



Disciplina: 7500043 -  
Análise Instrumental I

Ano: 2023/1

# Curso: Análise Instrumental I

Aula 5/6: Aplicações: Espectroscopia UV-Vis;  
Espectroscopia no Infravermelho

Professores da disciplina:  
Laís Canniatti Brazaca  
Emanuel Carrilho

# Material referência

- Fundamentos de Química Analítica
  - Capítulo 8 – Amostragem, padronização e calibração
- Princípios de análise instrumental
  - Capítulo 1 - Introdução
  - Capítulo 6 – Introdução aos métodos espectrométricos
  - Capítulo 7 – Componentes dos instrumentos ópticos
  - Capítulo 13 – Introdução à espectrometria de absorção molecular no UV-Vis
  - Capítulo 14 – Aplicações da espectrometria de absorção molecular no UV-Vis
  - Capítulo 16 – Introdução à espectrometria no infravermelho
  - Capítulo 17 – Aplicações da espectrometria no infravermelho

# Estimativa da absorptividade molar

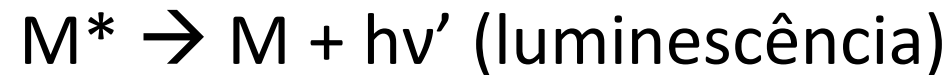
- Lei de Beer:  $A = \epsilon bc$
- Relação empírica da absorptividade molar:
$$\epsilon = 8,7 \times 10^{19} PA$$
  - P é a probabilidade de transição eletrônica
  - A é a área da seção transversal da molécula/partícula
- Para moléculas orgânicas “típicas”
  - $A \sim 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{molécula}$
  - $0,1 < P < 1$
  - Portanto,  $\epsilon_{\text{max}} = 10^4 \text{ a } 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
  - Valores reduzidos de  $\epsilon_{\text{max}}$  ( $< 10^3$ ) indicam transições proibidas ( $P < 0,01$ )

# Processo de absorção

- 1ª etapa: excitação eletrônica



- 2ª etapa: relaxação



- Obs.: 1) O tempo de vida de  $M^*$  é muito curto ( $10^{-8}$  a  $10^{-9}$ s)  $\rightarrow [M^*]$  desprezível; 2) Quantidade de energia térmica gerada é desprezível. Sendo assim, medidas de absorção causam perturbações mínimas no sistema, a não ser que ocorra fotodecomposição.

# Processo de absorção

- O processo de absorção UV-Vis usualmente envolve a excitação dos elétrons de ligação;
  - Comprimentos de onda das bandas de absorção podem ser relacionados aos tipos de ligação nas espécies estudadas (ex. identificação de grupos funcionais)
  - Elétrons  $\pi$ ,  $\sigma$  e n
  - Elétrons d e f
  - Transferência de carga

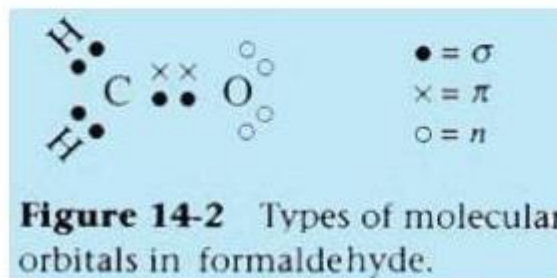
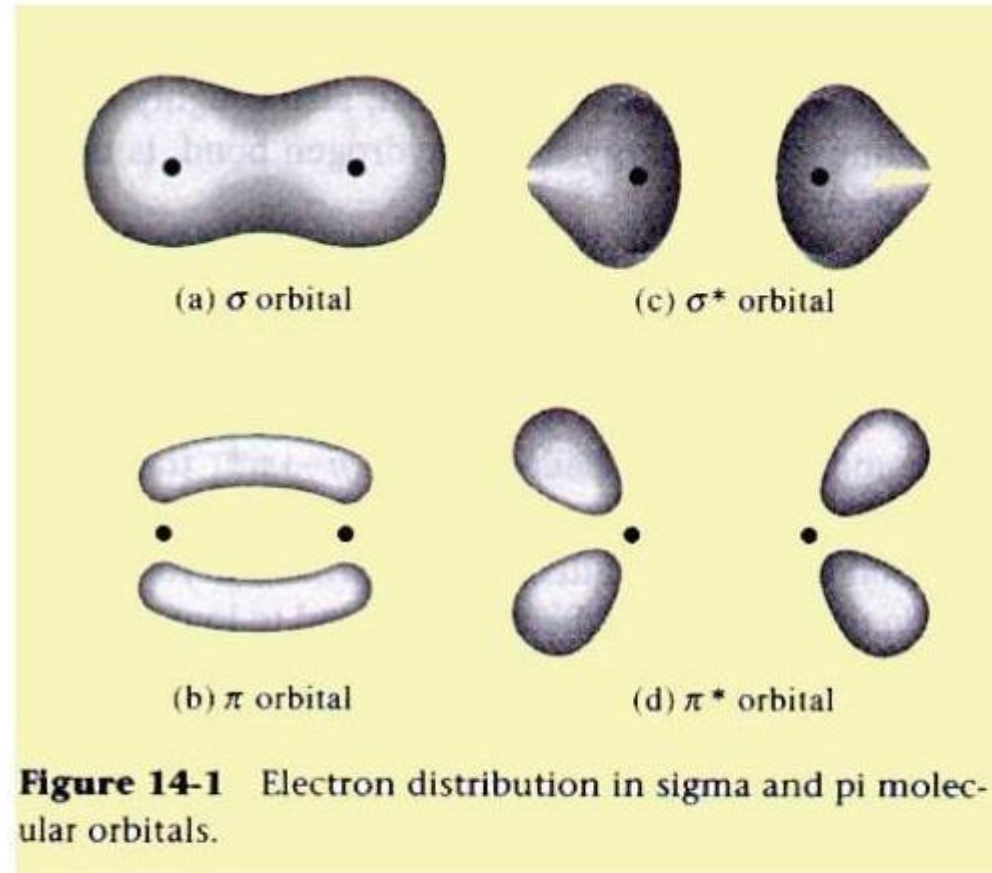
# Espécies contendo elétrons $\pi$ , $\sigma$ e $n$

- Moléculas, íons orgânicos e alguns ânions inorgânicos
  - Como toda molécula orgânica possui ligações covalentes, possui elétrons de valência que podem ser excitados a níveis energéticos mais elevados;
  - Quanto maior a força de ligação, maior a energia necessária para a excitação → ligações simples necessitam de radiações do UV do vácuo (< 185 nm)
  - Absorção no UV-Vis depende da presença de grupos funcionais com elétrons de valência com energias de excitação menores → grupos **cromóforos**

# Tipos de elétrons absorventes

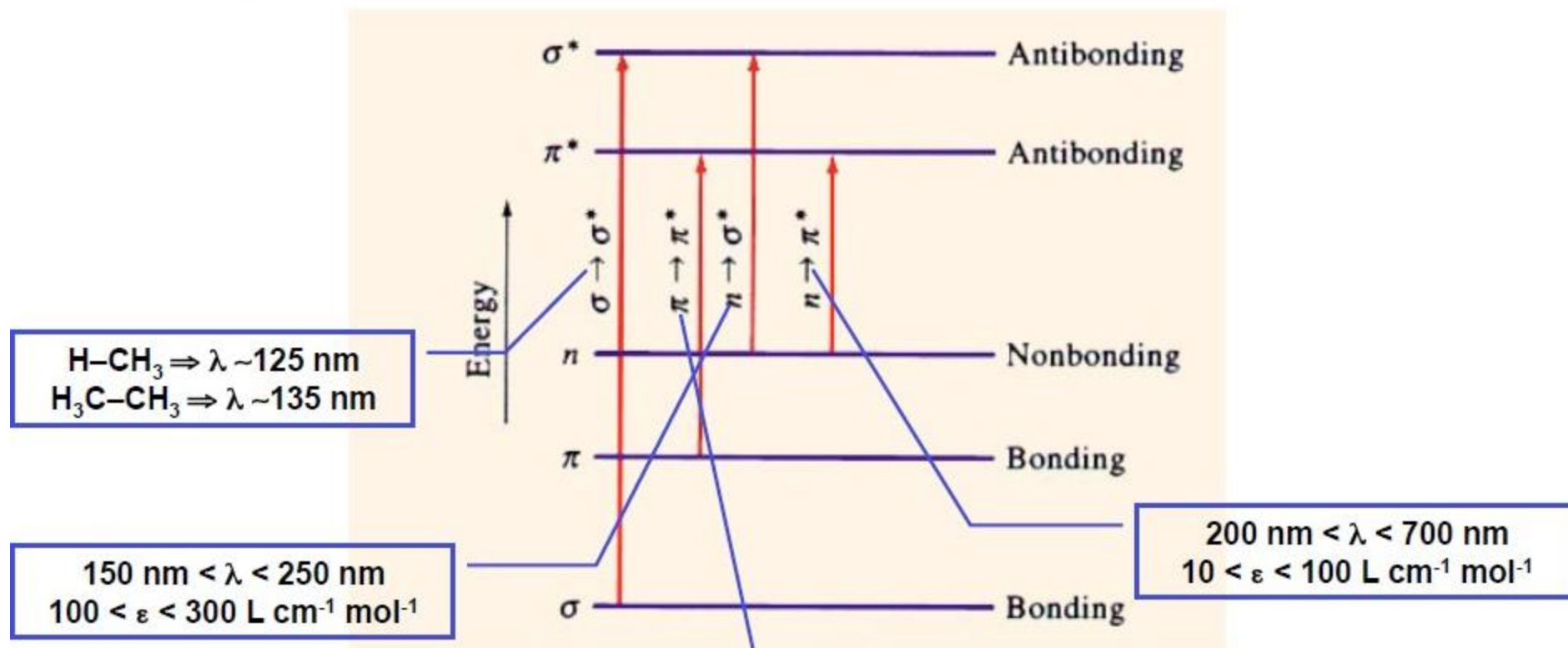
- Elétrons de ligação
  - São elétrons associados a mais de um átomo
- Elétrons não-ligantes
  - São elétrons desemparelhados em heteroátomos como oxigênio, enxofre, nitrogênio e halogênios
- O compartilhamento de elétrons entre dois átomos criam os orbitais moleculares (OM)
  - OM são formados pela combinação de dois orbitais atômicos dos átomos envolvidos na ligação
  - Nesta combinação, são formados os OM ligantes, de energia mais baixa, e OM anti-ligantes, de energia mais alta;

# Orbitais moleculares e ligações





# Transições eletrônicas

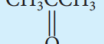
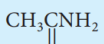


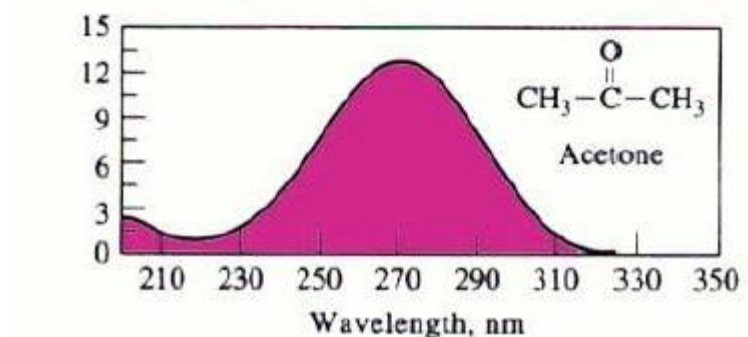
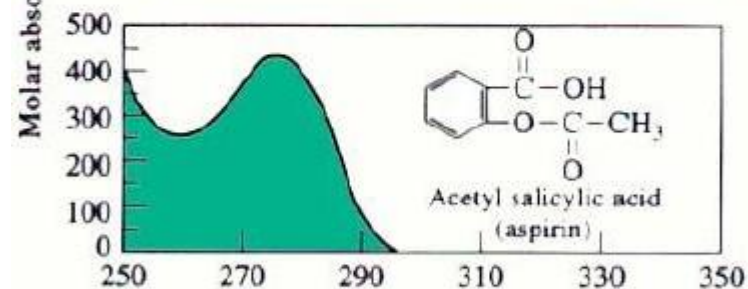
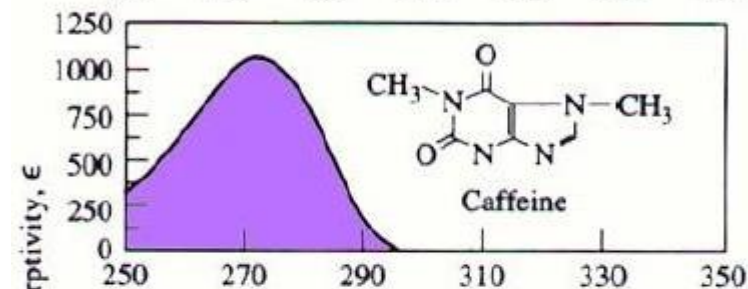
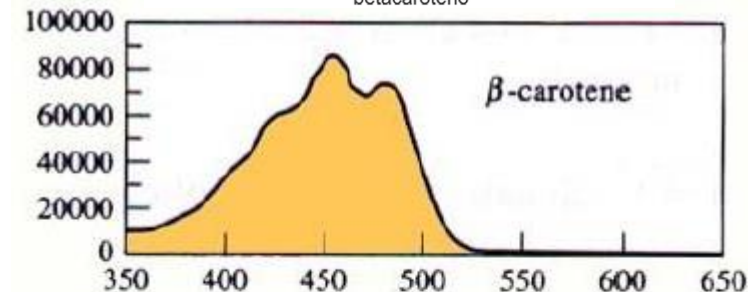
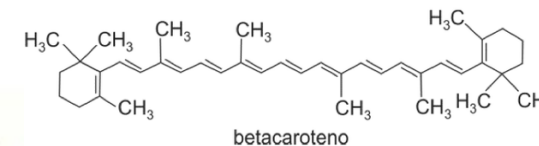
**TABLE 14-2** Absorption by Organic Compounds Containing Heteroatoms with Nonbonding Electrons

Compound	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	$\epsilon_{\text{max}}$
$\text{CH}_3\text{OH}$	167	1480
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	184	2520
$\text{CH}_3\text{Cl}$	173	200
$\text{CH}_3\text{I}$	258	365
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	229	140
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	215	600
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	227	900

# Cromóforos orgânicos

- Necessário ter insaturações
- Análise qualitativa
  - Depende da estrutura global da molécula
  - Solvente

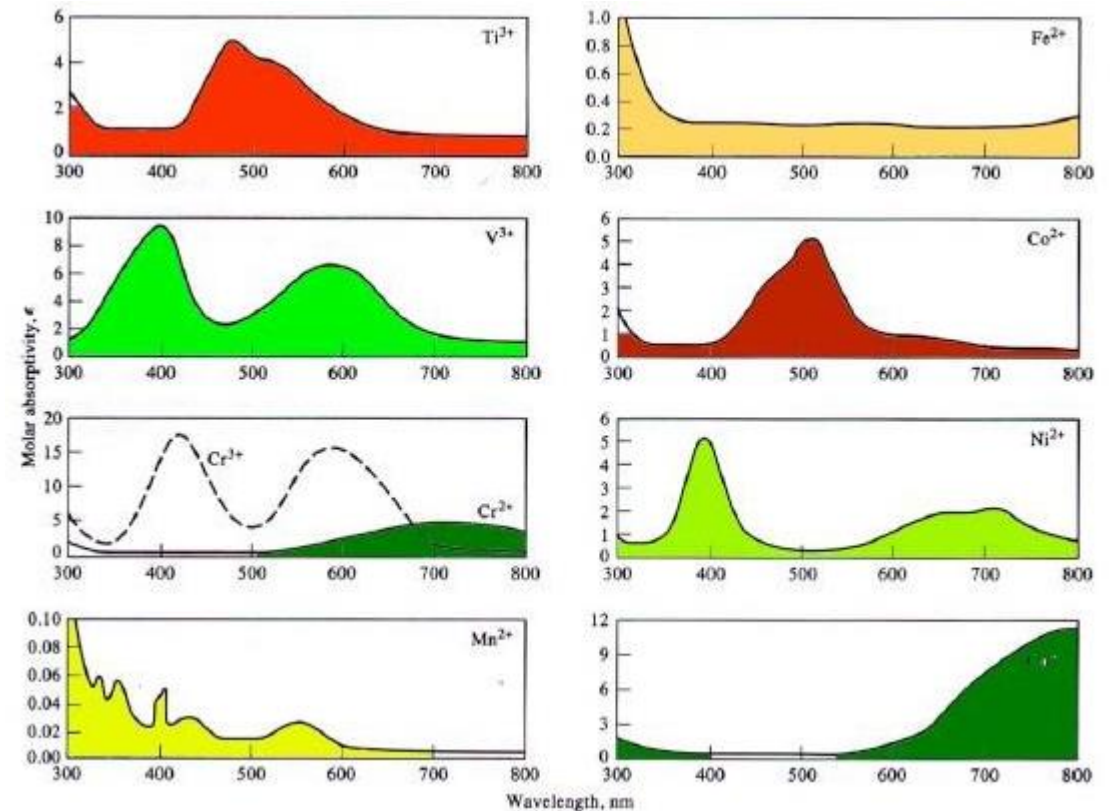
Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{max}$ , nm	$\epsilon_{max}$	Transition Type
Alkene	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$C_5H_{11}CH\equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	—
			225	160	—
Carbonyl	$CH_3C(=O)CH_3$ 	<i>n</i> -Hexane	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
			180	large	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	$CH_3COOH$	Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$CH_3C(=O)NH_2$ 	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	$CH_3NO_2$	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$C_4H_9NO$	Ethyl ether	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$



Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon_{\max}$	Transition Type
Alkene	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$C_5H_{11}CH\equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178	10,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	—
			225	160	—
Carbonyl	$\begin{array}{c} CH_3CCH_3 \\    \\ O \end{array}$	<i>n</i> -Hexane	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	$\begin{array}{c} CH_3CH \\    \\ O \end{array}$	<i>n</i> -Hexane	180	large	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$CH_3COOH$	Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
	$\begin{array}{c} CH_3CNH_2 \\    \\ O \end{array}$	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	$CH_3NO_2$	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$C_4H_9NO$	Ethyl ether	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

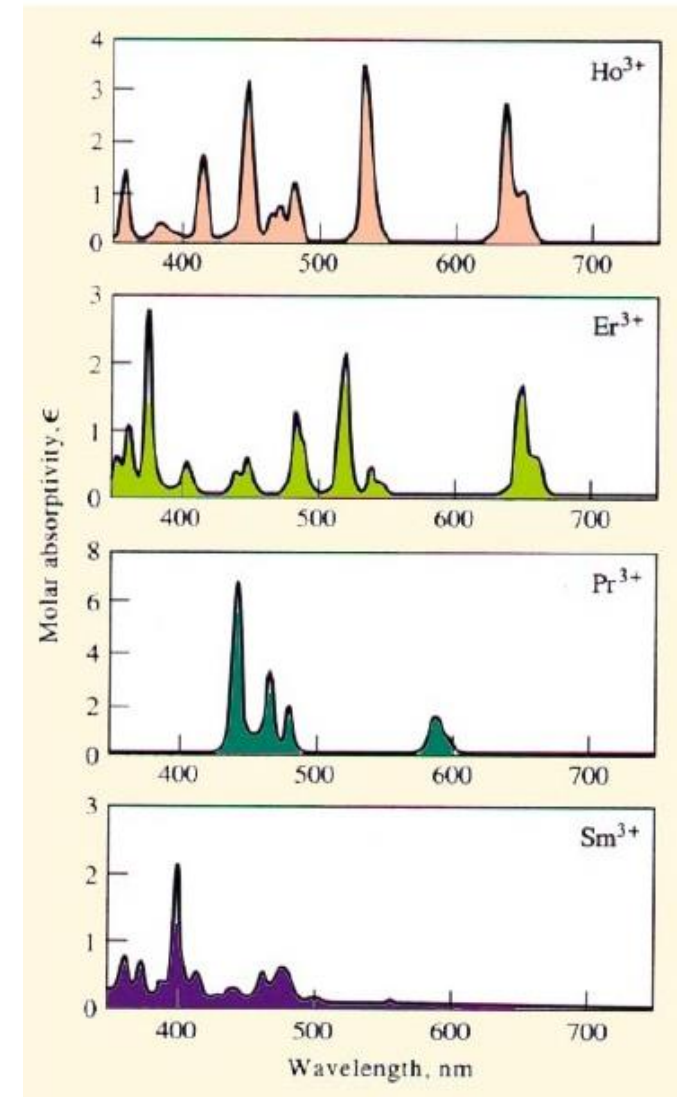
# Absorção envolvendo elétrons d e f

- Diversos íons inorgânicos exibem bandas de absorção na região UV-Vis (elétrons n)
- Metais de transição (Séries I e II)
  - Íons e complexos das duas primeiras séries de transição em geral absorvem radiação visível em pelo menos um de seus estados de oxidação, sendo coloridos.
    - Transições entre orbitais d ocupados e desocupados;
    - Diferença de energia dependente de ligantes;
    - Produzem espectros de absorção largos e são fortemente influenciados pelo ambiente químico



# Absorção envolvendo elétrons d e f

- Íons Lantanídeos e Actinídeos
  - Ao contrário dos metais de transição das séries I e II, apresentam picos bem definidos e estreitos e são pouco afetados pelos ligantes – elétrons em orbitais 4f (La) e 5f (Ac) internos





# Absorção por transferência de carga

- Grande importância analítica  $\rightarrow \epsilon_{\max} > 10000$
- Complexo formado entre espécie doadora de elétrons e outra receptora de elétrons  $\rightarrow$  a absorção da radiação acarreta na transferência de um  $e^-$  do doador para um orbital do receptor;
- Estado excitado é um produto de um processo interno de oxi-redução;
- Ex.:  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+} \rightarrow$  absorção de fóton resulta na transferência de um elétron do  $\text{SCN}^-$  à um orbital associado ao  $\text{Fe}^{3+}$ . Produto  $\rightarrow$  espécie excitada envolvendo  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{SCN}$ .

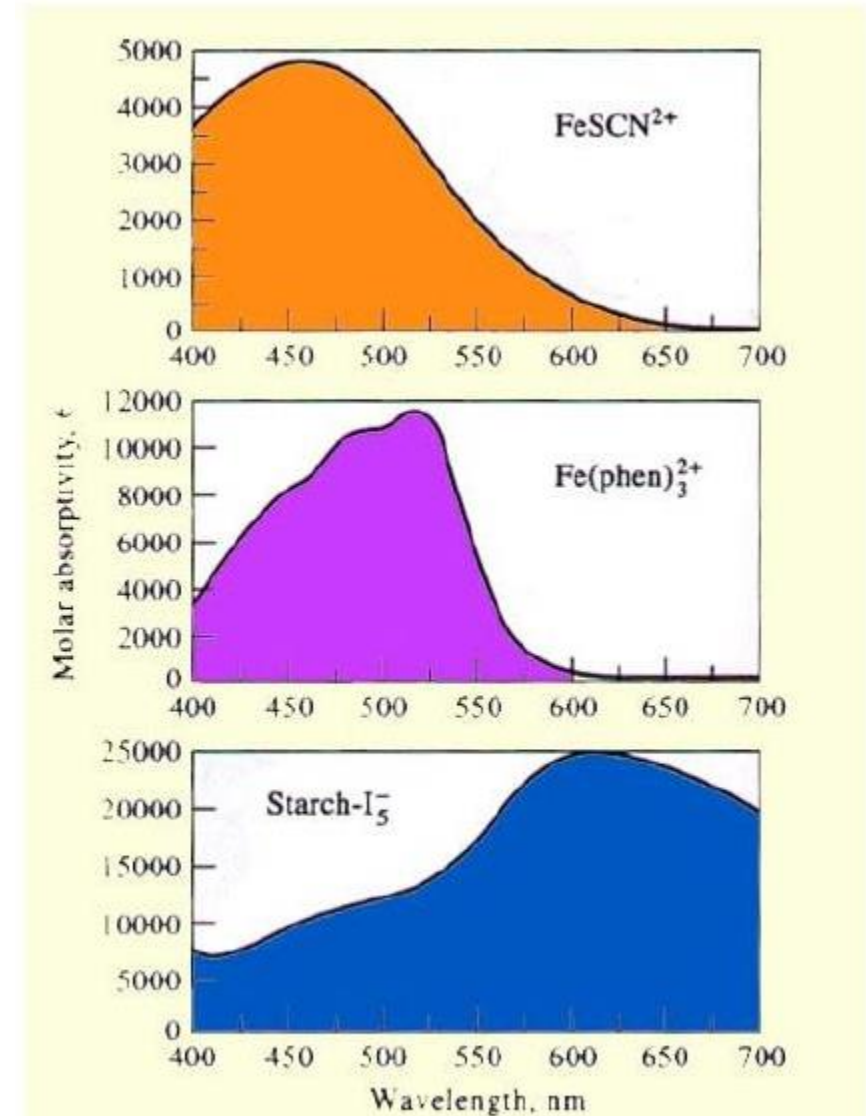


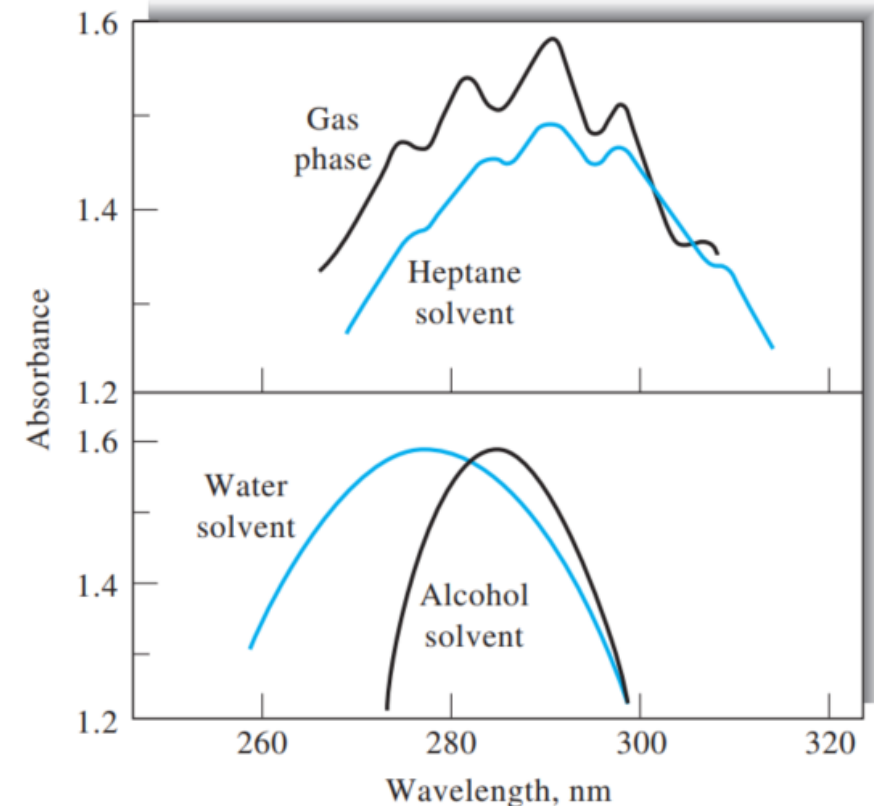
Figure 14-10 Charge-transfer spectra of three species.

# Escolha do solvente

- Solubilidade do analito;
- Transparência na faixa desejada;
- Polaridade e efeito no espectro;
- Espectro/valores de referência;

**TABLE 14-3** Solvents for the UV and Visible Regions

Solvent	Lower Wavelength Limit, nm	Solvent	Lower Wavelength Limit, nm
Water	180	Diethyl ether	210
Ethanol	220	Acetone	330
Hexane	200	Dioxane	320
Cyclohexane	200	Cellosolve	320
Carbon tetrachloride	260		



# Deslocamentos com o aumento da polaridade do solvente

- Transições  $n \rightarrow \pi^*$ 
  - Deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul)
    - De comprimento de onda maior para comprimento de onda menor;
    - Devido a maior solvatação do par de elétrons  $n$  não ligado e o abaixamento da energia do orbital  $n$ ; o estado excitado ( $\pi^*$ ) não é afetado;
    - Maiores efeitos em solventes hidroxilados  $\rightarrow$  ligações de hidrogênio
- Transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ 
  - Deslocamento batocrômico (deslocamento para o vermelho)
    - De comprimento de onda menor para comprimento de onda maior;
    - As forças de atração de polarização tendem a abaixar os dois estados, sendo mais efetivo para o estado excitado  $\rightarrow$  menores diferenças de energia



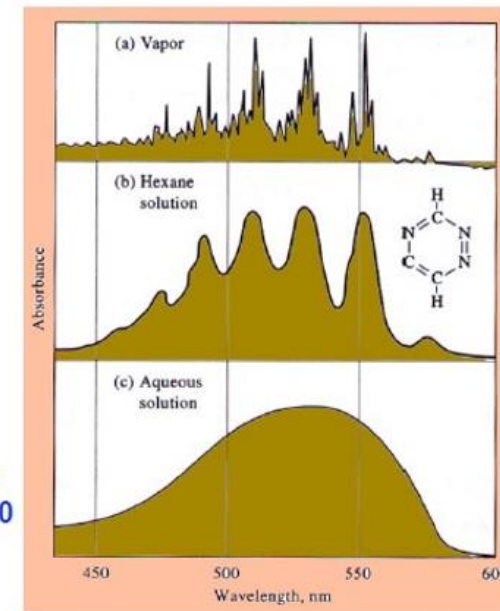
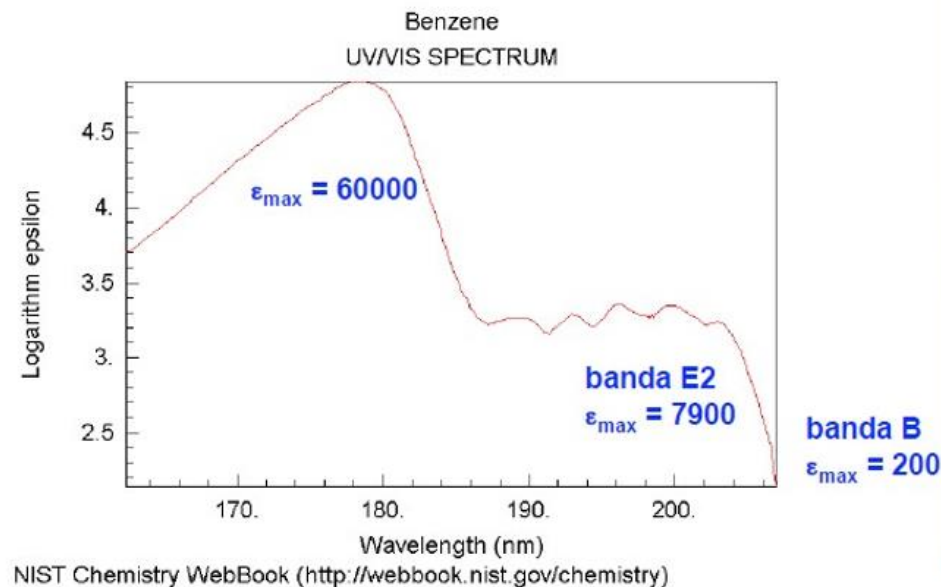
# Conjugação de cromóforos

- Deslocalização de elétrons  $\pi$ 
  - Envolvem 4 ou mais centros atômicos
  - Abaixamento do nível energético do orbital  $\pi^* \rightarrow$  diminui as diferenças energéticas com deslocamento da absorção para o vermelho (comprimentos de onda maiores)

Composto	Tipo	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	Olefina	184	10000
$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$	Diolefina (ñ conjugada)	185	20000
$CH_2=CHCH=CH_2$	Diolefina (conjugada)	217	21000
$CH_2=CHCH=CHCH=CH_2$	Triolefina (conjugada)	250	-
$CH_3CH_2CH_2CH_2(C=O)CH_3$	Cetona	282	27
$CH_2=CHCH_2CH_2(C=O)CH_3$	Cetona insaturada (nc)	278	30
$CH_2=CH(C=O)CH_3$	Cetona insaturada (conj)	324 219	24 3600

# Absorção em sistemas aromáticos

- Sistemas aromáticos: 3 conjuntos de bandas características:  $\pi \rightarrow \pi^*$



- Auxocromo: grupo funcional não absorvente que desloca o máximo de absorção do cromóforo para comprimentos de onda maiores

# Efeitos de grupos auxocrômicos

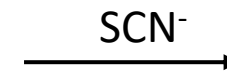
<b>Composto</b>	<b>Banda E2</b>		<b>Banda B</b>	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
Benzeno	204	7900	256	200
Tolueno	207	7000	261	300
Clorobenzeno	210	7600	265	240
Fenol	211	6200	270	1450
Fenolato	235	9400	287	2600
Anilina	230	8600	280	1430
Anilíneo	203	7500	254	160
Naftaleno	286	9300	312	289
Vinilbenzeno	244	12000	282	450

# Aplicações

- Análises de espécies absorventes
- Análises de espécies não absorventes
  - Reações colorimétricas seletivas
    - Para desenvolver “cor”
    - Para aumentar o  $\epsilon_{\max}$
  - Exs.:
    - Tiocianato (Fe, Co, Mo)
    - Peróxido de hidrogênio (Ti, V, Cr)
    - Iodeto (Bi, Pd, Te)
    - O-fenantrolina (Fe)
    - Dimetilglioxima (Ni)
    - Ditilditiocarbamato (Cu)
    - Difenilditiocarbazona (Pb)



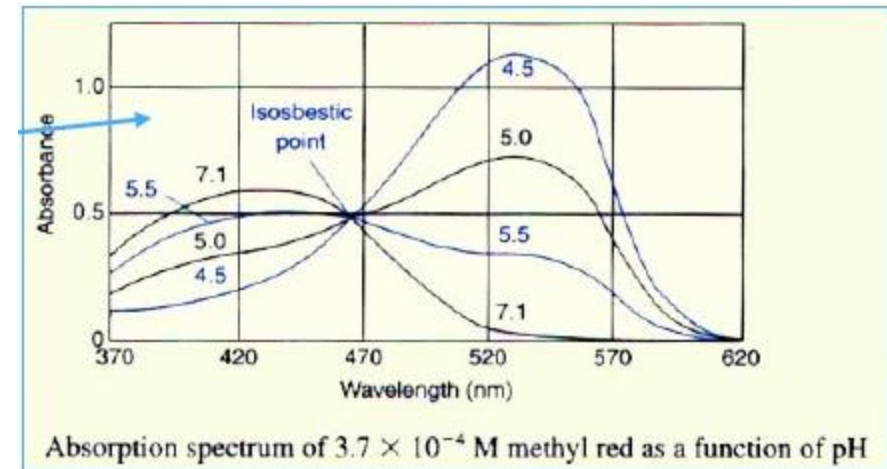
$\text{Fe}^{3+}$



$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$

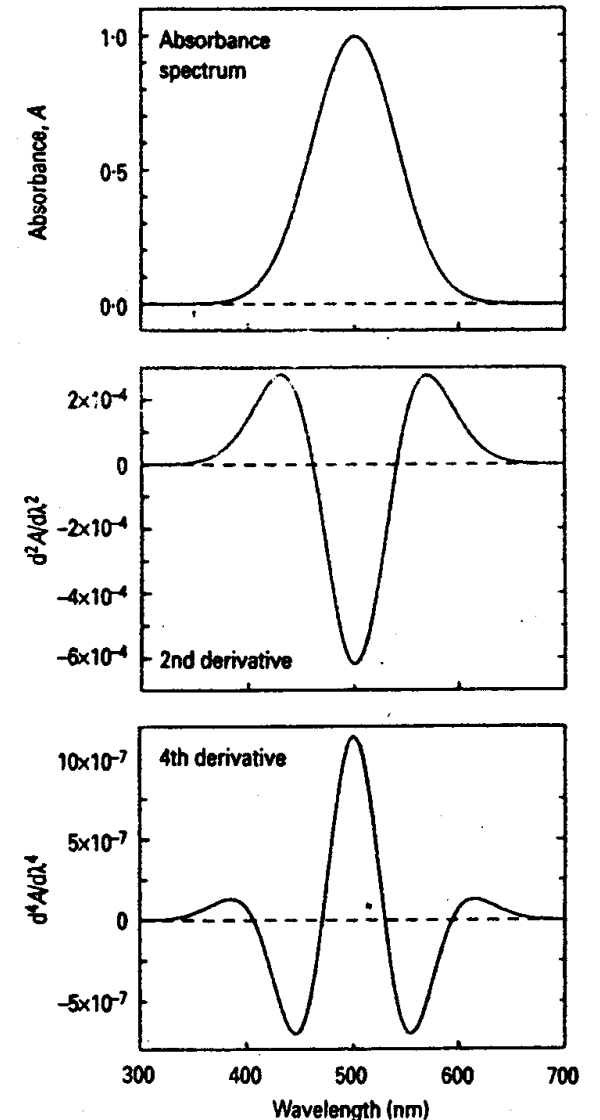
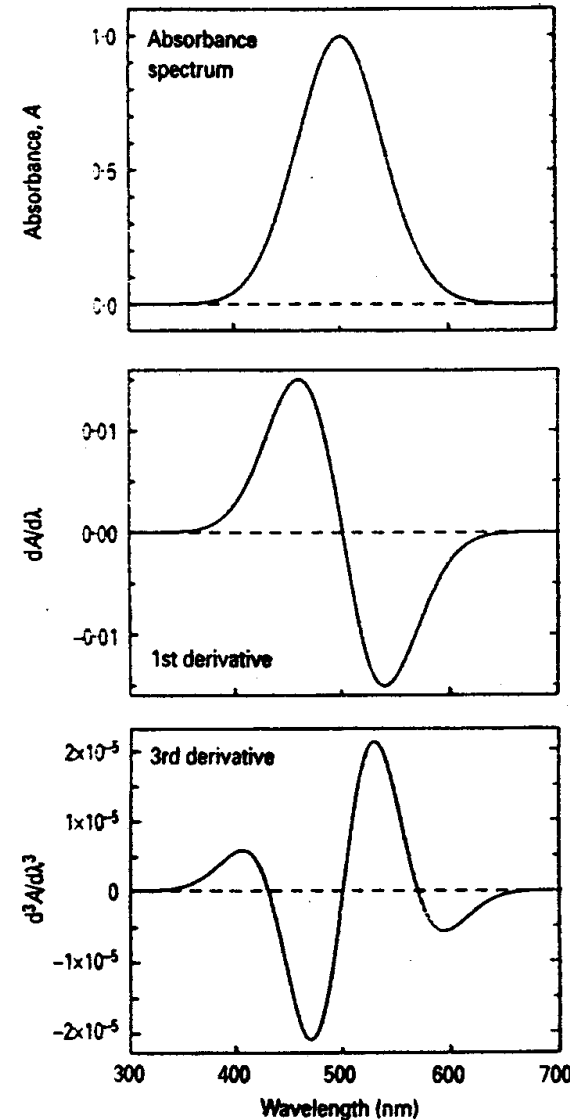
# Procedimento prático

- Seleção do comprimento de onda
  - Máximo do pico → máxima sensibilidade
  - Mínimo desvio da Lei de Beer →  $\epsilon \sim$  constante
- Atenção às variáveis que influenciam a absorbância
  - Solvente
  - pH da solução
  - Temperatura
  - Força iônica
  - Presença de interferentes
- Manuseio das cubetas (células)
  - Par casado de cubetas (calibração)
  - Limpeza com tecido embebido em metanol grau espectroscópico

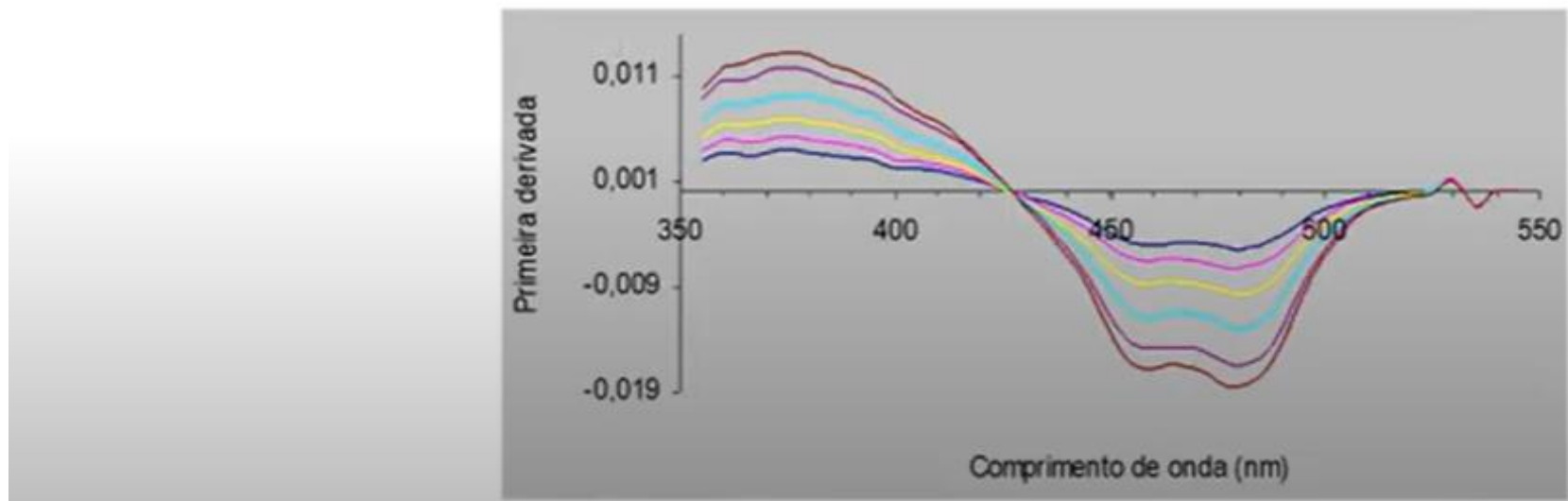
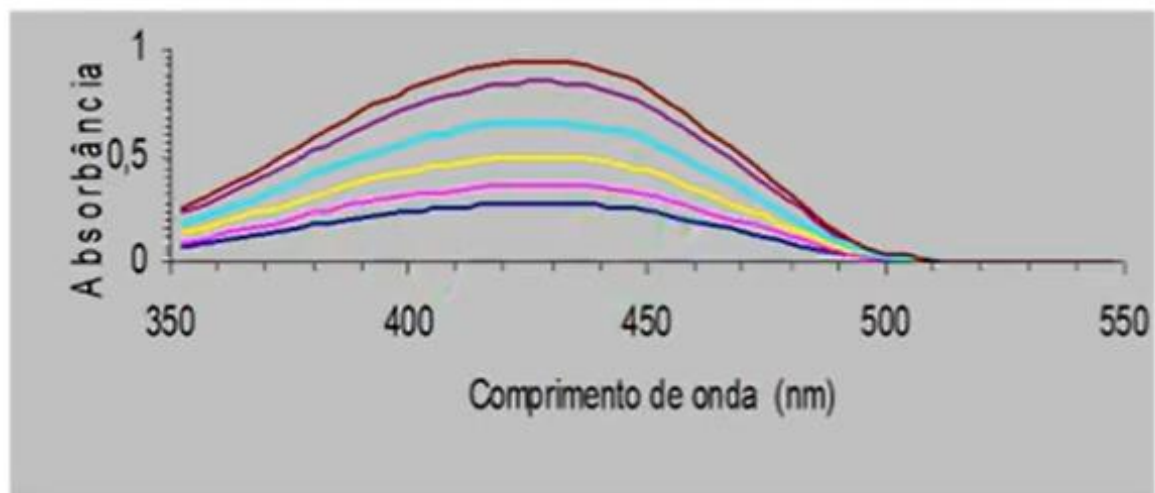


# Espectrofotometria derivada

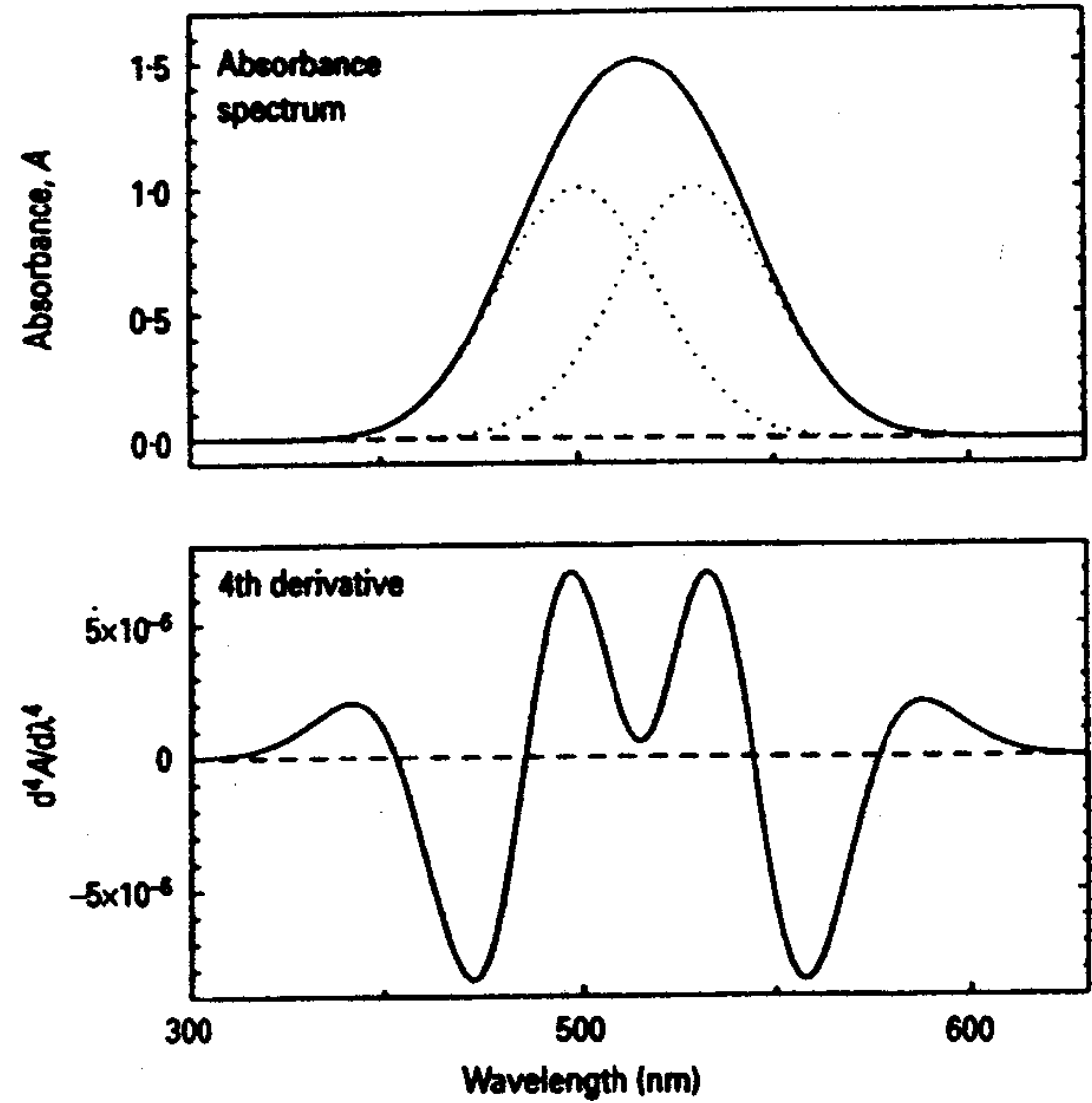
- Derivada da absorbância (de 1a, 2a, 3a, 4a, etc. ordem) é analisada em função do comprimento de onda;
- Pode revelar detalhes perdidos nos espectros usuais;
- Identificação qualitativa de espécies, quantificação do analito na presença de interferentes, quantificação de 2+ analitos simultaneamente;
- Degradação do S/N



# Localização do máximo



- Resolução de duas bandas sobrepostas por meio da 4ª derivada

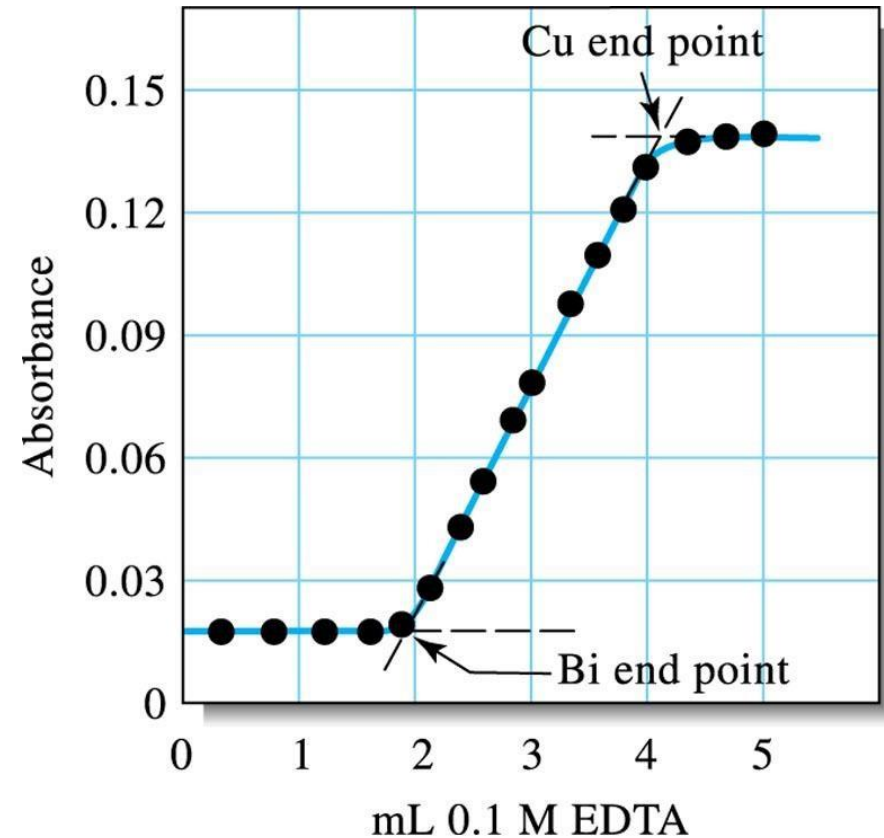


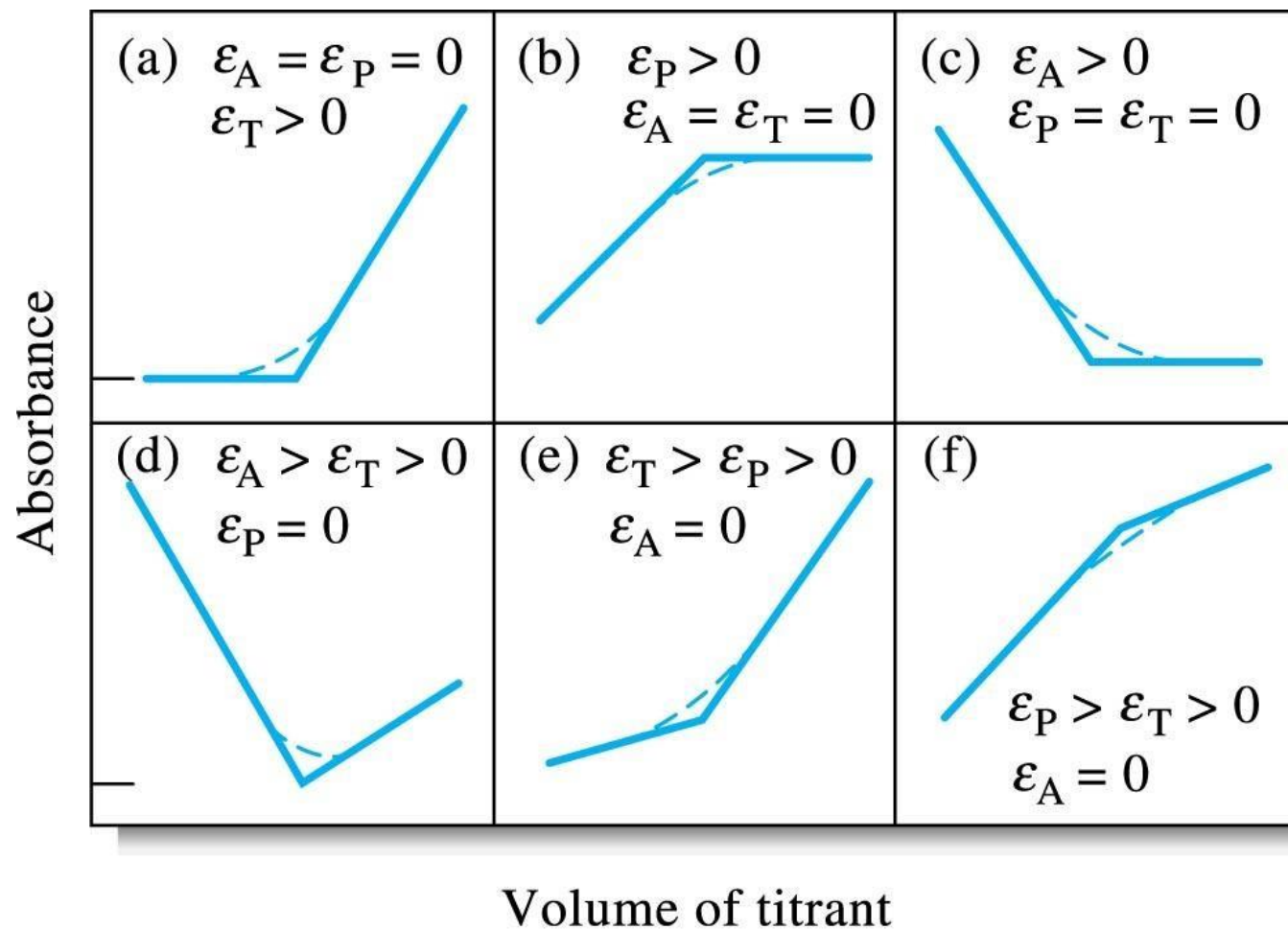


# Titulações espectrofotométricas

- Uma curva de titulação fotométrica é um gráfico de absorbância (corrigida para a variação do volume) em função do volume de titulante adicionado.

Curva de titulação espectrofotométrica (a 745 nm) para 100 ml de solução 0,002 M de  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando 0,100M de EDTA como titulante.



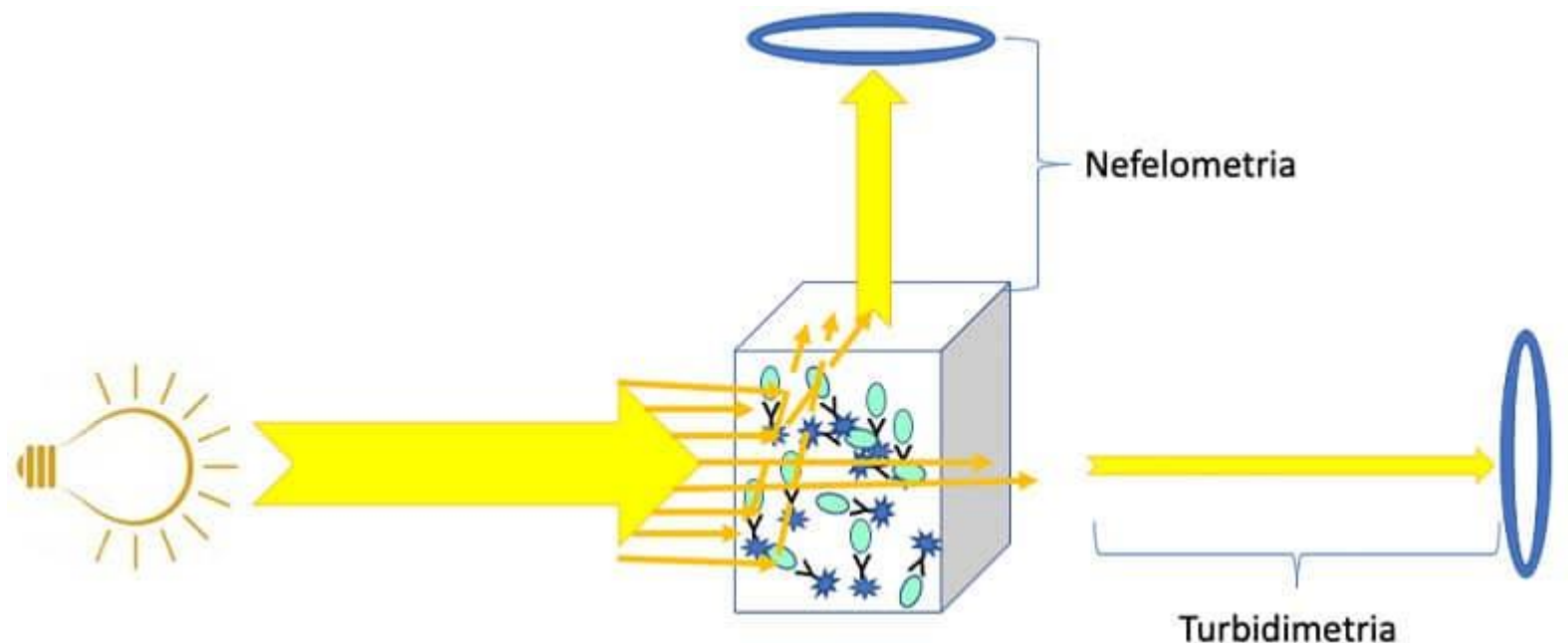


© 2004 Thomson - Brooks/Cole

**Curvas típicas para titulação espectrofotométrica. Absortividades molares do analito titulado, do produto, e do titulante são  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_P$ , e  $\epsilon_T$ , respectivamente.**

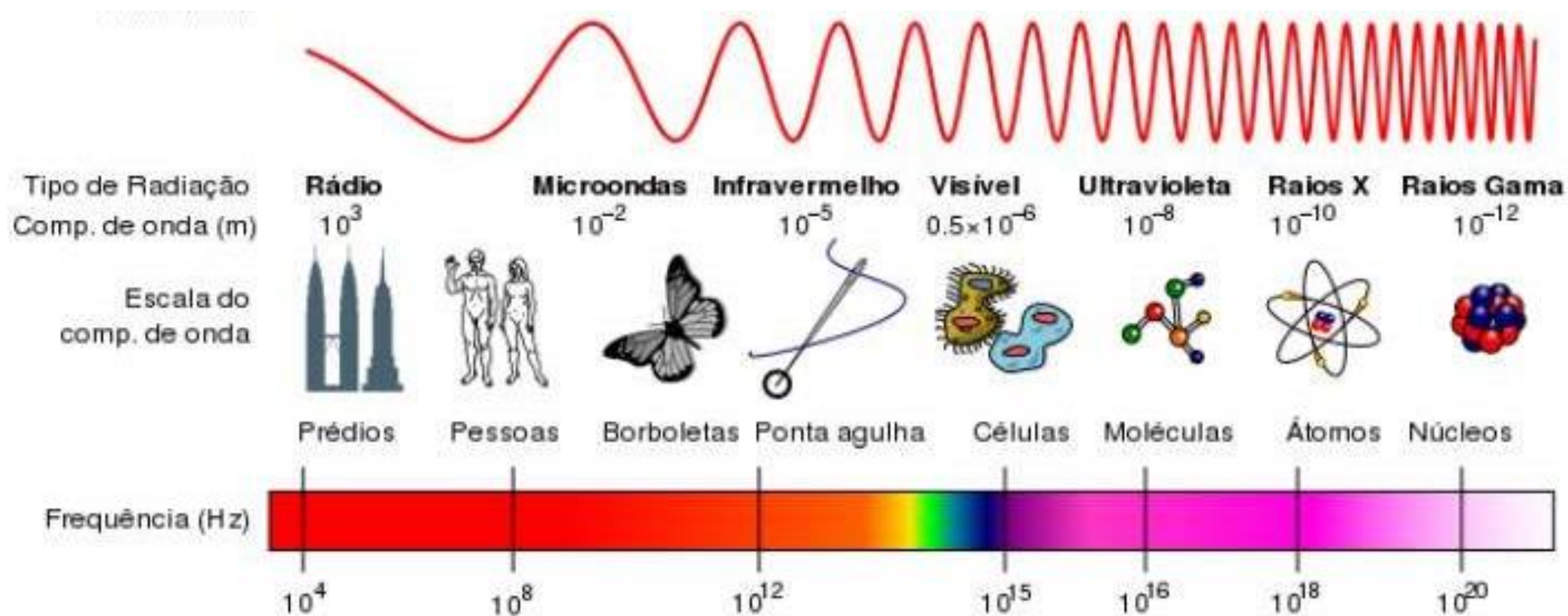
# Turbidimetria e Nefelometria

- São métodos baseados no fenômeno de desvio de radiação
- Turbidimetria: medida indireta da radiação desviada;
  - Mede-se a luz **não dispersada**, determinando a turbidez da amostra
  - Pode-se usar um espectrofotômetro
- Nefelometria: medida direta da luz dispersada em ângulos entre 45 e 90°
  - Mais sensível

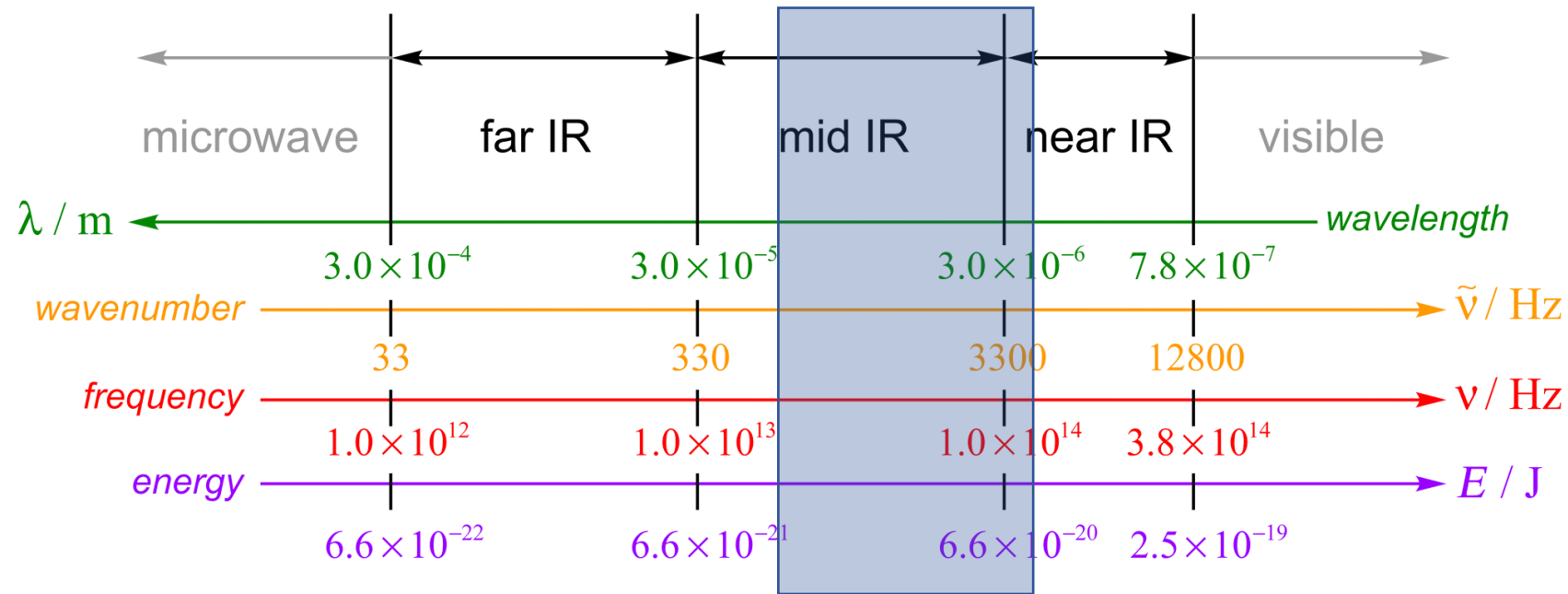


# Espectrometria no infravermelho

# Espectro eletromagnético

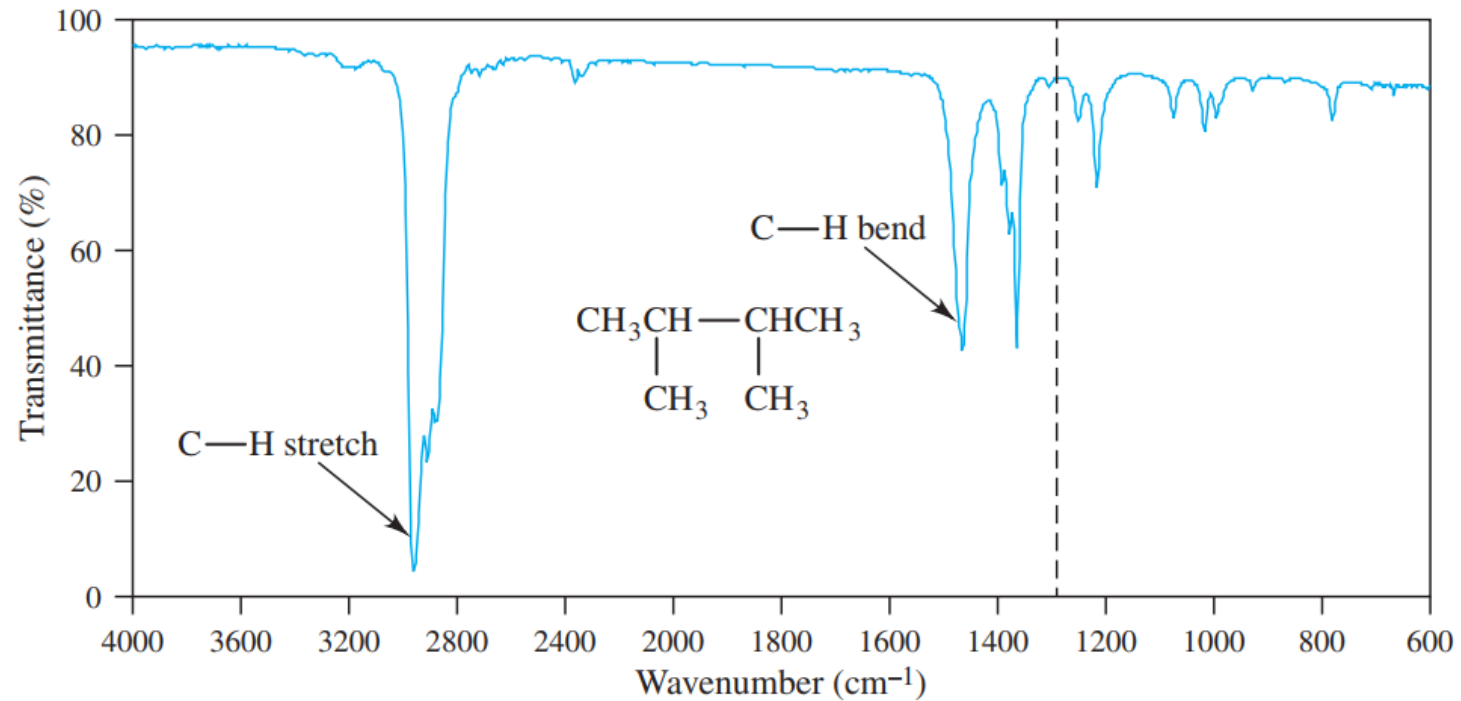


Type of quantum change:	Change of spin		Change of orientation	Change of configuration	Change of electron distribution		Change of nuclear configuration
	$10^{-2}$	1	100	$10^4$	$10^6$	Wavenumber, $\text{cm}^{-1}$ $10^8$	
	10 m	100 cm	1 cm	100 $\mu\text{m}$	1000 nm	10 nm	100 pm
	$3 \times 10^6$	$3 \times 10^8$	$3 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{18}$
	$10^{-3}$	$10^{-1}$	10	$10^3$	$10^5$	$10^7$	$10^9$
Type of spectroscopy:	NMR	ESR	Microwave	Infrared	Visible and ultraviolet	X-ray	g-ray



- **Mais usado:** Mid-IR  $\rightarrow$  espectros de absorção, emissão e reflexão  $\rightarrow$  Análises quantitativas e qualitativas; determinação da estrutura de espécies orgânicas
- Near-IR  $\rightarrow$  determinação quantitativa de água, dióxido de carbono, hidrocarbonetos de baixa massa molecular, compostos de interesse na agricultura e indústria; medidas de reflectância difusa em sólidos ou líquidos; absorção em gases;
- Far-IR  $\rightarrow$  Determinação da estrutura de espécies inorgânicas ou metal-orgânicas baseadas em absorção

# Espectrometria no infravermelho

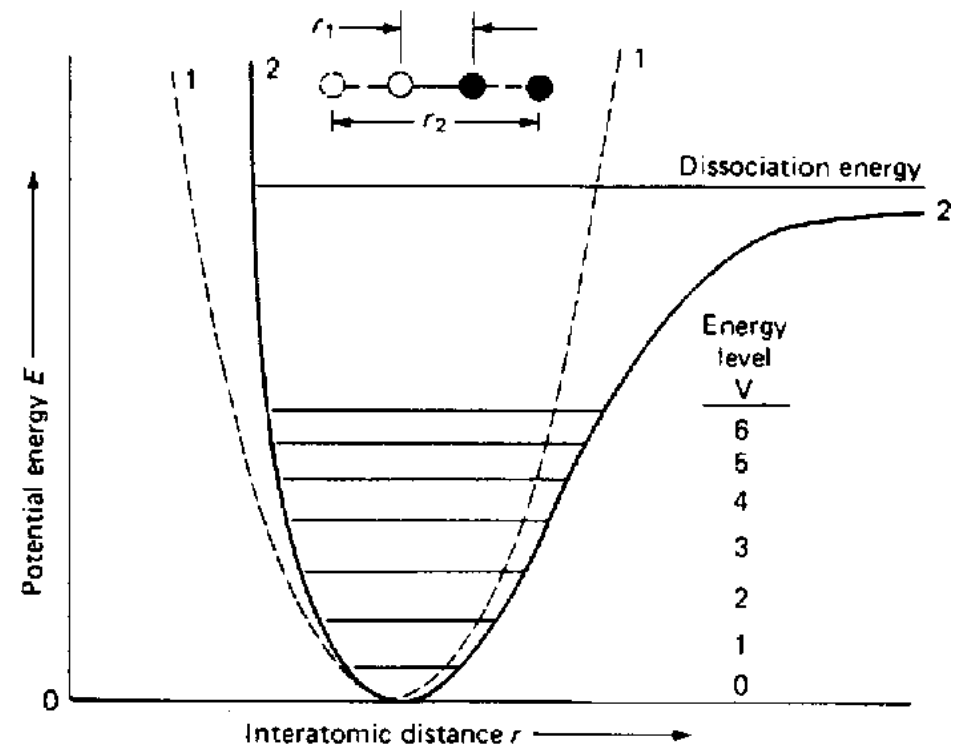
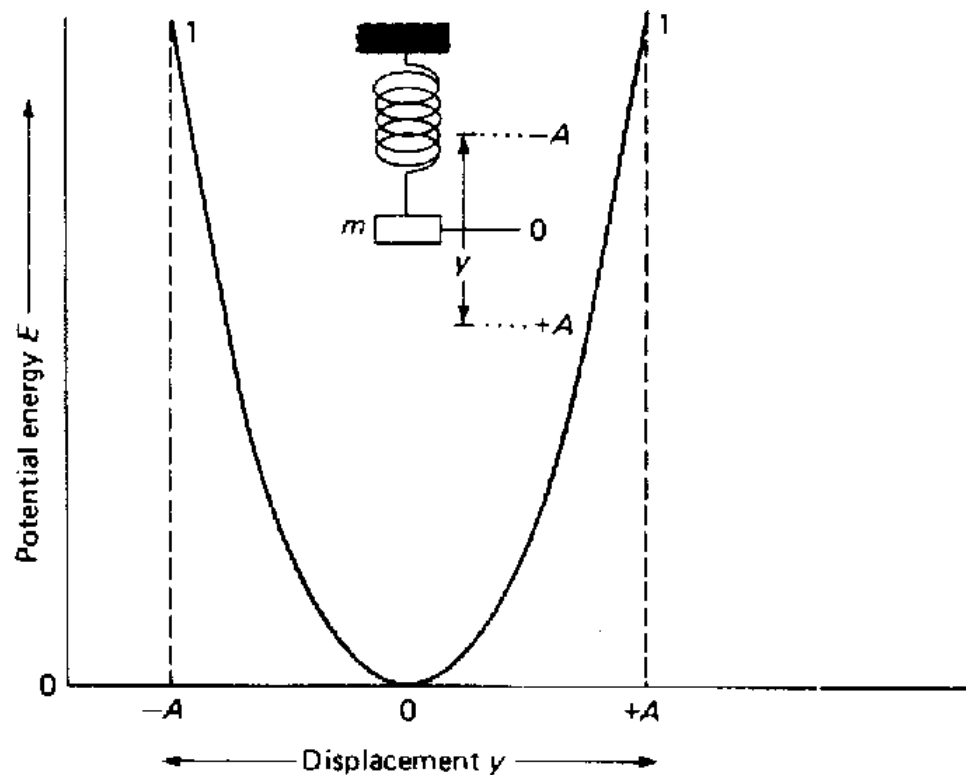


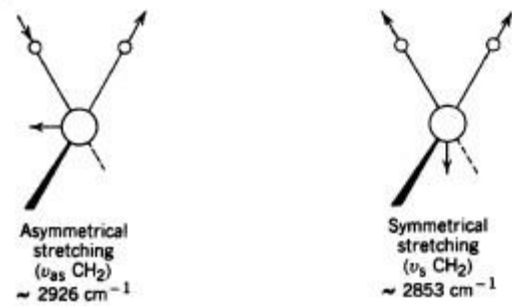
$$\bar{\nu} (cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda (cm)}$$



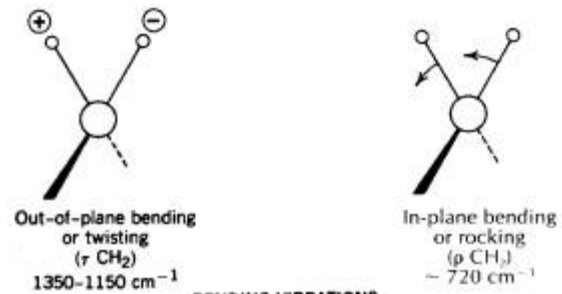
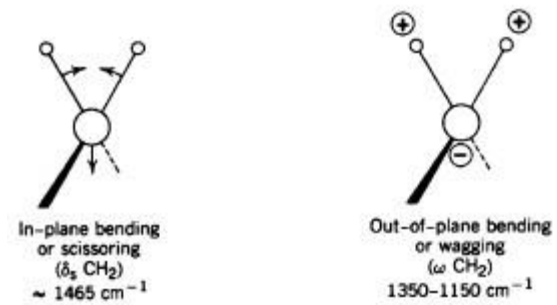
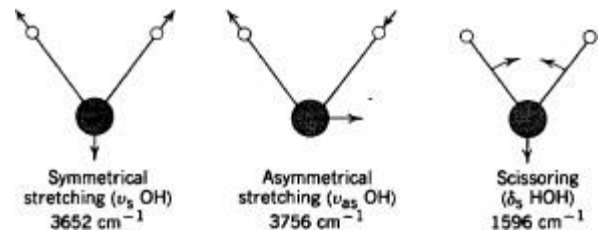
# Espectrometria no infravermelho

- Oscilações de dipolos  $\rightarrow$  absorção de IR
  - Moléculas diatômicas mononucleares (Ex.:  $O_2$ ,  $N_2$ ) não absorvem em IR





**STRETCHING VIBRATIONS**

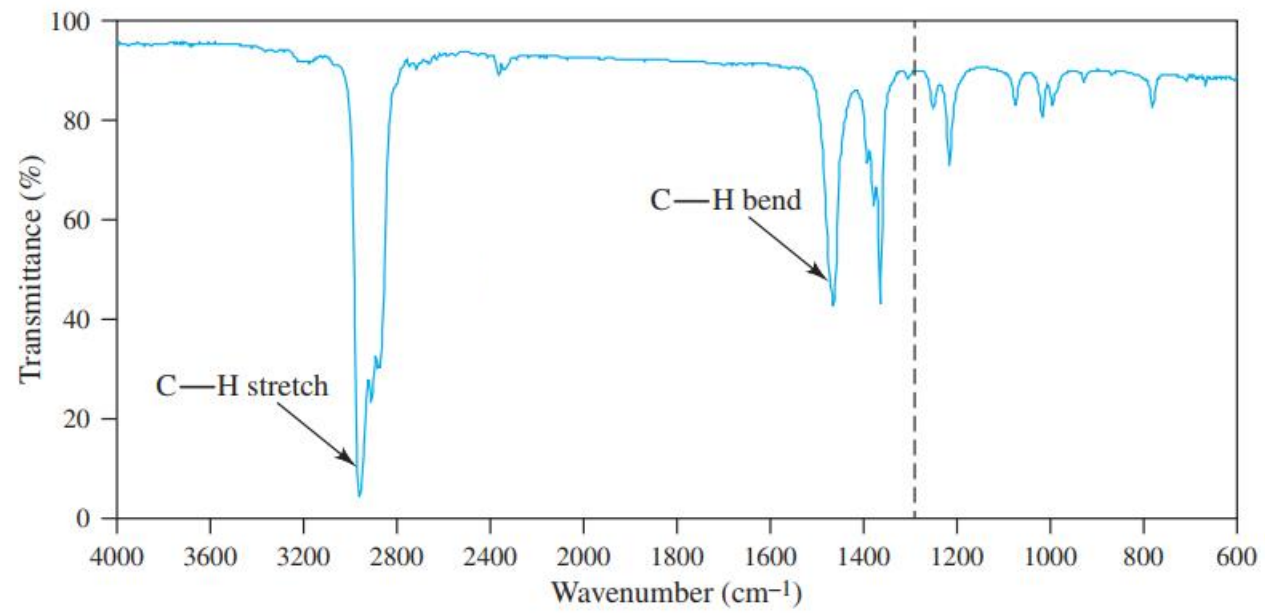


**BENDING VIBRATIONS**

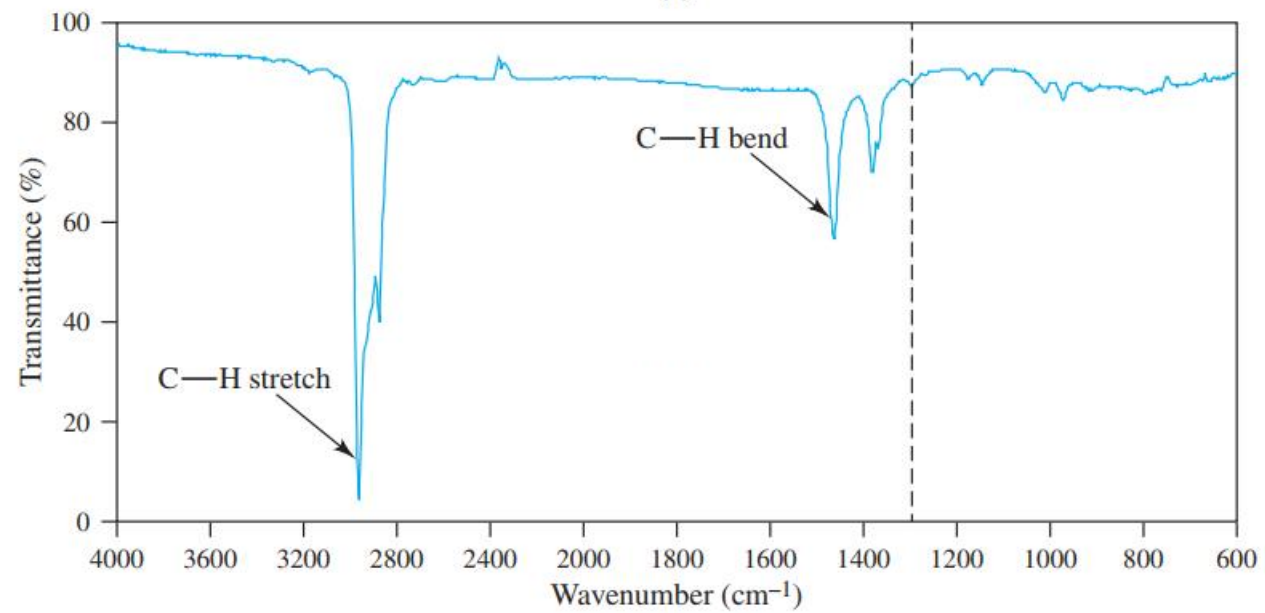
**FIGURE 3.1.** Vibrational modes for a  $\text{CH}_2$  group. (+ and - indicate movement perpendicular to the plane of the page.)

# Análises qualitativas

- IR médio para identificar compostos orgânicos
- Região de frequência de grupos (aproximadamente 3600 a 1250  $\text{cm}^{-1}$ ):  
determinação de grupos funcionais mais prováveis
- Região de impressão digital (aproximadamente 1200 a 600  $\text{cm}^{-1}$ ):  
comparação do espectro obtido com espectros de compostos puros  
que contém os grupos funcionais exibidos na primeira etapa;

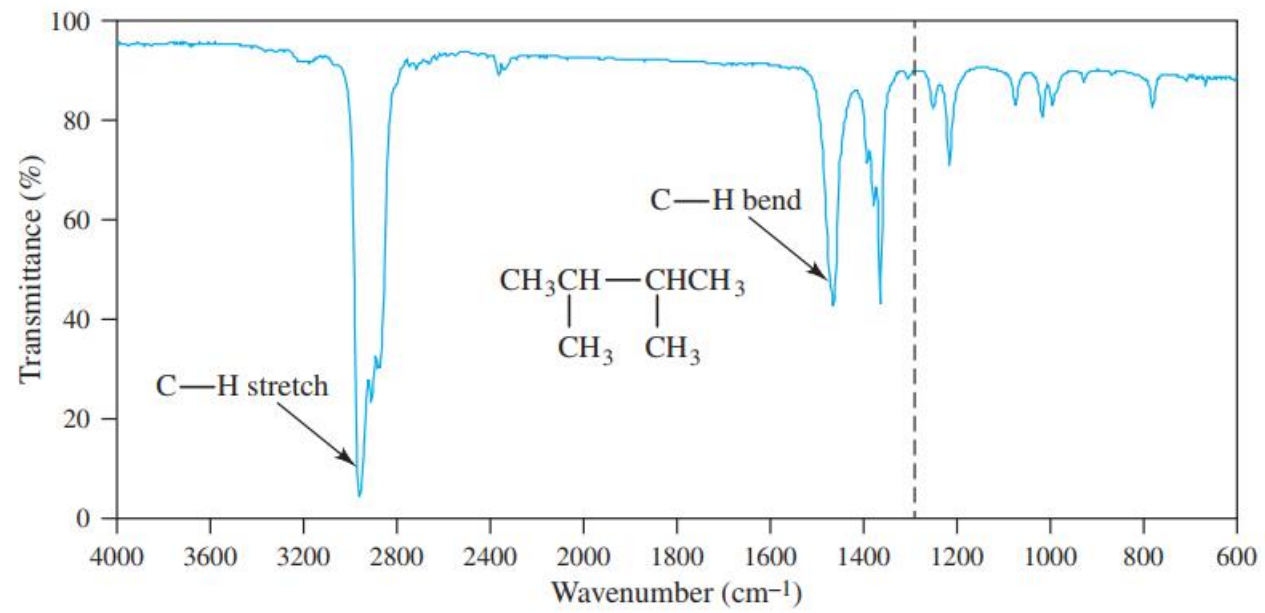


(a)

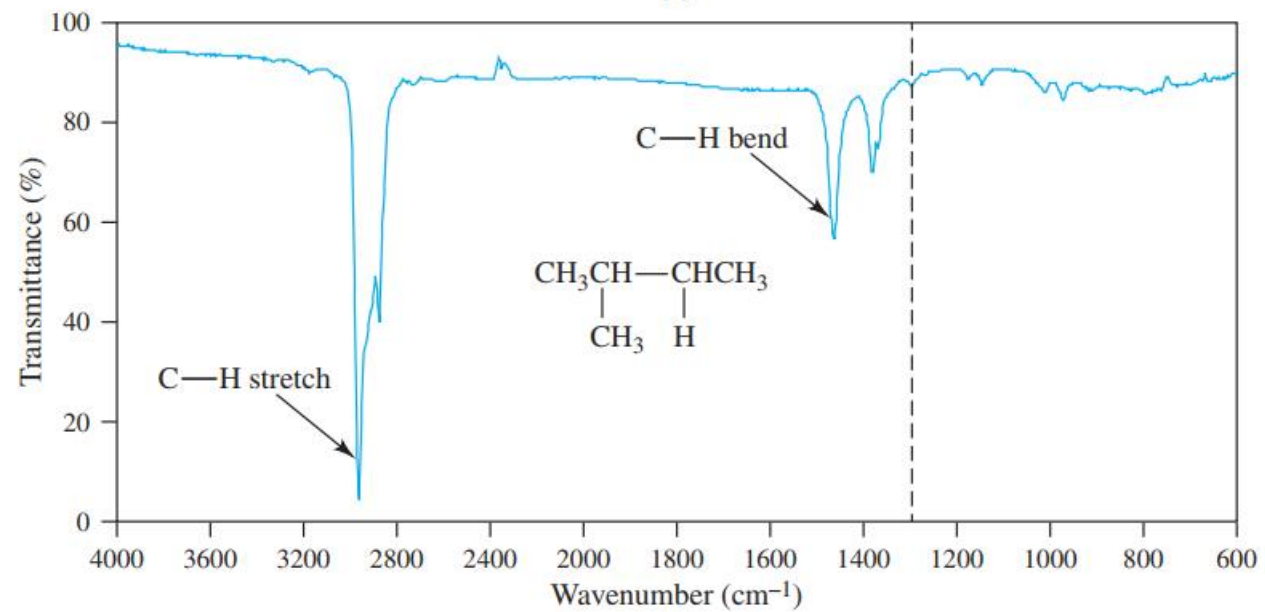


**Região de grupos**

**Região de impressão digital**

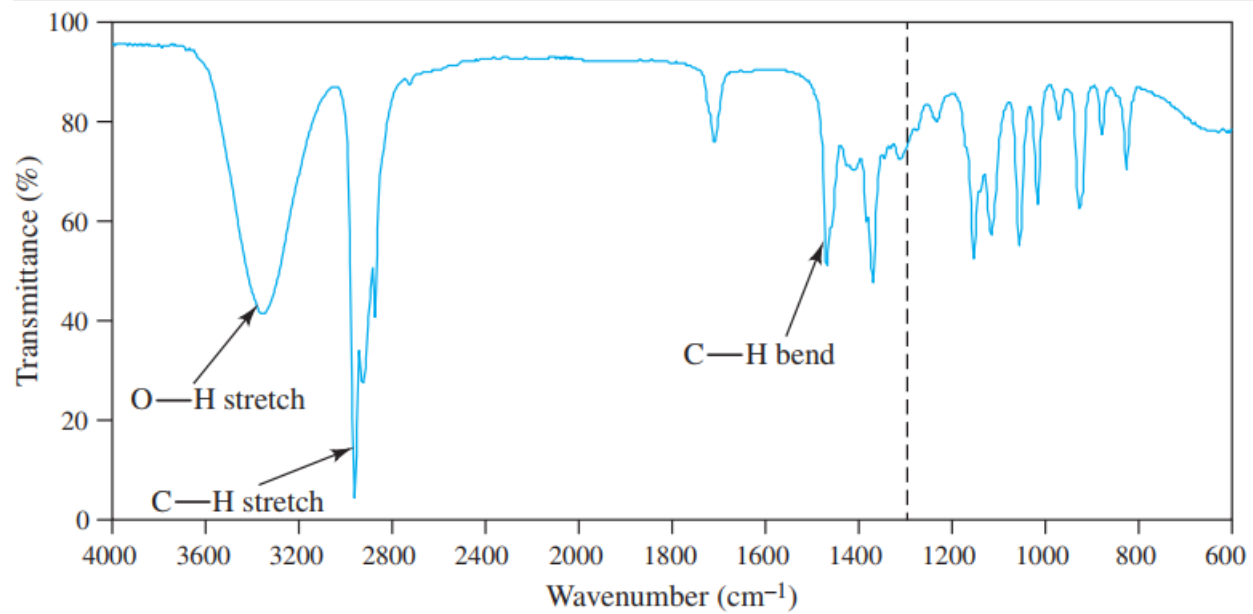


(a)

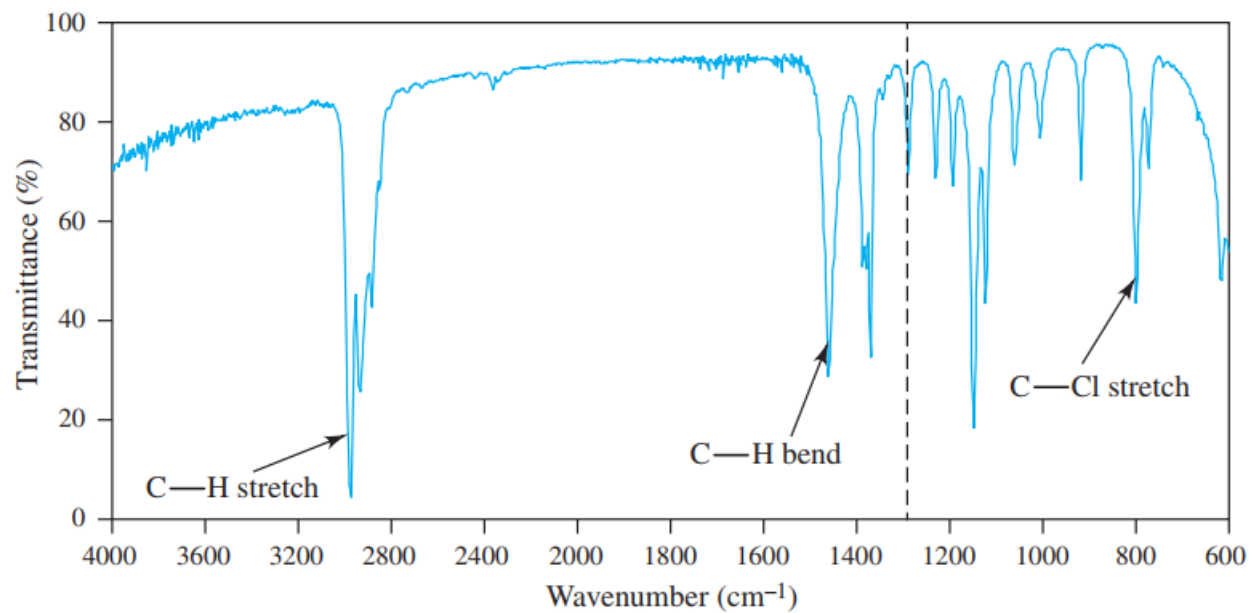


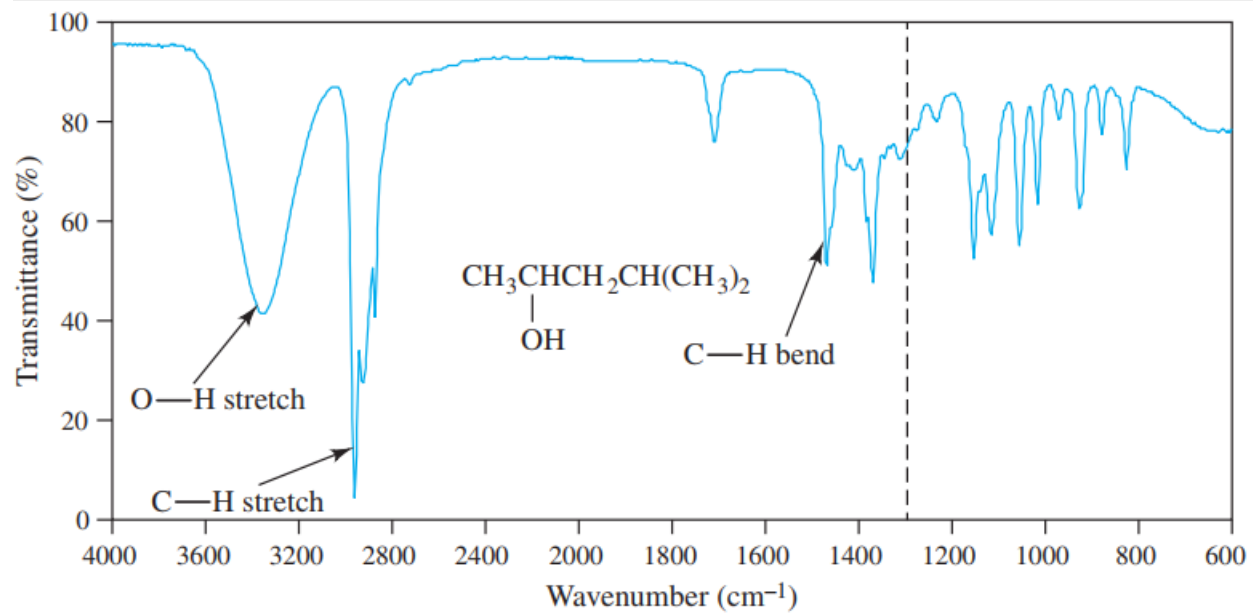
**Região de grupos**

**Região de impressão digital**

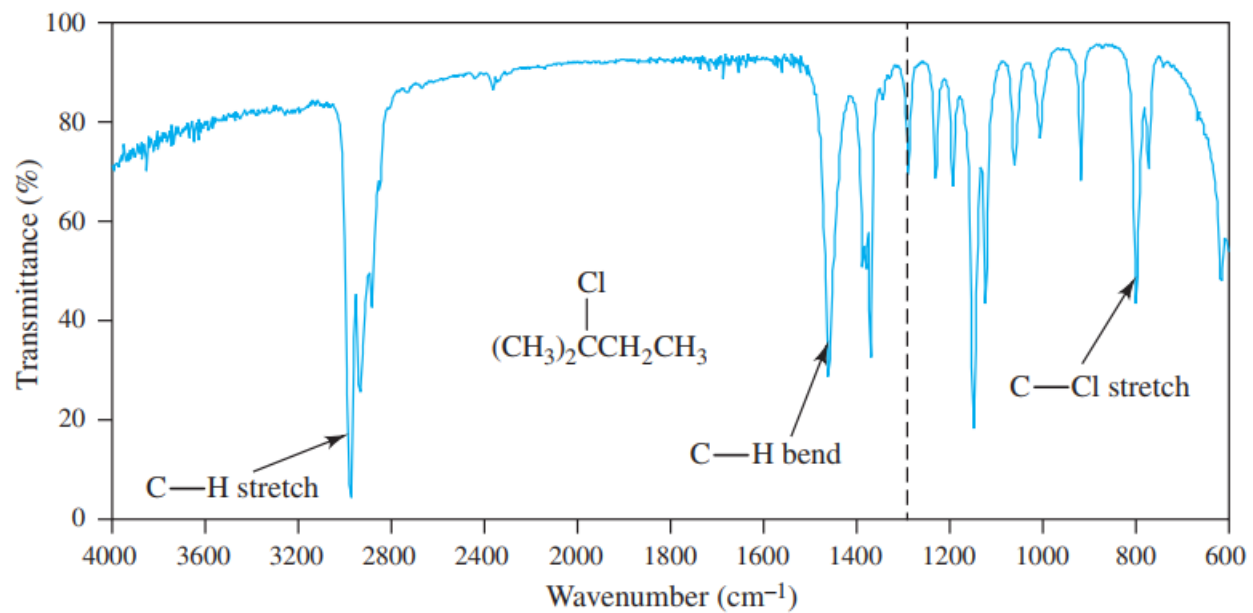


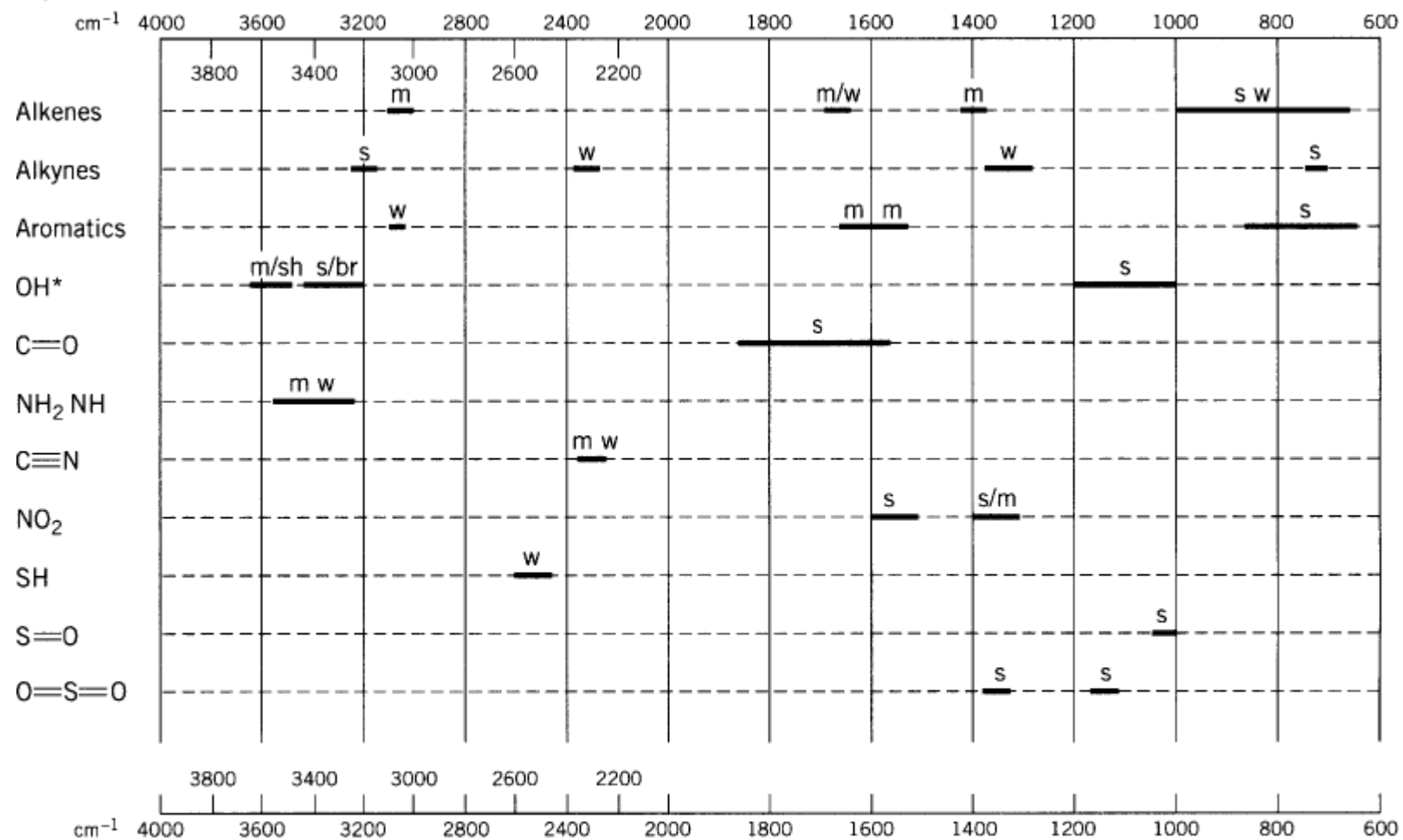
(c)





(c)





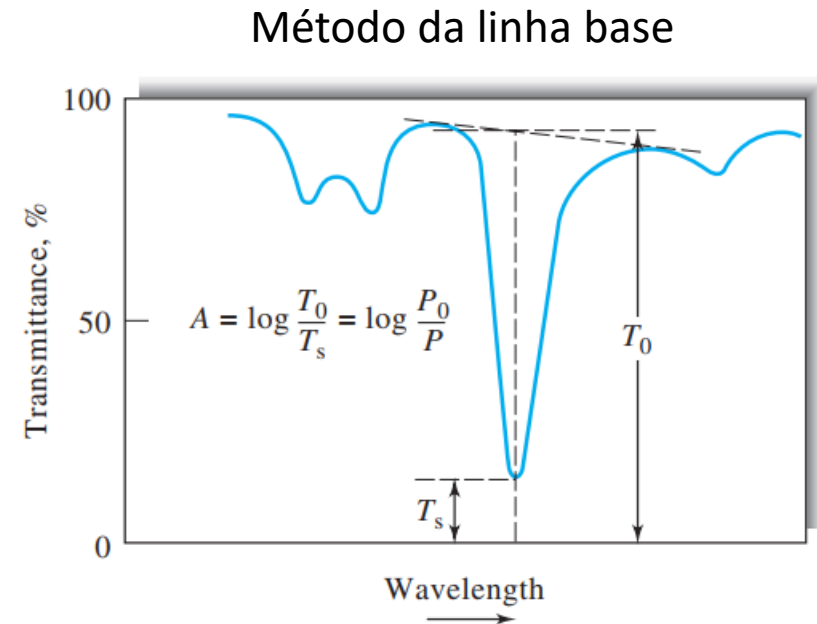
\*Free OH, medium and sharp; bonded OH, strong and broad

**FIGURE 3.7.** Simplified chart of several common functional groups with very characteristic absorptions. s = strong, m = medium, w = weak, sh = sharp, br = broad.



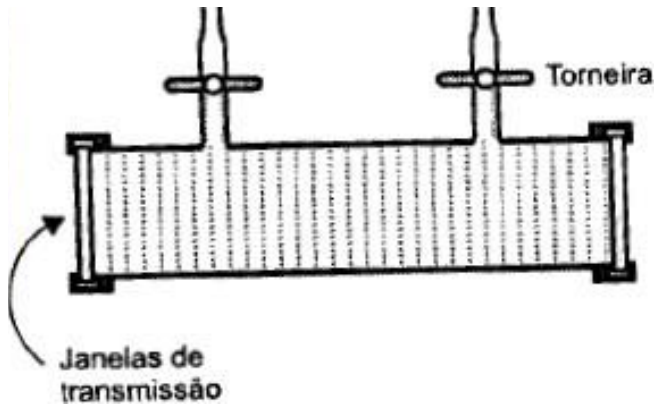
# Análises quantitativas

- Diferem do UV-Vis por maior complexidade no espectro, menor largura das bandas de absorção (desvio da lei de Beer) e limitações instrumentais dos equipamentos IR
- Espectro da amostra é comparado com o do feixe não obstruído (dificuldade de obtenção de células idênticas);
- Célula dentro – célula fora: mesma célula é usada para obtenção do espectro da amostra e do solvente/branco;
- Método da linha base: considera-se a transmitância do solvente varie linearmente entre os ombros do pico de absorção;



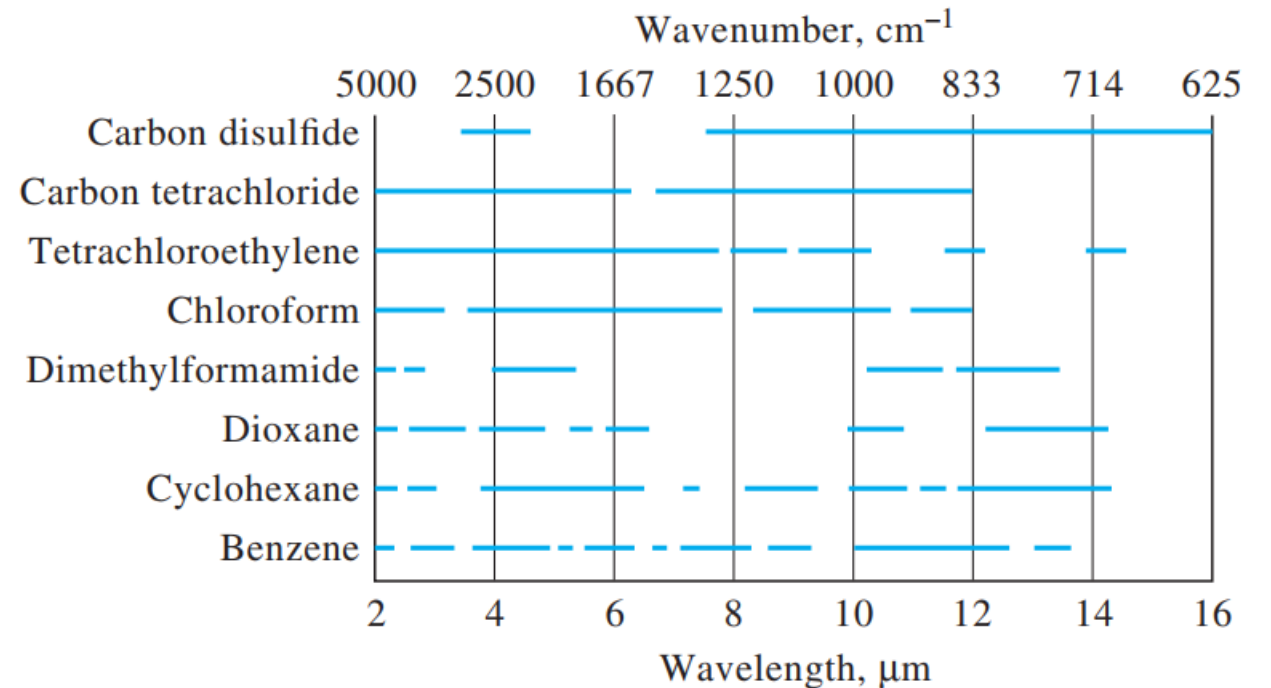
# Tipos de amostras

## Amostras gasosas



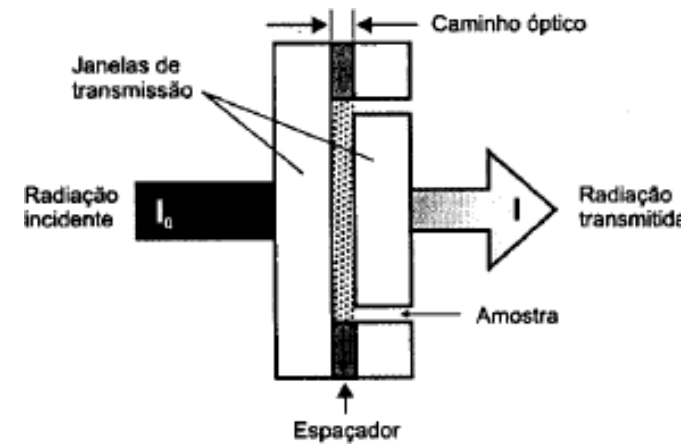
## Amostras líquidas/soluções

- Solventes comuns (Ex. água, álcoois) frequentemente absorvem na região de interesse;



# Tipos de amostras

- Células de líquidos são geralmente muito mais estreitas do que as aplicadas em UV-Vis (0,01 a 1 mm)
- Concentrações de amostra relativamente altas são requeridas (0,1 – 10%) devido ao caminho óptico curto e às baixas absortividades molares das bandas IR;
- Escolha de material para a janela: transparência nos comprimentos de onda desejados, solubilidade no solvente escolhido, reatividade com a amostra.
  - Cloreto de sódio, brometo de potássio, fluoreto de cálcio, fluoreto de bário.
- Filmes finos;



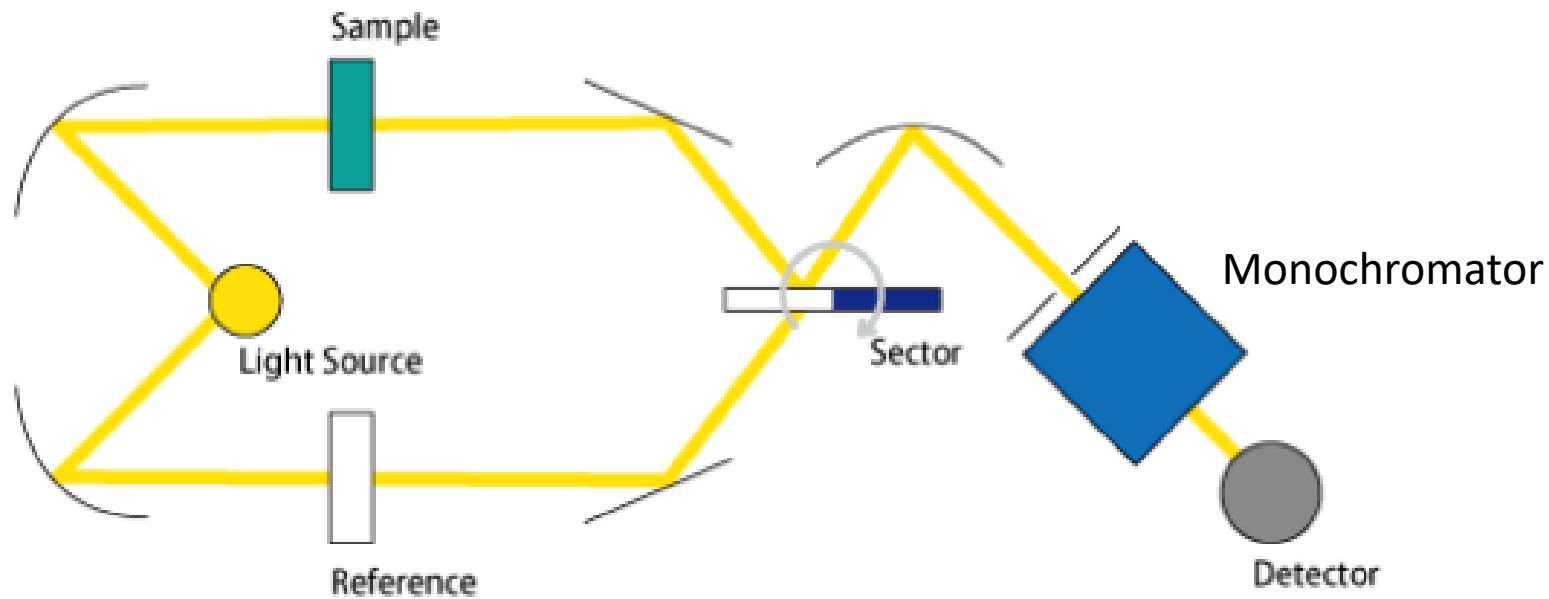
# Tipos de amostras

## Amostras sólidas

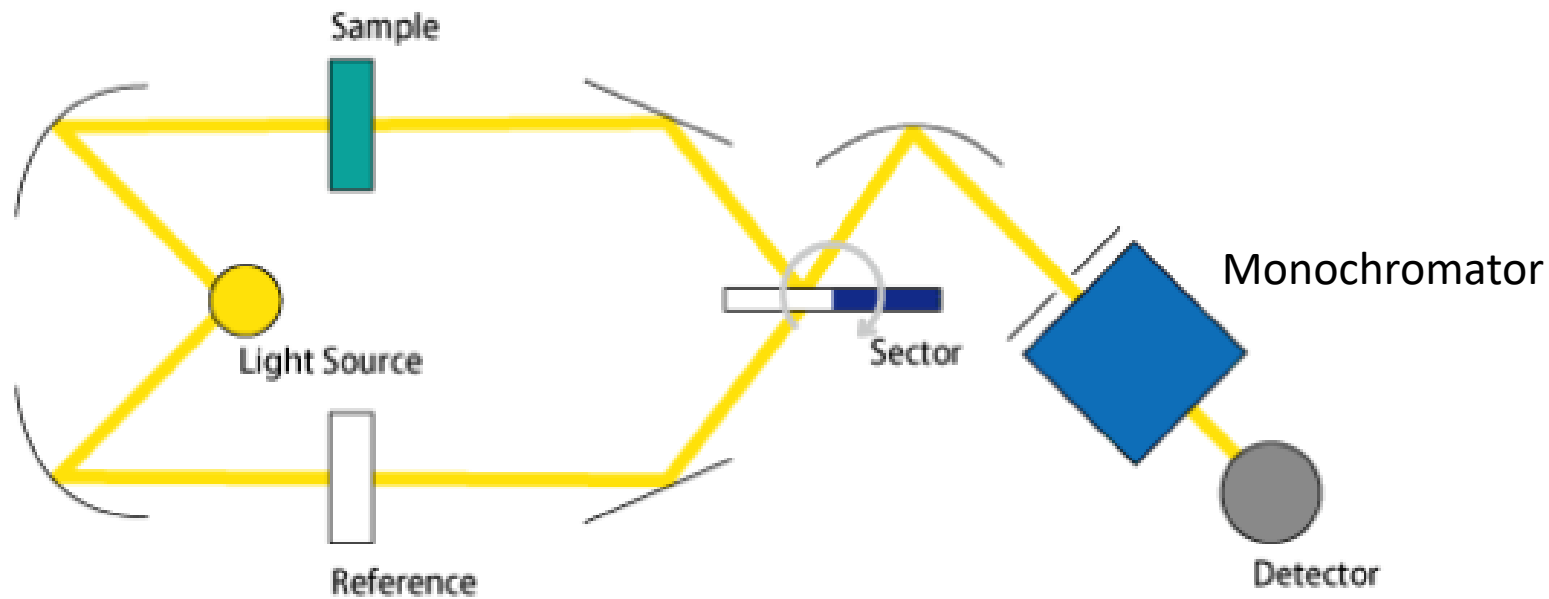
- Pastilhamento com KBr;
- Dispersão (Ex.: óleo mineral ou hidrocarboneto fluorado)



# Espectroscopia no infravermelho por dispersão

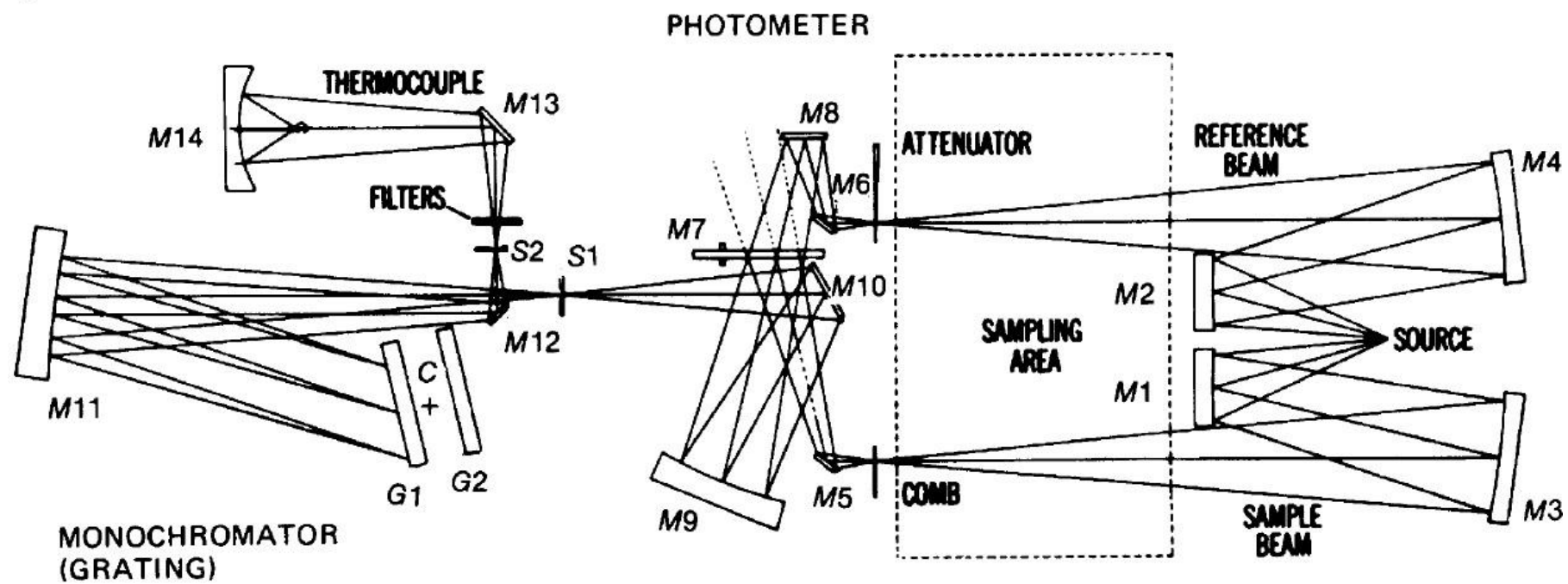


# Espectroscopia no infravermelho por dispersão



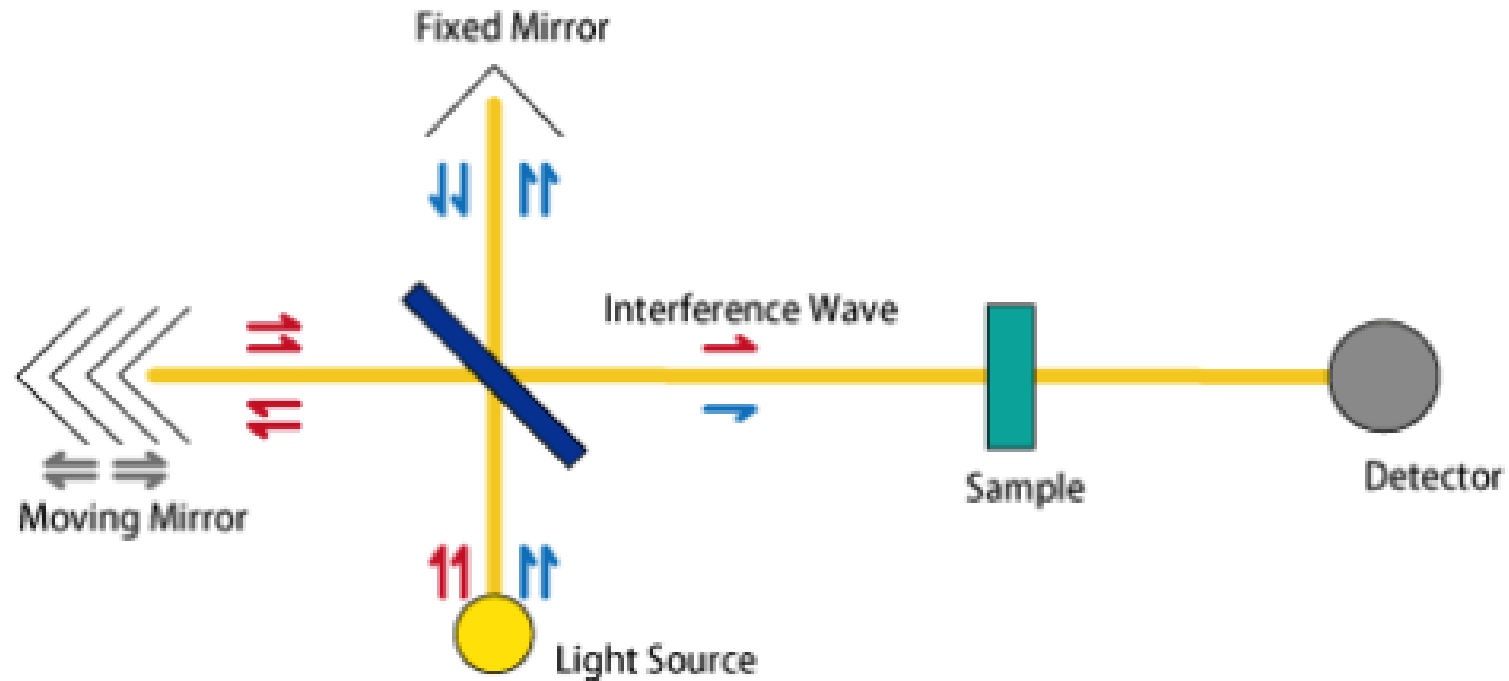
## Desvantagens

- Baixa relação sinal/ruído;
- Baixa acurácia do número de onda;
- Baixa velocidade de leitura;
- Frequências são lidas individualmente;



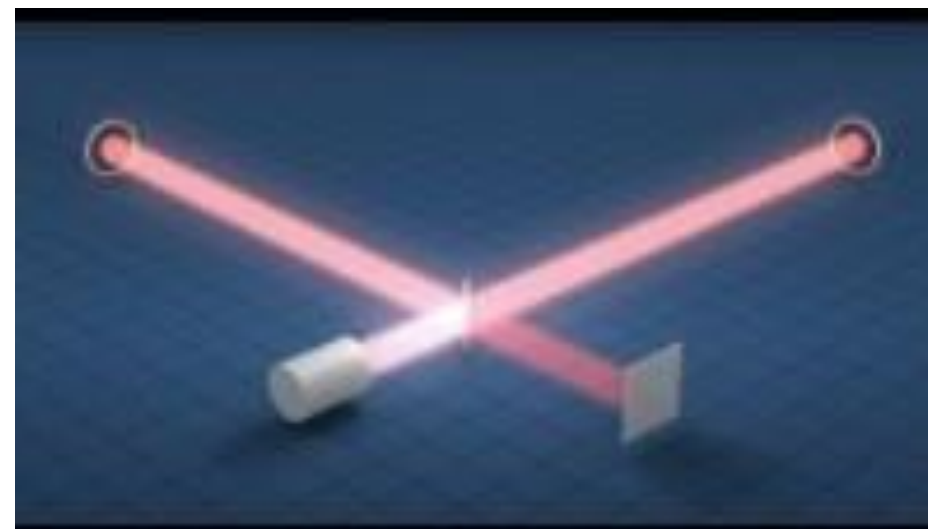
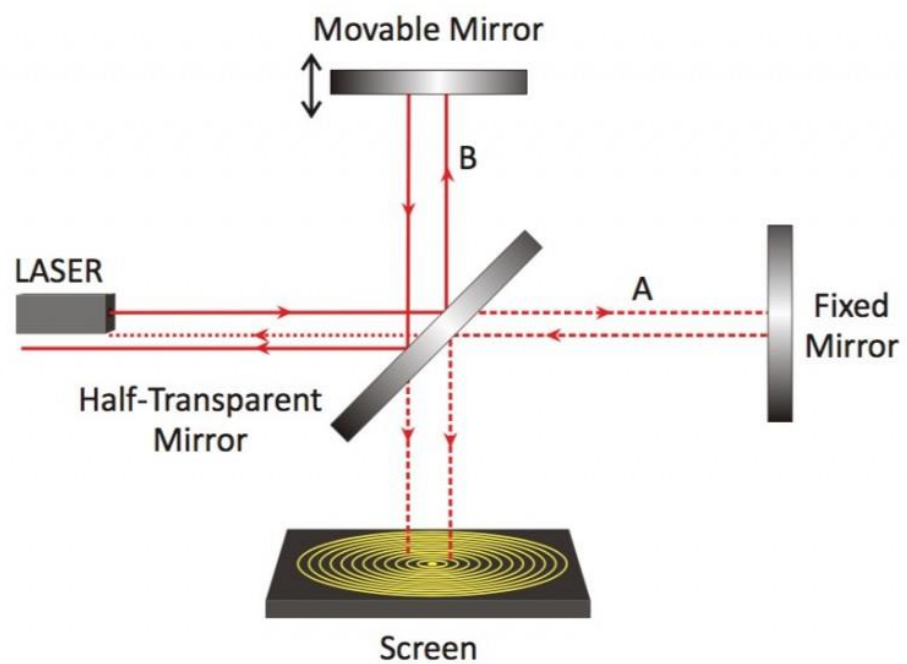
**FIGURE 3.4.** Optical system of double-beam IR spectrophotometer.

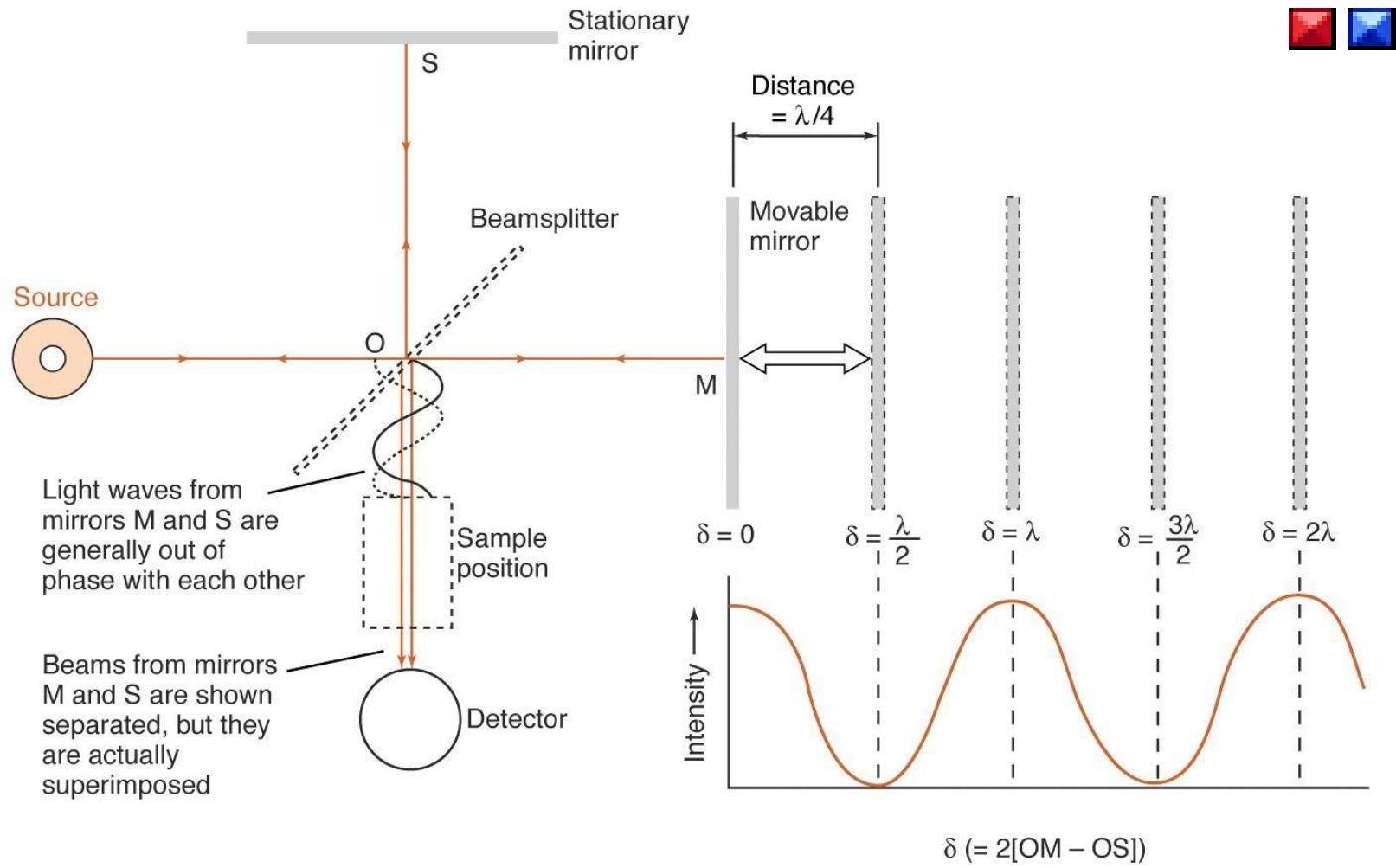
# Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)



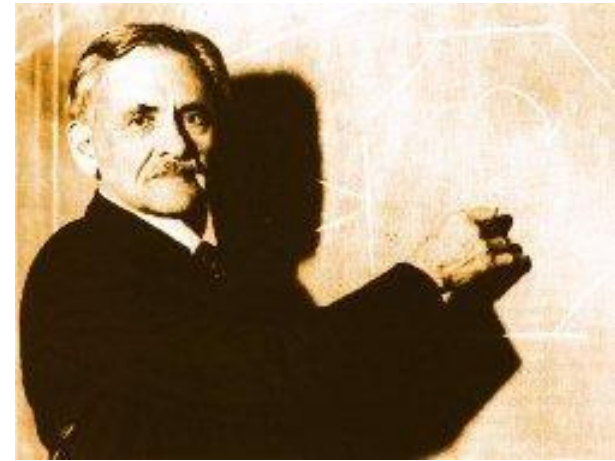


# Interferômetro de Michelson



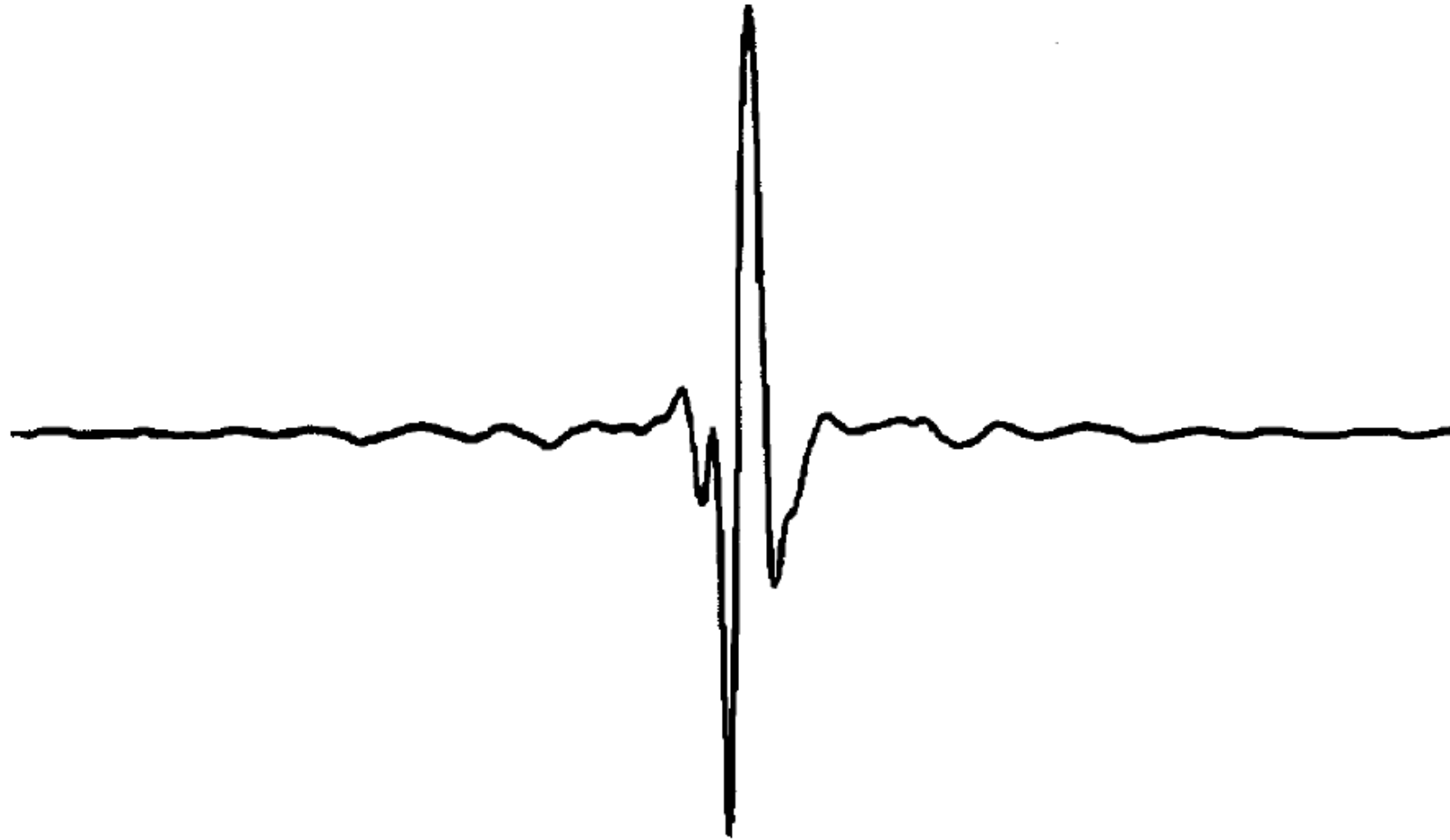


Schematic diagram of Michelson interferometer. Detector response as a function of retardation ( $= 2[OM - OS]$ ) is shown for the case of monochromatic incident radiation of wavelength  $\lambda$ .



**The Nobel Prize in Physics 1907 Albert Abraham Michelson, (December 19, 1852 - May 9, 1931), was born in Strzelno, Poland (then Strzelno, Provinz Posen Kingdom of Prussia). He came to the United States with his parents when he was two years old.**

**Michelson was an American physicist known for his work on the measurement of the speed of light. In 1907 he received a Nobel prize for physics.**



A typical interferogram. Courtesy of Nicolet Inc., Madison, Wisconsin, USA.



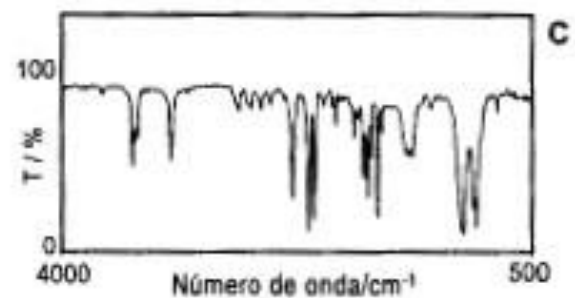
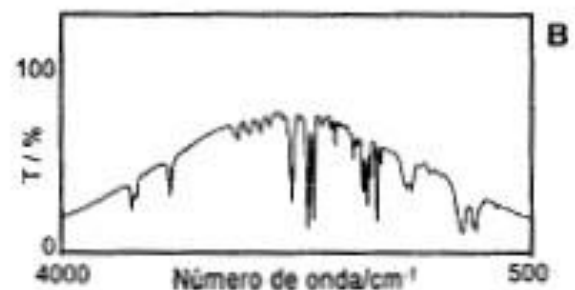
"Background"

TF



Amostra

TF



Amostra

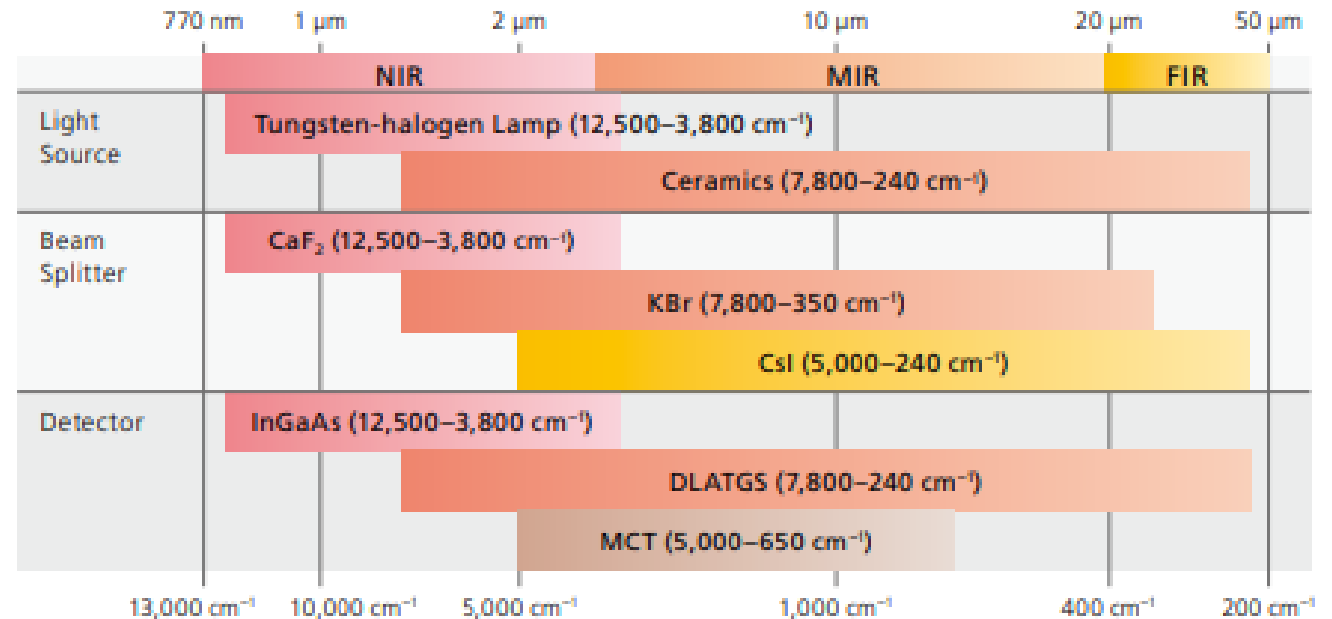
# Fontes

- Mid-IR:
  - Nernst Glower – óxidos de terras raras
  - Fonte Globar – carbeto de silício
- Near-IR:
  - Lâmpada de tungstênio
- Far-IR:
  - Arco de mercúrio

IRTracer-100



High-energy ceramic for Middle/Far IR (Standard)



# Detectores térmicos

- **Térmicos**
  - Dependem do aquecimento causado pela radiação;
  - Espectrômetros dispersivos;
- **Detector Piroelétrico**
  - Camadas monocristalinas de materiais piroelétricos → sulfato de triglicina
  - FTIR, Mid-IR
- **Fotocondutor**
  - Filme fino de material semiconductor (ex.: sulfeto de chumbo);
  - FTIR; Resposta rápida;



DLATGS detector with temperature control for Middle/Far IR (Standard)

\*Triglycine sulfate  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (usually deuterated, DTGS, and often with a fraction of the glycines replaced with alanine, DLATGS), is the most important pyroelectric material used for IR detection systems." Skoog

# Questões

- 1) O que caracteriza os espectros de absorção envolvendo elétrons do orbital d? Como estes são diferentes dos espectros de absorção envolvendo elétrons do orbital f? Explique.
- 2) O que são deslocamentos hipsocrômicos e batocrômicos? Quando cada um destes ocorre e por que?
- 3) Quais os principais usos, vantagens e desvantagens da espectrofotometria derivada?
- 4) Desenhe, utilizando blocos: a) um equipamento de espectroscopia no infravermelho dispersivo; b) um equipamento de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Indique as características de cada equipamento;
- 5) O interferômetro de Michelson é parte essencial de um FTIR. Explique o seu funcionamento básico.
- 6) Por que, em geral, análises quantitativas utilizando o FTIR são mais desafiadoras, se comparadas às realizadas utilizando radiação UV-Vis?
- 7) O espectro a seguir (próximo slide) foi obtido para um líquido com a fórmula empírica  $C_3H_6O$ . Identifique o composto.



# Questões

