

Disciplina: SQM0415 – Análise Instrumental I

Aplicações da Espectrometria de Absorção Molecular no UV/visível

Professores:

Álvaro José dos Santos Neto

Emanuel Carrilho

- **Fenômeno da absorção**
 - Magnitude e transições possíveis
- **Espécies absorventes**
 - Compostos orgânicos e inorgânicos
- **Aplicações de espectrofotometria em Química Analítica**
 - Análises qualitativas
 - Análises quantitativas
- **Análise de misturas**

Estimativa da Absortividade Molar

- **Relação empírica da absortividade**

$$\epsilon = 8,7 \times 10^{19} PA$$

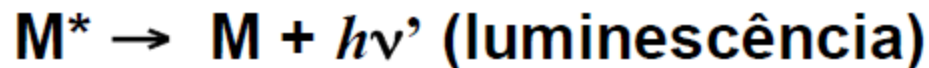
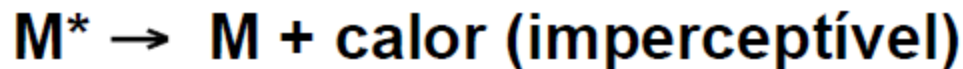
- P é a probabilidade de transição eletrônica
- A é a área da seção transversal da molécula/partícula
- **Para moléculas orgânicas “típicas”**
 - $A \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$
 - $0,1 < P < 1$
 - Portanto $\epsilon_{\text{max}} = 10^4 - 10^5$
 - Valores reduzidos de ϵ_{max} ($\sim 10^3$) indicam transições proibidas ($P < 0,01$)

Processo de Absorção

- 1ª etapa: excitação eletrônica



- 2ª etapa: relaxação



- O processo de absorção UV-vis envolve os elétrons de ligação
 - Elétrons π , σ e n
 - Elétrons d e f
 - Transferência de carga

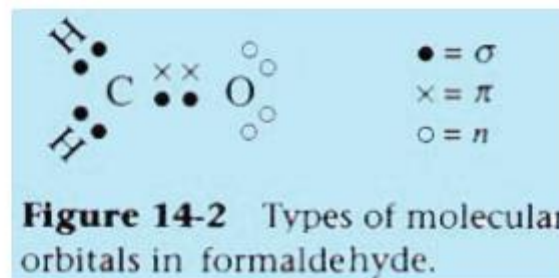
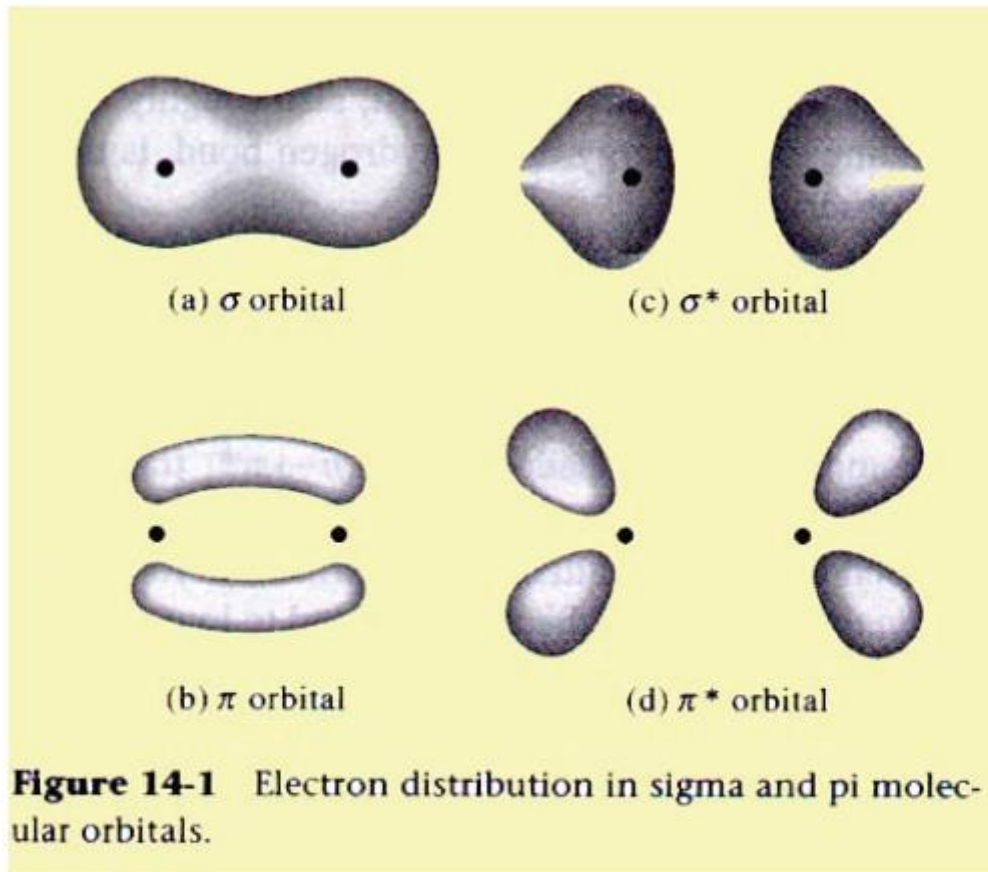
Espécies Contendo Elétrons π , σ e n

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

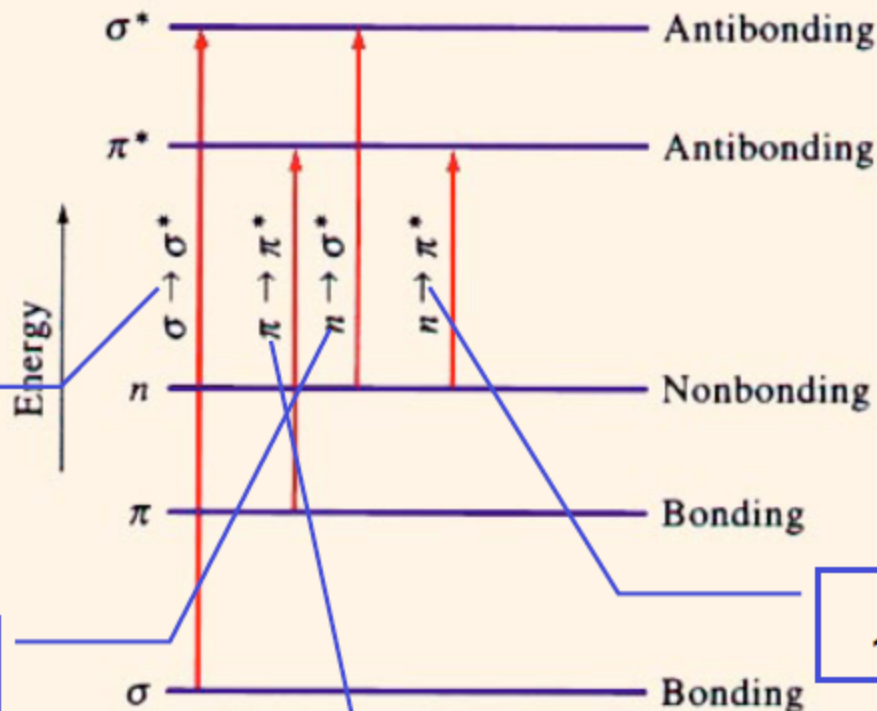
Tipos de Elétrons Absorventes

- **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.
 - Os elétrons de uma molécula no estado fundamental preenchem os OM ligantes

Orbitais Moleculares e Ligações



Transições Eletrônicas



$\text{H}-\text{CH}_3 \Rightarrow \lambda \sim 125 \text{ nm}$
 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \Rightarrow \lambda \sim 135 \text{ nm}$

$150 \text{ nm} < \lambda < 250 \text{ nm}$
 $100 < \epsilon < 300 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$200 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$
 $10 < \epsilon < 100 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$200 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$
 $1000 < \epsilon < 10000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Composto	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	ϵ_{max}
HOH	167	1500
CH_3OH	184	150
CH_3Cl	173	200
CH_3I	258	365
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	229	140
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	184	2500
CH_3NH_2	215	600
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	227	900

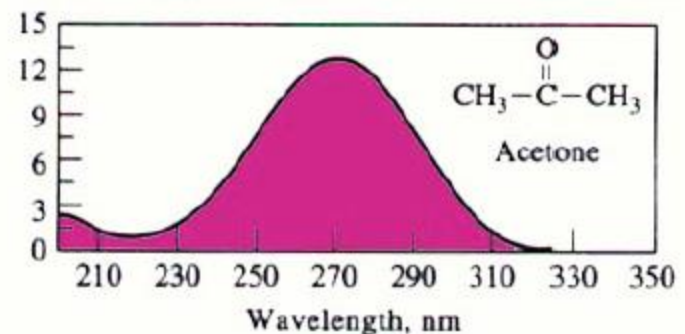
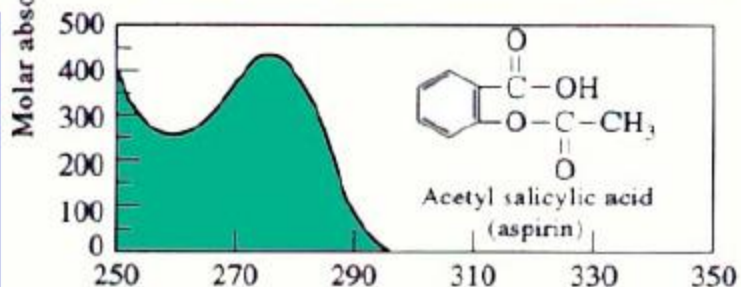
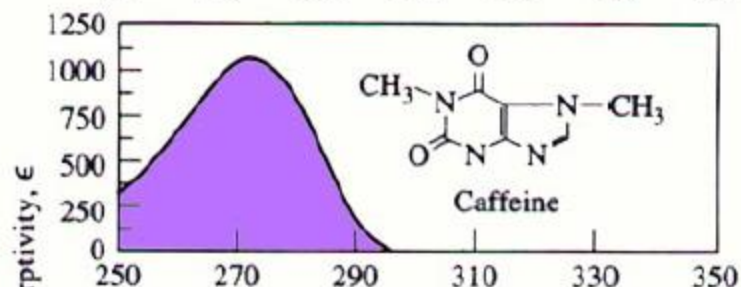
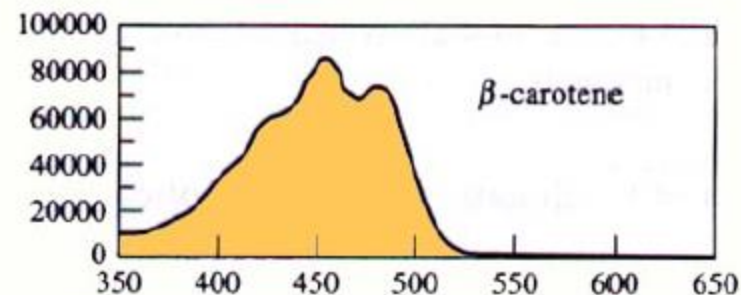
Deslocamentos com o Aumento da Polaridade do Solvente

- **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 e o estado excitado (π^*) 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

Cromóforos Orgânicos

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

Cromóforo	Solvente	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	Transição
Alceno	Heptano	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alcino	Heptano	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		196	2000	-
		225	160	-
Carbonila	Hexano	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
		280	16	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxila	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$



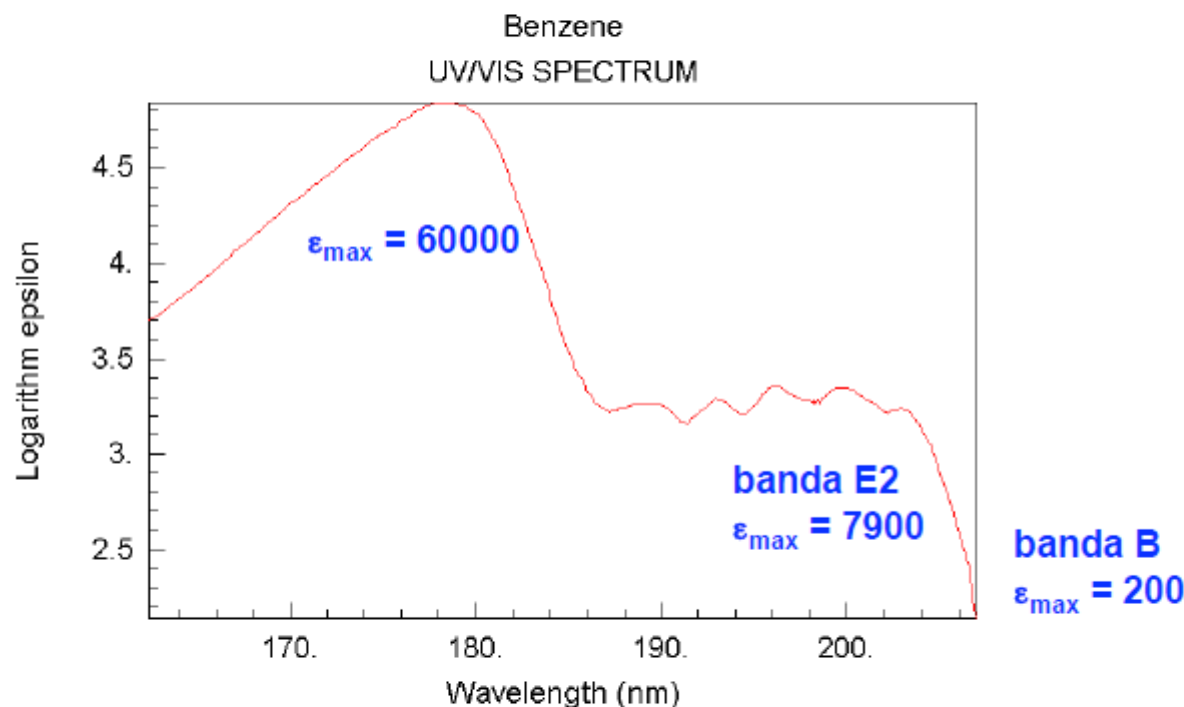
Conjugação de Cromóforos

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

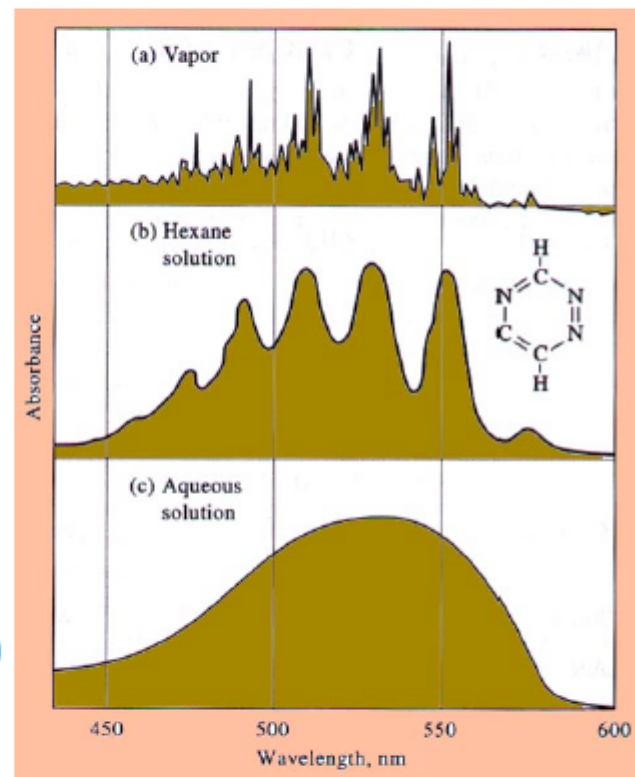
Composto	Tipo	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	Olefina	184	10000
$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$	Diolefina (ñ conjugada)	185	20000
$CH_2=CHCH=CH_2$	Diolefina (conjugada)	217	21000
$CH_2=CHCH=CHCH=CH_2$	Triolefina (conjugada)	250	-
$CH_3CH_2CH_2CH_2(C=O)CH_3$	Cetona	282	27
$CH_2=CHCH_2CH_2(C=O)CH_3$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

Absorção em Sistemas Aromáticos

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



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



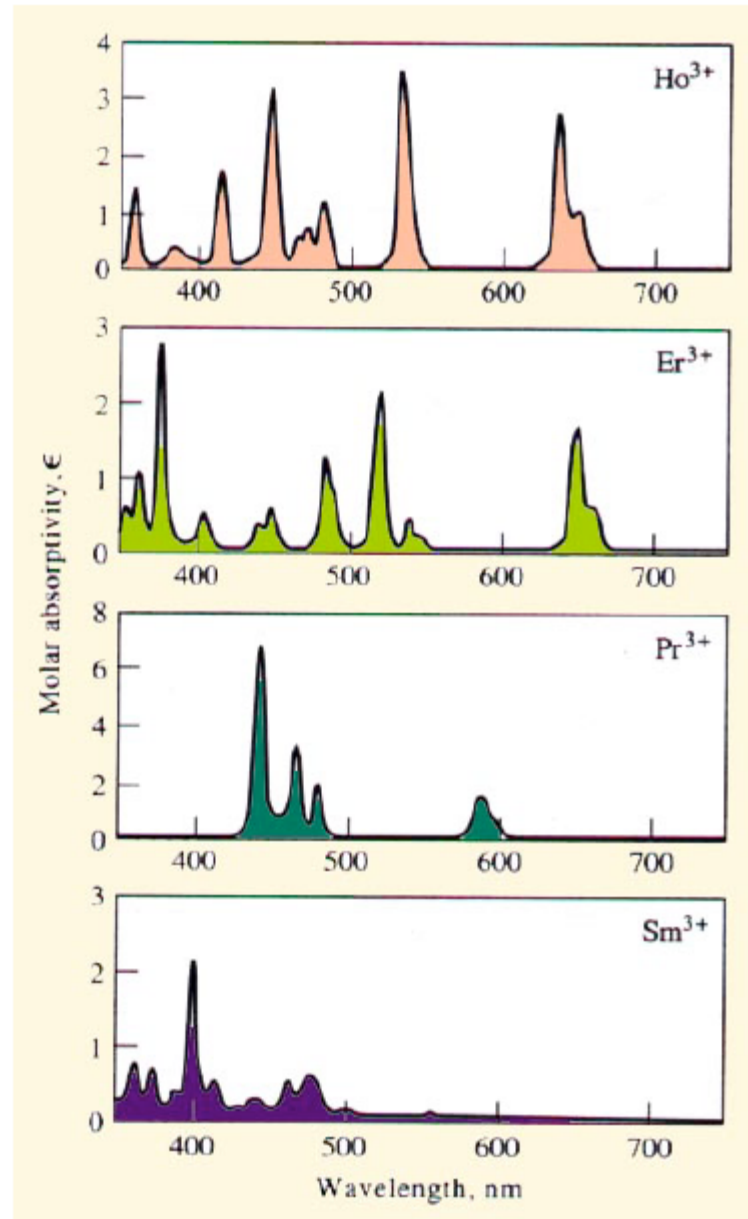
- **Auxocromo: grupo funcional não absorvente que desloca o máximo de absorção do cromóforo para comprimentos de ondas maiores** Ex. $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$

Efeitos de Grupos Auxocrômicos

Composto	Banda E2		Banda B	
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\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
Anilínio	203	7500	254	160
Naftaleno	286	9300	312	289
Vinilbenzeno	244	12000	282	450

Absorção Envolvendo Elétron *d* e *f*

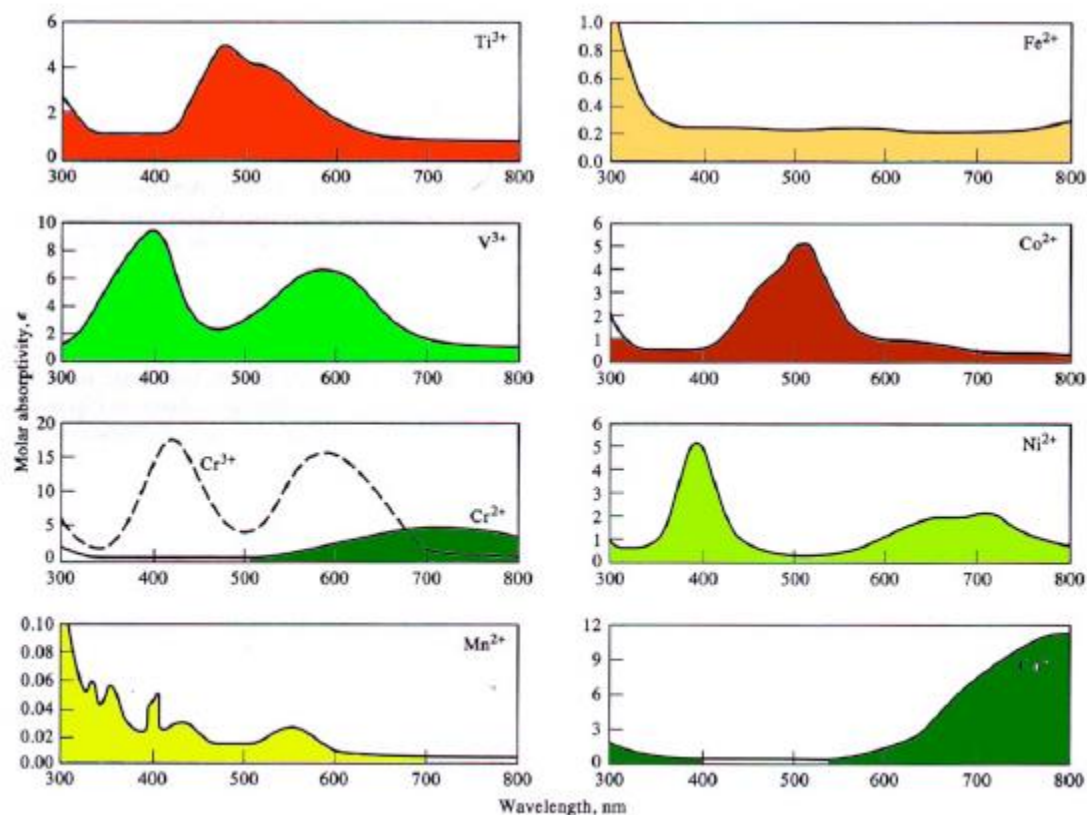
- Íons Lantanídeos e Actinídeos
 - Ao contrário dos cromóforos orgânicos, apresentam picos bem definidos e estreitos e são pouco afetados pelos ligantes – elétrons em orbitais *4f* (La) e *5f* (Ac) internos



Absorção Envolvendo Elétron *d* e *f*

- Metais de Transição (Séries I e II)

- Íons e complexos das duas primeiras séries de transição produzem espectros de absorção largos e são fortemente influenciados pelo ambiente químico
- Teoria do *campo cristalino* vs orbitais moleculares



Orbitais d e a Força do Campo Ligante

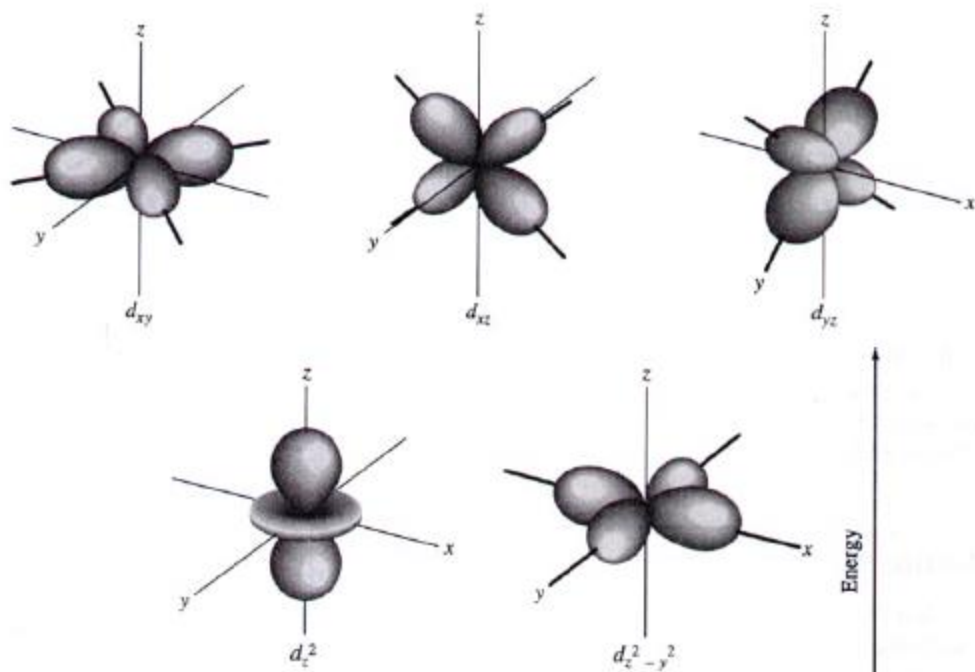


Figure 14-8 Electron-density distribution in the five d orbitals.

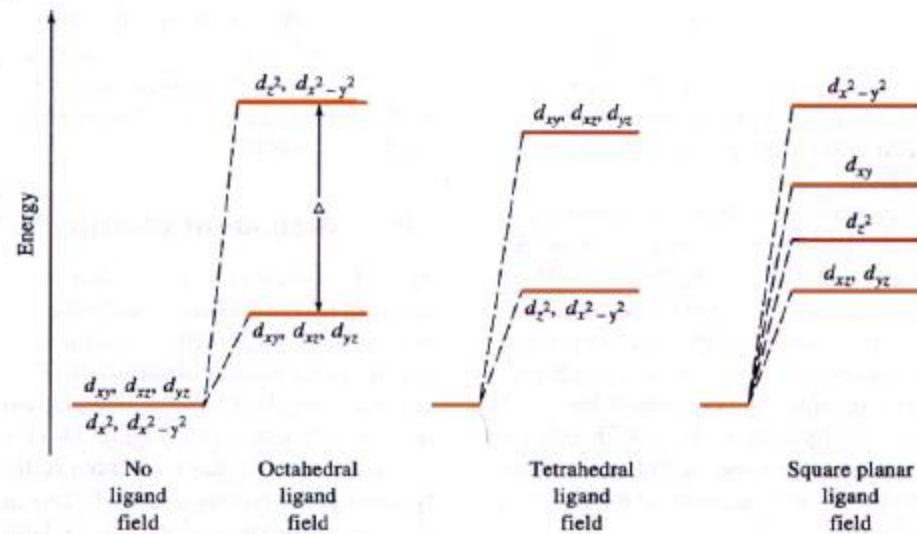
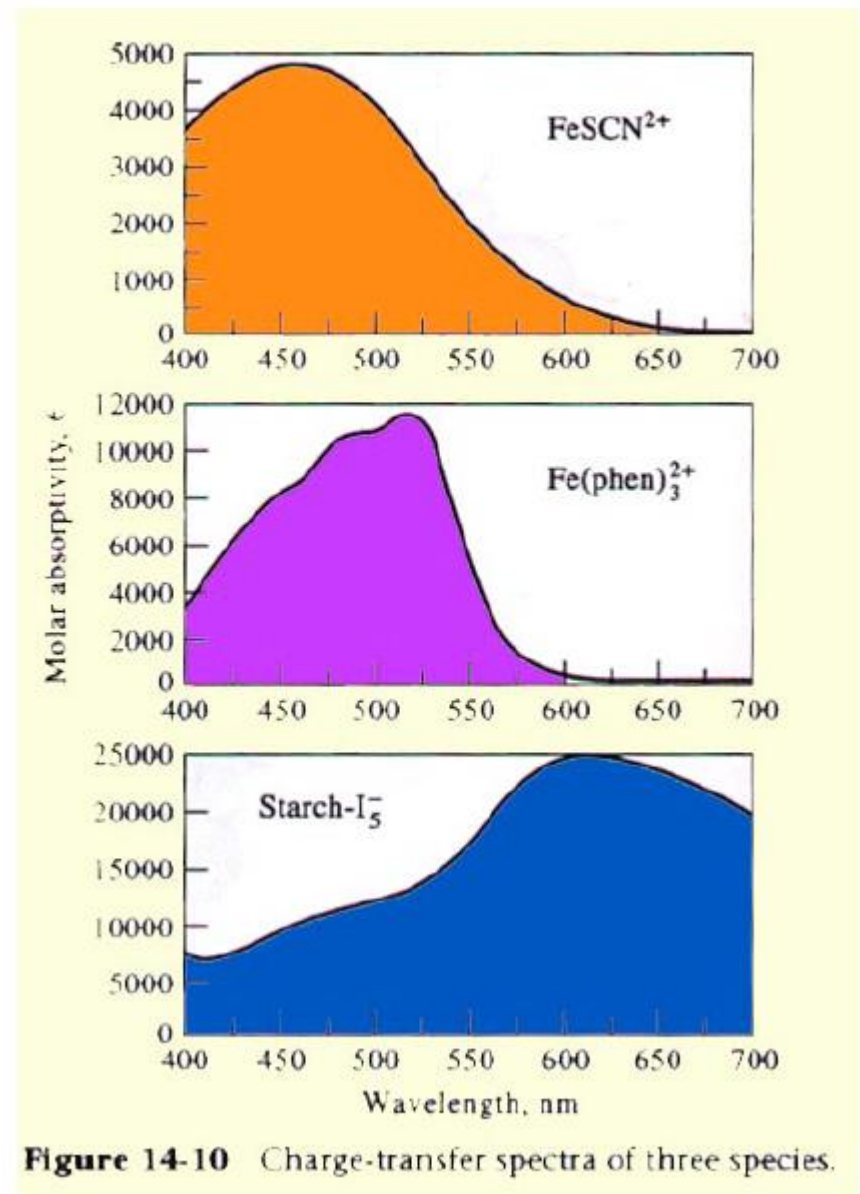


Figure 14-9 Effect of ligand field on d -orbital energies.

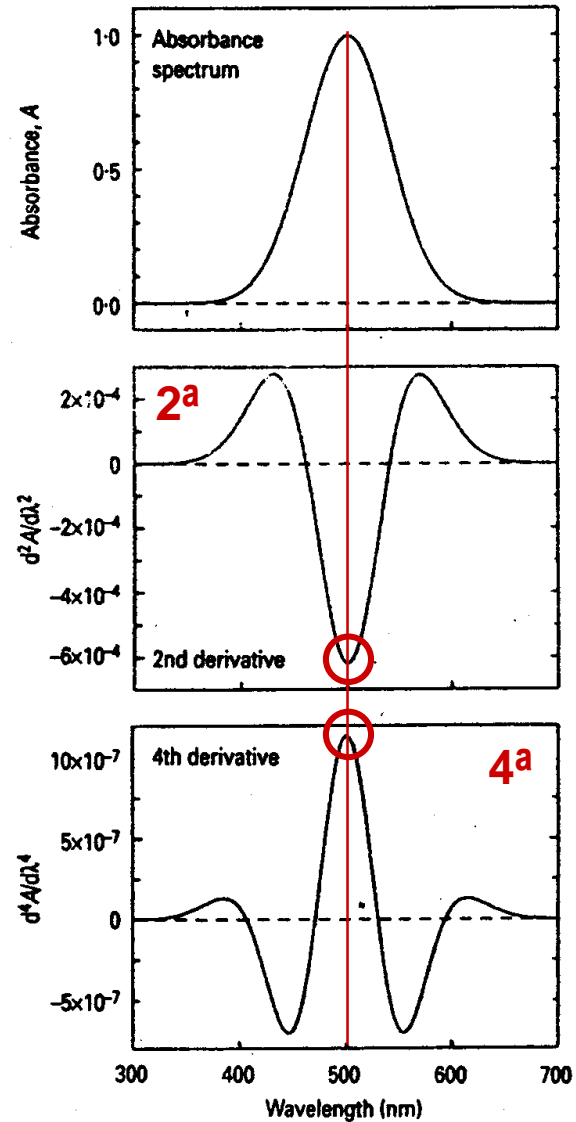
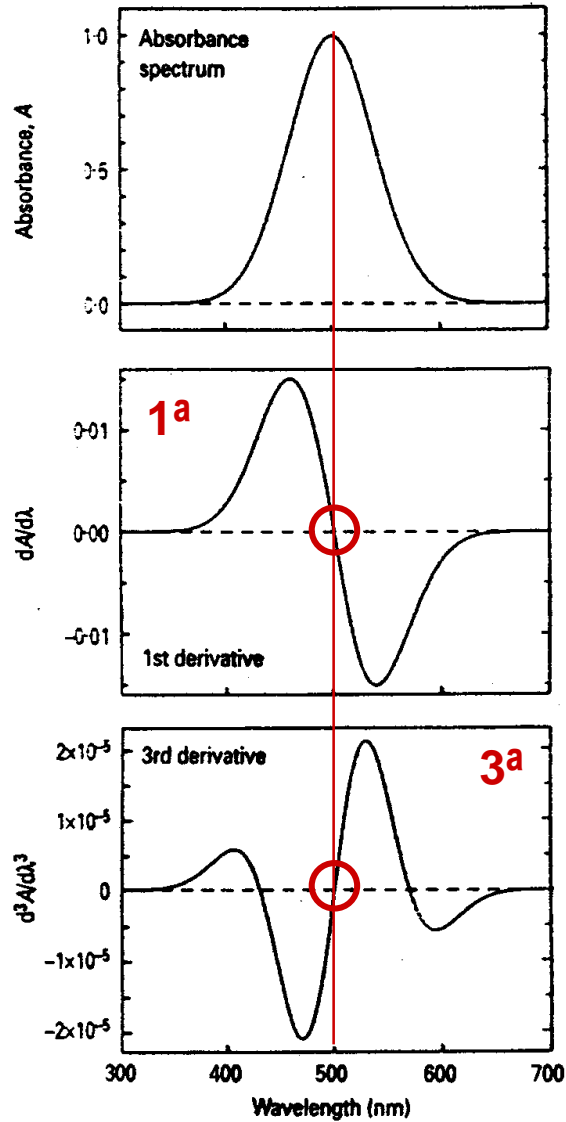
- $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < SCN^- < NH_3 < NO_2^- < CN^-$

Absorção por Transferência de Carga

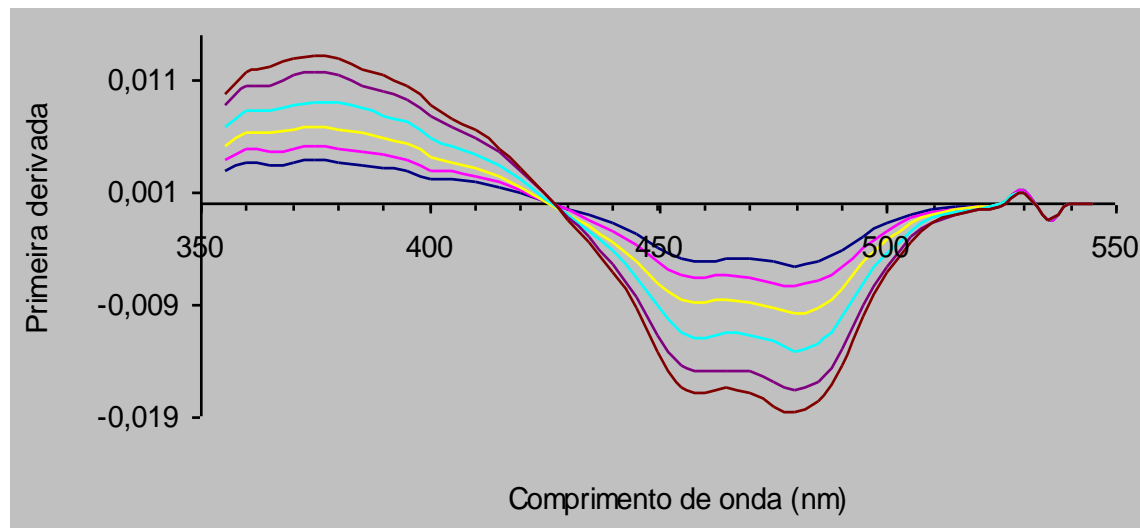
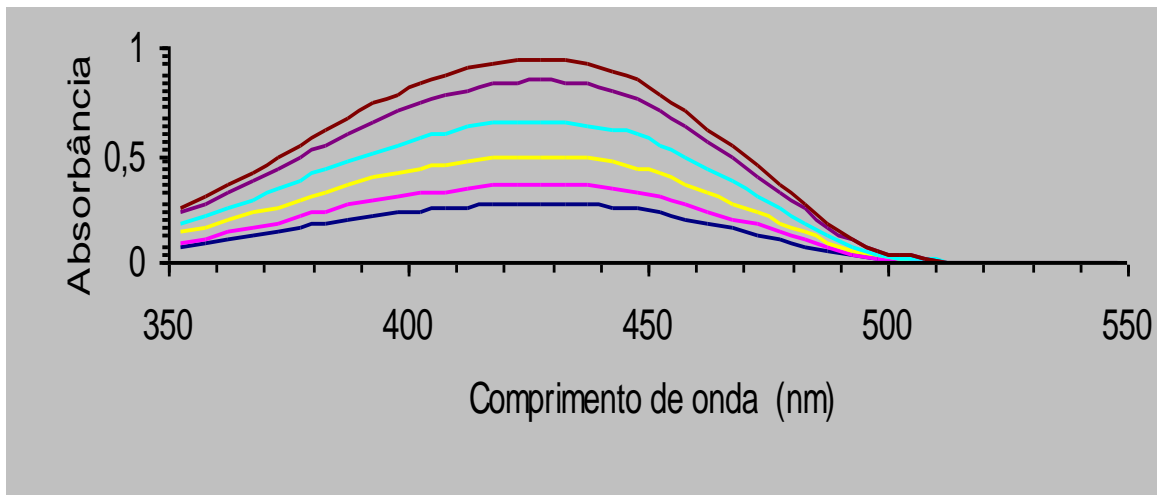
- Grande importância analítica $\rightarrow \epsilon_{\max} > 10000$
- Complexo formado entre espécie doadora de elétrons e outra receptora de elétrons \rightarrow a absorção da radiação acarreta na transferência de um e^- do doador para um orbital do receptor
- Estado excitado é um produto de um processo interno de oxi-redução

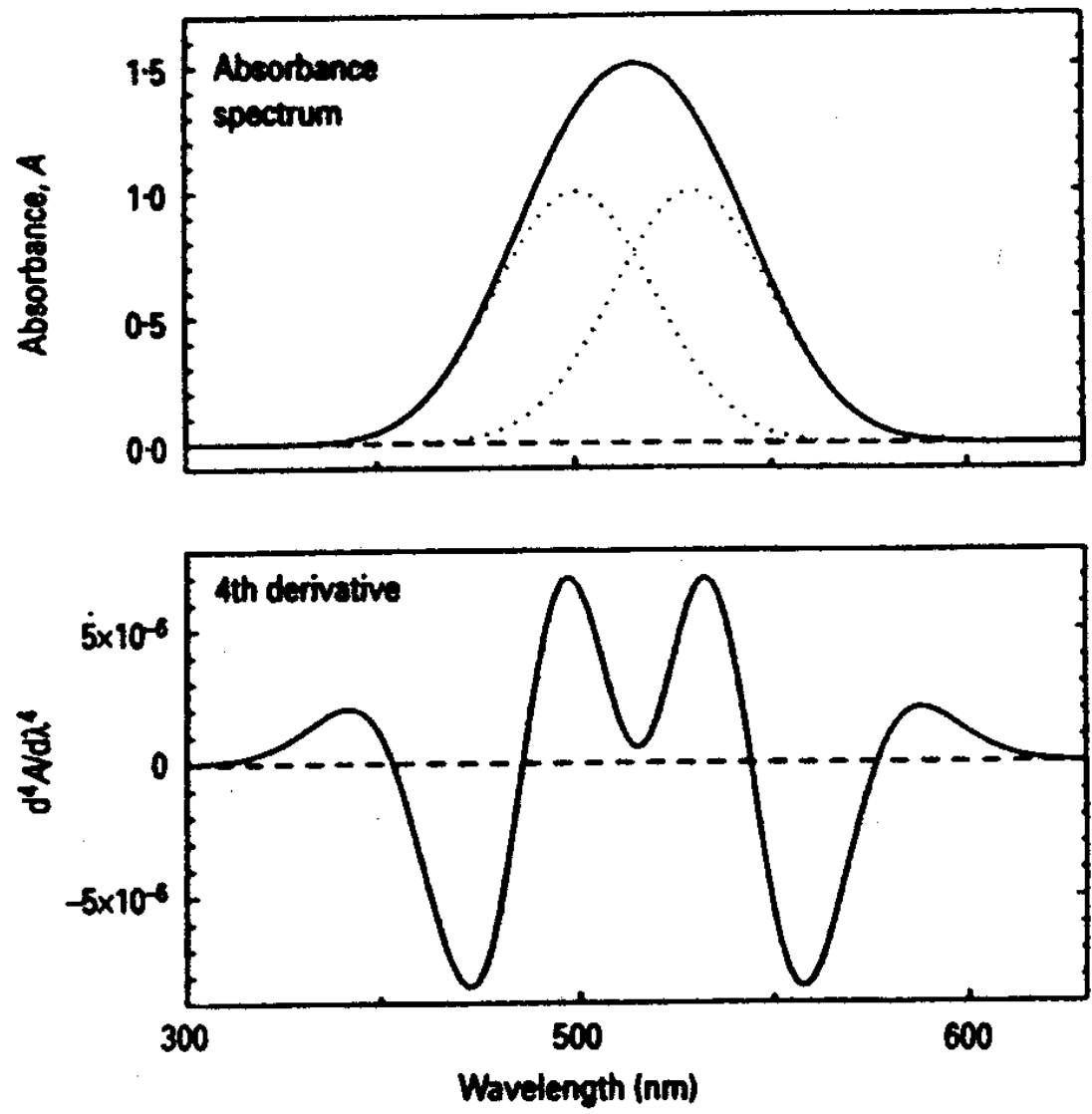


Espectrofotometria Derivada



Localização do máximo





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

Análises Quantitativas

- **Características Importantes**

- Ampla aplicação em sistemas orgânicos e inorgânicos
- Grande disponibilidade instrumental e acessível a vários laboratórios
- Sensibilidade típica em torno de 10^{-5} mol L⁻¹, podendo atingir até 10^{-7} mol L⁻¹
- Seletividade relativamente alta
- Boa exatidão; ~1 – 3%
- Facilidade na obtenção, tratamento e armazenamento dos dados

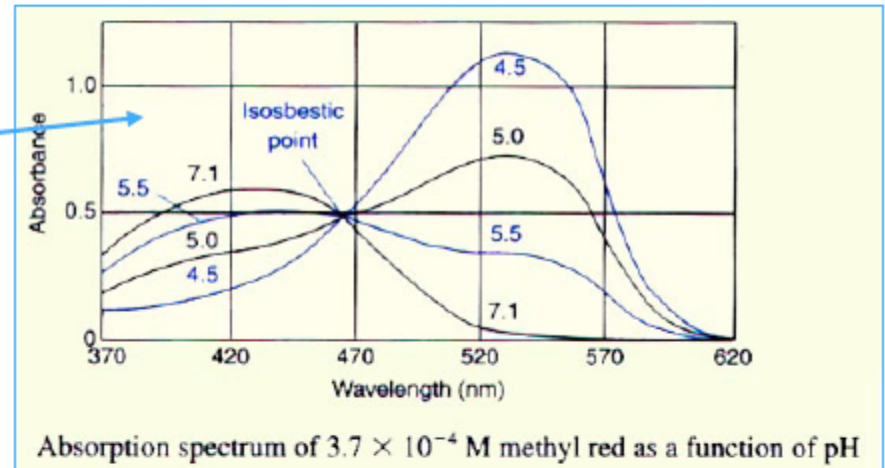
Aplicações

- Análises de espécies absorventes
- Análises de espécies não absorventes
 - Reações colorimétricas seletivas
 - Para desenvolver “cor”
 - Para aumentar o ϵ_{\max}
 - Exs.:
 - tiocianato (Fe, Co, Mo)
 - peróxido de hidrogênio (Ti, V, Cr)
 - iodeto (Bi, Pd, Te)
 - o-fenantrolina (Fe)
 - dimetilglioxima (Ni)
 - dietilditiocarbamato (Cu)
 - difenilditiocarbazona (Pb)

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

Determinação da Concentração

- **Curva de calibração**
 - Observação da lei de Beer
 - Determinação experimental do ϵ
- **Escolha e preparo do Branco (referência) é fundamental**
 - Composição da amostra: teor e qualidade dos concomitantes
 - Presença de equilíbrios secundários
- **Em casos extremos, a reprodução da amostra é praticamente inviável**
 - A amostra passa a ser usada como referência! \Rightarrow
Método da Adição de Padrão (Analito)

Método da Adição de Padrão

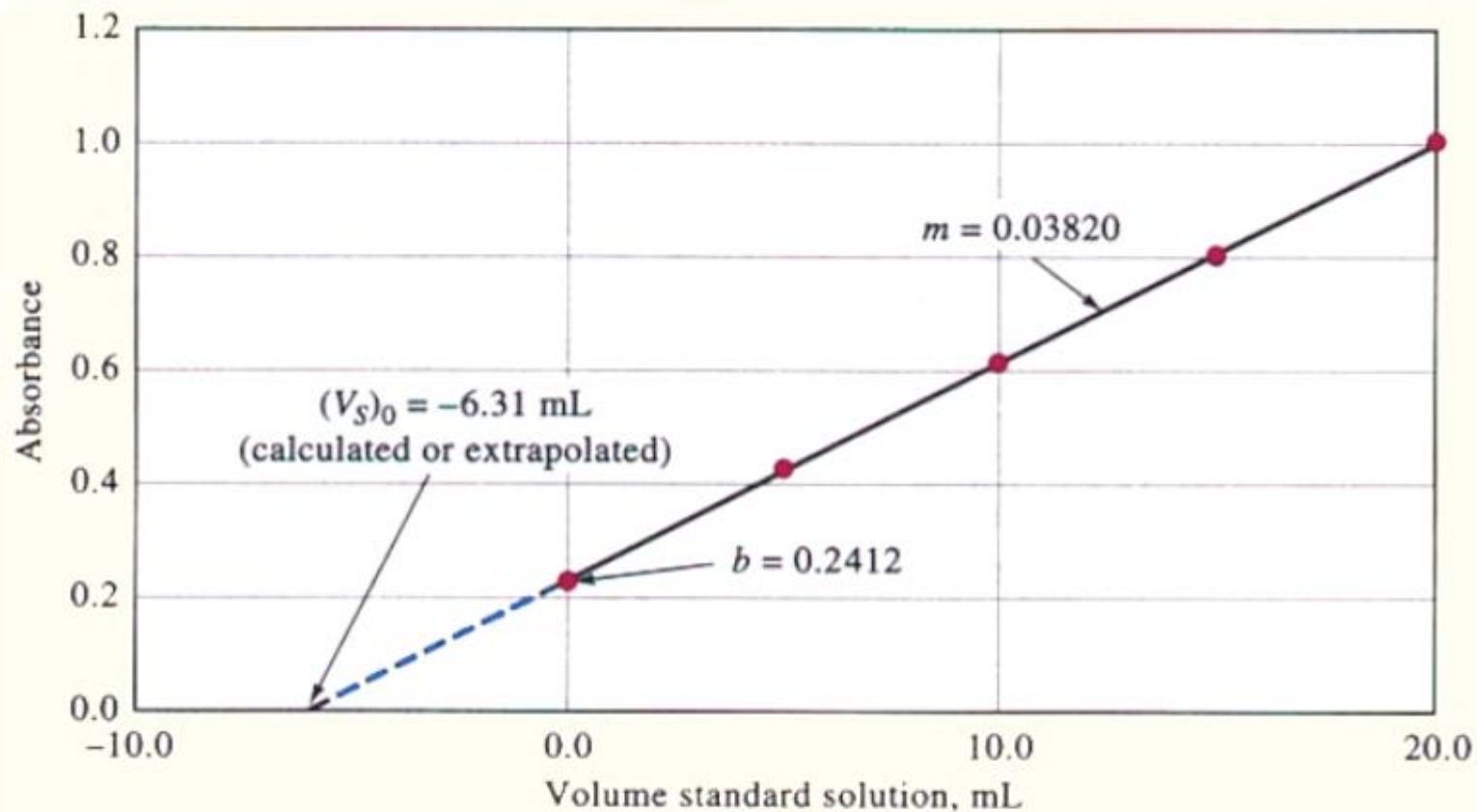


Figure 14-13 Data for standard addition method for the determination of Fe^{3+} as the SCN^- complex.

Análise de Misturas

$$A_{total}^{\lambda} = A_1^{\lambda} + A_2^{\lambda} + \dots + A_n^{\lambda}$$

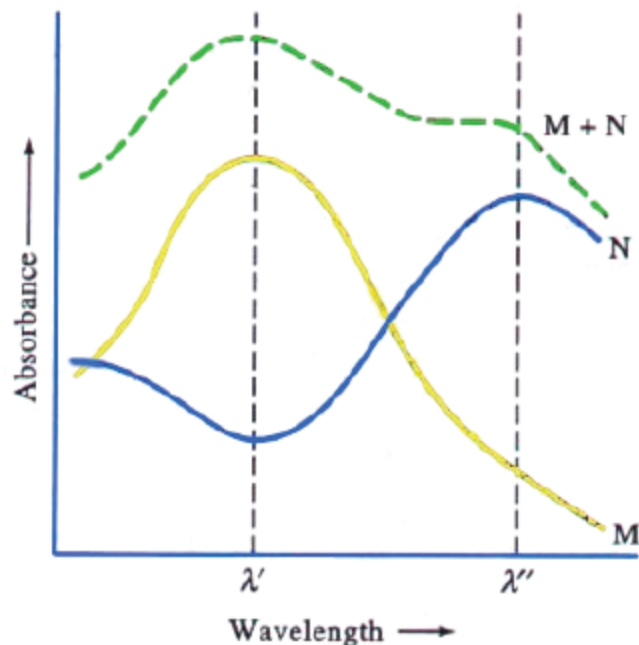


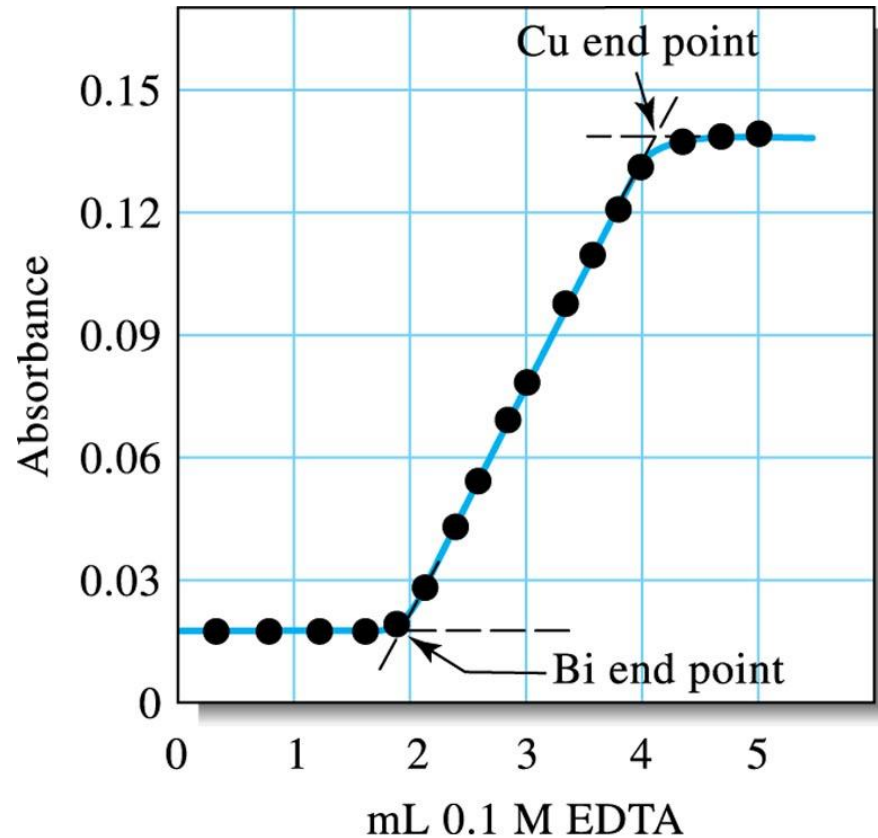
Figure 14-14 Absorption spectrum of a two-component mixture. Optimum wavelengths λ' and λ'' for the determination of the two components are indicated by the vertical dashed lines.

$$A' = \epsilon'_M bc_M + \epsilon'_N bc_N (em\lambda')$$

$$A'' = \epsilon''_M bc_M + \epsilon''_N bc_N (em\lambda'')$$

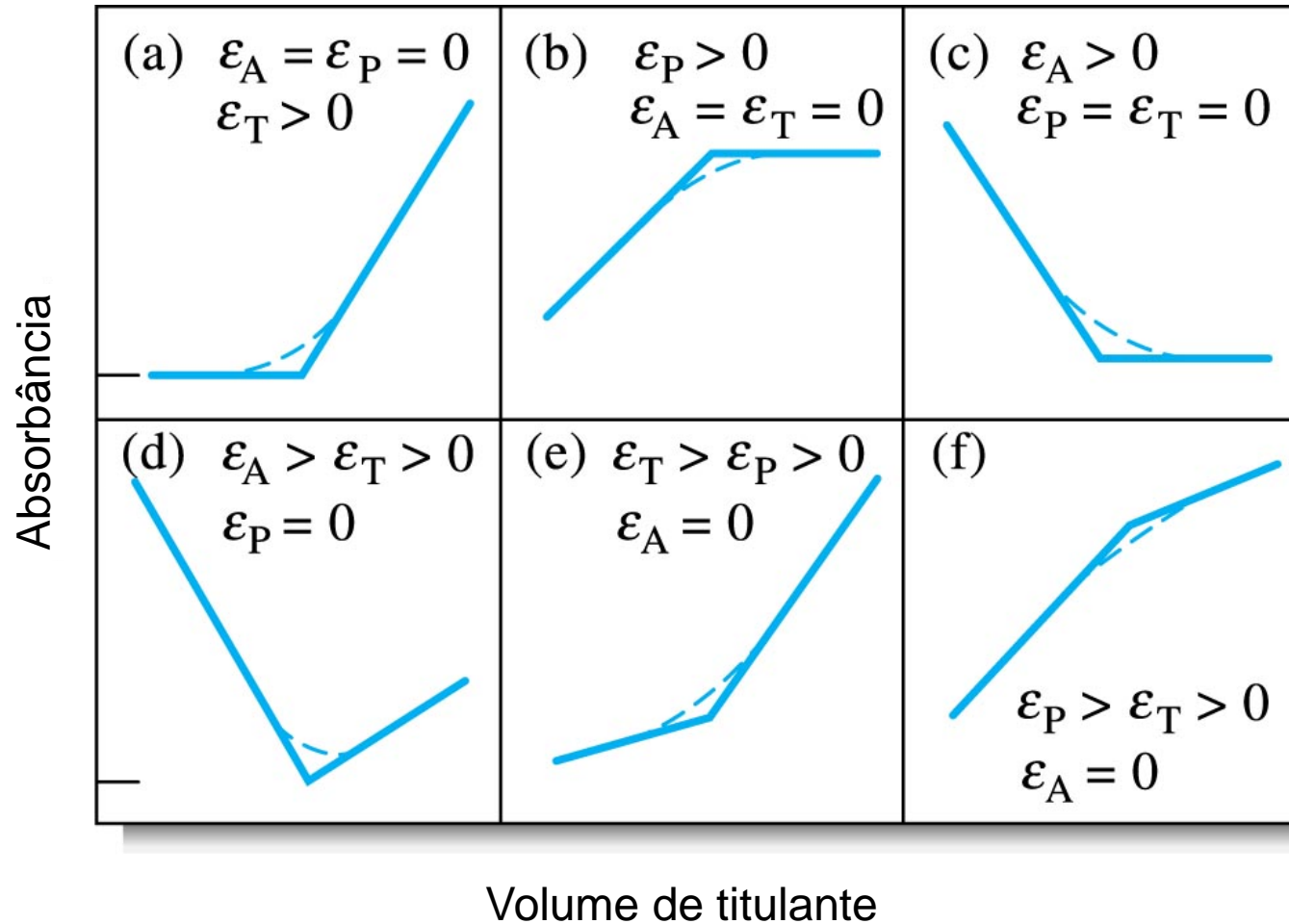
Titulações espectrofotométricas

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



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

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

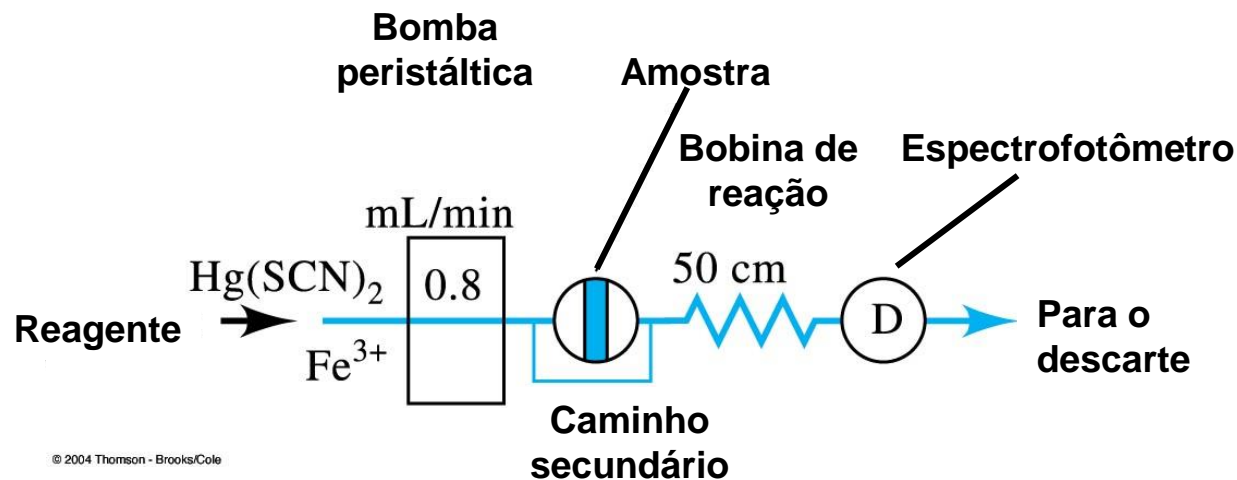


© 2004 Thomson - Brooks/Cole

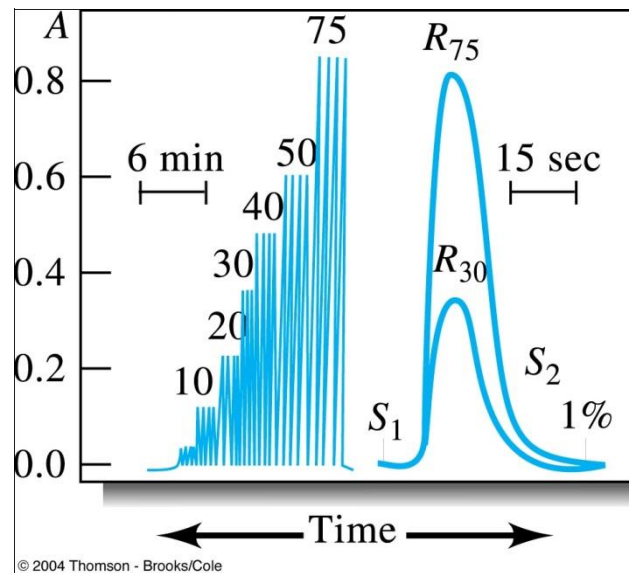
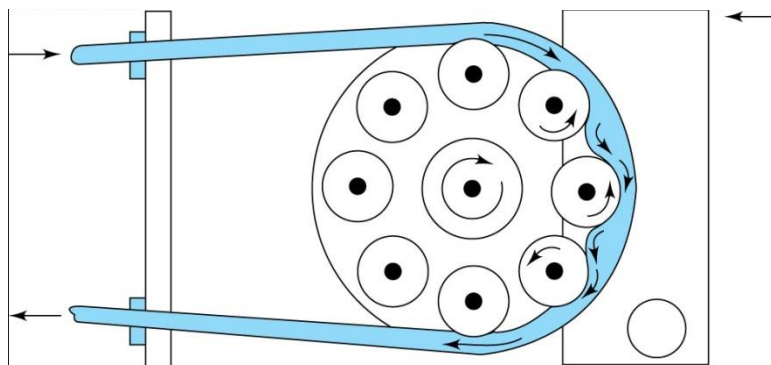
Curvas típicas para titulação espectrofotométrica. Absortividades molares do anito titulado, do produto, e do titulante são ϵ_A , ϵ_P , e ϵ_T , respectivamente.

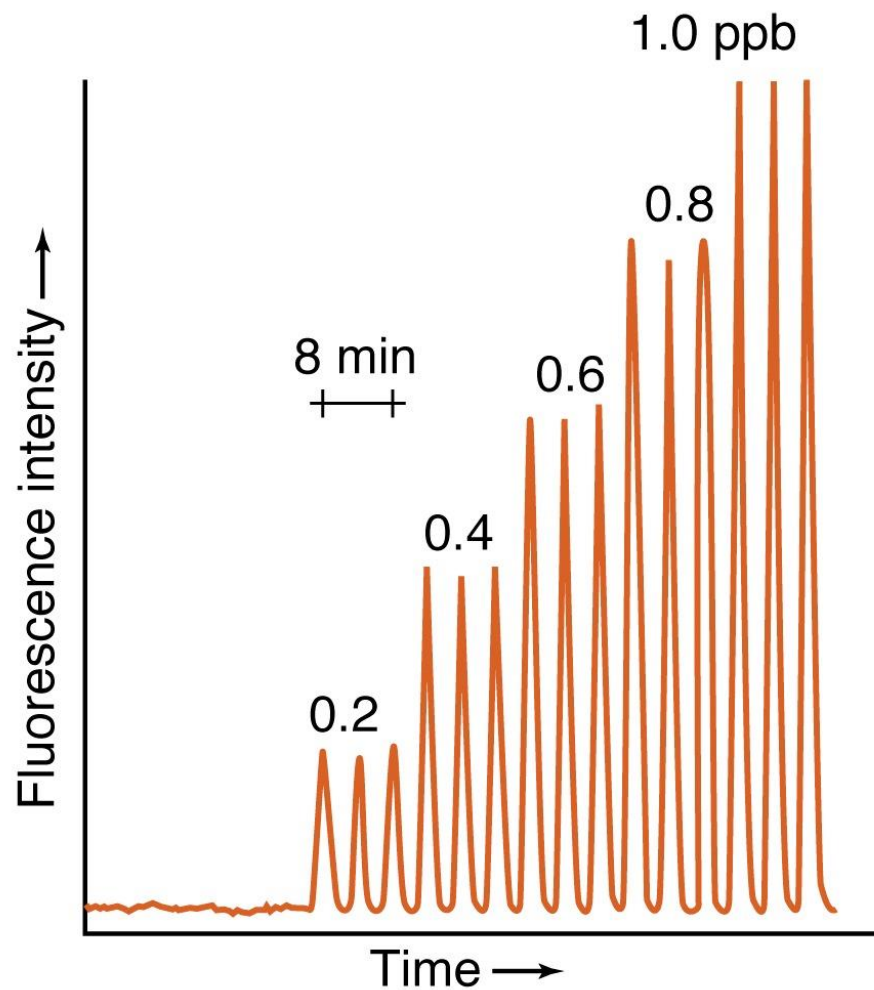
Análise por Injeção em Fluxo – (Flow Injection Analysis - FIA)

Na FIA a amostra é injetada no fluxo de líquido ao qual vários reagentes podem ser adicionados. Após um tempo adequado, a amostra já reagida chega à cela de detecção do espectrofotômetro.



© 2004 Thomson - Brooks/Cole





Fiograma para diferentes níveis de H_2O_2 em ar.

Turbidimetria e Nefelometria

-São métodos baseados no fenômeno de desvio de radiação

-Turbidimetria- medida indireta da radiação desviada

- pode se usar um espectrofotômetro

-Nefelometria – medida direta ...