

# Análise de alimentos II

---

## Introdução aos Métodos Espectrométricos

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rosemary Aparecida de Carvalho



Pirassununga/SP  
2018

# Introdução

- ✓ **Métodos espectrométricos**
  - Abrangem um grupo de métodos analíticos baseados na espectroscopia atômica e molecular
- ✓ **Espectroscopia**
  - Termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria
- ✓ **Métodos espectroscópicos**
  - Baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse

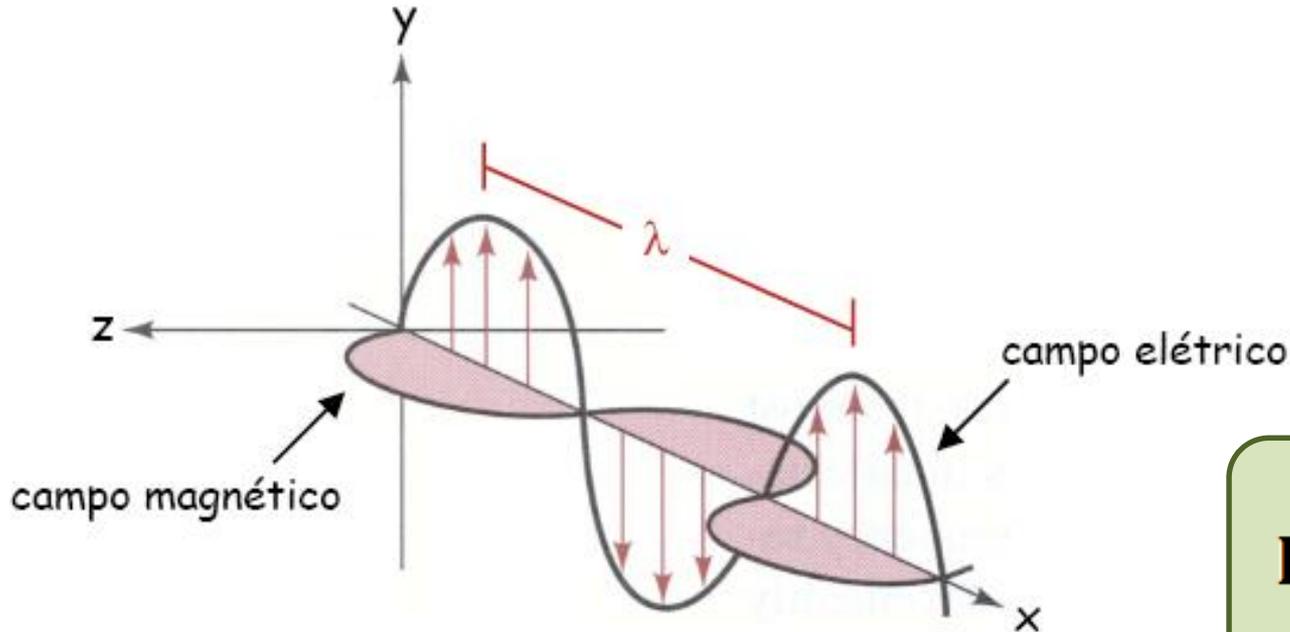
# Propriedades gerais da radiação eletromagnética

- ✓ A radiação eletromagnética é uma forma de energia que é transmitida através do espaço a velocidades enormes.
- ✓ A radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda com propriedades como comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude.
- ✓ Em contraste com as ondas sonoras, a luz não requer nenhum meio de suporte para a sua transmissão; assim passa facilmente pelo vácuo.

# Propriedades gerais da radiação eletromagnética

- ✓ Para uma série de aplicações, a radiação eletromagnética é convenientemente representada como um campo elétrico e um campo magnético, que se propagam em fase, oscilando senoidalmente, perpendicularmente entre si e a direção de propagação.
- ✓ O termo plano-polarizada implica que em todas as oscilações, tanto do campo magnético quanto do elétrico, estejam contidas em um único plano.

# Radiação eletromagnética



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

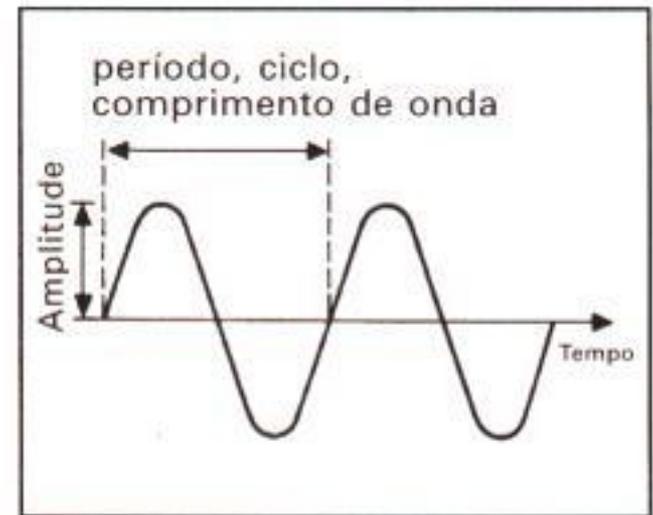
$$h \cong 6,6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c \cong 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

# a) Parâmetros de onda

- ✓ **A** = amplitude
  - Comprimento do vetor elétrico no ponto máximo da onda.
- ✓ **p** = período
  - Tempo requerido, em segundos, para a passagem de máximos ou mínimos sucessivos em um ponto.
- ✓  $\lambda$  = Comprimento de onda
- ✓ **v** = frequência
  - Número de oscilações do campo que ocorrem por segundo.

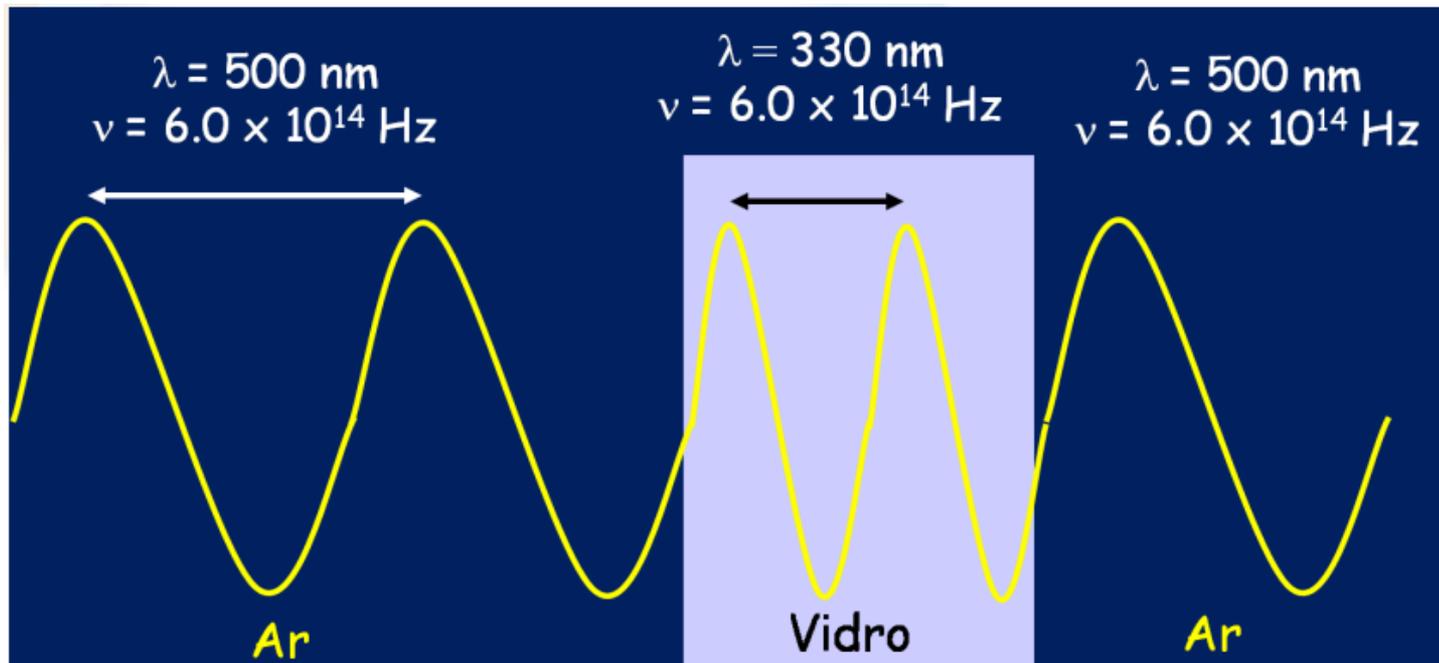
$$v = \frac{1}{p}$$



Fonte: <http://www.artmusica.net>

**Exemplo**

# Figura 1: Efeito da mudança de meio sobre um feixe de radiação eletromagnética.



[http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula-2Introdu%C3%A7%C3%A3o\\_2013.pdf](http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula-2Introdu%C3%A7%C3%A3o_2013.pdf)

- ✓ A frequência de propagação de um feixe de radiação é determinada pela fonte de radiação e permanece constante
- ✓ Em contraste a velocidade de propagação depende do meio através do qual ela se propaga.

## b) Velocidade da luz

- ✓ A velocidade da luz é máxima no vácuo.

$$c = \text{velocidade da luz no vácuo} = 2,99792 \times 10^8 \text{ m/s}$$

- ✓ A velocidade da luz no ar é somente 0,03% menor que sua velocidade no vácuo.

$$c = v \cdot \lambda = 3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

## c) Potência radiante (P)

- ✓ Potência radiante em watts (W) é a energia de um feixe que atinge uma determinada área por tempo.

## d) Propriedade mecânico-quântica da radiação

### Emissão

A radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula relaxa para níveis de energia mais baixos, fornecendo seu excesso de energia como fótons

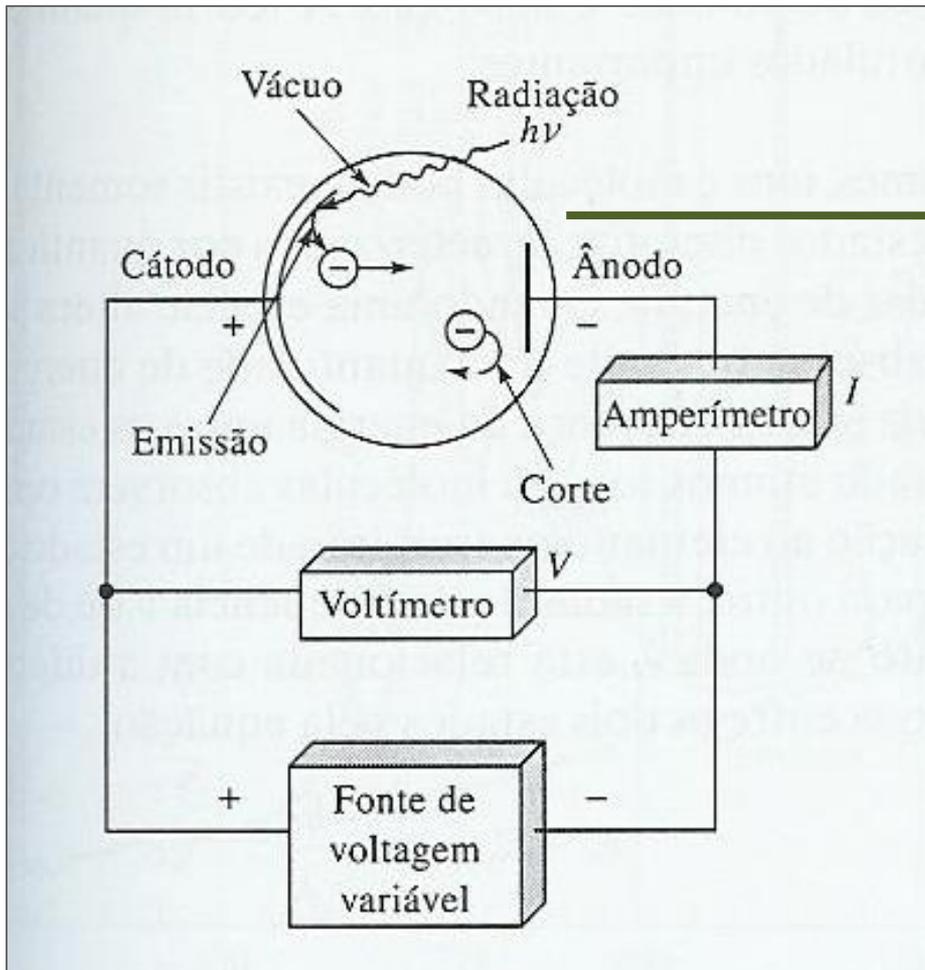
### Absorção

A radiação atravessa uma camada de um sólido líquido ou gás, algumas frequências seletivas são removidas pela absorção.



**Radiação eletromagnética emitida ou absorvida:**  
ocorre uma transferência permanente de energia no objeto ou no meio absorvente.

# Efeito fotoelétrico



Superfície recoberta com metal alcalino

# Considerações

Radiação monocromática ( $\nu = \text{cte}$ ) focalizada no cátodo.



Elétrons da superfície do fotocátodo são emitidos com uma energia cinética específica.

Voltagem (V) positiva aplicada entre o cátodo e o ânodo.



Elétrons são transportados da esquerda para a direita: produção de uma corrente  $I$  no circuito.

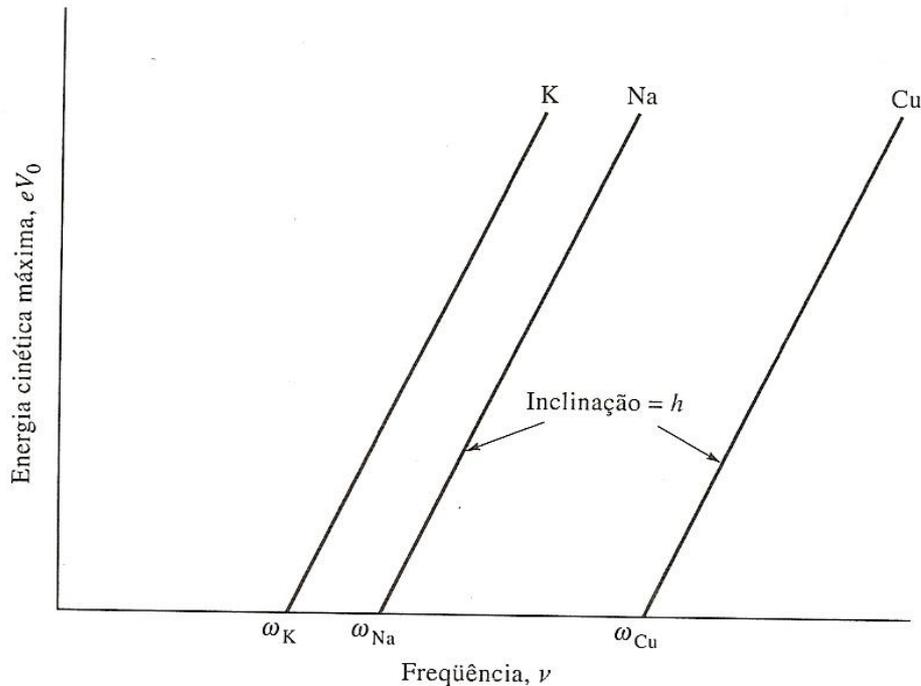
# Considerações

Voltagem negativa na qual a fotocorrente é zero ( $V_0$ ) – potencial de corte ou potencial frenador.



Potencial no qual os elétrons mais energéticos são repelidos.

$$\text{Energia cinética (J)} = e \cdot V_0$$

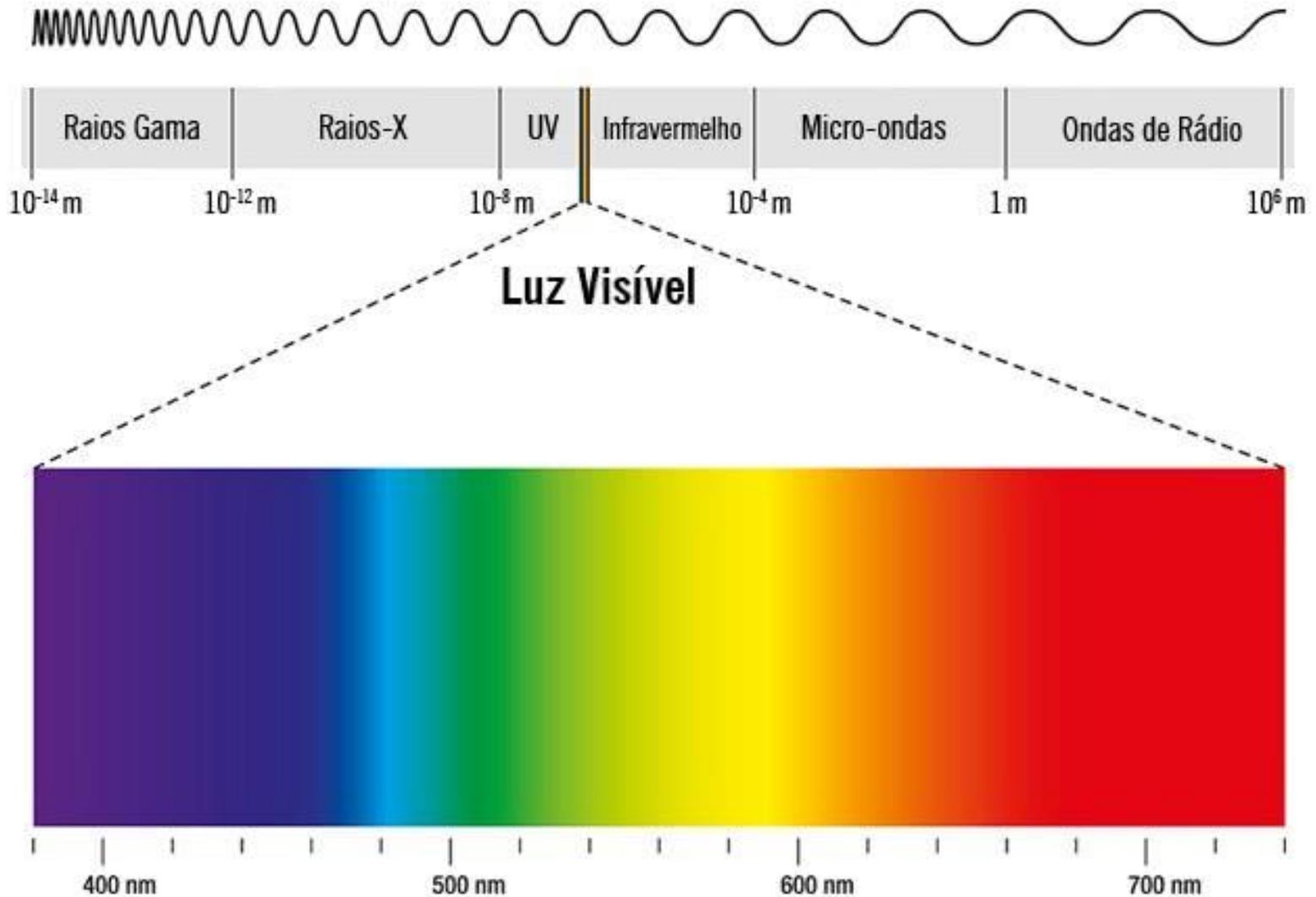


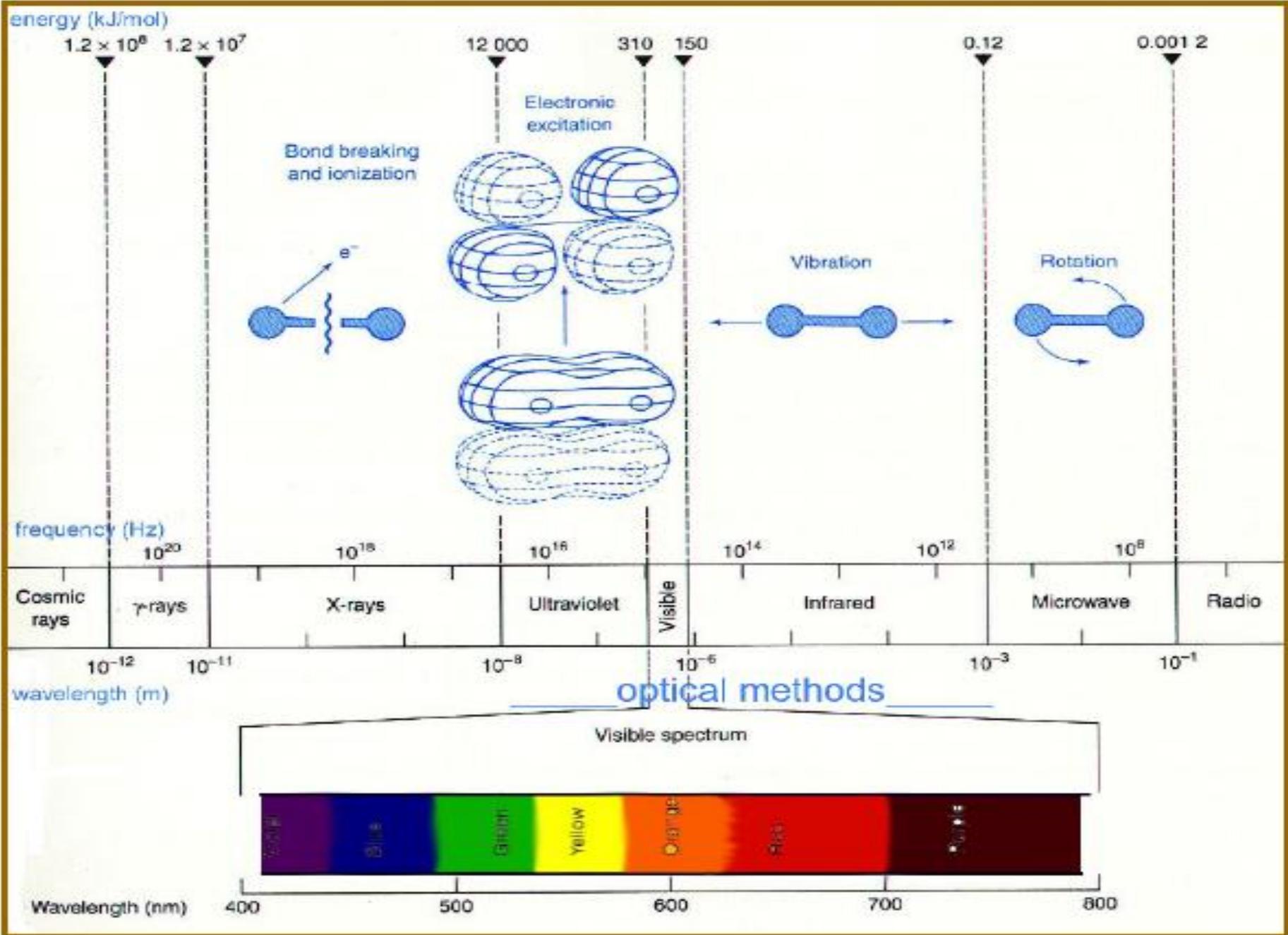
$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = e \cdot V_0 - \omega$$

# Considerações

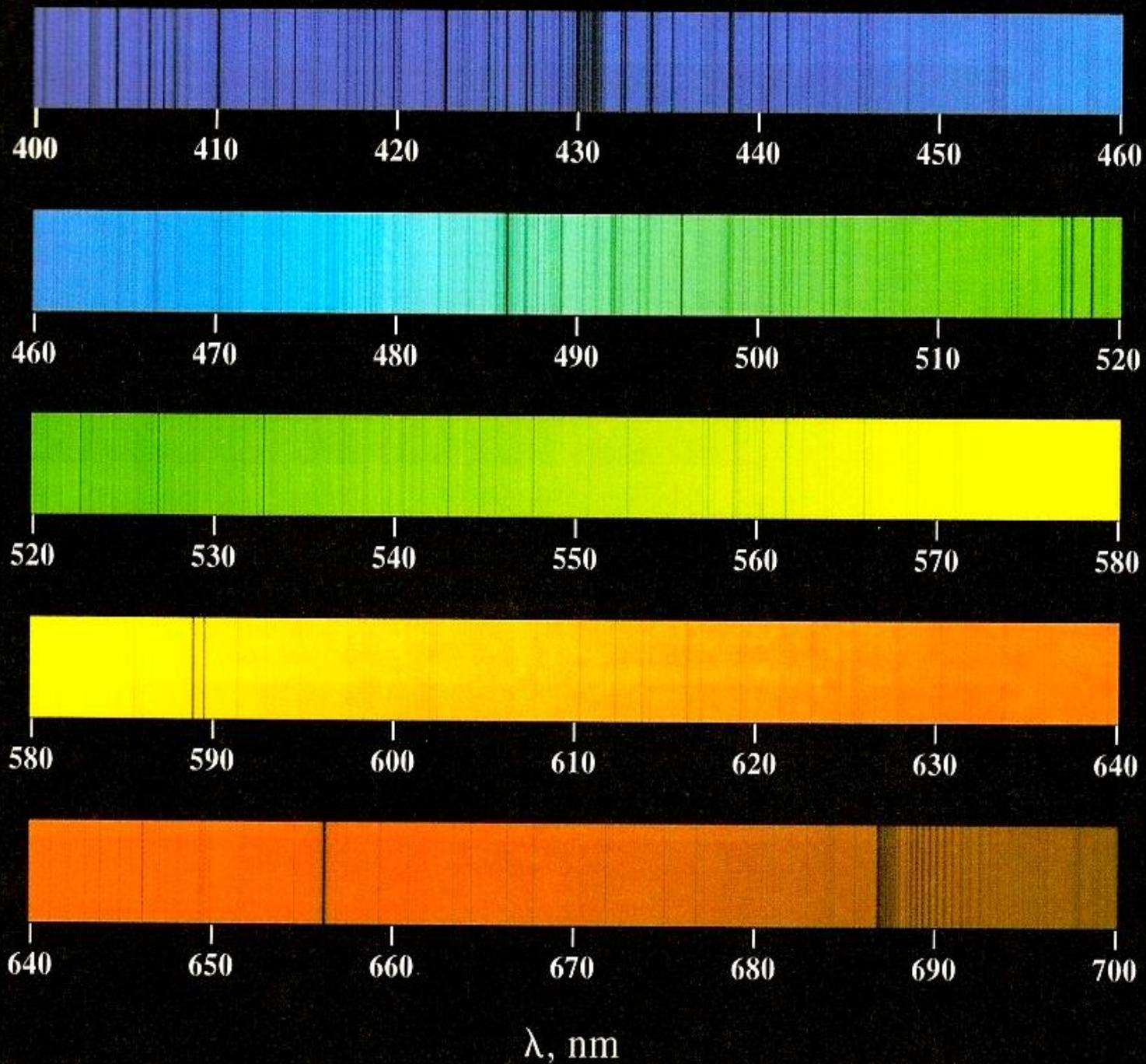
- ✓ Segundo modelo ondulatório nenhum elétron poderia adquirir energia suficiente para a ejeção se a radiação for distribuída uniformemente sobre a superfície do fotocátodo.
- ✓ Radiação é vista como pacotes de energia.
- ✓ Cada fóton transporta uma quantidade de energia (E) que é dada por:  $E = h \cdot \nu$

# O espectro eletromagnético

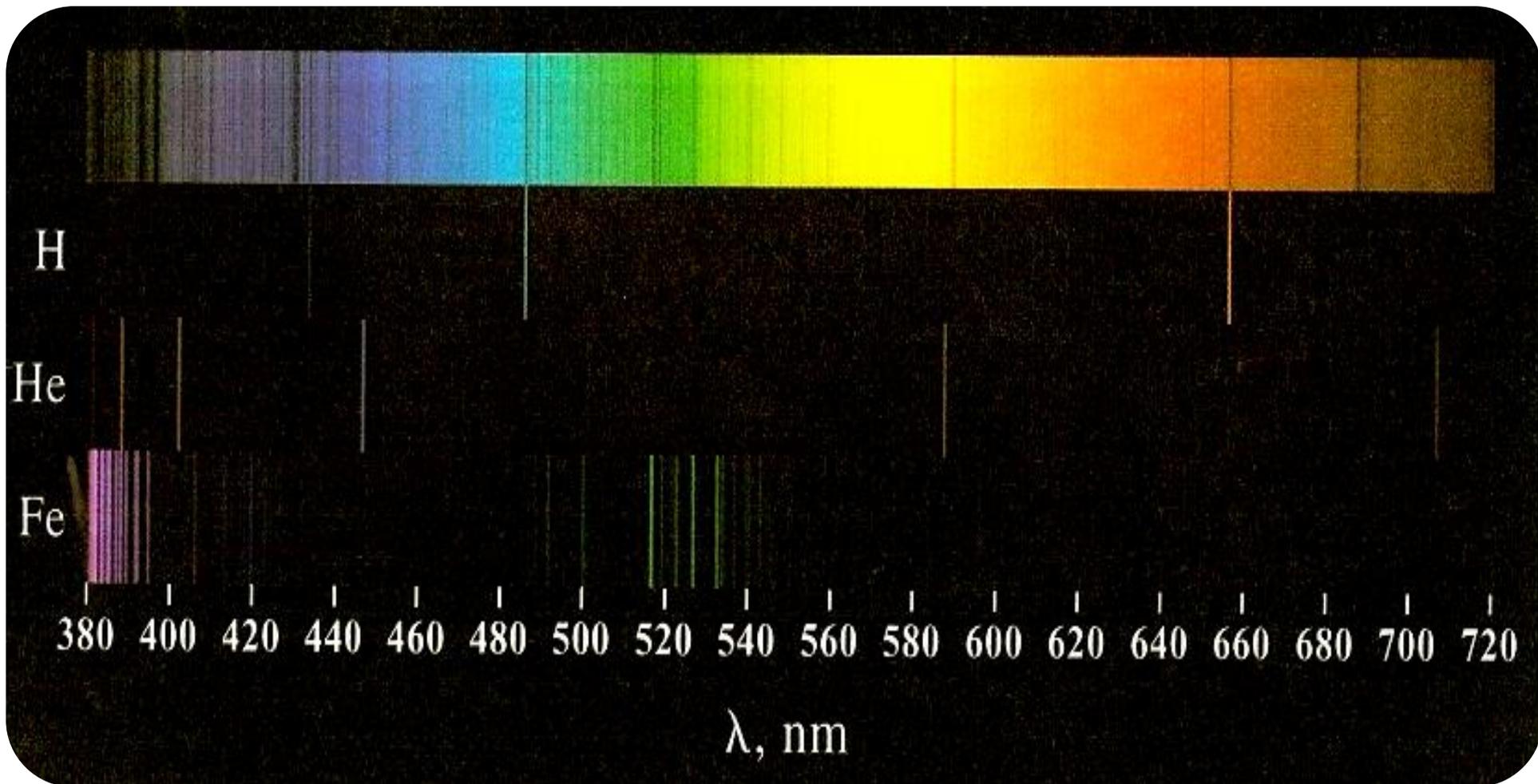




**Espectro  
Visível**



# Espectro Visível



# Métodos espectroscópicos comuns

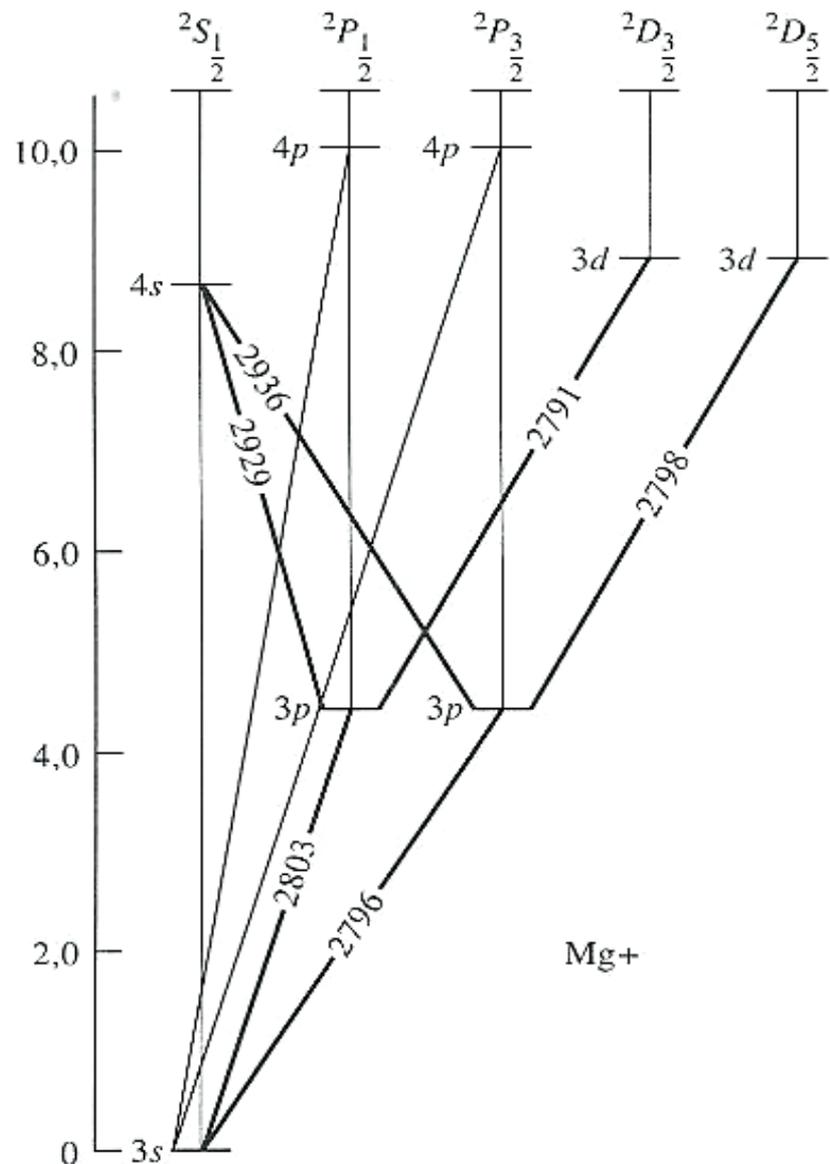
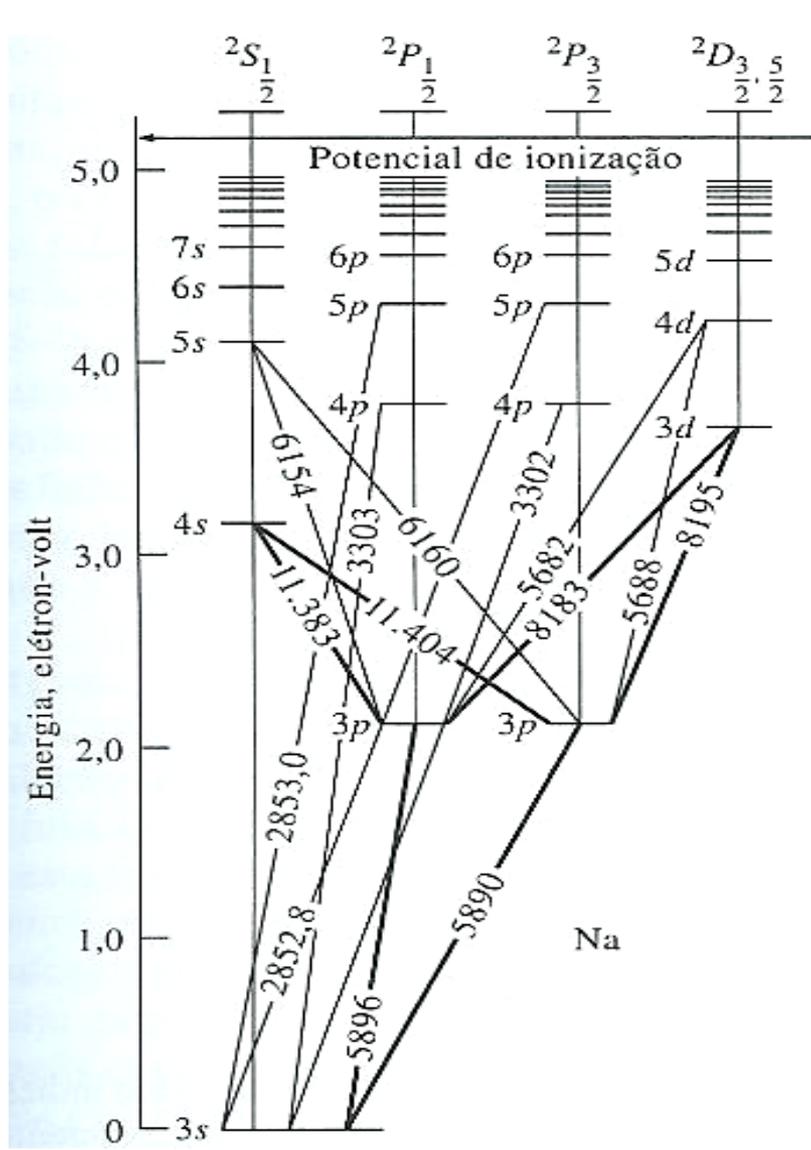
Tipo	Intervalo de $\lambda$	Intervalo de $\nu$ (Hertz)	Tipo de transição
Emissão de raio gama	$< 0,1 \text{ \AA}$	$> 3 \times 10^{19}$	Nuclear
Absorção, emissão de raios X	0,1-100 $\text{\AA}$	$3 \times 10^{19} - 3 \times 10^{16}$	Elétron interno
Absorção no UV (vácuo)	5 – 180 nm	$6 \times 10^{16} - 2 \times 10^{15}$	Elétrons de ligação
Absorção UV-Vis, emissão e fluorescência	180 – 780 nm	$2 \times 10^{15} - 2 \times 10^{14}$	Elétrons de ligação
Absorção IR e espalhamento Raman	0,78 – 300 $\mu\text{m}$	$4 \times 10^{14} - 1 \times 10^{12}$	Vibração e rotação de moléculas
RMN	0,6 – 10 m	$5 \times 10^8 - 3 \times 10^7$	Spin dos núcleos em campo magnético

# Estados energéticos das espécies químicas

## Postulados da Teoria Quântica

- ✓ Átomos, íons ou moléculas podem existir somente em certos estados, caracterizados por quantidades definidas de energia.
- ✓ Átomos, íons ou moléculas absorvem ou emitem radiação ao efetuar uma transição de estado de energia para outro.

$$E_1 - E_0 = h \cdot \nu$$



**Diagramas de níveis de energia**

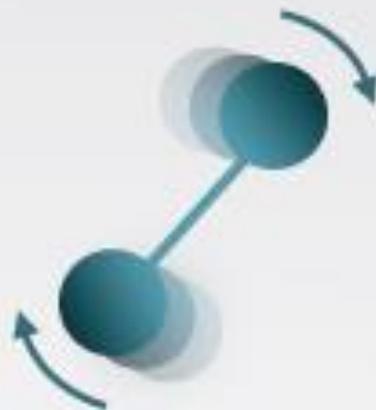
## Assim:

- ✓ Átomos ou íons:
  - A energia de um dado estado provém do movimento dos elétrons em torno do núcleo positivamente carregados.
- ✓ Moléculas, além de apresentarem estados eletrônicos apresentam:
  - Estados vibracionais: associados à energia das vibrações interatômicas.
  - Estados rotacionais: provém da rotação das moléculas em torno de seus centros de gravidade.

## Tipos de movimentos associados às moléculas e seus componentes



Translação  
molecular



Rotação  
molecular



Vibração  
molecular

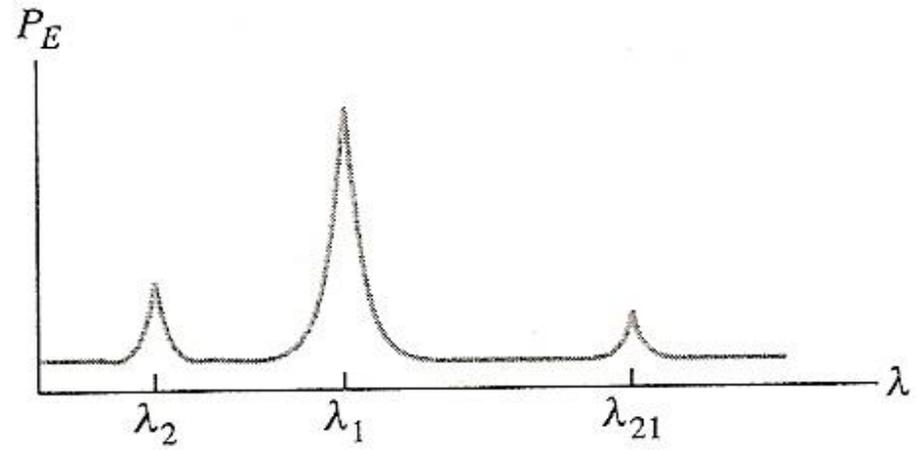
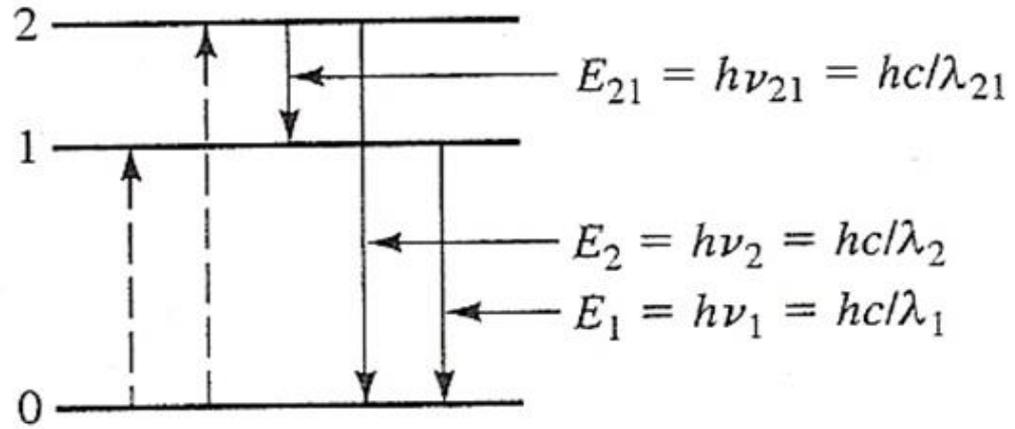
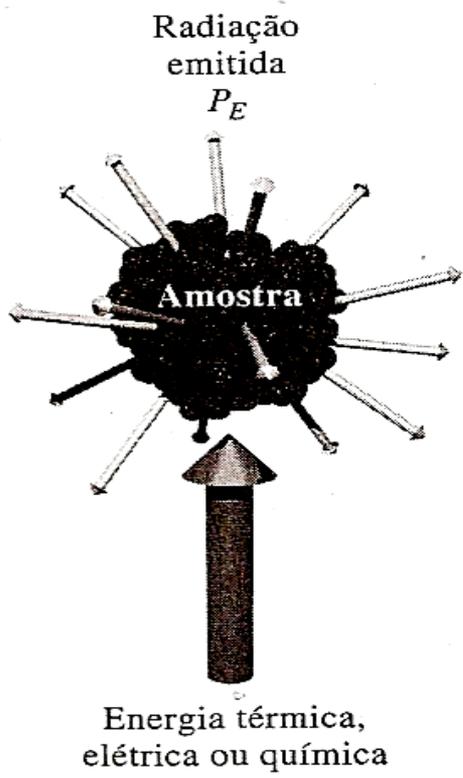
Fonte: [http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=370&id=205&option=com\\_content&task=view](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=370&id=205&option=com_content&task=view)

# Medidas espectroscópicas

- ✓ Baseiam-se nas interações da radiação eletromagnética com a matéria, para obter informações sobre uma amostra
- ✓ A amostra é geralmente estimulada aplicando-se energia na forma de calor, luz, partículas ou por reação química.
- ✓ Informações sobre o analito: medidas da radiação eletromagnética emitida ou absorvida.

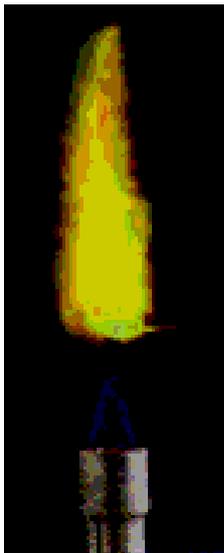
# Processos envolvidos nas medidas espectroscópicas

## ✓ Processos de emissão ou quimiluminescência



✓ **Exemplo:**

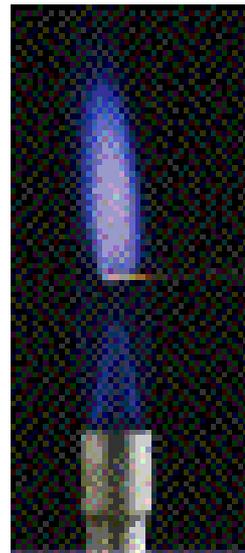
- Emissão



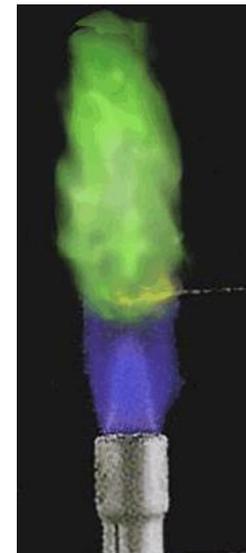
**Na**



**Ca**



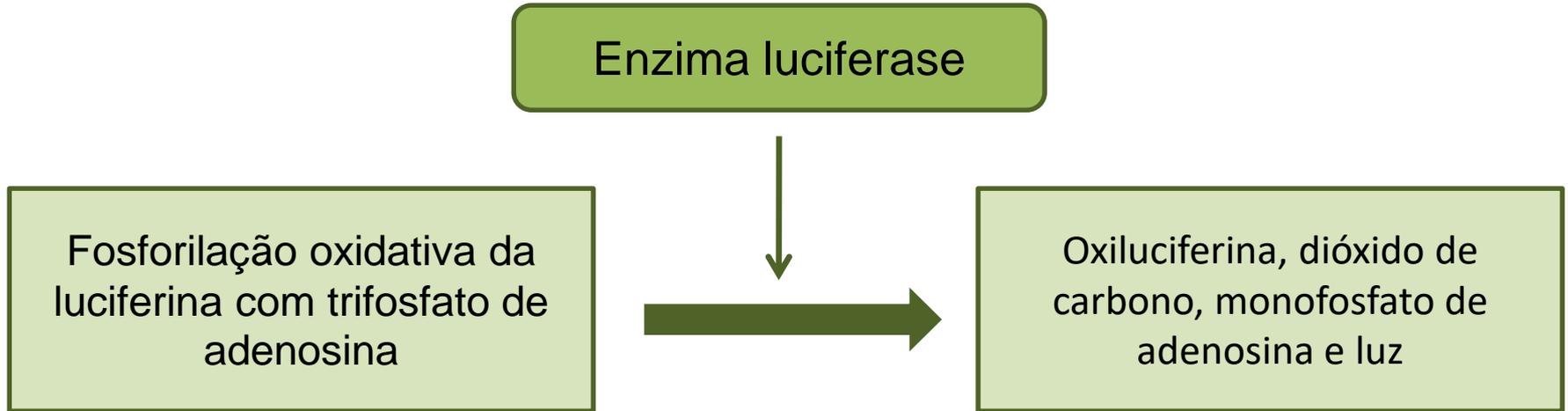
**K**



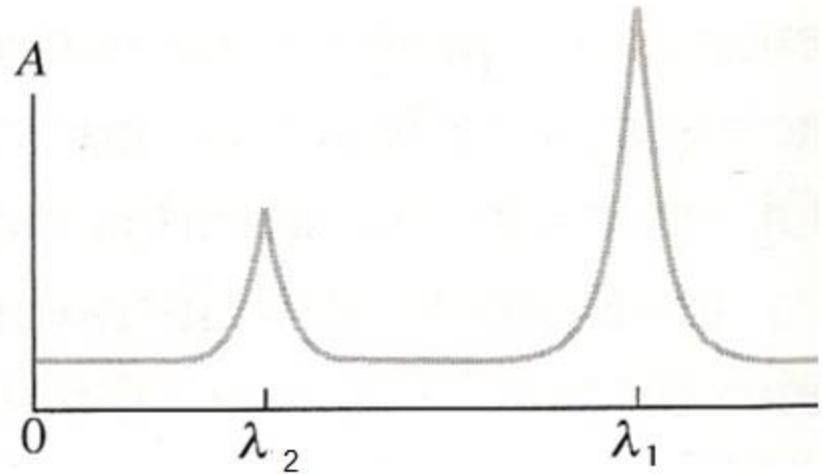
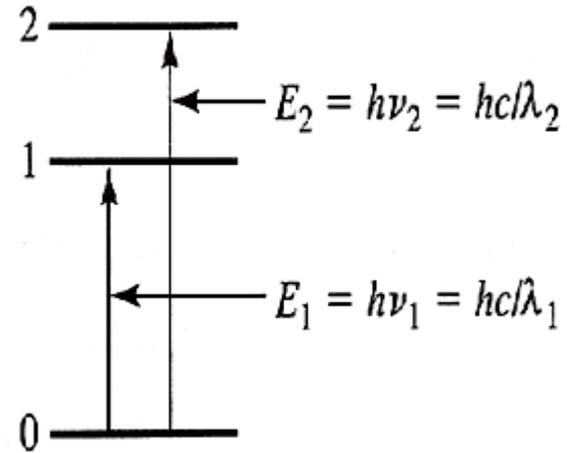
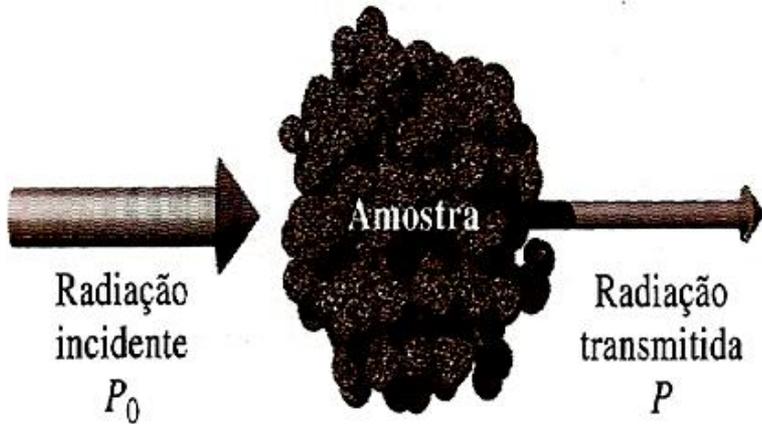
**Ba**

## ✓ Exemplo:

- Processo de quimioluminescência

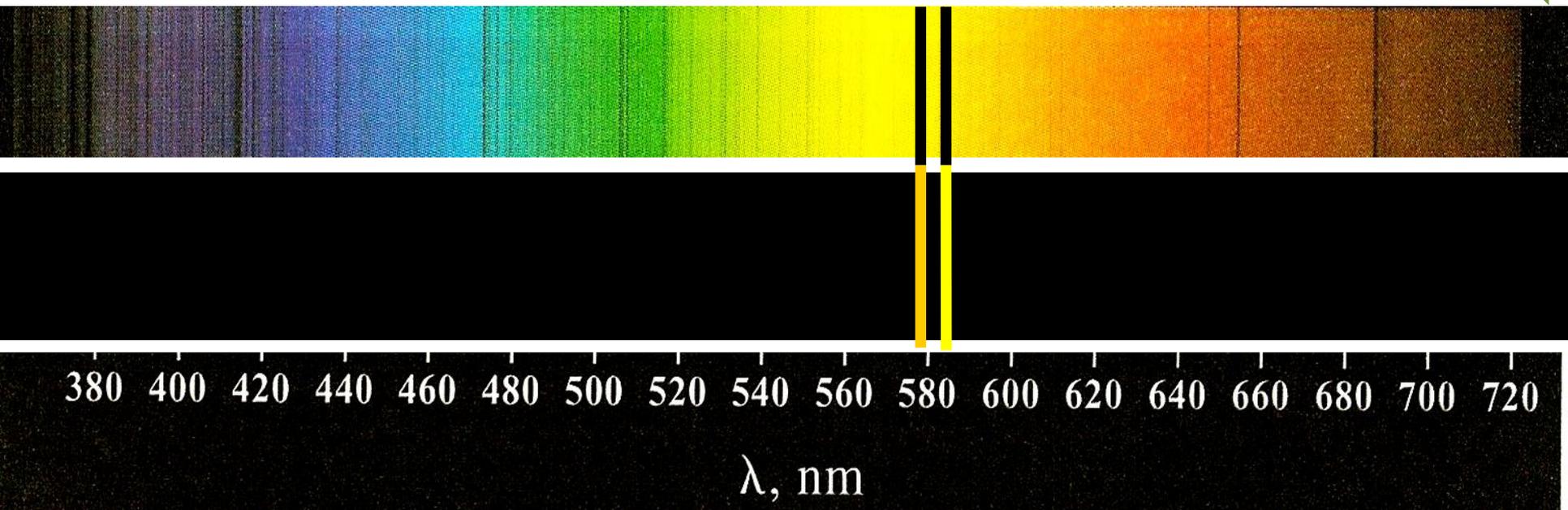


# ✓ Processo de absorção

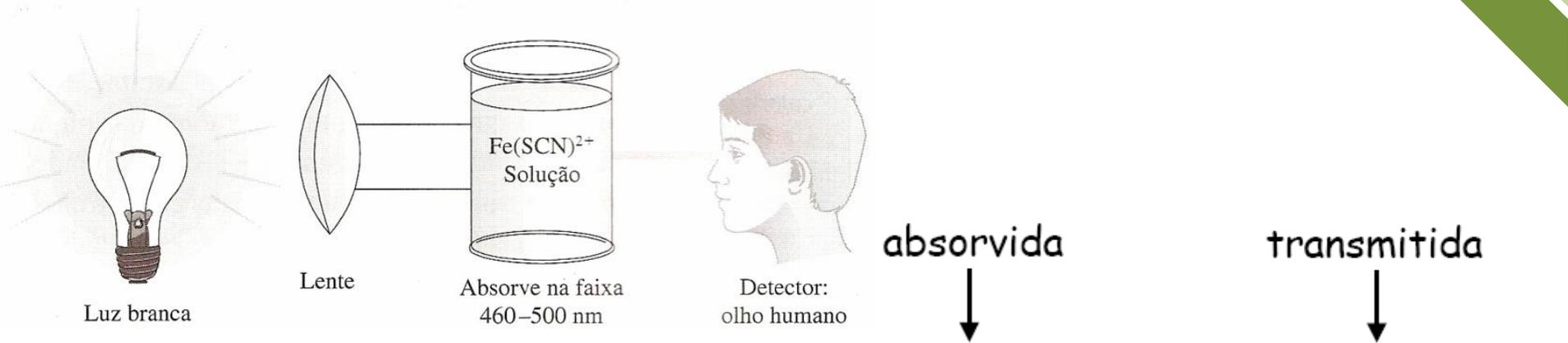


✓ **Exemplo:**

- Espectros de absorção e emissão para o Na

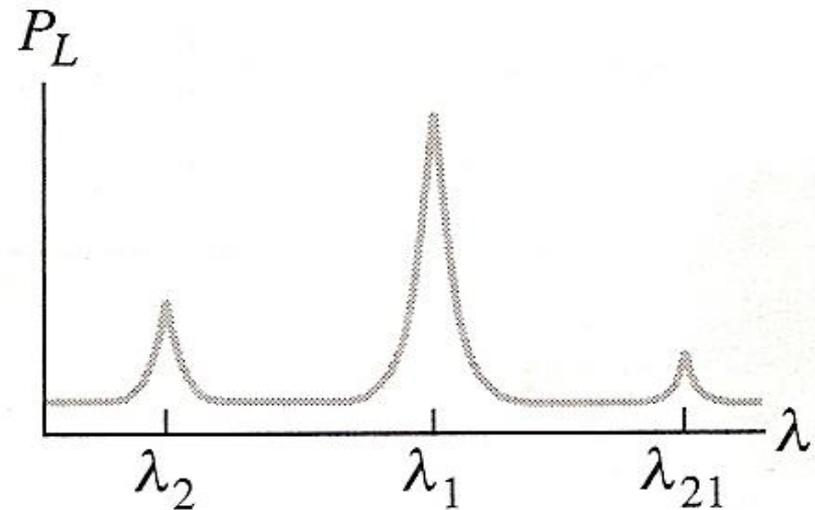
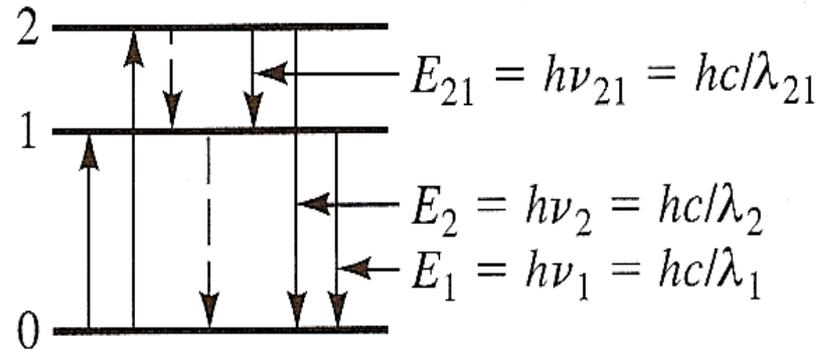
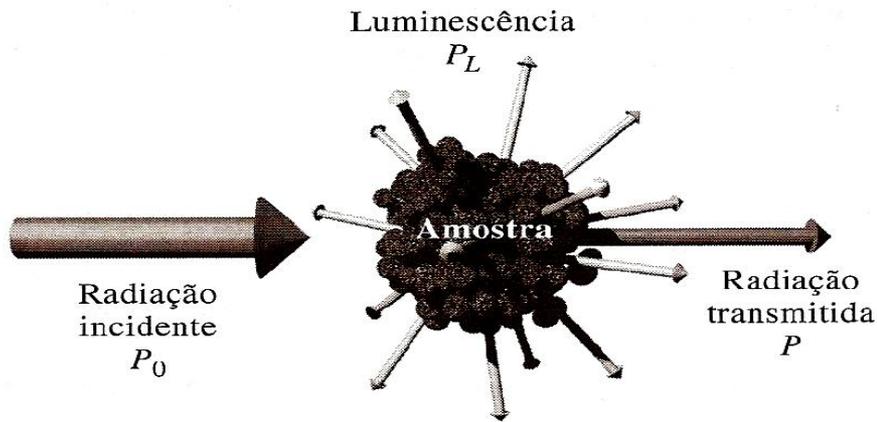


# Por que uma solução é vermelha?

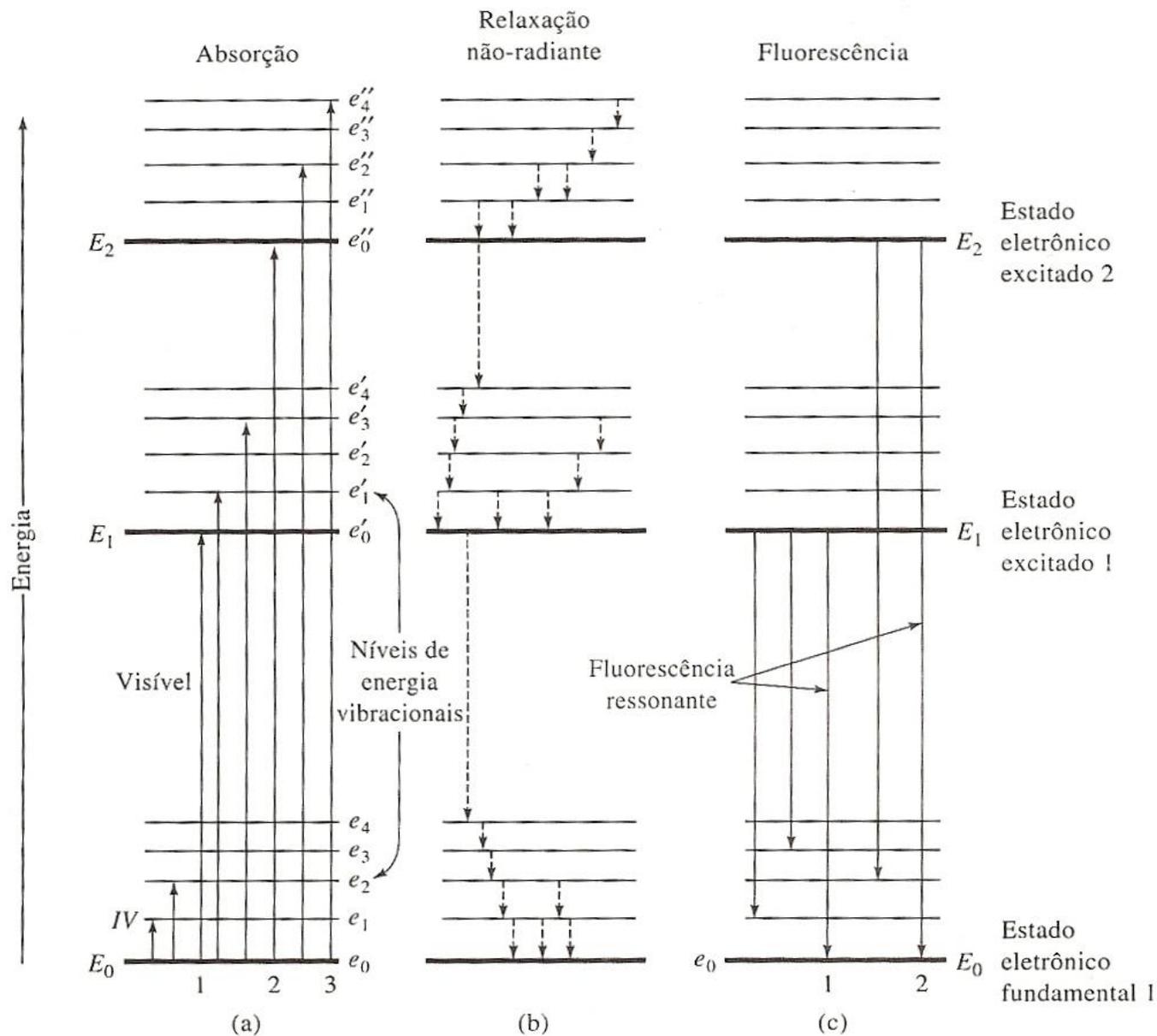


$\lambda$ / nm	cor	cor complementar
380-420	violeta	verde-amarelo
420-440	violeta-azul	amarelo
440-470	azul	laranja
470-500	azul-verde	vermelho
500-520	verde	púrpura
520-550	verde-amarelo	violeta
550-580	amarelo	violeta-azul
580-620	laranja	azul
620-680	vermelho	azul-verde
680-780	púrpura	verde

# ✓ Processos de fotoluminescência



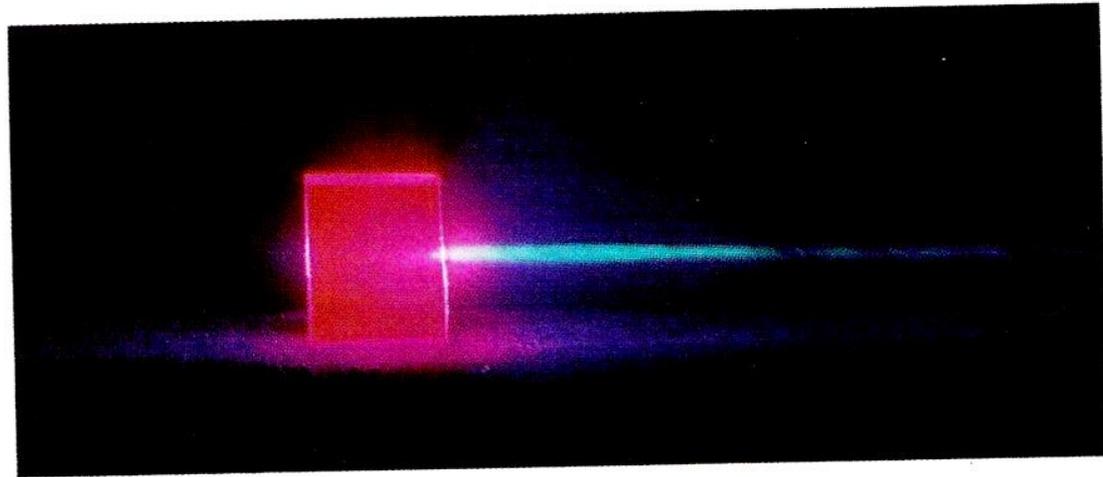
# ✓ Diagrama parcial de níveis de energia para uma molécula orgânica fluorescente



- ✓ **Exemplo:**
- Luminescência



(a)



(b)

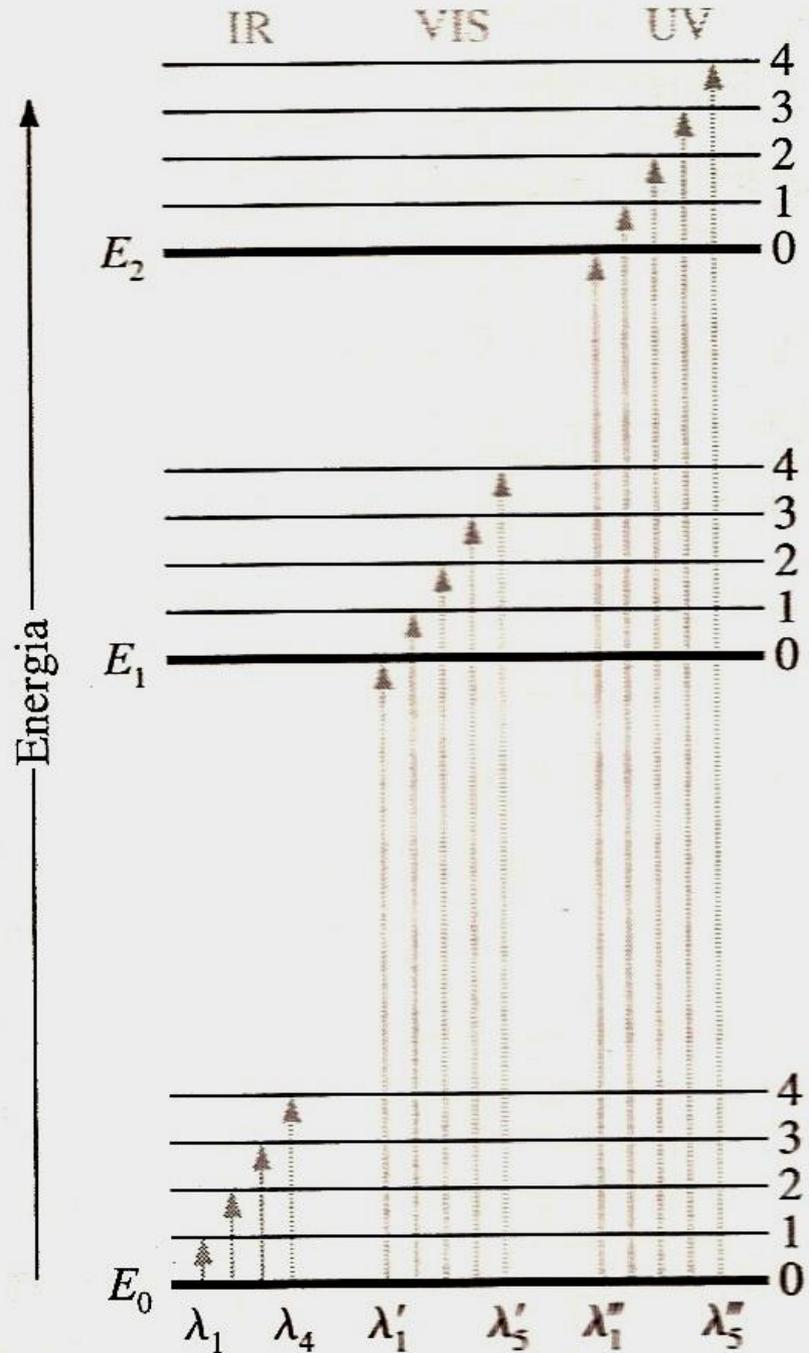
**Prancha 17 Luminescência (Seção 18-6)** (a) Cristal verde-granada de alumínio ítrio contendo uma pequena quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$ . (b) Quando irradiado com luz azul de alta intensidade a partir de um laser do lado direito, o  $\text{Cr}^{3+}$  absorve a luz azul e emite a luz vermelha de menor energia. Quando o laser é removido, o cristal aparece verde novamente. [Cortesia de M. Seltzer, Michelson Laboratory.]

# Exemplos de espectros

## a) Absorção

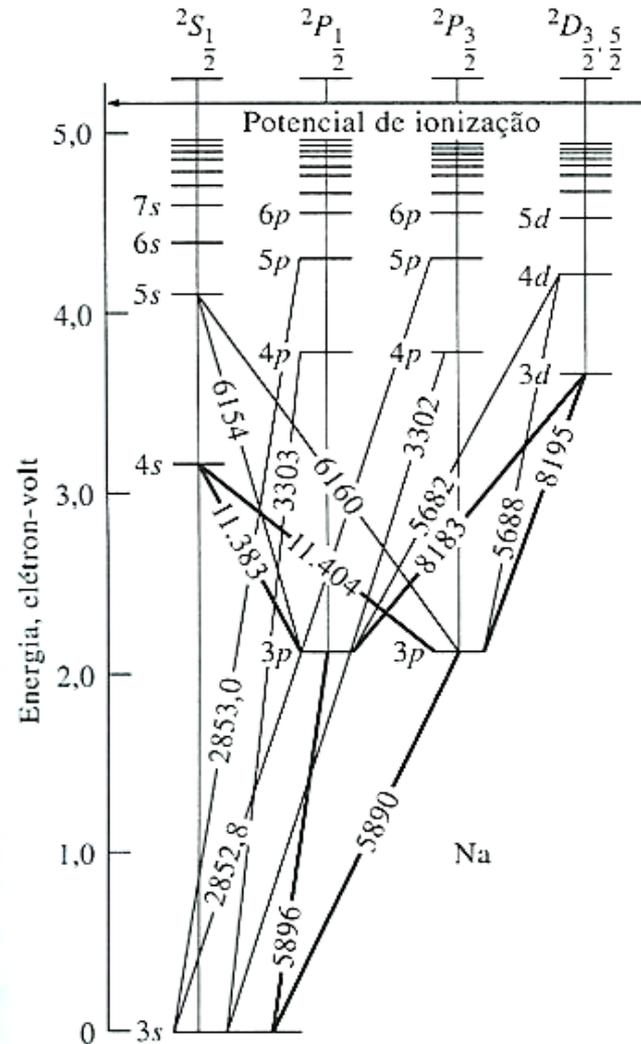
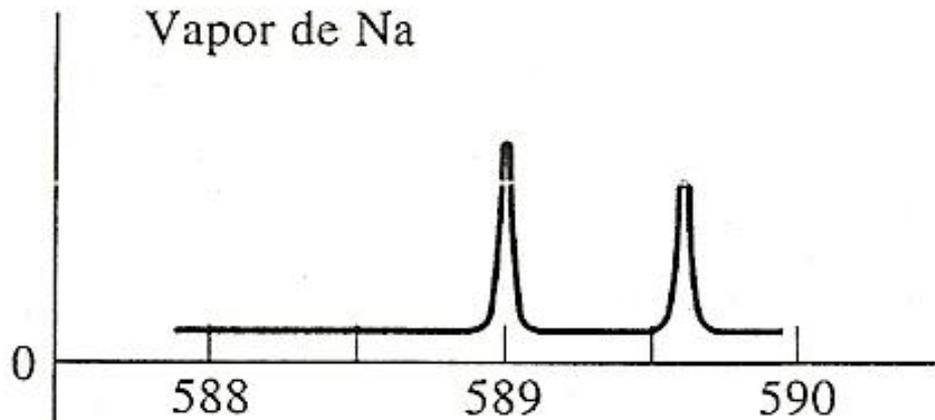
- ✓ Átomos, íons ou moléculas: número limitado de níveis de energia (para que a absorção ocorra, a energia do fóton deve ser exatamente igual a diferença entre um estado fundamental e um excitado da espécie absorvedora).
- ✓ Uma vez que essa diferença é única para cada espécie um estudo das frequências da radiação absorvida fornece um meio para caracterizar os constituintes de uma amostra
- ✓ Normalmente para se caracterizar amostras, experimentalmente, determina-se a variação da absorbância com  $\lambda$ .

Diagrama parcial  
de níveis de  
energia



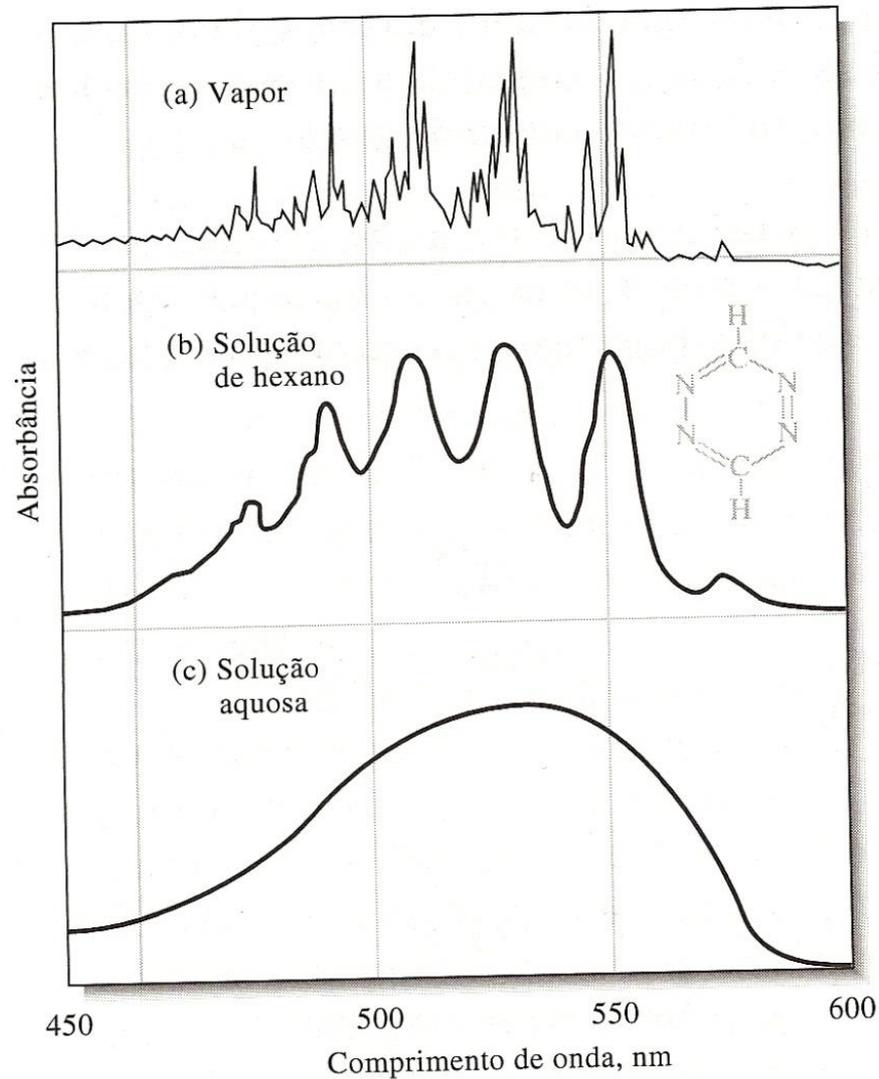
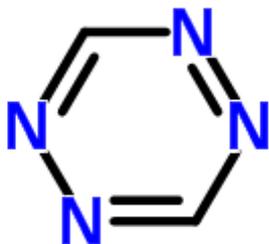
# a.1) Absorção atômica

Absorção visível



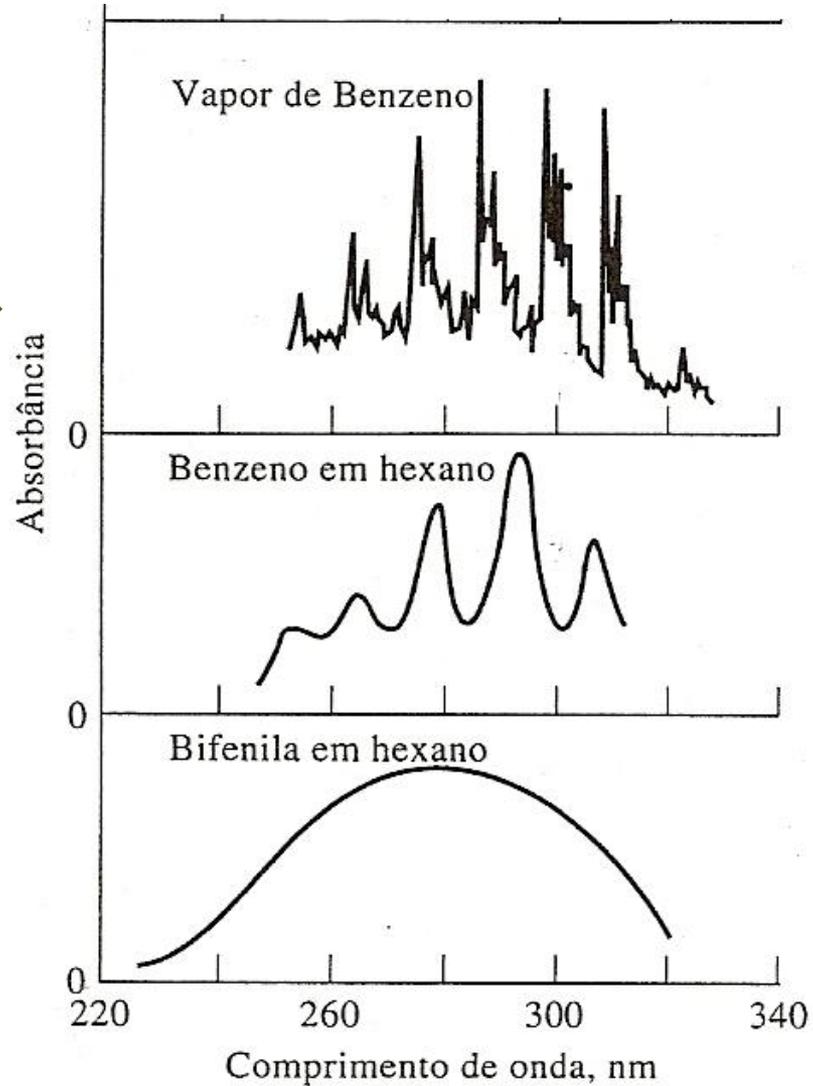
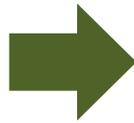
## a.2) Absorção molecular

Espectros de absorção  
1,2,4,5-tetrazina



## a.2) Absorção molecular

Espectros de absorção

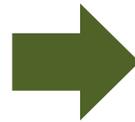


# Exemplos de espectros

## b) Emissão

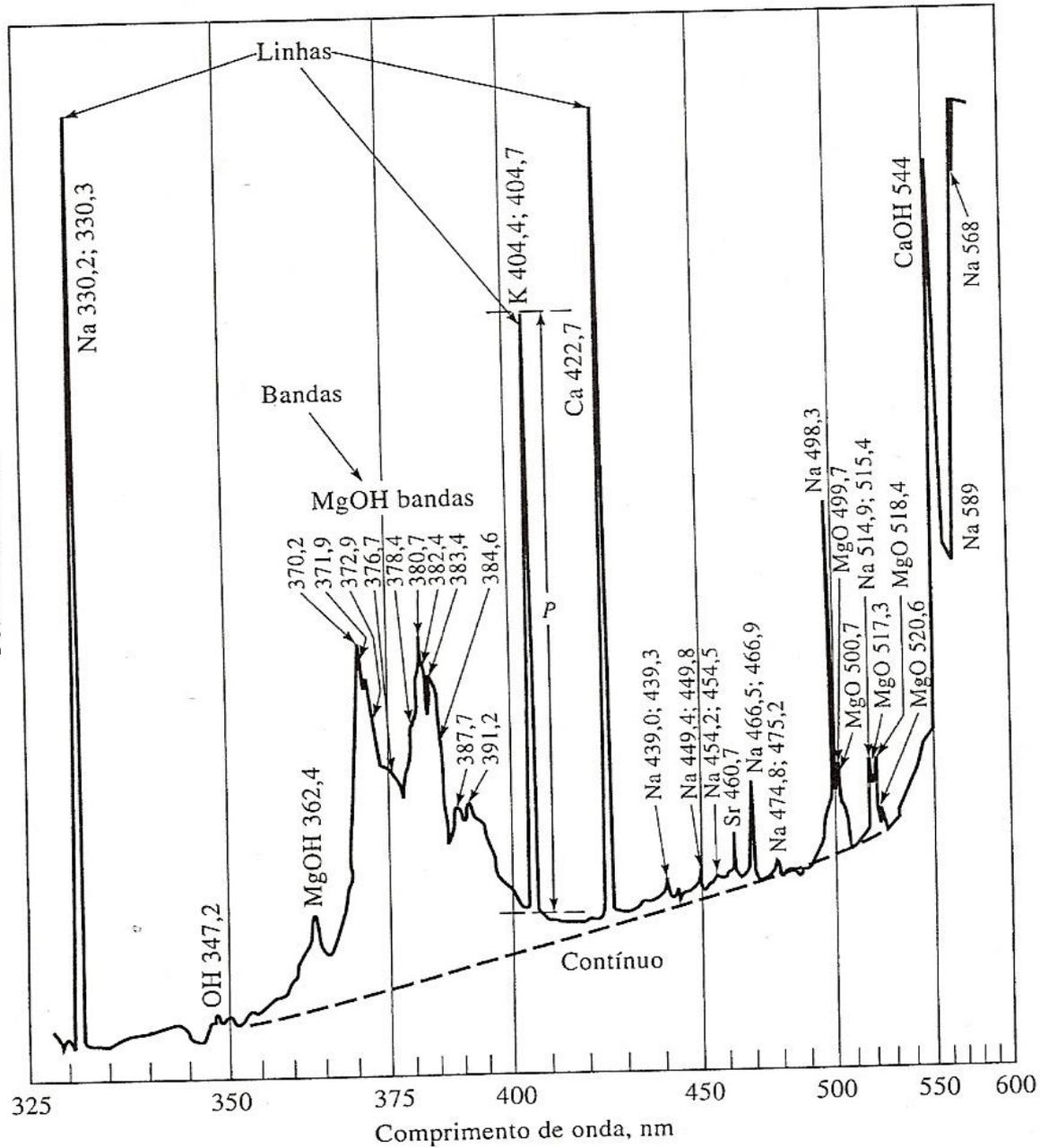
- ✓ Radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula excitada relaxa para níveis de energia mais baixos.
- ✓ Formas para se produzir excitação:
  - Bombardeamento com elétrons ou outras partícula elementar.
  - Exposição a uma corrente elétrica, ao calor de uma chama ou forno.

# Espectros de solução salina (Skoog, 1998)

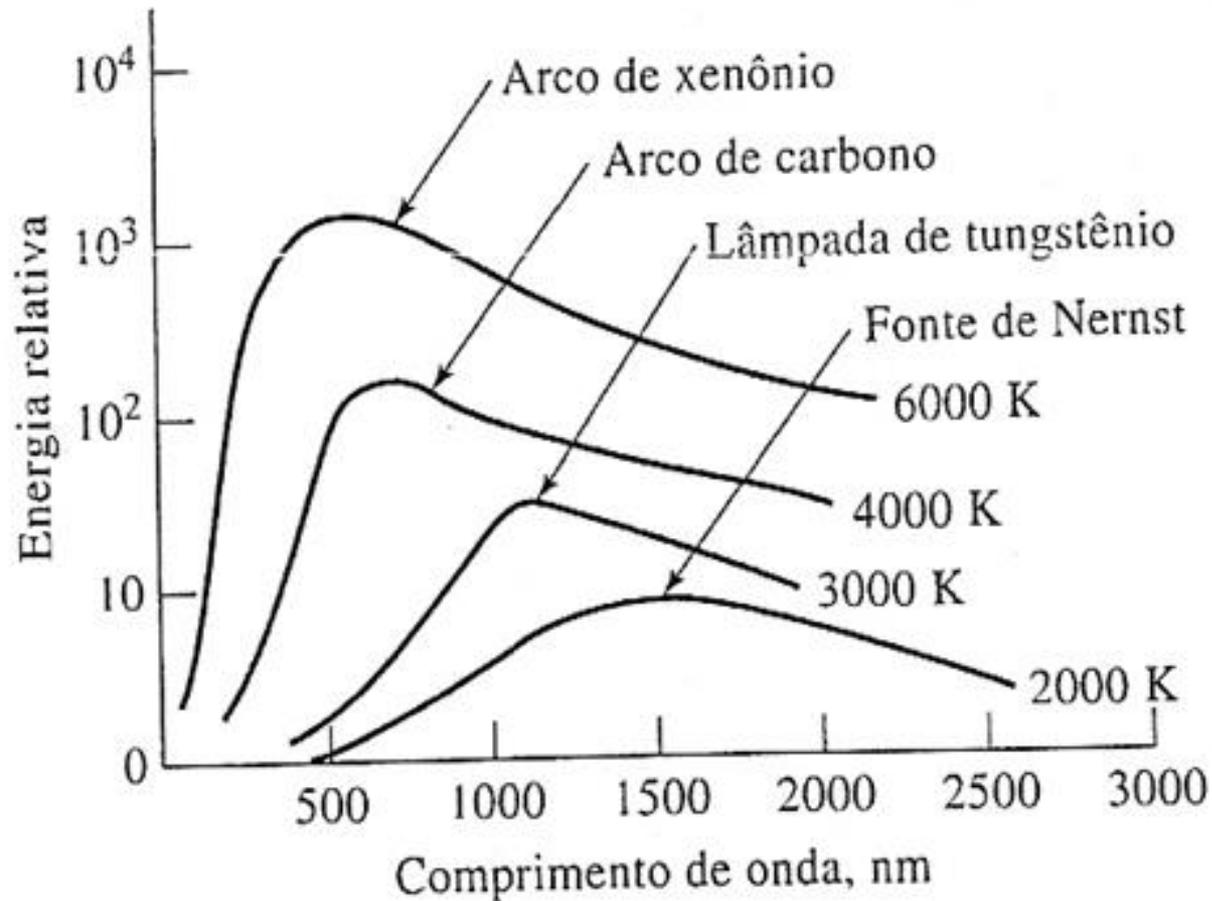


✓ Espectros de linha, de banda e contínuo.

Potência relativa,  $P$



# Curvas de radiação do corpo negro



✓ Deslocamento dos picos com a variação da temperatura das fontes (Skoog, 1998).