

## A Natureza da Luz

Há cerca de 300 anos, o físico inglês *Sir* Isaac Newton (1642-1727) separou a luz em um espectro de cores visíveis ao deixá-la passar por um prisma. Desse modo, Newton demonstrou que a luz branca consistia, na verdade, em numerosas cores diferentes, variando do violeta numa extremidade do espectro ao vermelho na outra. A separação das cores é possível porque a luz de cores diferentes é desviada (refratada) em ângulos diferentes ao atravessarem o prisma.

No século XIX, o físico britânico James Clerk Maxwell (1831-1879) demonstrou que a luz é uma pequena parte de um vasto espectro contínuo de radiação, o **espectro eletromagnético** (Fig. 7.4). Todas as radiações nesse espectro viajam em ondas. Os **comprimentos de onda** — ou seja, as distâncias entre a crista de uma onda e a crista da seguinte — variam desde aqueles dos raios gama, que são medidos em frações de um nanômetro (1 nanômetro =  $10^{-9}$  metro), até aqueles das ondas de rádio de baixa frequência, que são medidos em quilômetros (1 quilômetro =  $10^3$  metros). A radiação de cada comprimento tem uma quantidade característica de energia a ela associada. Quanto menor o comprimento de onda, maior a sua energia; reciprocamente, quanto maior o comprimento de onda, menor sua energia. Dentro do espectro de luz visível, a luz violeta tem o menor comprimento de onda e a luz vermelha tem o mais longo. Os raios mais curtos da luz violeta têm quase o dobro da energia dos raios mais longos da luz vermelha.

### A Luz Tem Propriedades de Onda e Partícula

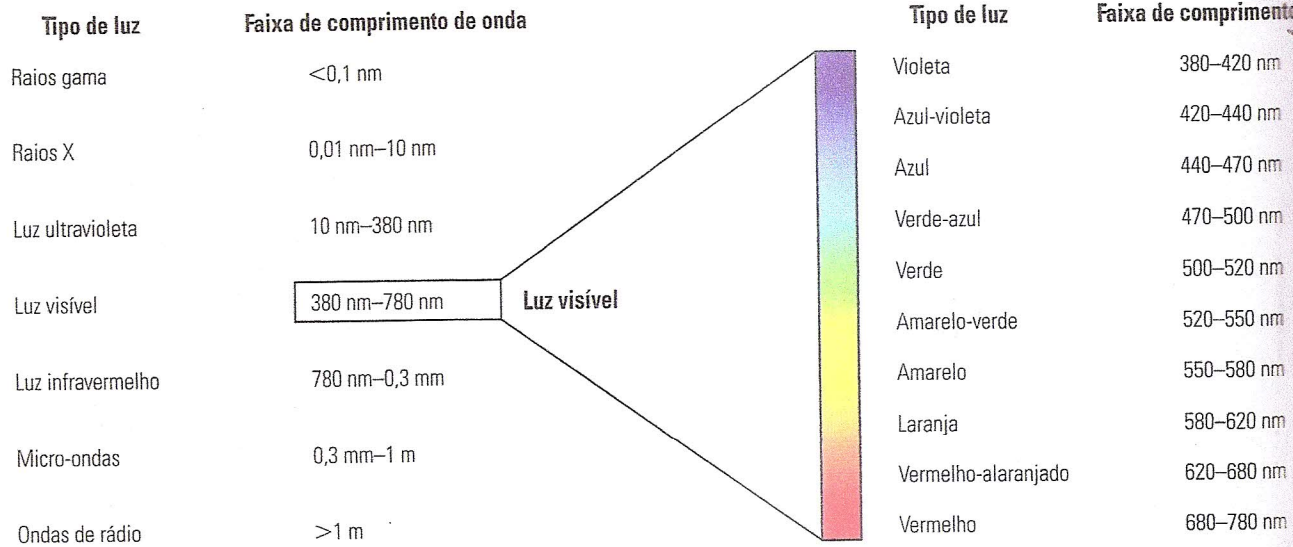
Por volta de 1900 tornou-se claro que o **modelo ondulatório** da luz não era adequado. A observação-chave, muito simples, foi feita em 1888, quando placas de zinco foram expostas à luz ultravioleta e elas adquiriram uma carga positiva. O metal tornou-se positivamente carregado porque a energia luminosa desalojou elétrons dos átomos metálicos. Subseqüentemente, descobriu-se que este **efeito fotoelétrico**, como é conhecido, poderia ser produzido em todos os metais. Cada metal tem um comprimento de onda crítico para o efeito: a luz, ou outra radiação deve ter um comprimento de onda específico ou mais curto (isto é, mais energético) para a ocorrência deste efeito.

Com alguns metais, como o sódio, o potássio e o selênio, o comprimento de onda crítico está dentro do espectro da luz visível, e como consequência a luz visível que atinge o metal pode colocar em movimento uma corrente de elétrons (uma corrente elétrica). Os fotômetros, as câmeras de televisão e as células fotoelétricas que abrem portas de supermercados e de terminais aéreos funcionam dentro do princípio da transformação da energia luminosa em energia elétrica.

Então, qual seria o problema com o modelo ondulatório da luz? Simplesmente isto: O modelo ondulatório da luz prediz que quanto mais brilhante a luz — isto é, mais forte, ou mais intenso, o feixe de luz — maior a força com a qual os elétrons poderiam ser desalojados de um metal. Se a luz é capaz ou não de retirar elétrons de um determinado metal isto depende, entretanto, apenas do comprimento de onda da luz e não de sua intensidade. Um feixe de luz muito fraco de comprimento de onda crítico é efetivo, enquanto um feixe de luz mais forte (mais brilhante) de um feixe de comprimento de onda mais longo não é atuante. Além disso, aumentando-se a intensidade da luz, aumenta-se o número de elétrons desalojados mas não a velocidade em que são expulsos do metal. Para aumentar a velocidade, é necessário utilizar uma luz com comprimento de onda mais curto. Isso nem mesmo é necessário para acumular energia no metal. Mesmo com um tênue feixe de um comprimento de onda crítico, um elétron pode ser emitido no instante em que a luz atinge o metal.

Para explicar tais fenômenos, o **modelo de partículas** da luz foi proposto por Albert Einstein em 1905. De acordo com este modelo, a luz é constituída por partículas de energia denominadas **fótons**, ou quanta de luz. A energia de um fóton (ou quantum de luz) é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda — quanto maior o comprimento de onda, menor a energia. Os fótons da luz violeta, por exemplo, têm quase o dobro da energia dos fótons da luz vermelha, que é o comprimento de onda mais longo do espectro visível.

O modelo ondulatório da luz permite aos físicos descreverem matematicamente certos aspectos do seu comportamento, enquanto o modelo de fótons permite outro conjunto de cálculos matemáticos e previsões. Estes dois modelos não são mais considerados antagônicos entre si; ao contrário, eles são complementares, pois ambos são necessários para a descrição completa do fenômeno que conhecemos como luz.



Vários tipos de radiação eletromagnética, ou 'luz'. Frequências e comprimentos de onda aproximados são mostrados para cada tipo de radiação eletromagnética; a escala à direita mostra uma visão ampliada dos comprimentos de onda que compõem a luz visível. Mais detalhes sobre as aplicações desses vários tipos de luz em análises químicas podem ser encontrados nos capítu-

los 17 a 19. (As faixas de comprimento de onda utilizadas nesta figura são baseadas principalmente nas fornecidas pelo "Guide for Use of Terms in Reporting Data in Analytical Chemistry: Spectroscopy Nomenclature", *Analytical Chemistry*, 62, 1990, p. 91-92; as faixas aproximadas indicadas para as cores da luz visível variam ligeiramente de uma fonte a outra na literatura.)



**Table 3-1 Colors of visible radiation<sup>(1)</sup>**

Approximate wavelength range, nm	Color	Complement
400-465	Violet	Yellow-green
465-482	Blue	Yellow
482-487	Greenish blue	Orange
487-493	Blue-green	Red-orange
493-498	Bluish green	Red
498-530	Green	Red-purple
530-559	Yellowish green	Reddish purple
559-571	Yellow-green	Purple
571-576	Greenish yellow	Violet
576-580	Yellow	Blue
580-587	Yellowish orange	Blue
587-597	Orange	Greenish blue
597-617	Reddish orange	Blue-green
617-780	Red	Blue-green

**TABELA 18-1 CORES DA LUZ VISÍVEL**

**Comprimento de onda correspondente à absorção máxima**

**Cor absorvida**

**Cor observada**

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	Amarelo-verde	Violeta
550-580	Amarelo	Violeta-azul
580-620	Laranja	Azul
620-680	Vermelho	Azul-verde
680-780	Púrpura	Verde

*KMN04*



**O COMPORTAMENTO DA LUZ**

Ao estudarem *óptica* (a ciência do comportamento da luz), os físicos descobriram certos princípios que descrevem a maneira como a luz se comporta. Entre os mais importantes destes princípios, incluem-se (1) reflexão, (2) refração, (3) difração e (4) interferência.

**Reflexão**

Um feixe de luz será refletido por uma superfície polida. O feixe que vai em direção à superfície é chamado *feixe incidente*. Depois de o feixe ter sido refletido, é chamado *feixe refletido*. O ângulo que o feixe incidente faz com uma linha imaginária *normal* (em ângulos retos) à superfície é igual ao ângulo do feixe refletido com esta linha.

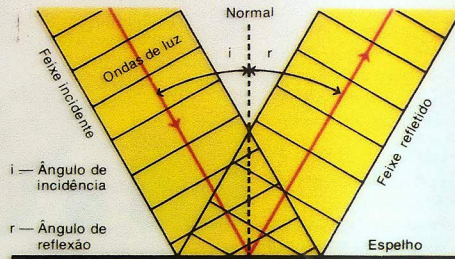


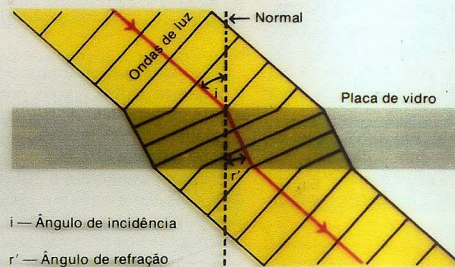
Foto WORLD BOOK



Da PSSC Physics, publicada por D. C. Heath & Co.

**Refração**

A *refração* leva um feixe de luz a se desviar quando passa de uma substância a outra. O feixe desvia-se em direção à normal se ele é freado quando penetra na substância, conforme mostra o diagrama. O *ângulo de refração* então é menor que o *ângulo de incidência*. Se a luz se desloca mais rapidamente através da substância, o feixe afasta-se da normal.



The Ealing Corporation

**Difração**

A luz e as outras ondas deslocam-se normalmente em linha reta. Entretanto, quando as ondas passam através de uma fenda com aproximadamente o mesmo tamanho do seu próprio comprimento de onda, elas não mais se deslocam em linha reta. Em vez disso, se *difratam* em ondas curvas. A fotografia mostra a difração de ondas de água, visto que as ondas de luz espalham-se tão fracamente que a sua difração é difícil de observar.

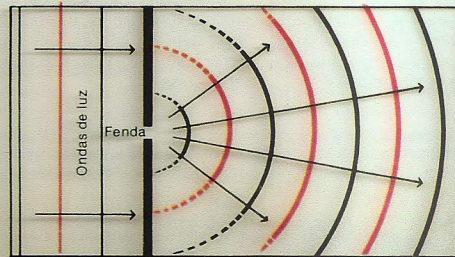
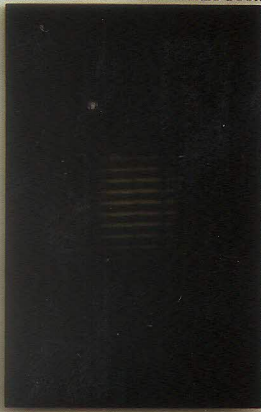
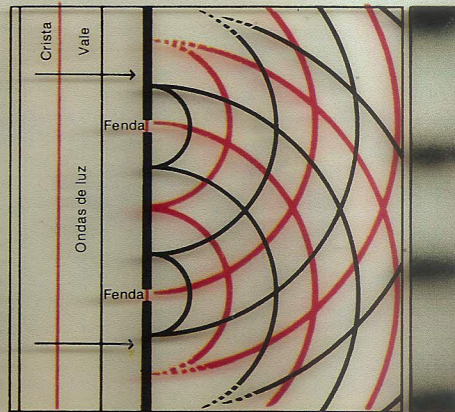


Foto WORLD BOOK

**Interferência**

As ondas de luz podem interferir umas nas outras de duas maneiras. (1) Quando uma *crista* (máximo) de uma das ondas encontra uma crista da outra onda — ou quando um *vale* (ponto mais baixo) de uma onda encontra um vale da outra — as duas ondas combinam-se e formam um ponto brilhante de luz. (2) Quando uma crista encontra um vale, as duas ondas cancelam-se, deixando um ponto escuro. No diagrama, as ondas de luz difratadas por duas fendas fornecem dois contornos de difração sobrepostos. Os dois grupos de ondas interferem um no outro e produzem uma série de *franjas* claras e escuras, sobre uma tela do outro lado das fendas.



DISPERSAR = ESPALHAR  
DISPERSÃO = ESPALHAMENTO



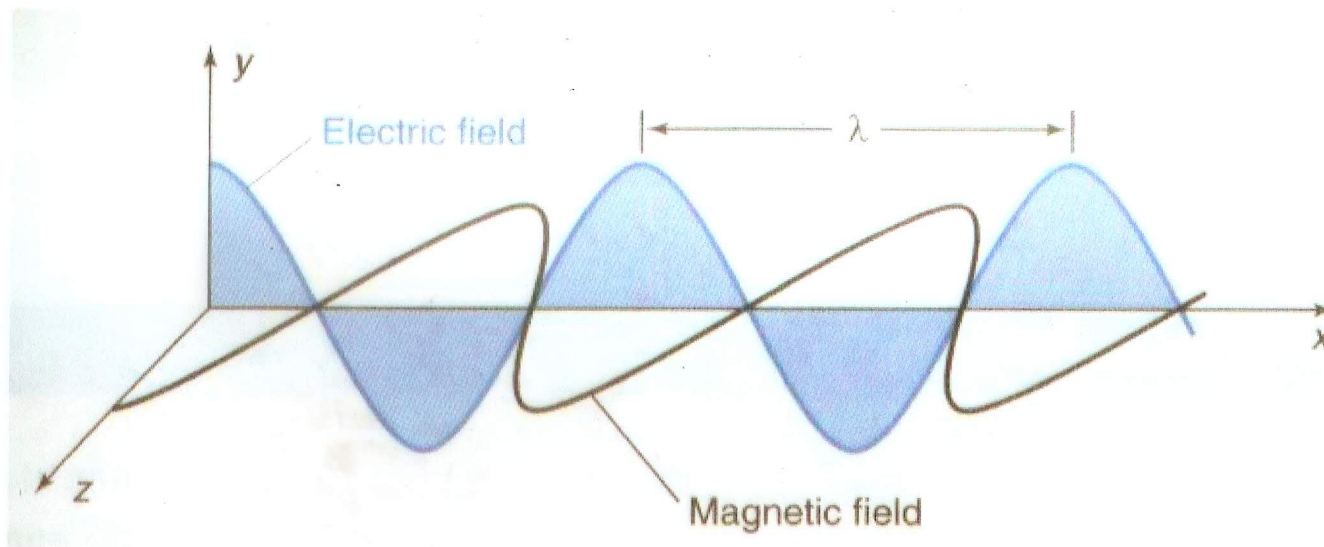
# FUNDAMENTOS DE ESPECTROFOTOMETRIA

**Espectrofotometria:** Qualquer procedimento que utiliza a luz para medir a concentração química de qualquer espécie

## 1. Propriedades da Luz - Radiação Eletromagnética

\*onda/partícula

\*onda: campo elétrico/magnético oscilatórios e perpendiculares entre si



$\lambda$  = comprimento de onda – distância entre 2 máximos (m)

$\nu$  = frequência - no. de oscilações/seg ( $s^{-1}$ )

## Relação entre $\lambda$ e $\nu$

$$c = \lambda \cdot \nu$$

$c$  = velocidade da luz ( $2,998 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  no vácuo)

**Energia:** luz trafega na forma de partículas (fótons)  
cada fóton possui uma energia  $E$

$$E = h \cdot \nu$$

$h$  = constante de Planck =  $6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

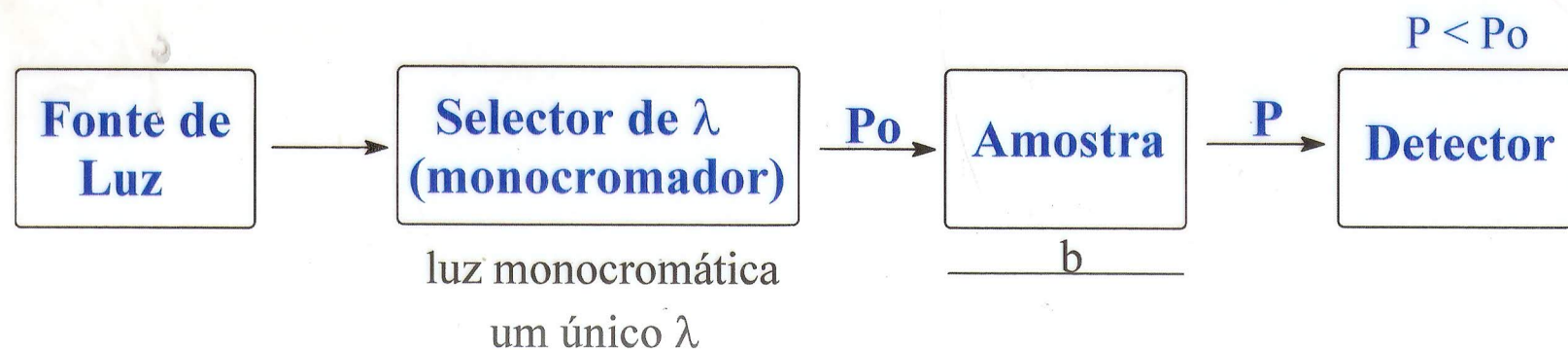
$$E = h \cdot \nu = hc/\lambda$$

Energia: diretamente proporcional a  $\nu$   
inversamente proporcional a  $\lambda$

**Espectro eletromagnético** - Toda região da luz, em seus  
Diferentes componentes de  $E$

Quando uma amostra absorve luz, o *poder radiante ( $P_0$ )* do feixe de luz é diminuído

*Poder radiante*: Energia/unidade de tempo/unidade de área do feixe de luz ( $\text{W}/\text{m}^2$ )



*Transmitância (T)*: Fração original da luz que passa pela amostra

$$T = P/P_0$$

$$0 \leq T \leq 1$$

$$\% T = T \cdot 100$$

$$0 \leq \%T \leq 100\%$$



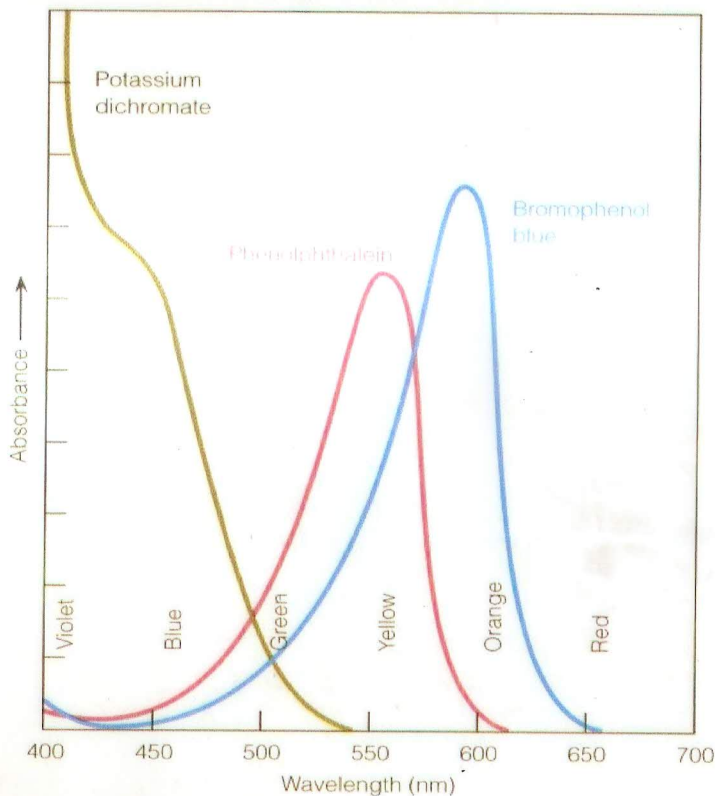
Calcule a absorvância e transmitância de uma solução  $0,00240 \text{ mol.L}^{-1}$  de uma substância com  $\bar{\epsilon} = 313 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  em uma cela com 2 cm de caminho ótico

↳ célula (cubeta)

$$A = \bar{\epsilon} \cdot b \cdot c = 313 \times 2 \times 0,0240 \Rightarrow A = 1,50$$

$$A = -\log T \Rightarrow \log T = -A \Rightarrow T = 10^{-A} \Rightarrow T = 0,0316 \Rightarrow T = 3,16\%$$

**Espectro de absorção**  $\Rightarrow$  gráfico que mostra a variação de A com  $\lambda$



**Cromóforo:** parte da molécula responsável pela absorção

**Luz branca:** todas as cores do visível – absorção de certos  $\lambda$  da luz branca produz cor –  $\lambda$  que não foram absorvidos

### Lei de Beer

- i) Vale p/ radiação monocromática
  - ii) Vale p/ soluções diluídas ( $< 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ )
- Sol. concentradas – proximidade entre moléculas - interações



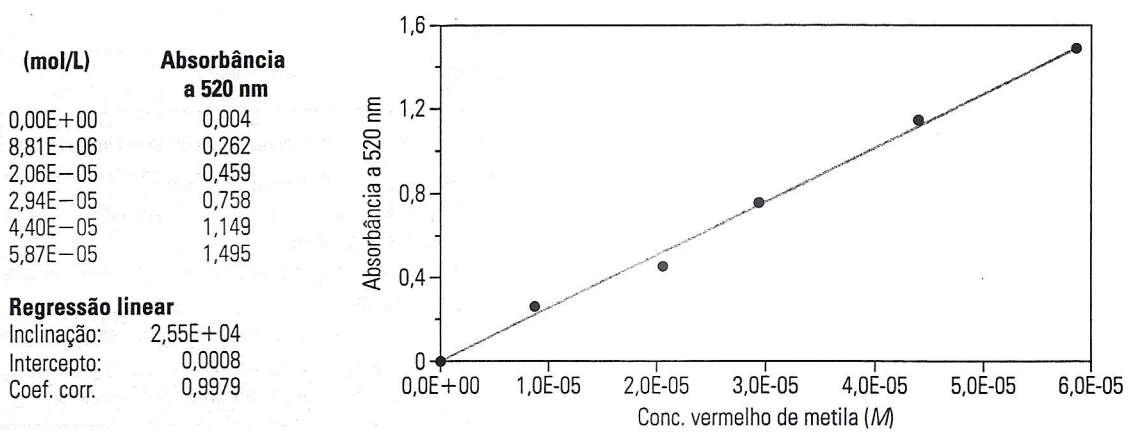


Figura 17.16

Gráfico da lei de Beer e uma planilha para a preparação deste gráfico, conforme demonstrado para a medição de vermelho de metila em água.

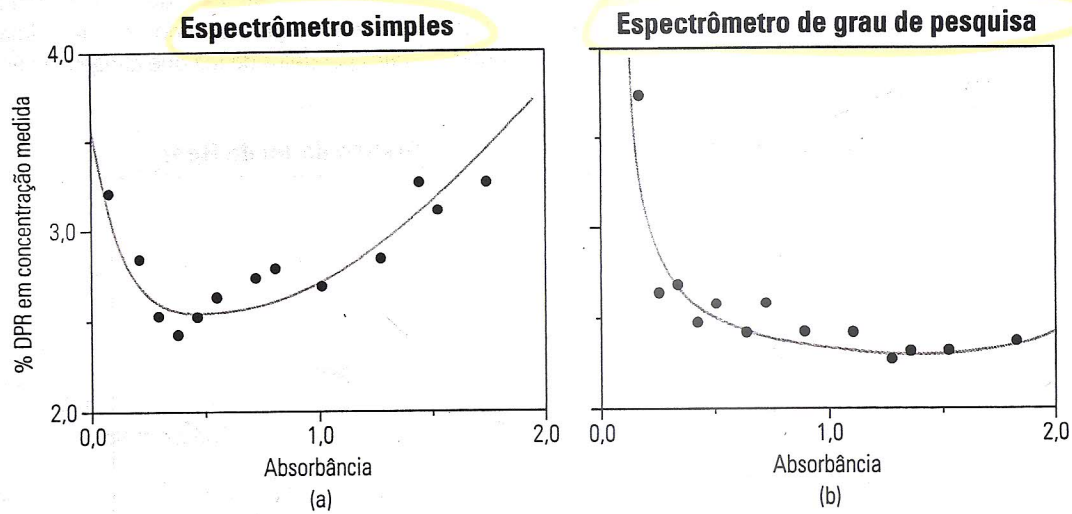


Figura 17.17

Curvas de precisão para dois espectrômetros de absorção de UV-visível. A curva em (a) refere-se a um instrumento relativamente simples que é muito usado em laboratórios de ensino (o Spectronic 20), enquanto a curva em (b) refere-se a um instrumento mais avançado usado em laboratórios de pesquisa (o Cary 118). Os valores de *percentual de desvio-padrão relativo* (% DPR) foram calculados pela fórmula  $\% \text{ DPR} = 100 (D_p/C)$ , onde  $C$  é a concentração medida e  $D_p$  o desvio-padrão da concentração medida. (Estes resultados foram baseados em L.D. Rothman, S.R. Crouch e J.D. Ingle, *Analytical Chemistry*, 44, 1972, p.1375.)

**EXERCÍCIO 17.10****Cálculo da absorbância e uso da lei de Beer**

O ozônio não é encontrado somente em sua forma natural na atmosfera, mas também é usado como um forte agente oxidante no tratamento de água. Uma maneira de medir a concentração de ozônio na água é por meio de sua absorção da luz ultravioleta. Uma solução de ozônio dissolvido em água fornece um percentual de transmitância de 83,4 por cento quando medido a 258 nm e usando-se um recipiente de amostra que tenha um caminho ótico de 5,00 cm. A absorvidade molar do ozônio em 258 nm é conhecida como 2950 L/mol · cm.

- Qual é a absorbância da amostra e qual é a concentração de ozônio na amostra?
- Se nenhuma outra espécie absorvente estiver presente na amostra, qual concentração de ozônio poderíamos esperar que fornecesse uma absorbância de 0,250 nessas condições?

**SOLUÇÃO**

(a) A absorbância da amostra pode ser encontrada pela Equação 17.12 e pela transmitância medida, onde  $T = 0,834$  ou  $\% T = 83,4$  por cento.

$$A = -\log(0,834) = 0,0788$$

Caso se saiba que nenhuma outra espécie absorvente está presente na amostra, podemos usar a absorvidade molar do ozônio, associada à lei de Beer, para determinar a concentração de ozônio.

$$\text{Resolvendo } C: A = \epsilon bC \Rightarrow C = A/(\epsilon b)$$

$$\begin{aligned} \therefore C &= (0,0788)/[(5,00 \text{ cm})(2950 \text{ L/mol} \cdot \text{cm})] \\ &= 5,34 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

(b) A mesma abordagem usada para resolver a concentração de ozônio em  $A = 0,0788$  pode servir para estimar a absorbância a ser produzida por essa substância em outras concentrações, se o comprimento de onda e outras condições forem mantidos inalterados.

$$\text{Resolvendo } C: A = \epsilon bC \Rightarrow C = A/(\epsilon b)$$

$$\begin{aligned} \therefore C &= (0,0250)/[(5,00 \text{ cm})(2950 \text{ L/mol} \cdot \text{cm})] \\ &= 1,69 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

Este procedimento também pode ser usado para estimar as concentrações de ozônio que dão origem a outros valores de absorbância, desde que tais concentrações não sejam grandes a ponto de criar desvios em relação à resposta prevista pela lei de Beer (um tópico que examinaremos na próxima seção deste capítulo).