;
- b) Titulado e titulante não absorvem, mas produto sim;
- c) Titulado absorve, mas titulante e produto não;
- d) Titulado e titulante absorvem, mas produto não;
- e) Titulado não absorve, mas titulante e produto sim, sendo a absorvância do titulante maior;
- f) Titulado não absorve, mas titulante e produto sim, sendo a absorvância do produto maior;

Alternativamente um indicador absorvente pode provocar a variação da absorvância necessária para a localização do PE.

TITULAÇÃO FOTOMÉTRICA

Tipos de Curvas de Titulação Fotométrica

T= Titulante; P= Produto; A= Titulado



TITULAÇÃO FOTOMÉTRICA

Titulação fotométrica

- Similarmente à titulação condutimétrica, torna-se necessário corrigir a absorbância em função do aumento de volume (efeito de diluição).

- $A_c = A (V_i + V_a) / V_i$

- As titulações fotométricas fornecem resultados mais exatos que uma análise fotométrica direta, uma vez que utilizam várias medidas para a detecção do ponto final. Adicionalmente, a presença de espécies absorvente podem não interferir, uma vez que apenas a variação na absorbância está sendo medida.

TITULAÇÃO FOTOMÉTRICA

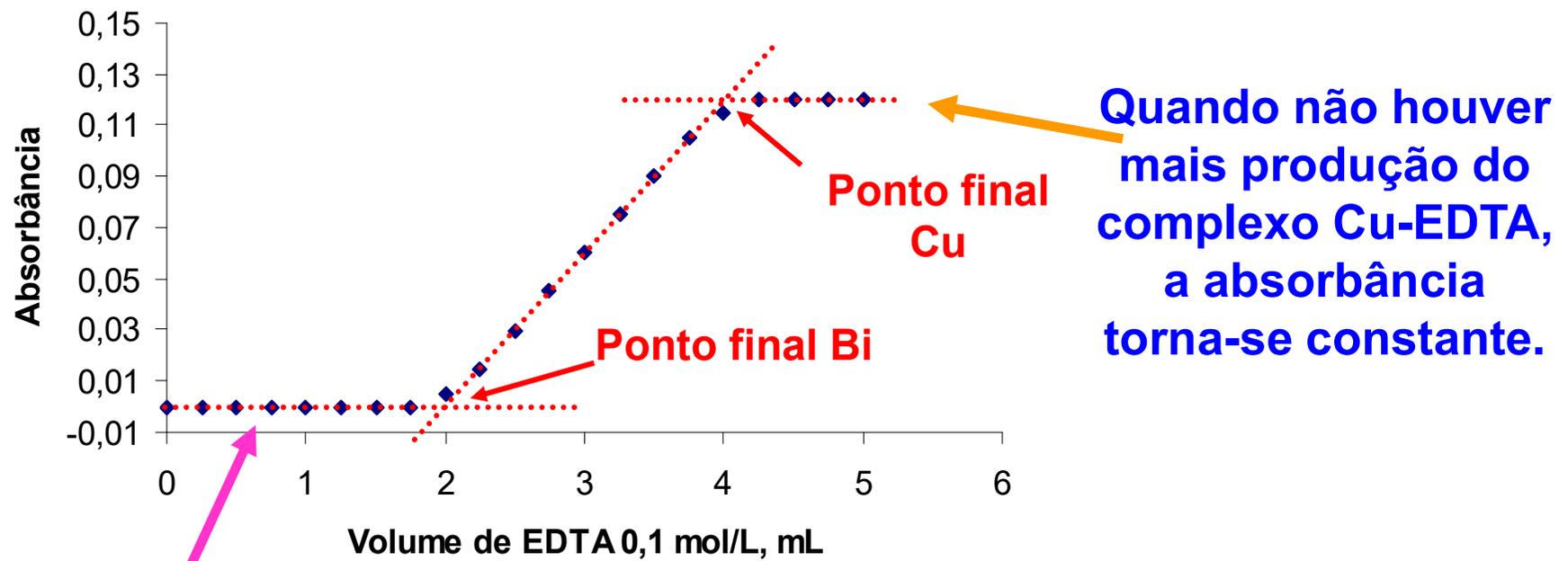
Titulação fotométrica (Aplicação)

- O ponto final fotométrico tem sido aplicado a todos os tipos de reações.
 - Ácido-base → uso de indicadores
 - Oxirredução
 - Complexação
 - Precipitação } indicadores ou reagentes coloridos
- As mesmas titulações clássicas podem ser feitas fotometricamente, com a vantagem da detecção do ponto final **não depender da acuidade visual do analista.**
 - Com isso aqueles indicadores que mudam sutilmente de cor podem ser utilizados.

TITULAÇÃO FOTOMÉTRICA

Titulação fotométrica

- Um exemplo é titulação simultânea de Bi^{3+} e Cu^{2+} com EDTA. Em 745 nm nenhum dos cátions, nem o EDTA absorvem e nem o completo Bi-EDTA que é mais estável. Somente o complexo Cu-EDTA absorve neste λ .



Enquanto não houver formação do complexo Cu-EDTA, a absorbância não se altera.

BIBLIOGRAFIAS

- **VER BIBLIOGRAFIAS (EMENTA)**
- <https://www.youtube.com/watch?v=gKr60CBMZdw> (Acesso: 30/07/2019) – Introdução a Luz e Radiação Eletromagnética