

ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Henrique Bergamin Filho[†]
Francisco José Krug
Elias Ayres Guidetti Zagatto
Fábio Rodrigo Piovezani Rocha

†) In memoriam

CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

2010

ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

A espectrofotometria é uma das técnicas analíticas mais utilizadas para determinações quantitativas de espécies químicas, devido à robustez, instrumentação relativamente simples e de baixo custo e ao grande número de aplicações desenvolvidas. Esta técnica se baseia na medida da absorção de radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta por espécies químicas (moléculas ou íons) em solução. Na análise quantitativa, a atenuação do feixe de radiação é, dentro de certos limites, proporcional à concentração da espécie química a ser determinada. As espécies químicas de interesse geralmente estão presentes em solução líquida, embora seja também possível medidas em fase sólida ou gasosa. Outros termos, como espectrometria de absorção molecular e espectrofotometria de absorção em solução tem sido também utilizados para designar esta técnica analítica.

I. A radiação eletromagnética

Muitos experimentos realizados em laboratório são melhor interpretados partindo da idéia de que a radiação se propaga na forma de ondas. Estas ondas são caracterizadas com respeito a algumas propriedades, tais como frequência, comprimento de onda e número de onda. O comprimento de onda (λ) refere-se à distância entre dos pontos equivalentes de ondas subseqüentes, por exemplo, duas cristas adjacentes, conforme ilustrado na Figura 1.

O recíproco do comprimento de onda é denominado número de onda $\bar{\nu}$. Outra característica importante de uma onda eletromagnética é a sua frequência (ν), ou seja, o número de unidades completas de comprimentos de onda que passam por um ponto fixo por unidade de tempo. Isto decorre do fato de a onda se propagar a uma velocidade constante. Comprimento de onda, número de onda e frequência estão relacionadas com a velocidade da luz no vácuo (c , cerca de 3×10^{12} m s⁻¹), conforme as expressões:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1) \quad e \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

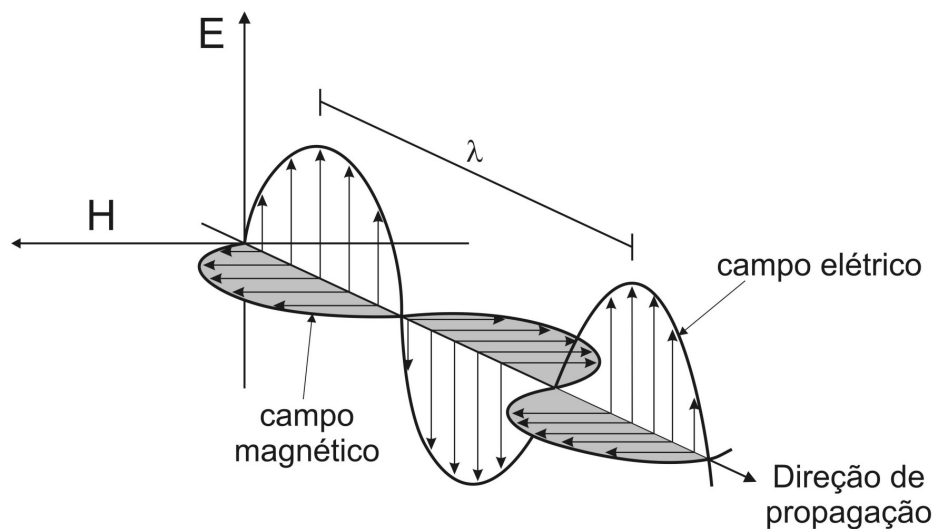


Figura 1. Ilustração de uma onda eletromagnética plano-polarizada: **E** = campo elétrico; **H** = campo magnético; λ = comprimento de onda.

A teoria ondulatória da radiação eletromagnética explica muitos fenômenos óticos, tais como a reflexão, a refração e a difração. No entanto, em alguns casos é conveniente considerar que a radiação é constituída de partículas portadoras de energia chamadas fótons. Assim, torna-se útil pensar no feixe de luz como sendo constituído por um “conjunto de fótons”. Cada fóton possui uma energia (E) característica, que está relacionada à frequência da radiação pelas equações:

$$E = h\nu \quad (3)$$

$$E = hc/\lambda \quad (4)$$

onde h = constante de Planck ($6,624 \times 10^{-27}$ J.s).

Dessa forma, a cada comprimento de onda está associado uma quantidade definida de energia. A intensidade de um feixe de radiação é proporcional ao número

de fótons e independe da energia de cada fóton. Considerando o modelo ondulatório, a intensidade do feixe é proporcional ao módulo dos vetores indicados na Figura 1. A absorção de radiação tem como consequência a diminuição do número de fótons e da amplitude das ondas que constituem a radiação eletromagnética. Em outras palavras, a absorção de radiação não altera a energia do feixe e, conseqüentemente, o comprimento de onda da radiação incidente.

II. O espectro eletromagnético

As radiações de interesse para a humanidade variam desde aquelas de altíssima energia (raios gama) até aquelas de baixa energia (ondas de rádio). Dá-se o nome de espectro eletromagnético ao conjunto de radiações eletromagnéticas divididas em função do comprimento de onda ou (energia), as quais recebem as denominações indicadas na Figura 2. A região relativamente estreita do espectro cujas radiações são perceptíveis pelo olho humano é chamada de região visível.

Dependendo da região do espectro eletromagnético considerada, diferentes unidades são empregadas para caracterizar as radiações. Para as regiões do visível (Vis) e ultravioleta (UV), o comprimento de onda é geralmente expresso em nanômetros (nm).

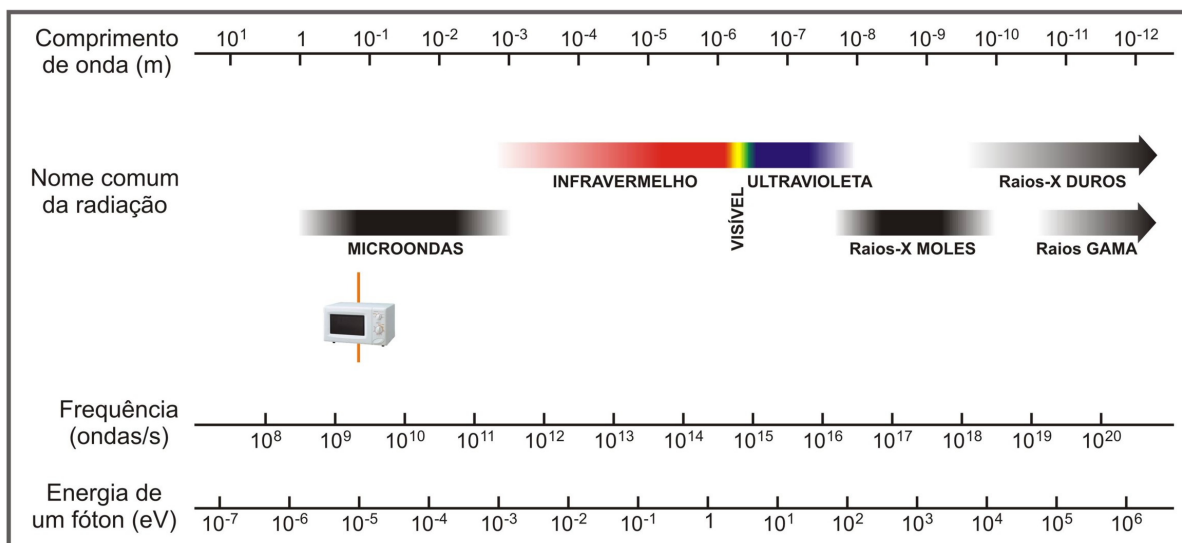


Figura 2. Representação parcial do espectro eletromagnético.

III. A absorção da radiação

Quando um feixe atravessa a camada de um sólido, líquido ou gás, radiações de certas frequências podem ser seletivamente absorvidas. Neste processo de absorção, a energia é transferida aos átomos, moléculas ou íons presentes na amostra. Como resultado, as espécies passam de um estado de baixa energia para estados mais energéticos (estado excitado). O estado de energia mais baixa é denominado estado fundamental.

As conseqüências da absorção de radiação por espécies químicas dependem da quantidade de energia absorvida e, portanto, do comprimento de onda da radiação. Sendo a energia E inversamente proporcional ao comprimento de onda, radiações com menores λ provocam alterações mais significativas nas espécies absorventes (eq. 4). Enquanto os raios γ são suficientemente energéticos para promover alterações nos núcleos atômicos, radiações na região das micro-ondas, com comprimentos de onda muito maiores, alteram somente o estado rotacional das moléculas. Radiações eletromagnéticas das regiões UV-Vis apresentam comprimentos de onda com dimensões comparáveis às de vírus e bactérias (40 – 700 nm). Estes comprimentos de onda correspondem a energias suficientes para promover rotação, vibração e transições eletrônicas em espécies absorventes. Somente radiações ultravioleta com $\lambda < 250$ nm são suficientemente energéticas para quebrar ligações químicas. Em espectrometria UV-Vis, somente radiações com $\lambda > 200$ nm encontram aplicações práticas, visto que radiação com comprimentos de onda menores pode ser absorvida pela água ou por outras espécies presentes no ar. Desta forma, espectrômetros para medidas abaixo de 200 nm requerem sistemas ópticos purgados para a remoção destas espécies absorventes.

Moléculas e íons são caracterizados por um número muito grande de níveis energéticos que decorrem das variações em suas energias eletrônicas, vibracionais e rotacionais. A Figura 3 é uma representação esquemática de alguns dos níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais, onde pode se observar que cada nível eletrônico apresenta diversos estados vibracionais e rotacionais.

Observa-se que a diferença de energia entre os níveis eletrônicos é muito maior do que aquela entre os estados vibracionais de um mesmo nível eletrônico e

que a diferença entre os estados vibracionais é significativamente maior do que aquela entre os estados rotacionais. Assim, para cada nível eletrônico de uma molécula há, também, superposições entre os estados vibracional e rotacional. Uma dada transição eletrônica pode também envolver mudanças vibracionais e rotacionais, o que permite a absorção de fótons de uma faixa de energias, caracterizando uma banda (espectro de absorção contínuo). Em um espectro contínuo de absorção, o comprimento de onda de máxima absorção corresponde à transição mais provável.

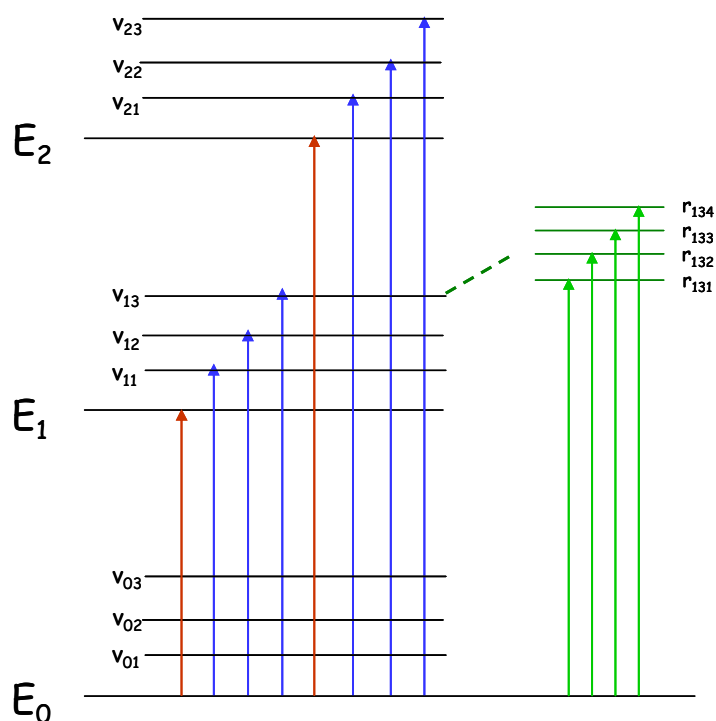


Figura 3. Diagrama de níveis de energia para uma molécula. Os níveis E_0 , E_1 e E_2 referem-se a três níveis eletrônicos, cada um deles com três níveis vibracionais (e.g. v_{01} a v_{03} para o nível E_0); os níveis rotacionais r_{131} a r_{134} estão associados ao nível vibracional v_{13} . São mostradas apenas as transições eletrônicas a partir do estado fundamental (E_0). Na prática, os níveis de energia não são equidistantes.

A absorção de radiação na região visível do espectro eletromagnético é responsável pela coloração das soluções. Utilizando-se o conceito de cores complementares, é possível deduzir a região do espectro na qual ocorre absorção de radiação. Por exemplo, uma solução que absorve radiação na região correspondente ao verde (480-560 nm) apresentará coloração vermelha, que corresponde à combinação das cores transmitidas (*i.e.* não absorvidas) pela solução. Na prática, a região espectral na qual ocorre absorção de radiação é determinada a partir de um espectro de absorção. Este espectro consiste em um gráfico, que correlaciona um parâmetro proporcional à quantidade de radiação absorvida (absorbância, transmitância ou absortividade molar), com o comprimento de onda da radiação incidente. Geralmente utilizam-se medidas de absorbância (vide p.12). Tomando-se por base apenas algumas transições eletrônicas, semelhante às mostradas na Figura 3, hipoteticamente poder-se-ia obter o espectro da Figura 4a. Entretanto, devido ao grande número de transições, às pequenas diferenças de energia entre as transições e a resolução espectral dos espectrômetros existentes, observa-se na prática um espectro contínuo (Figura 4b).

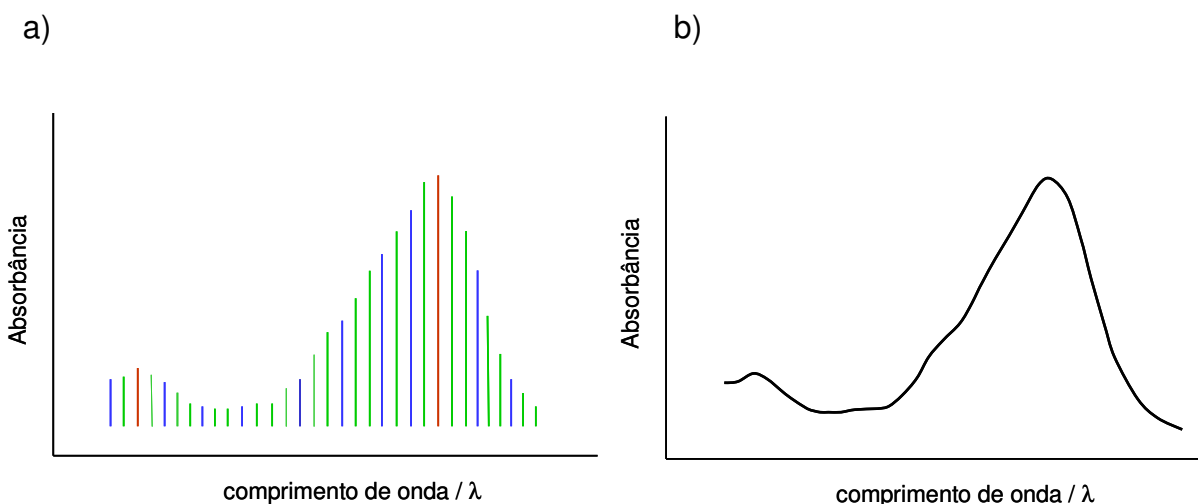


Figura 4. Representação de espectros de absorção na região do visível mostrando a) valores hipotéticos para as transições eletrônicas e b) espectro contínuo obtido na prática.

A partir dos espectros de absorção, é possível deduzir as transições eletrônicas possíveis e, conseqüentemente, obter informações que subsidiam a identificação de estruturas moleculares com informações obtidas por outras técnicas. Espectros de absorção também permitem identificar os comprimentos de onda de máxima absorção. Medidas de absorção nestes comprimentos de onda levam à maior atenuação do feixe de radiação e, portanto, à maior sensibilidade analítica. Espectros de absorção da espécie de interesse e de espécies concomitantes permitem conclusões relativas à seletividade das medidas (avaliação de possíveis interferências espectrais).

A maioria das espécies orgânicas, contendo duplas e triplas ligações, absorve radiação na região ultravioleta do espectro eletromagnético. A Figura 5 mostra um espectro típico de absorção de benzeno em etanol ilustrando estas considerações.

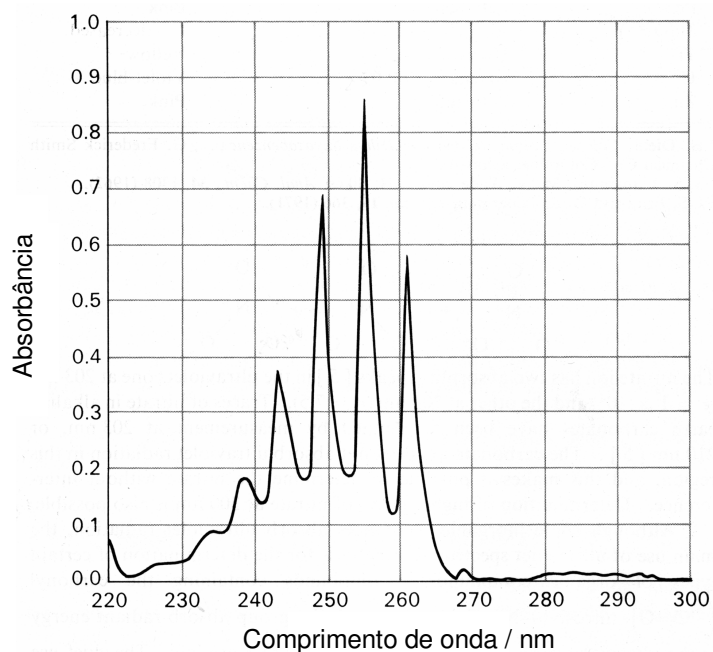


Figura 5. Espectro de absorção do benzeno em etanol.

Com referência à absorção de radiação visível e ultravioleta por átomos gasosos, caso particular da espectrometria de absorção atômica, deve-se ressaltar que as transições eletrônicas envolvem um número relativamente limitado de níveis de energia. Assim, a absorção da radiação eletromagnética por um átomo pode ocorrer somente se o fóton incidente possuir energia exatamente correspondente à

diferença de energia entre dois níveis energéticos. Neste caso, um espectro de absorção discreto (formado por linhas e não bandas) é observado. A espectrometria de absorção atômica será abordada em outro texto.

IV. Lei de Beer

Quando um feixe de radiação de comprimento de onda definido (*i.e.* de energia apropriada) e de intensidade I_o incide sobre uma amostra (Figura 6), uma parte desta energia é absorvida (I_a), uma parte é transmitida (I_t) e outra é refletida ou espalhada (I_r), de forma que:

$$I_o = I_a + I_t + I_r \quad (5)$$

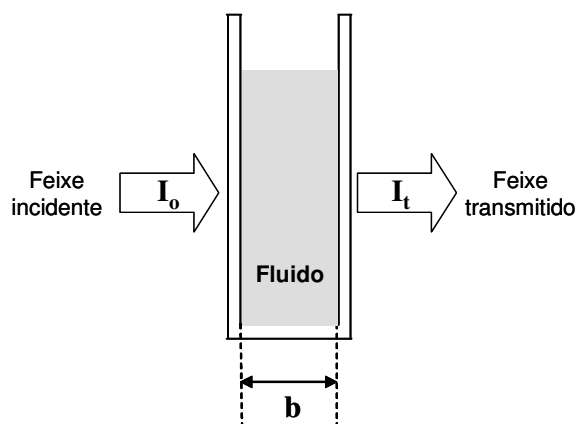


Figura 6. Cubeta com solução absorvente: I_o e I_t correspondem às intensidades de radiação incidente e emergente (transmitida), b é a largura interna da cubeta (caminho óptico) e o fluido contém teor c da espécie absorvente.

Sob o ponto de vista instrumental, I_r pode ser mantido constante (ou mesmo compensado) fixando-se as condições de medida (*e.g.* usando celas semelhantes para as medidas na presença e ausência de absorção) e evitando a presença de sólidos em suspensão que poderiam causar espalhamento de radiação). Nestas condições, a absorção da radiação dependerá do caminho percorrido no meio absorvente (caminho óptico) e da concentração da espécie, ou seja, do número total de espécies absorventes que interagem com o feixe de

radiação. O resultado destas observações foi expresso por uma equação relacionando a absorção da radiação com a concentração da espécie absorvente (c) e com o caminho ótico da cela de medida (b):

$$A = abc = \log \frac{I_o}{I_t} \quad (6)$$

onde: A = absorbância (ou absorvância)

a = absortividade

Esta equação representa a expressão mais usual da Lei de Beer, a qual se constitui na base para aplicações quantitativas da espectrofotometria. A razão I_t/I_o denota a fração da radiação transmitida, a qual é denominada transmitância (T). As seguintes relações podem ser utilizadas:

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = abc \quad (7)$$

Quando a concentração do analito é expressa em mol l^{-1} , a constante a é denominado **absortividade molar (ϵ)**. Esta constante é característica de cada espécie química e é sempre referida a um determinado comprimento de onda, geralmente o de maior absorção (λ_{max}). Consistentemente com a equação 7, a absortividade molar é expressa em $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. De um modo geral, métodos com boa sensibilidade são aqueles envolvendo absortividades molares maiores do que $10^4 \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Na prática, a absortividade pode ser empregada para se estimar a mínima concentração detectável de uma espécie química, fornecidos o caminho ótico (b) e a menor absorbância mensurável. Assim, supondo um equipamento com boa estabilidade, o menor valor mensurável de absorbância diferente de 0,000 é de 0,001. Por exemplo, empregando-se o método de determinação de ferro com 1,10 fenantrolina ($\epsilon = 1,1 \times 10^4 \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 512 nm) em espectrofotômetro com

cubeta com $b = 1,0$ cm, a concentração mínima detectável de ferro, C_{min} , pode ser calculada:

$$C_{min} = \frac{A}{bc} = \frac{0,001}{1,1 \cdot 10^4 \cdot 1} = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \text{ Fe}$$

Esta concentração pode ser expressa em mg l^{-1} Fe:

$$C_{min} = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \times 55,85 \text{ g mol}^{-1} = 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ g l}^{-1} \text{ Fe}$$

ou

$$C_{min} \cong 0,0051 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe ou } 5,1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1} \text{ Fe}$$

Evidentemente, este valor mínimo é considerado em ausência de incertezas nas medidas de absorvância e ausência de espécies químicas interferentes, aspectos que serão discutidos oportunamente.

A Lei de Beer pode ser aplicada com sucesso somente para descrever o comportamento da absorção de soluções diluídas. Em altas concentrações, a absorvância sofre pequena alteração em função de interações intermoleculares. Em soluções muito concentradas, desvios determinados pela variação da absorvância com o índice de refração da solução também podem ocorrer. Na prática, recomenda-se a diluição da amostra para superar estes efeitos de forma que a absorvância seja inferior a 1,000 (10% de transmissão), visando minimizar erros associados às medidas instrumentais de I_t (ver equação 6). Outras limitações à aplicabilidade da Lei de Beer são devidas a características instrumentais e às reações químicas envolvidas.

VI. Espectrofotômetros

Os equipamentos para medidas espectrofotométricas são denominados espectrofotômetros e várias configurações são disponíveis comercialmente. Apesar do uso coloquial, a IUPAC não recomenda o uso do termo “colorímetro”. Em alguns casos, a baixa resolução espectral muda o nome de espectrofotometria para fotometria, por exemplo quando filtros são utilizados para a seleção da faixa de

radiação incidente. A Figura 7 mostra um diagrama de blocos de um espectrofotômetro de feixe único, também denominado de espectrofotômetro simples feixe.

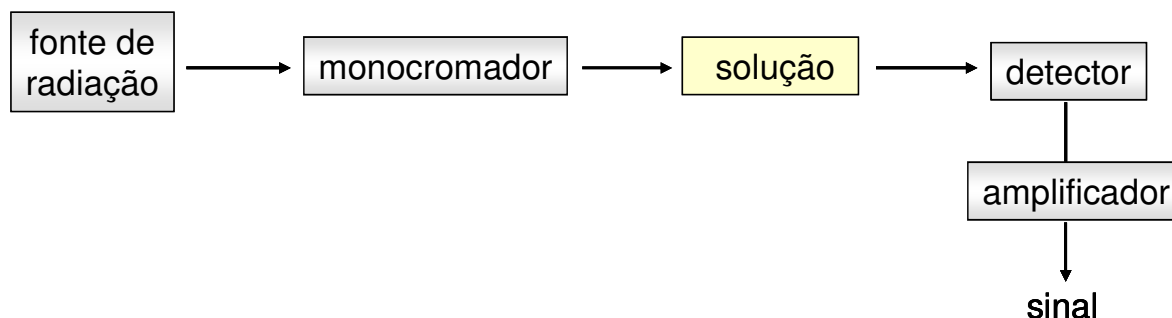


Figura 7. Diagrama de blocos de espectrofotômetro com feixe único.

Como o próprio nome indica, espectrofotômetros de feixe único (também denominados de *simples feixe*) são instrumentos que operam com um único feixe de radiação, o qual vai da fonte ao detector, passando diretamente pelo sistema de seleção de comprimento de onda e pela amostra, ou vice-versa. Os espectrofotômetros de duplo feixe têm seu feixe de radiação original dividido em dois, um dos quais passa pela referência (*e.g.* cubeta com o solvente) e o outro pela amostra. Existem dois tipos de espectrofotômetros de duplo feixe. Em um tipo, os dois feixes são separados no espaço e simultâneos no tempo; no outro, os feixes são alternados no tempo e quase coincidentes no espaço.

Comparativamente aos espectrofotômetros duplo feixe, os espectrofotômetros de feixe único

- a) são mais simples em construção e, conseqüentemente, de menor custo;
- b) apresentam maior razão sinal/ ruído e, conseqüentemente, melhor limite de detecção;
- c) podem apresentar maior instabilidade com o tempo (“drift”) causada por alterações na resposta do detector ou na emissão da fonte;

Espectrofotômetros duplo feixe (Figura 8) são caracterizados por:

- a) compensação automática de eventuais variações na intensidade de emissão da fonte;
- b) obtenção de espectros de maneira bastante simples, por varredura mecânica, envolvendo menor número de operações relativamente aos espectrofotômetros de feixe único.
- c) menor razão sinal/ruído. Em todos os espectrofotômetros ocorre uma diminuição na intensidade da radiação (I_0) durante o transporte em direção ao detector. Esta diminuição ocorre em cada componente óptico no trajeto (lentes, espelhos, elementos dispersores, fendas). Um feixe pode ser atenuado de 10 a 30% quando é refletido por um simples espelho. Os espectrofotômetros de duplo feixe possuem entre 10 e 15 elementos no trajeto da radiação, ao passo que, em um feixe único, este número varia geralmente de 3 a 6. Conseqüentemente, em um espectrofotômetro de duplo feixe, a intensidade de radiação que incide na amostra é menor do que num feixe único, partindo de uma mesma fonte de radiação.
- d) exigência de cubetas idênticas (casadas) para amostra e para a referência.

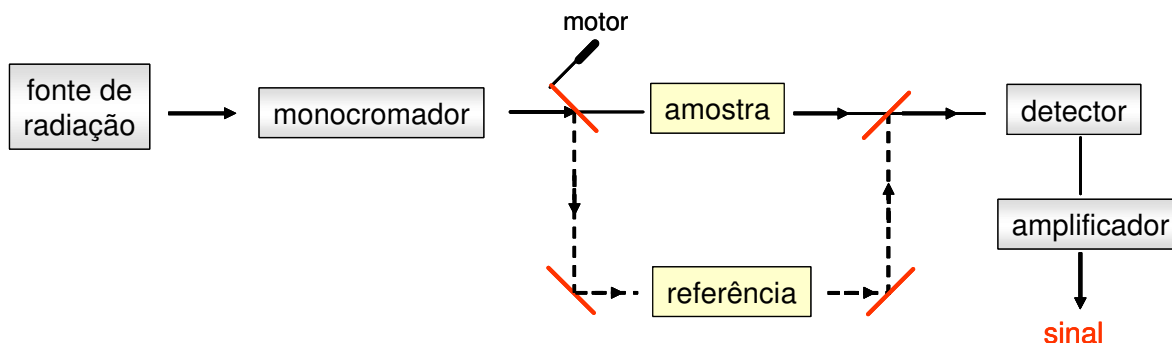


Figura 8. Diagrama de blocos de um espectrofotômetro de duplo feixe.

Com eletrônica mais moderna, incluindo circuitos de realimentação, flutuações na alimentação da fonte de radiação são desprezíveis. Desta forma, espectrofotômetros de feixe único são equipamentos perfeitamente adequados para as análises quantitativas, quando um único comprimento de onda é utilizado, face à razão sinal/ruído mais favorável. Para a obtenção de espectros de absorção, a

escolha pode recair ou num equipamento de feixe único multicanal (*e.g.* espectrofotômetro com arranjo de diodos) ou num duplo feixe tradicional.

Fontes de radiação.

Idealmente, uma fonte deve ser estável e emitir um feixe de radiação com intensidade suficiente para ser detectável mesmo após sua monocromação e absorção parcial. A sua estabilidade está, em geral, associada à sua fonte de alimentação, a qual é geralmente regulada. Em alguns instrumentos, o problema da instabilidade da fonte é superado dividindo-se o feixe de radiação em dois (equipamentos de duplo feixe). Como fontes de radiação, em geral são empregadas fontes contínuas.

Lâmpadas de filamento de tungstênio. Apresentam emissão apreciável na faixa de 320 a 2500 nm, sendo largamente utilizadas para a região visível (400 a 700 nm) e do infravermelho próximo (NIR). Estas lâmpadas consistem de um filamento de tungstênio, que se torna incandescente pela passagem de corrente elétrica (aquecimento resistivo). O filamento é mantido em atmosfera inerte (argônio) dentro de um bulbo de vidro transparente à radiação emitida. O espectro de emissão da lâmpada se assemelha ao espectro de emissão contínua de um corpo negro (lâmpada usualmente opera a temperatura entre 2500-3000 °C). A elevação da temperatura desloca o máximo de emissão para regiões de menores comprimentos de onda, ou seja, do infra-vermelho próximo para o visível. Desta forma, para evitar flutuações da emissão da fonte, é necessário que o filamento atinja uma temperatura constante, o que justifica ligar a lâmpada no mínimo 10 min antes das medidas.

Lâmpadas de tungstênio-halogênio. Contém uma pequena quantidade de iodo dentro do envelope de quartzo onde está também o filamento de tungstênio. Apresenta vida útil superior à lâmpada de tungstênio comum. O iodo adicionado reage com vapor de tungstênio, formando WI_2 que se redeposita sobre o filamento aquecido na forma de tungstênio.

Lâmpadas de deutério. A lâmpada de deutério consiste de um invólucro de vidro com uma janela de quartzo (sílica fundida), preenchido com gás deutério (ou hidrogênio) a baixa pressão. Produz um espectro contínuo sendo geralmente usada

para medidas na região entre 200 e 400 nm. A emissão é produzida por excitação elétrica do gás. A corrente de descarga entre 2 eletrodos excita as moléculas de deutério formando moléculas excitadas D_2^* . Estas moléculas se dissociam liberando energia na forma de um contínuo na região UV:

A Figura 9 mostra como varia a intensidade de emissão das lâmpadas de deutério e de filamento de tungstênio em função do comprimento de onda.

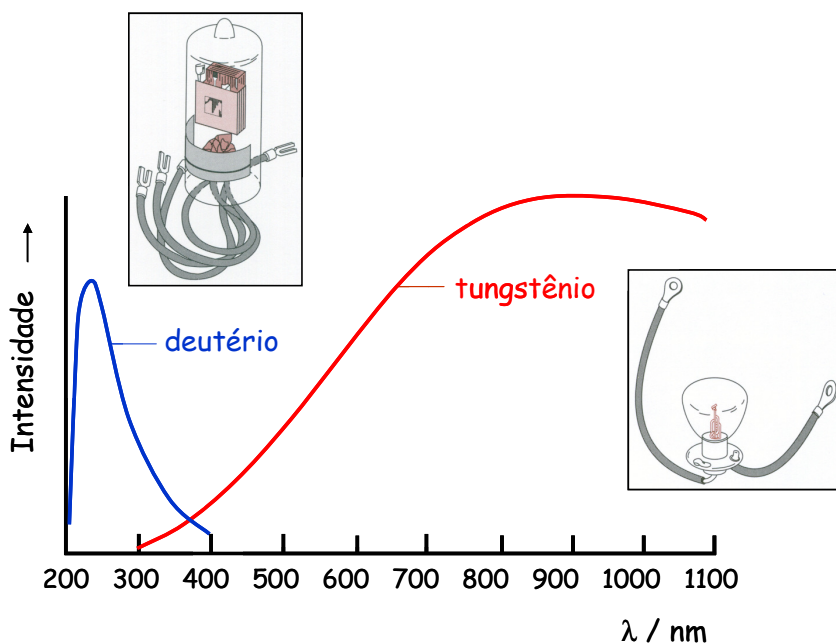


Figura 9. Espectros de emissão de fontes contínuas de deutério e de filamento de tungstênio. Adaptada da referência 7.

Outras fontes de radiação usadas em espectrometria UV-Vis são os diodos emissores de luz (LEDs), lâmpadas de xenônio e lasers.

Seleção de comprimentos de onda

Rigorosamente, a lei de Beer somente é obedecida para feixes de radiação monocromáticos (*i.e.* feixes de radiação em uma faixa estreita de comprimentos de onda). Como fontes de emissão contínuas são normalmente empregadas, é necessário o emprego de seletores de comprimentos de onda (filtros de absorção ou interferência e monocromadores). O emprego de uma banda mais estreita de

radiação também tende a melhorar a sensibilidade e a seletividade das medidas espectrofotométricas.

O efeito da banda passante na absorvidade pode ser melhor compreendido com auxílio da Figura 10. O ponto de máximo do espectro de absorção corresponde à máxima absorvidade pela espécie. Desta forma, quando um feixe de radiação de largura espectral muito pequena ($1 - 1'$) e comprimentos de onda próximos àquele de máxima absorção for utilizado, a absorvidade assumirá valor máximo. Se a seleção de comprimentos de onda for feita para bandas passantes maiores, a absorvância medida será a média das absorvâncias relativas aos intervalos de comprimentos de ondas considerados ($2 - 2'$ e $3 - 3'$) e, portanto, menor que a absorvidade máxima.

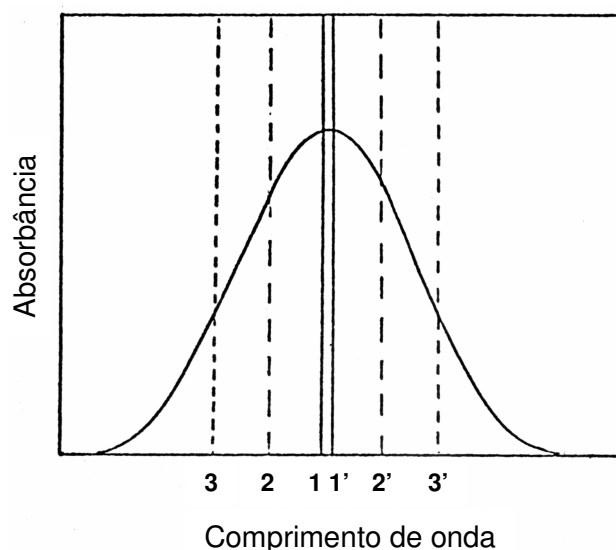


Figura 10. Dependência entre absorvidade molar e largura espectral (adaptada de Marczenko, 1976)

A seleção de comprimentos de onda é geralmente feita com monocromadores, que permitem uma variação contínua de comprimentos de onda. Filtros de absorção (vidro ou polímeros coloridos) ou de interferência (Figura 11) são utilizados em equipamentos mais simples que operam na região visível. Os filtros transmitem radiações com uma largura de banda efetiva geralmente de 20-50 nm. Os filtros de

interferência apresentam como vantagens bandas passantes mais estreitas e melhor transmissão de radiação.

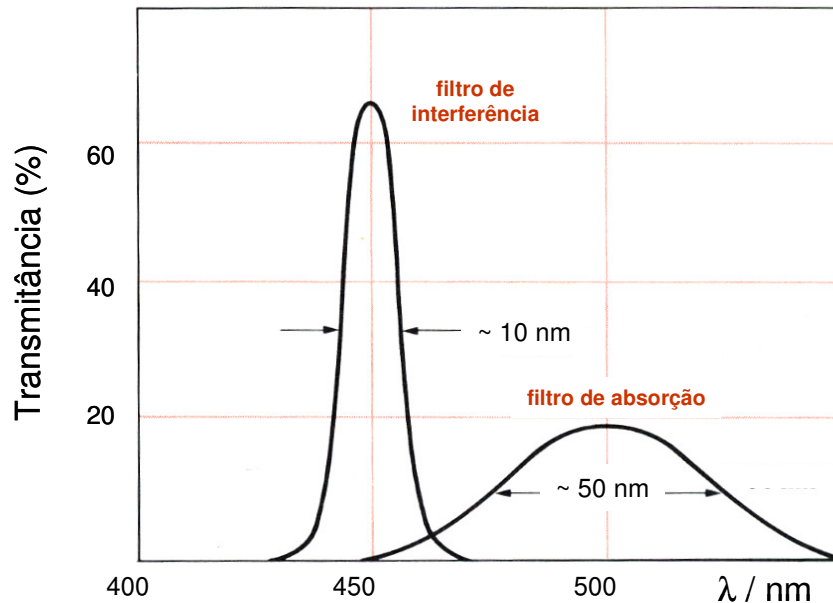


Figura 11. Transparência e largura espectral de dois tipos de filtros. Adaptada da referência 7.

Monocromadores são constituídos por uma fenda de entrada, um espelho ou lente colimador para produção de feixe paralelo de radiação, um prisma ou uma rede de difração para a dispersão da radiação e um espelho (ou lente) focalizador para projeção das imagens formadas sobre um plano focal onde reside uma fenda de saída. A Figura 12 mostra um tipo de monocromador com rede, bastante utilizado em espectrofotômetros, cuja fenda de entrada é iluminada por uma fonte de radiação contínua. A radiação passa através de fenda de entrada retangular, é colimada pelo espelho côncavo e atinge a superfície da rede de difração. Nesta rede, ocorre uma dispersão angular que promove a separação das radiações de diferentes comprimentos de onda. Finalmente, com auxílio do segundo espelho côncavo, a radiação de comprimento de onda desejado é focalizada diretamente na fenda de saída.

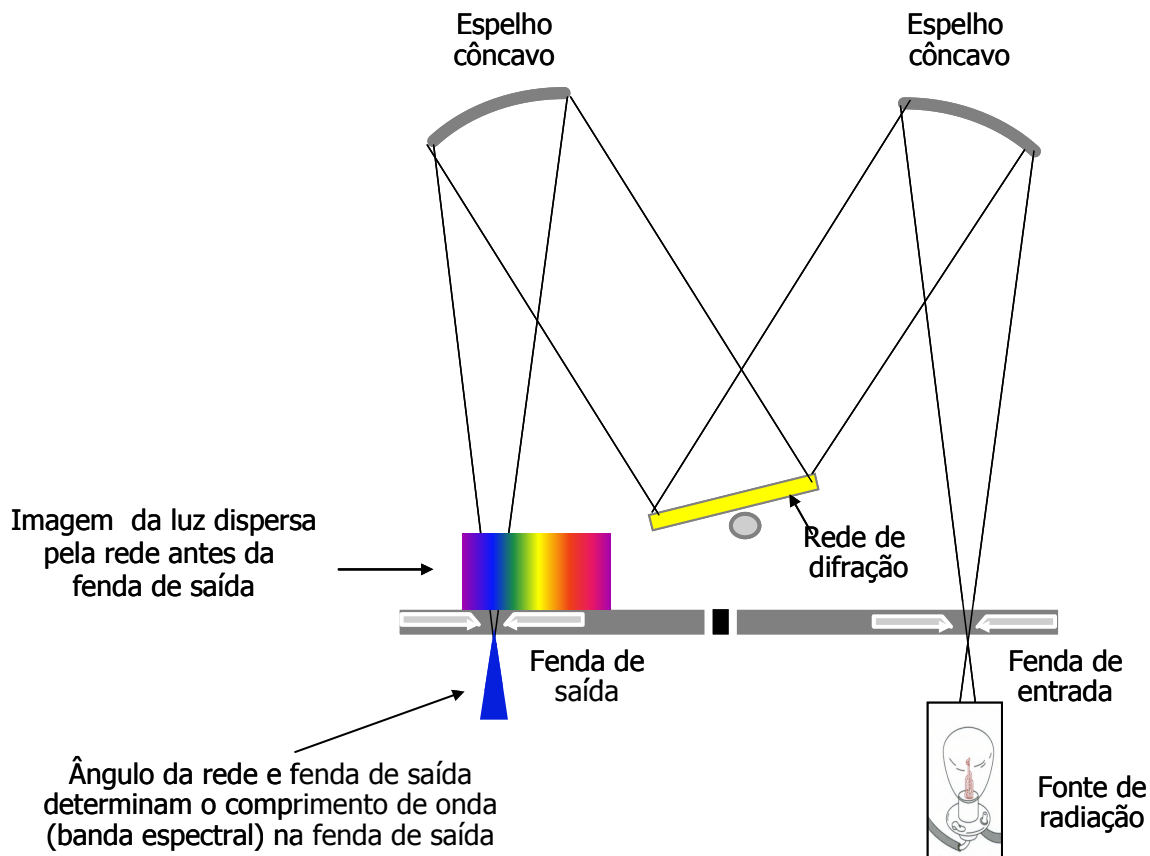


Figura 12. Ilustração de um monocromador Czerny-Turner com fonte de radiação iluminando a fenda de entrada, dispersão da radiação por uma rede de difração e seleção do comprimento de onda através da fenda de saída.

Recipientes de amostra

Recipientes para amostras, usualmente denominados cubetas (Figura 11), são construídos de material transparente à radiação na região espectral de interesse. Suas janelas devem ser perfeitamente normais à direção do feixe incidente, de forma a serem minimizadas as perdas por refração, que são mais pronunciadas em cubetas cilíndricas. Dentre os materiais para sua confecção destacam-se o vidro borossilicato, transparente entre 380 e 2000 nm e o quartzo ou sílica fundida (transparente entre 160 e 3500 nm). Somente cubetas de quartzo são apropriadas

para medidas na região ultravioleta, enquanto cubetas de quartzo, vidro ou acrílico (descartáveis) podem ser empregadas na região visível.



Figura 11. Cubetas retangulares com 10 mm de caminho óptico: (a) convencional e (b) para medidas em fluxo.

Detectores de radiação

Os primeiros detectores utilizados foram o olho humano e as emulsões fotosensíveis (filmes fotográficos). Nos espectrofotômetros são utilizados transdutores que convertem a energia radiante em sinal elétrico. Idealmente, um detector deve apresentar alta sensibilidade, alta razão sinal/ruído e resposta para uma faixa considerável de comprimentos de onda. Além disto, é fundamental que o tempo de resposta seja bastante curto e que, na ausência de iluminação, o sinal gerado seja o menor possível. O sinal elétrico produzido pelo transdutor deve ser proporcional à intensidade de radiação (I). Assim, se S é a resposta elétrica em termos de corrente, voltagem ou resistência e k é uma constante de calibração, $S = k \times I$. A maioria dos detectores apresenta uma pequena e constante resposta na ausência de radiação a qual é denominada corrente de fundo, ou corrente de escuro, do inglês “dark current”. Entretanto, a maioria dos equipamentos possui um circuito eletrônico que compensa esta corrente.

Em espectrofotômetros UV-Vis são utilizados transdutores que respondem à radiação incidente, os quais são denominados detectores fotoelétricos ou transdutores fotônicos. Estes transdutores têm uma superfície ativa capaz de

absorver a energia da radiação. Em alguns casos, a absorção da radiação promove a emissão de elétrons produzindo uma fotocorrente. Em outros, a absorção da radiação promove aumento da condutividade, o fenômeno sendo denominado de fotocondução.

Existem vários tipos de detectores fotoelétricos:

- a) Células fotovoltaicas. A energia radiante gera uma corrente elétrica na interface entre uma camada semi-condutora e um metal. Estas células são usadas principalmente na região do visível.
- b) Válvulas fotoelétricas. A energia radiante provoca emissão de elétrons quando incide em uma superfície sólida de material adequado (efeito fotoelétrico). Estas células são usadas nas regiões UV e visível.
- c) Válvulas fotomultiplicadoras. A energia radiante causa emissão (ejeção) de elétrons de uma superfície sólida (cátodo semi cilíndrico), também por efeito fotoelétrico. Os elétrons ejetados são acelerados em direção a um eletrodo (dinodo), devido a uma diferença de potencial da ordem de 90 V em relação ao cátodo, removendo outros elétrons que são acelerados para a superfície de um segundo dinodo, e assim sucessivamente, resultando em amplificação em cascata. Tipicamente, 10^7 elétrons são coletados no anodo para cada fóton incidente no catodo. As válvulas fotomultiplicadoras apresentam excelente desempenho em termos de sensibilidade para a região UV-Vis, com resposta muito rápida.
- d) Fotodiodos de silício. Os fótons aumentam a condutância através de uma junção p-n reversamente polarizada. São usados também nas regiões visível e UV. Os fotodiodos são semi-condutores, normalmente obtidos por dopagem em silício que, quando inversamente polarizados, resultam na separação de cargas elétricas e, conseqüentemente, em baixa condutividade elétrica na ausência de radiação. A absorção de radiação com energia apropriada promove a formação de elétrons e lacunas, provocando um fluxo de corrente proporcional à intensidade (potência) do feixe de radiação.

Existem instrumentos cujo sistema de detecção é constituído por um arranjo (normalmente linear) de diodos (do inglês “diode array”) fotossensíveis (Figura 14). Em geral estes dispositivos empregam de 512 a 4096 elementos sensíveis e

permitem a detecção simultânea de radiações de comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm com resolução ao redor de 1 nm. Neste caso, todos os elementos do espectro são observados simultaneamente, em contraste com os chamados espectrofotômetros de varredura ou monocanais. Espectrômetros portáteis são produzidos comercialmente usando estes arranjos de detectores, inclusive empregando módulos independentes (fonte de radiação, suporte para a cubeta e interface contendo o monocromador e o arranjo de fotodiodos) conectados por fibras ópticas.

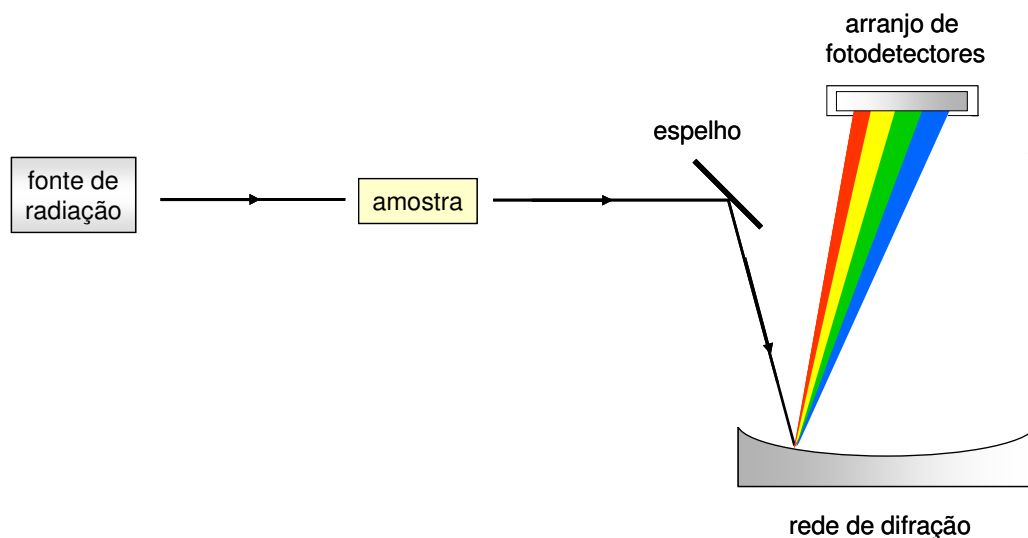


Figura 14. Representação esquemática de um espectrofotômetro multicanal.

Referências Bibliográficas

- D.C. Harris, *Análise Química Quantitativa*, 6^a Ed, Rio de Janeiro, LTC, 876 pp, 2005.
- D.A. Skoog, F.J. Holler e T.A. Nieman. *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a Ed, Bookman, Porto Alegre, 836 pp, 2002.
- R.A. Day e A.L. Underwood. *Quantitative analysis*, 3^a Ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 534 pp, 1974.
- H.H. Willard, L.L. Merrit, J.A. Dean e F.A. Settle. *Instrumental methods of analysis*, 6^a Ed, van Nostrand, New York, 1030 pp, 1981.
- Z. Marczenko. *Spectrophotometric determination of elements*, Ellis Horwood, Chichester, 641 pp, 1976.