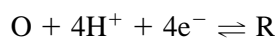


- 23-9. Quais as fontes da corrente residual na polarografia de varredura linear.
- *23-10. O voltamograma para 20,00 mL de uma solução contendo $3,65 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} gerou uma curva para esse íon com uma corrente limite de $31,3 \mu\text{A}$. Calcule a porcentagem de variação na concentração do íon em solução se a corrente na região da corrente limite for mantida por (a) 5 min; (b) 10 min; e (c) 30 min.
- 23-11. Calcule a concentração de cádmio (em mg mL^{-1}) na amostra baseando-se nos seguintes dados (corrigidos para a corrente residual):

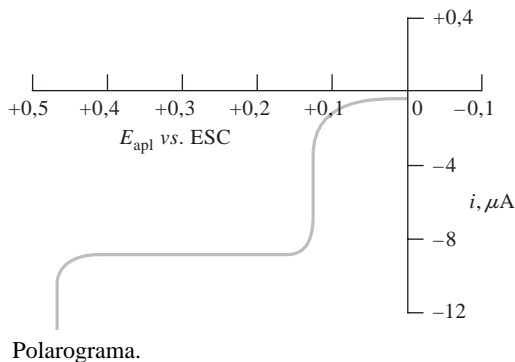
Volumos Empregados, mL					
Solução	Amostra	KCl		Corrente, μA	
		$0,400 \text{ mol L}^{-1}$	$2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	H_2O	μA
*(a)	15,0	20,0	0,00	15,0	79,7
	15,0	20,0	5,00	10,0	95,9
(b)	10,0	20,0	0,00	20,0	49,9
	10,0	20,0	10,0	10,0	82,3
*(c)	20,0	20,0	0,00	10,0	41,4
	20,0	20,0	5,00	5,00	57,6
(d)	15,0	20,0	0,00	15,0	67,9
	15,0	20,0	10,0	5,00	100,3

- 23-12. A reação seguinte é reversível e tem um potencial de meia-onda de $-0,349 \text{ V}$ quando realizada em um eletrodo gotejante de mercúrio em uma solução tamponada em pH 2,5.

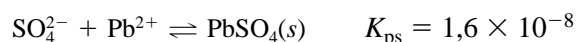


Preveja o potencial de meia-onda em pH: (a) 1,0; (b) 3,5; (c) 7,0.

- *23-13. A seguir, é mostrado o polarograma para uma solução $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em KBr e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KNO_3 . Ofereça uma explicação para a onda que ocorre em $+0,12 \text{ V}$ e para o rápido aumento na corrente que se inicia em cerca de $+0,48 \text{ V}$. A onda em $0,12 \text{ V}$ teria alguma aplicação analítica? Explique.



- 23-14. O íon sulfato pode ser determinado por meio de um procedimento envolvendo titulação amperométrica empregando Pb^{2+} como titulante. Se o potencial de um eletrodo de Hg for ajustado para $-1,00 \text{ V vs. ESC}$, a corrente pode ser utilizada para monitorar a concentração de Pb^{2+} durante a titulação. Em um experimento de calibração a corrente limite, após a correção em relação às correntes residual e de fundo, foi relacionada à concentração de Pb^{2+} por $i_l = 10c_{\text{Pb}^{2+}}$, onde i_l é a corrente limite em μA e $c_{\text{Pb}^{2+}}$ é a concentração de Pb^{2+} em mmol L^{-1} . A reação da titulação é



Se 25 mL de Na_2SO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ são titulados com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,040 \text{ mol L}^{-1}$, desenvolva a curva de titulação no formato de uma planilha eletrônica e construa um gráfico da corrente limite versus o volume do titulante.

- *23-15. O chumbo foi determinado polarograficamente em um eletrodo gotejante de mercúrio por medidas em HNO_3 1 mol L^{-1} . A corrente limite na curva do $\text{Pb}(\text{II})$ foi medida em $-0,600 \text{ V vs. ESC}$. Nesse potencial, a corrente residual foi $0,12 \mu\text{A}$. O método dos padrões externos foi empregado e os seguintes resultados foram obtidos:

Concentração de $\text{Pb}(\text{II})$, mmol L^{-1}	Corrente Limite μA
0,50	4,37
1,00	8,67
2,00	17,49
3,00	25,75
4,00	34,35
5,50	47,10
6,50	55,70
Amostra	12,35

Determine a concentração de chumbo na amostra desconhecida e o desvio padrão.

- 23-16. O cádmio foi determinado por polarografia em um eletrodo gotejante de mercúrio em soluções contendo HCl 1 mol L^{-1} . A corrente limite foi medida em $-0,750 \text{ V vs. ESC}$. A corrente residual neste potencial foi de $0,21 \mu\text{A}$. O método dos padrões externos foi empregado e os seguintes resultados obtidos:

Concentração de Cd(II), mmol L ⁻¹	Corrente Limite, μA
1,00	4,37
2,00	8,67
3,00	12,87
5,00	21,54
8,00	34,35
12,00	51,25
Amostra	28,53

Determine a concentração de cádmio na amostra desconhecida e o desvio padrão.

- 23-17. Medidas foram feitas em uma curva polarográfica para determinar se o par $\text{O} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{R}$ é reversível e, em caso afirmativo, o número de elétrons n e o potencial de meia-onda $E_{1/2}$. Os seguintes dados foram obtidos a 25 °C:

$E_{\text{apl vs. ESC}}$, V	i , mA
-0,395	0,49
-0,406	0,96
-0,415	1,48
-0,422	1,95
-0,431	2,42
-0,445	2,95

Determine se o par se comporta reversivelmente. Encontre n e $E_{1/2}$.

- *23-18. Por que os métodos de redissolução são mais sensíveis que outros procedimentos voltamétricos?
- 23-19. Qual o objetivo da etapa de eletrodeposição na análise por redissolução?
- 23-20. **Problema Desafiador.** Um novo método para a determinação de pequenos volumes (nL) por voltametria de redissolução anódica foi proposto (W. R. Vandaveer e I. Fritsch, *Anal. Chem.*, v. 74, p. 3.575, 2002). Nesse método, um metal é exaustivamente depositado em um eletrodo a partir de um pequeno volume a ser medido. A seguir ele é redissolvido. O volume da solução V_s está relacionado à carga total requerida para redissolver o metal por

$$V_s = \frac{Q}{nFC}$$

em que n é o número de mols de elétrons por mol de analito, F corresponde à constante de Faraday e C refere-se à concen-

tração (em mol L⁻¹) do íon metálico antes da eletrólise.

- (a) Iniciando com a lei de Faraday (ver Equação 22-8), desenvolva a equação anterior para V_s .
- (b) Em um experimento, o metal depositado foi Ag(s) a partir de uma solução de AgNO₃ 8,00 mmol L⁻¹. A solução foi eletrolizada por 30 min em um potencial de -0,700 V, *versus* uma camada de ouro como pseudo-referência. Um eletrodo na forma de uma nanobanda tubular foi empregado. Então a prata foi redissolvida anodicamente do eletrodo empregando uma varredura linear de 0,10 V/s. A tabela a seguir representa os resultados da redissolução anódica. Por integração, determine a carga total requerida para redissolver a prata do eletrodo tubular. Você pode realizar uma integração manual da regra de Simpson ou realizar a integração utilizando o Excel. Partindo da carga, determine o volume da solução a partir do qual a prata foi depositada.

Potencial, V	Corrente, nA	Potencial, V	Corrente, nA
-0,50	0,000	-0,123	-1,10
-0,45	-0,001	-0,115	-1,00
-0,40	-0,02	-0,10	-0,80
-0,30	-0,10	-0,09	-0,65
-0,25	-0,20	-0,08	-0,52
-0,22	-0,30	-0,065	-0,37
-0,20	-0,44	-0,05	-0,22
-0,18	-0,67	-0,025	-0,12
-0,175	-0,80	0,00	-0,05
-0,168	-1,00	0,05	-0,03
-0,16	-1,18	0,10	-0,02
-0,15	-1,34	0,15	-0,005
-0,135	-1,28		

- (c) Você poderia sugerir experimentos para mostrar se todo o Ag⁺ foi reduzido a Ag(s) na etapa de deposição?
- (d) Seria importante se a gota não tivesse a forma hemisférica? Por que sim ou por que não?
- (e) Descreva um método alternativo contra o qual você poderia testar o método proposto.

PARTE V

Análise Espectroquímica

Capítulo 24

Introdução aos Métodos
Espectroquímicos

Capítulo 25

Instrumentos para
Espectrometria Óptica

Capítulo 26

Espectrometria de Absorção
Molecular

Capítulo 27

Espectroscopia de Fluorescência
Molecular

Capítulo 28

Espectroscopia Atômica

Gary Hieftje tem muitas histórias para contar: sobre como brincar com compostos perigosos, quando criança; mexer na linha de gás no porão da casa de sua família; ou sobre como levar pessoas a fugir de edifícios quando esqueceu-se de acompanhar suas reações químicas. Ele diz que sua facilidade de comunicação vem dos seus dias na universidade, quando vendia sapatos para manter sua família. Também diz que nunca fez um planejamento de vida, mas que os lugares nos quais foi parar têm sido tão bons para ele, que parece estar vivendo um longo sonho. O motivo é que tem trabalhado duro, porém em problemas que considera fascinantes.

Hieftje é professor do departamento de química da Universidade de Indiana desde 1969, onde é reconhecido como Distinguished Professor e Mann Chair. Como pesquisador, sua meta é a de tornar as técnicas e os instrumentos melhores. Ele investiga os mecanismos fundamentais em emissão atômica, absorção, fluorescência e análise espectrométrica e está continuamente desenvolvendo métodos de análise atômicos. Está interessado em: encontrar um método de controle on-line de instrumentação química e de experimentos; utilizar processos luminescentes resolvidos no tempo em análise; aplicar a teoria da informação em química analítica, espectrometria de massas analítica e análise por refletância no infravermelho próximo; e empregar processos estocásticos para extrair informações químicas básicas e cinéticas. Dentre seus inúmeros prêmios, inclui-se o de ser nomeado Fellow pela Associação Americana para o Avanço da Ciência e os prêmios em Química Analítica, outorgados pela Sociedade Americana de Química (American Chemical Society – ACS), e de Excelência em Ensino da Divisão de Química Analítica da ACS.

P: O que o atraiu inicialmente para a área da química?

R: Minha vida foi profundamente influenciada por Marvin Overway, um professor de química da universidade que morava do outro lado da rua. Foi ele quem despertou meu interesse pela ciência. A maioria dos químicos gostou de luzes brilhantes, cores, *flashes* e explosões quando crianças. Eu brincava com um conjunto *Gilbert* de química e rapidamente aprendi como produzir pólvora. Minha mãe ficava muito zangada com o mau cheiro terrível de dióxido de enxofre e então substituí o enxofre por canela, o que resultou em um cheiro muito bom, mas não queimava muito bem. Então o professor de química me falou sobre a natureza dos agentes oxidantes. Portanto, fiz a minha própria pólvora empregando perclorato de potássio – o qual é extremamente perigoso – em vez de nitrato de potássio, canela no lugar de enxofre e pó de carvão. Essa era a fórmula. Eu poderia atirar uma bolinha de gude pelo quarteirão!

Quando tinha quase 13 anos, eu queria soprar vidro usando meu conjunto de química, porém a chama do álcool era muito fria para o vidro Pyrex. Nesse caso, decidi que precisava de um bico de Bunsen e o professor que morava do outro lado da rua deu-me um. Meu tio era encanador, portanto obtive dele um cano. Meu pai ficou louco seis meses depois quando descobriu que eu tinha montado uma linha de gás! Meu tio verificou a linha e constatou que estava montada corretamente. Meus

pais sempre apoiaram meu interesse pela ciência, mesmo quando eu fazia coisas estúpidas como fabricar pólvora.

P: Como foram seus anos de graduação?

R: Já na universidade, eu tinha uma família. Para sustentá-la, trabalhava no turno da noite como técnico de laboratório em uma indústria química local e também vendia sapatos. Eu vivia próximo ao Hope College em Holland, Michigan. Hope é uma pequena universidade de artes que apresenta três áreas de destaque: química era uma delas, e por isso escolhi minha área. Iniciei minhas atividades de pesquisa com o chefe do departamento de química, que era um químico orgânico sintético. Certa vez eu estava fazendo uma reação de Grignard combinando tiofeno com diferentes aldeídos insaturados. Deixei a reação em andamento enquanto estava na sala de cálculo, no entanto, alguém fechou a torneira d'água. O resultado esvaziou o prédio da química por inteiro!

P: E sobre a sua experiência na pós-graduação?

R: Depois da graduação, eu tinha a intenção de conseguir um emprego em química orgânica, mas o chefe do departamento convenceu-me a me inscrever na pós-graduação. Escolhi a Universidade de Illinois, porém o custo de vida era cinco vezes mais alto que nas proximidades de Holland. Então, por um ano, trabalhei como físico-químico no Levantamento Geográfico do Estado e à noite vendia sapatos. Durante aquele ano encontrei

Howard Malmstadt. Ele exerceu uma enorme influência sobre mim e ainda exerce. Convenceu-me de que eu era realmente um químico analítico. Não era o fenômeno físico que me intrigava tanto quanto como saber medir as coisas corretamente. Iniciei a pós-graduação em 1965 e sustentei minha família com uma bolsa da Fundação Nacional de Ciência. Trabalhei no grupo de Malmstadt que proporcionava um ambiente produtivo e estimulante. Todos trabalhavam arduamente porque não queríamos parecer mal aos olhos de Malmstadt ou aos olhos dos outros.

Eu fico seguindo os afluentes interessantes, que às vezes se tornam mais importantes que o próprio rio. A coisa surpreendente é que quanto mais desses afluentes você acompanha, mais pode ver como eles se interligam.

P: Como finalmente escolheu sua carreira acadêmica?

R: Malmstadt me encorajou a procurar por um trabalho na academia. No final, consegui uma posição acadêmica, mas pressentia desde o início que não seria efetivado. Eu pensava que após cinco anos de diversão, iriam me chutar para fora e eu iria para a indústria para ganhar duas vezes mais! Surpreendentemente, fui efetivado e tenho estado na Universidade de Indiana desde essa época.

P: Você está mais interessado nos fundamentos ou em aplicações?

R: Eu sempre estive mais interessado em coisas fundamentais que em aplicações. Para mim é mais excitante descobrir por que as coisas acontecem, como produzir melhores técnicas e instrumentos e como obter melhores medidas. Se vejo uma nova área que é interessante, brincamos com ela por algumas semanas. Se formos bem-sucedidos, escrevemos um projeto para trabalhar nesta área e vamos lá. Eu fico seguindo os afluentes interessantes, que às vezes se tornam mais importantes que o próprio rio. A coisa surpreendente é que quanto mais desses afluentes você acompanha, mais pode ver como eles se interligam.

P: Que tipo de trabalho você tem feito para entender os plasmas?

R: Empregamos os princípios fundamentais da física de plasma para entender os mecanismos de interferência em espectrometria atômica. Um dos projetos é estudar os plasmas, tais como o plasma acoplado indutivamente (ICP, do inglês *inductively coupled plasma*), com muito mais detalhe do que foi possível até o momento. Nos plasmas, os elétrons zumbem a velocidades enormes. Provocamos um choque de um feixe de laser em um plasma para medir o efeito Doppler na radiação espalhada dos elétrons. Isso nos diz quantos elétrons existem ali – quanto mais, maior o espalhamento – e a distribuição de energia dos elétrons (isto é, suas velocidades). Podemos obter essas informações em base resolvida no tempo e no espaço por causa do laser pulsado; seu pulso é de poucos nanossegundos de forma que podemos medir nessa escala de tempo. Empregando o espalhamento Rayleigh, também podemos medir a concentração de argônio no plasma, da qual conseguimos a temperatura cinética do gás.

Sabemos que, da lei dos gases ideais, se a temperatura for alta, há poucas espécies em um volume, e o espalhamento é fraco. A coisa interessante é que as temperaturas do gás e do elétron são diferentes. Isso nos diz que o ICP é controlado pela cinética e não pela termodinâmica. Essa observação levamos a todo tipo de novas direções!

P: Quais outros tópicos você está estudando?

R: Temos também uma nova fonte de luz com características interessantes. Ela tem apenas 20 microns de tamanho e produz pulsos de luz

tão curtos como 10 picossegundos, com uma taxa de repetição de centenas de milhões por segundo. O feixe é incrivelmente estável. Ela não precisa de alimentação porque usa um radionuclídeo, uma fonte que contém energia, e um meio de conversão para produzir feixes de fótons a partir de pulsos de radiação beta ou alfa. Nós a empregamos para estudar eventos ultra-rápidos, como as características cinéticas rápidas de vários processos químicos e físicos.

Desenvolvemos um espectrômetro de massas ICP baseado em tempo de voo que é agora um instrumento comercial. Temos também um novo dispositivo, um espectrômetro de massas de duplo foco com um arranjo de detectores para monitorar muitos elementos diferentes ao mesmo tempo. O terceiro novo tipo de geometria para espectrômetros de massas consiste em um instrumento de tempo de voo que emprega duas fontes simultaneamente. Um terço das proteínas contêm átomos metálicos e esperamos separá-las com eletroforese capilar e então utilizar esse espectrômetro para caracterizar as proteínas e medir seus átomos metálicos ao mesmo tempo.

P: Qual a sua opinião com relação ao ensino?

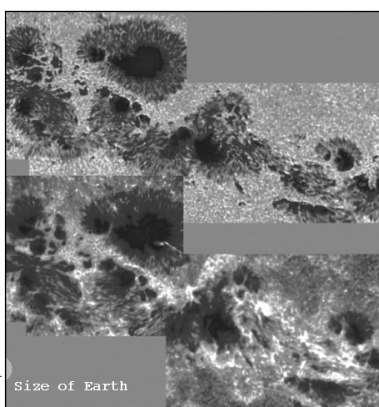
R: Há dois aspectos importantes no ensino para os estudantes de graduação e para os de pós-graduação: um deles está na sala de aula e o outro no laboratório de pesquisa. No laboratório você aprende a natureza da ciência e a da química analítica. Há um entusiasmo incrível em descobrir algo que ninguém sabia antes! Não existem muitas outras coisas que sejam tão compensadoras. A única coisa que chega perto é ver o brilho nos olhos dos estudantes quando aprendem algo que não sabiam antes.

Para desenvolver uma pesquisa original, uma pessoa deve se concentrar (focar), mas existe um grande perigo em se tornar muito focada. Para se tornar um bom solucionador de problemas, todo cientista tem de passar por uma ampla gama de experiências. Muitas descobertas são feitas por pessoas que juntaram coisas. No meu grupo de pesquisa os estudantes têm uma extensa gama de atividades e trabalham lado a lado. Cada cientista faz progressos em uma área específica para graduar-se, mas ao mesmo tempo aprende coisas com as outras pessoas a sua volta. Atualmente, os estudantes podem fazer muito mais por causa da sofisticação da instrumentação; como resultado, eles são mais bem treinados. ■

CAPÍTULO 24

Introdução aos Métodos Espectroquímicos

M. Sigwarth, J. Eirod, K.S. Balasubramaniam, S. Fletcher / NSO / AURA / NSF



Esta imagem composta de uma mancha solar foi coletada com o telescópio solar Dunn no Observatório do Pico Sacramento no Novo México em março de 2001. A parte inferior, que consiste em quatro quadros, foi coletada no comprimento de onda de 393,4 nm, e a parte superior foi coletada a 430,4 nm. A imagem inferior representa a concentração de íons cálcio, com a intensidade da cor proporcional à quantidade desse íon na mancha solar. A imagem acima mostra a presença de moléculas CH. Empregando dados como esses, é possível determinar a localização e a abundância de praticamente qualquer espécie química no universo visível. Observe que a Terra poderia se encaixar no núcleo da mancha solar negra mostrada na parte superior de cada uma das imagens compostas.

As medidas baseadas na luz ou outras formas de radiação eletromagnética são amplamente empregadas em química analítica. As interações da radiação com a matéria são o objeto de estudo da ciência da espectroscopia. Os métodos **espectroscópicos** de análise são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse.¹ Podemos classificar os métodos espectroscópicos de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvida na medida. As regiões espectrais que têm sido empregadas incluem os raios γ , os raios X, ultravioleta (UV), visível, infravermelha (IV), microondas e radiofrequência (RF). De fato, o uso corrente estende mais ainda o significado da espectroscopia de forma a incluir técnicas que nem mesmo envolvem o uso de radiação eletromagnética, como a espectroscopia acústica, de massas e de elétrons.

► Outros tipos de radiação eletromagnética incluem os raios γ , os raios X, as microondas e a radiação RF (radiofrequência). Os métodos espectroscópicos ópticos envolvem a radiação UV, visível ou infravermelha.

A espectroscopia tem desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento da teoria atômica moderna. Além disso, os **métodos espectroquímicos** têm provido talvez as ferramentas mais amplamente empregadas para a elucidação de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos.

Neste capítulo iremos discutir os princípios básicos que são necessários para se entender as medidas feitas com a radiação eletromagnética, particularmente aquelas que lidam com a absorção da radiação UV, visível e IV. A natureza da radiação eletromagnética e suas interações com a matéria são

¹Para estudos complementares, ver F. Settle, Ed., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Seções III e IV. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997; J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, e I. M. Kolthoff, Eds., Parte I, vol. 7, Capítulos 1-3. Nova York: Wiley, 1981; J. E. Crooks, *The Spectrum in Chemistry*. Nova York: Academic Press, 1978.

ênfatisadas. Os próximos quatro capítulos são devotados aos instrumentos espectroscópicos (Capítulo 25), espectroscopia de absorção molecular (Capítulo 26), espectroscopia de fluorescência molecular (Capítulo 27) e espectroscopia atômica (Capítulo 28).

24A PROPRIEDADES DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A **radiação eletromagnética** é uma forma de energia que é transmitida através do espaço a velocidades enormes. Denominamos a radiação eletromagnética nas regiões do UV/visível e algumas vezes no infravermelho (IV) **luz**, embora estritamente falando, o termo deveria se referir somente à radiação visível. A radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda com propriedades como comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. Em contraste com as ondas sonoras, a luz não requer nenhum meio de suporte para a sua transmissão; assim, ela facilmente passa pelo vácuo. A luz também se propaga cerca de um milhão de vezes mais rapidamente que o som.

O modelo ondulatório falha quando se considera os fenômenos associados com a absorção e emissão de energia radiante. Para esses processos, a radiação eletromagnética pode ser tratada como pacotes discretos de energia ou partículas chamadas **fótons** ou **quanta**. Essas formas de visualizar a radiação como partículas e como ondas não são mutuamente excludentes, mas sim complementares. De fato, como veremos, a energia de um fóton é diretamente proporcional a sua frequência. De forma similar, essa dualidade se aplica aos feixes de elétrons, prótons e outras partículas elementares, as quais podem produzir efeitos de interferência e difração que são tipicamente associados a um comportamento ondulatório.

24A-1 Propriedades das Ondas

Quando se lida com fenômenos como a reflexão, refração, interferência e difração, a radiação eletromagnética é modelada de forma conveniente como ondas constituídas de um campo elétrico e um campo magnético oscilantes e perpendiculares entre si, como mostrado na Figura 24-1a. O campo elétrico para uma dada frequência oscila de forma senoidal no espaço e no tempo, como exposto na Figura 24-1b. Aqui, o campo elétrico é representado como um vetor cujo comprimento é proporcional à intensidade do campo. O eixo x nesse gráfico pode representar o tempo quando a radiação passa por um ponto fixo no espaço ou a distância para um tempo fixo. Observe que a direção na qual o campo oscila é perpendicular àquela na qual a radiação se propaga.

◀ Atualmente sabemos como os elétrons e fótons se comportam. Mas como poderíamos chamar isto? Se disser que se comportam como partículas, eu darei a impressão errada; assim como se disser que se comportam como ondas. Eles se comportam em sua própria inimitável forma, que poderia ser chamada de forma mecânico-quântica. Eles se comportam de uma forma que não se parece com nada que você já tenha visto. — R. P. Feynman.²

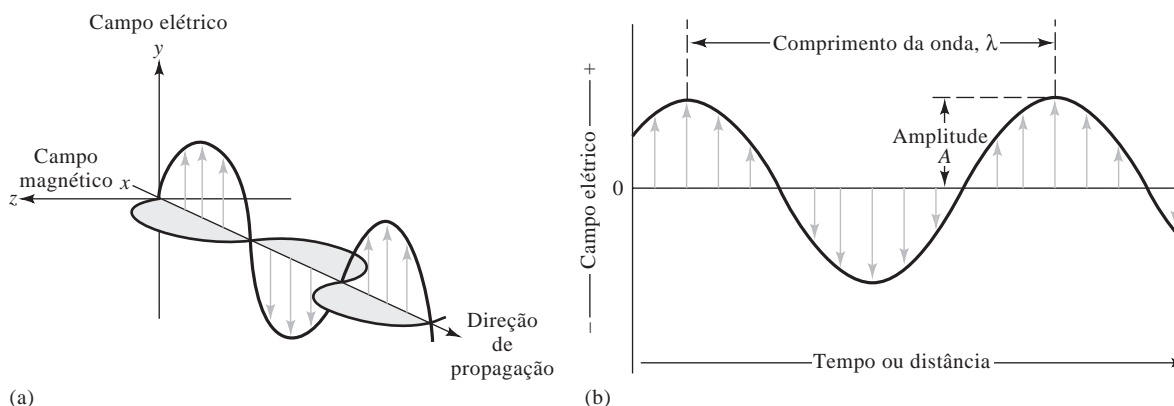


Figura 24-1 A natureza ondulatória de um feixe de radiação com uma única frequência. Em (a), uma onda plano-polarizada é apresentada propagando-se ao longo do eixo x . O campo elétrico oscila em um plano perpendicular ao campo magnético. Se a radiação não fosse polarizada, um componente do campo elétrico seria visto em todos os planos. Em (b), somente as oscilações do campo elétrico são mostradas. A amplitude da onda é o comprimento do vetor de campo elétrico no ponto máximo da onda, enquanto o comprimento da onda é a distância entre dois máximos sucessivos.

² R. P. Feynman, *The Character of Physical Law*, p. 122. Nova York: Random House, 1994.

A **amplitude** de uma onda eletromagnética é uma quantidade vetorial que fornece a medida da intensidade do campo elétrico ou magnético no ponto de máximo da onda.

O **período** de uma onda eletromagnética é o tempo em segundos necessário para que dois máximos ou mínimos sucessivos passem por um determinado ponto no espaço.

A **freqüência** de uma onda eletromagnética é o número de oscilações que ocorrem em um segundo.

A unidade de freqüência é o **hertz** (Hz), que corresponde a um ciclo por segundo. Isto é, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$. A freqüência de um feixe de radiação eletromagnética não se altera quando este atravessa diferentes meios.

► A velocidade e o comprimento de onda da radiação decrescem quando esta passa do vácuo ou do ar para um meio mais denso. A freqüência permanece constante.

► Note que na Equação 24-1, v (distância/tempo) = v (ondas/tempo) $\times \lambda$ (distância/onda).

► Para até três algarismos significativos, a Equação 24-2 pode ser aplicada igualmente para o ar ou o vácuo.

O **índice de refração** η de um meio mede a extensão da interação entre a radiação eletromagnética e o meio através do qual ela passa. Ele é definido como $\eta = c/v$. Por exemplo, o índice de refração da água à temperatura ambiente é de 1,33, o que significa que a radiação passa pela água a uma razão $c/1,33$ ou $2,26 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$. Em outras palavras, a luz se move 1,33 vezes mais lentamente na água do que o faz no vácuo. A velocidade e o comprimento de onda da radiação tornam-se proporcionalmente menores à medida que a radiação passa do vácuo ou do ar para um meio mais denso, enquanto a sua freqüência permanece constante.

TABELA 24-1

Unidade de Comprimento de Onda para Várias Regiões Espectrais		
Região	Unidade	Definição
Raio X	Angstrom, Å	10^{-10} m
Ultravioleta/visível	Nanometro, nm	10^{-9} m
Infravermelho	Micrometro, μm	10^{-6} m

Características das Ondas

Na Figura 24-1b, a **amplitude** da onda senoidal é apresentada, e o comprimento de onda é definido. O tempo em segundos necessário para a passagem de dois máximos sucessivos ou dois mínimos por um ponto fixo no espaço é denominado **período**, p , da radiação. A **freqüência**, ν , é o número de oscilações do vetor campo elétrico por unidade de tempo e é igual a $1/p$.

A freqüência da onda de luz, ou de qualquer onda de radiação eletromagnética, é determinada pela fonte que a emite e permanece constante independentemente do meio que esta atravessa. Em contraste, a **velocidade**, v , da frente de onda que atravessa um meio depende de ambos o meio e a freqüência. O **comprimento de onda**, λ , é a distância linear entre dois máximos ou mínimos sucessivos de uma onda, como mostrado na Figura 24-1b. A multiplicação da freqüência (em ondas por unidade de tempo) pelo comprimento de onda (em distância por onda) fornece a velocidade da onda, em distância por unidade de tempo (cm s^{-1} ou m s^{-1}), como pode ser visto na Equação 24-1. Observe que ambos, a velocidade e o comprimento de onda, dependem do meio.

$$v = \nu\lambda \quad (24-1)$$

A Tabela 24-1 fornece as unidades de comprimento de onda para várias regiões espectrais.

A Velocidade da Luz

No vácuo, a luz move-se com sua velocidade máxima. Essa velocidade, à qual é dada o símbolo especial c , é igual a $2,99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. A velocidade da luz no ar é somente cerca de 0,03% menor que sua velocidade no vácuo. Assim, para o vácuo ou para o ar, a Equação 24-1 fornece convenientemente a velocidade da luz.

$$c = \nu\lambda = 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \quad (24-2)$$

Em um meio contendo matéria, a luz move-se com velocidades menores que c por causa da interação entre o campo eletromagnético e os elétrons dos átomos ou moléculas do meio. Uma vez que a freqüência da radiação é constante, o comprimento de onda deve diminuir quando a luz passa do vácuo para um meio contendo matéria (ver Equação 24-2). Esse efeito é ilustrado pela Figura 24-2 para um feixe de radiação visível. Observe que o efeito é bastante significativo.

O **número de onda** $\bar{\nu}$ é uma outra forma de se descrever a radiação eletromagnética. É definido como o número de ondas por centímetro e é igual a $1/\lambda$. Por definição, $\bar{\nu}$ tem unidade de cm^{-1} .

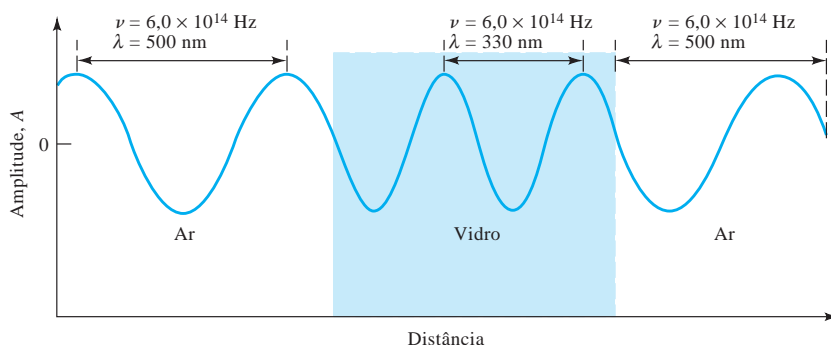


Figura 24-2 Alteração do comprimento de onda quando a radiação passa do ar para um vidro denso e volta ao ar. Observe que o comprimento de onda se reduz de aproximadamente 200 nm, ou mais que 30%, quando a radiação passa pelo vidro; uma alteração inversa ocorre quando a radiação entra novamente no ar.

EXEMPLO 24-1

Calcule o número de onda de um feixe de radiação infravermelha de comprimento de onda de $5,00 \mu\text{m}$.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{5,00 \mu\text{m} \times 10^{-4} \text{ cm}/\mu\text{m}} = 2.000 \text{ cm}^{-1}$$

Intensidade e Potência Radiantes

A **potência radiante** P em watts (W) é a energia de um feixe que atinge uma determinada área por unidade de tempo. A **intensidade** é a potência radiante por unidade de ângulo sólido.³ Ambas as quantidades são proporcionais ao quadrado da amplitude do campo elétrico (ver Figura 24-1b). Embora não seja estritamente correto, a “potência radiante” e a “intensidade” são freqüentemente empregadas como sinônimos.

24A-2 A Natureza de Partícula da Luz: Fótons

Em muitas interações entre radiação e matéria, é mais útil considerar a luz como constituída por fótons ou quanta. Podemos relacionar a energia de um fóton com seu comprimento de onda, freqüência e número de onda por

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (24-3)$$

em que h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$). Observe que o número de onda e a freqüência, em contraste com o comprimento de onda, são diretamente proporcionais à energia do fóton. O comprimento de onda é inversamente proporcional à energia. A potência radiante de um feixe de radiação é diretamente proporcional ao número de fótons por segundo.

EXEMPLO 24-2

Calcule a energia em joules de um fóton da radiação descrita no Exemplo 24-1. Aplicando a Equação 24-3, escrevemos

$$\begin{aligned} E &= hc\bar{\nu} = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3,00 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 2000 \text{ cm}^{-1} \\ &= 3,98 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

³O ângulo sólido é a projeção tridimensional no vértice de um cone, medida como a área interceptada pelo cone em uma esfera unitária cujo centro está no vértice. O ângulo é medido em estereoradianos (er).

O **número de onda** $\bar{\nu}$ em cm^{-1} (Kaysler) é empregado com maior freqüência para descrever a radiação na região do infravermelho. A parte mais útil do espectro infravermelho para detecção e determinação de espécies orgânicas vai de 2,5 a 15 mm, que corresponde à faixa de número de onda de 4.000 a 667 cm^{-1} . O número de onda de um feixe de radiação eletromagnética é diretamente proporcional à sua energia e , portanto, à sua freqüência.

Um **fóton** é uma partícula de radiação eletromagnética que tem massa zero e energia $h\nu$.

A Equação 24-3 fornece a energia da radiação em unidades SI de **joules**, em que um joule (J) é o trabalho realizado por uma força de um newton (N) atuando sobre uma distância de um metro.

◀ A freqüência e o número de onda são proporcionais à energia do fóton.

◀ Algumas vezes, falamos de “um mol de fótons”, significando $6,022 \times 10^{23}$ partículas de radiação de um determinado comprimento de onda. A energia de um mol de fótons com comprimento de $5,00 \mu\text{m}$ é, portanto, $6,022 \times 10^{23}$ fótons/mol de fótons $\times 3,98 \times 10^{-20} \text{ J/fóton} = 24,0 \text{ kJ/mol}^{-1}$ fótons.

24B INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Os tipos de interação mais interessantes em espectroscopia envolvem transições entre diferentes níveis energéticos das espécies químicas. Outros tipos de interações, como a reflexão, refração, espalhamento elástico, interferência e difração, são frequentemente mais relacionados com alterações das propriedades globais dos materiais do que com os níveis energéticos de moléculas ou átomos específicos. Embora essas interações globais sejam também de interesse da espectroscopia, aqui limitaremos nossa discussão àquelas que envolvem transições de níveis energéticos. Os tipos específicos de interações que observamos dependem fortemente da energia da radiação empregada e o modo de detecção.

TABELA 24-2

Regiões do espectro de UV, Visível e IV	
Região	Faixa de Comprimento de Onda
UV	180–380 nm
Visível	380–780 nm
IV-Próximo	0,78–2,5 μm
IV-Médio	2,5–50 μm

► Você pode se lembrar das cores no espectro visível por meio do mnemônico **VELA VAIV**, que abrevia Vermelho, Laranja, Amarelo, Verde, Azul, Índigo e Violeta.

A região visível do espectro se estende de aproximadamente 400 nm a 700 nm.

24B-1 O Espectro Eletromagnético

O espectro eletromagnético cobre uma faixa enorme de energias (frequências) e, portanto, de comprimentos de onda (Tabela 24-2). As frequências úteis variam de 10^{19} Hz (raios γ) a 10^3 Hz (ondas de rádio). Um fóton de raio X ($\nu \approx 3 \times 10^{18}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-10}$ m), por exemplo, é aproximadamente 10.000 vezes mais energético que um fóton emitido por uma lâmpada comum ($\nu \approx 3 \times 10^{14}$ Hz, $\lambda \approx 10^{-6}$ m) e 10^{15} vezes mais energético que um fóton de radiofrequência ($\nu \approx 3 \times 10^3$ Hz, $\lambda \approx 10^5$ m).

As divisões principais do espectro são mostradas em cores no caderno colorido ao final deste livro. Observe que a parte visível, a qual nossos olhos respondem, é somente uma parte diminuta do espectro total. Os tipos de radiação como os raios γ ou ondas de rádio diferem da luz visível somente com relação à energia (frequência) dos seus fótons.

A Figura 24-3 apresenta as regiões do espectro eletromagnético que são empregadas em análises espectroscópicas. Também estão expostos os tipos de transições atômicas e moleculares que resultam das interações da radiação com a amostra. Observe que a radiação de baixa energia empregada na ressonância nuclear magnética (RNM) e

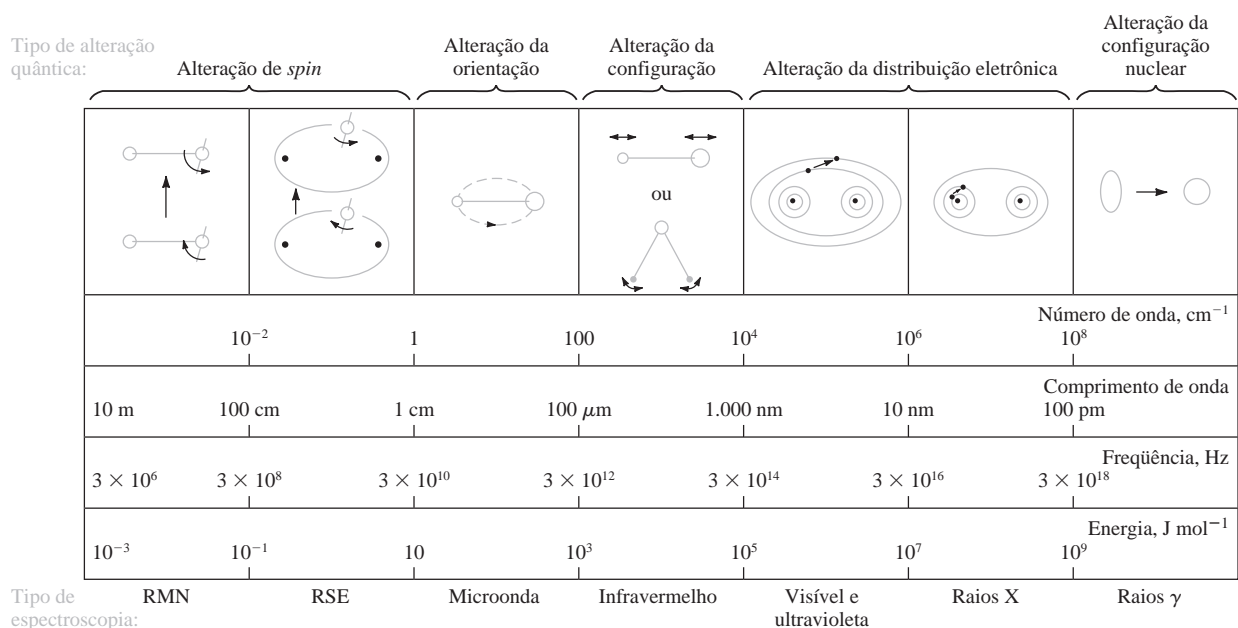


Figura 24-3 As regiões do espectro eletromagnético. A interação de um analito com a radiação eletromagnética pode resultar nos tipos de alterações mostradas. Observe que as alterações na distribuição eletrônica ocorrem na região UV/visível. O número de onda, comprimento de onda, frequência e energia são características que descrevem a radiação eletromagnética. (De C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3. ed., p. 7. Nova York: McGraw-Hill, 1983.)

ressonância de *spin* eletrônica (RSE) causam alterações sutis, tais como mudanças de *spin*; a radiação de alta energia empregada na espectroscopia de raios γ pode produzir efeitos muito mais drásticos, como alterações na configuração nuclear.

Observe que os métodos espectroquímicos, que utilizam não somente a radiação visível, como também a ultravioleta e a infravermelha, são freqüentemente denominados **métodos ópticos**, mesmo a despeito do fato de que o olho humano não seja sensível a nenhum dos dois últimos tipos de radiação. Essa terminologia, que é algo ambíguo, é o resultado de dois fatos: as características comuns dos instrumentos para as três regiões espectrais e as similaridades na forma na qual visualizamos as interações dos três tipos de radiação com a matéria.

Os **métodos ópticos** são métodos espectroscópicos baseados na radiação ultravioleta, visível e infravermelho.

24B-2 Medidas Espectroscópicas

Os espectroscopistas empregam as interações da radiação com a matéria para obter informações sobre uma amostra. Muitos elementos químicos foram descobertos por meio da espectroscopia (ver Destaque 24-1). De alguma forma, a amostra é geralmente estimulada aplicando-se energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou por uma reação química. Antes de se aplicar o estímulo, o analito se encontra predominantemente em seu estado de energia mais baixo ou **estado fundamental**. O estímulo então resulta que algumas das espécies do analito sofrem uma transição para um estado de maior energia ou **estado excitado**. Obtemos informações sobre o analito medindo-se a radiação eletromagnética emitida quando este retorna ao estado fundamental ou a quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação.

A Figura 24-4 ilustra o processo envolvido na espectroscopia de emissão e de quimiluminescência. Aqui, o analito é estimulado por calor ou energia elétrica ou por uma reação química. A **espectroscopia de emissão** envolve geralmente métodos nos quais o estímulo é o calor ou a energia elétrica, enquanto a **espectroscopia de quimiluminescência** refere-se à excitação do analito por meio de uma reação química. Em ambos os casos, a medida da potência radiante emitida quando o analito retorna ao estado fundamental pode fornecer informações sobre a sua identidade e concentração. Os resultados dessas medidas são freqüentemente expressos por meio do **espectro**, que se refere a um gráfico da radiação emitida em função da freqüência ou do comprimento de onda.

Um exemplo familiar de **quimiluminescência** é o da luz emitida pelo vaga-lume. Na reação promovida pelo vaga-lume, a enzima luciferase catalisa a fosforilação oxidativa da luciferina com o trifosfato de adenosina para produzir a oxiluciferina, dióxido de carbono, monofosfato de adenosina e luz. A quimiluminescência envolvendo as reações biológicas ou enzimáticas é freqüentemente denominada **bioluminescência**. Os populares bastões luminosos constituem outro exemplo familiar de quimiluminescência

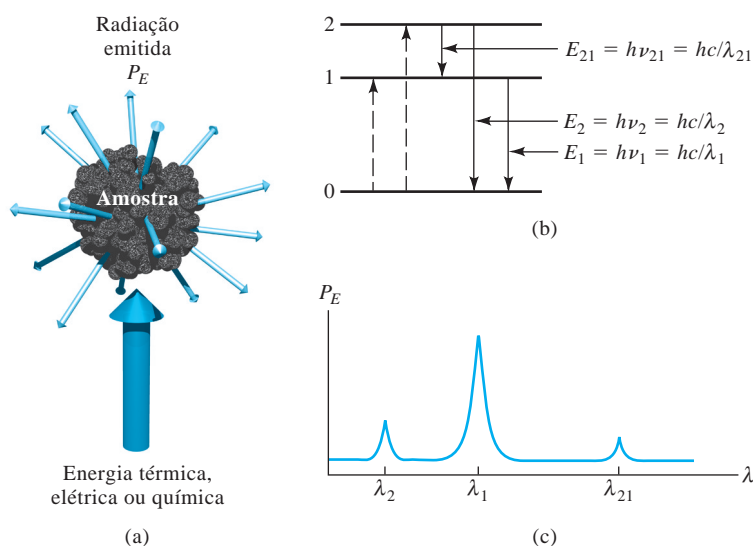


Figura 24-4 Processos de emissão ou de quimiluminescência. Em (a), a amostra é excitada pela aplicação de energia térmica, elétrica ou química. Esses processos não envolvem energia radiante e, portanto, são chamados processos não-radiativos. No diagrama de níveis energéticos (b), as linhas pontilhadas com setas apontadas para cima simbolizam esses processos de excitação não-radiativos, enquanto as linhas sólidas com setas apontadas para baixo indicam que o analito perde sua energia pela emissão de um fóton. Em (c), o espectro resultante é mostrado como uma medida da potência radiante emitida P_E em função do comprimento de onda, λ .

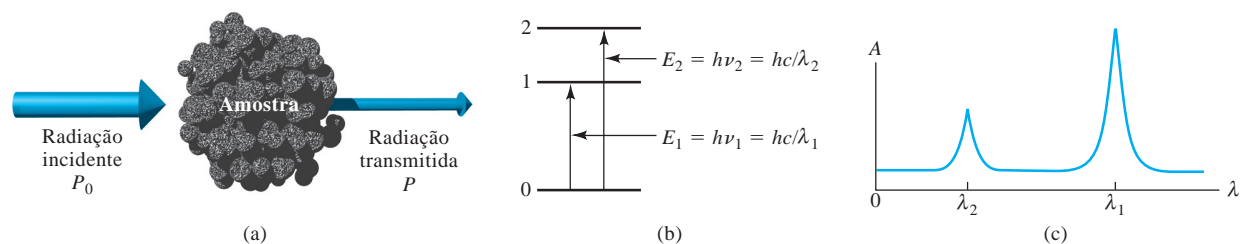


Figura 24-5 Métodos de absorção. A radiação com potência radiante incidente igual a P_0 pode ser absorvida pelo analito, resultando em um feixe transmitido de menor potência P . Para que a absorção ocorra, a energia do feixe incidente deve corresponder a uma das diferenças de energia mostradas em (b). O espectro de absorção resultante é exposto em (c).

Quando a amostra é estimulada pela aplicação de uma fonte de radiação eletromagnética externa, muitos processos são possíveis de ocorrer. Por exemplo, a radiação pode ser espalhada ou refletida. O que é importante para nós é que uma parte da radiação incidente pode ser absorvida e promover algumas das espécies do analito para um estado excitado, como pode ser visto na Figura 24-5. Na **espectroscopia de absorção**, medimos a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Isso pode fornecer tanto as informações qualitativas como quantitativas sobre a amostra. Na **espectroscopia de fotoluminescência** (Figura 24-6), a emissão de fótons é medida após a absorção. As formas mais importantes de fotoluminescência para os propósitos analíticos são as **espectroscopias de fluorescência e fosforescência**.

Vamos focar aqui a espectroscopia de absorção na região UV/visível do espectro porque esta é largamente empregada em química, biologia, ciências forenses, engenharia, agricultura, análises clínicas, dentre muitos outros campos. Observe que o processo apresentado na Figura 24-6 pode ocorrer em qualquer região do espectro eletromagnético; os diferentes níveis energéticos podem ser níveis nucleares, eletrônicos, vibracionais ou de *spin*.

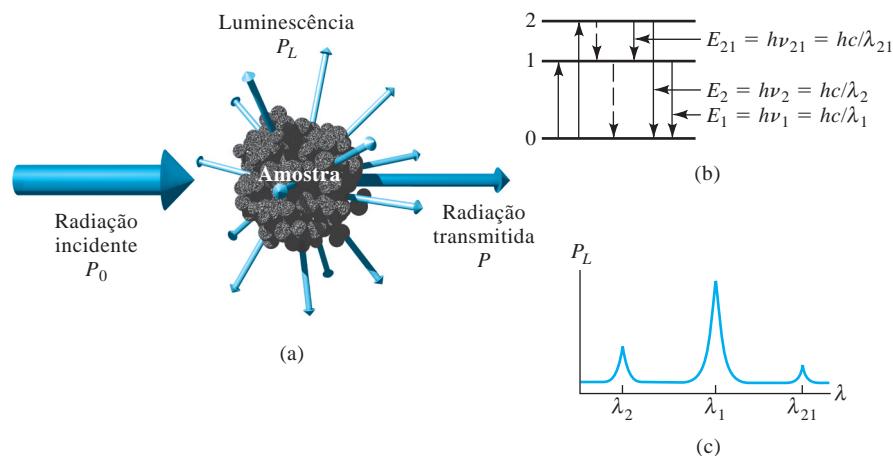


Figura 24-6 Métodos de fotoluminescência (fluorescência e fosforescência). A fluorescência e a fosforescência resultam da absorção da radiação eletromagnética e da dissipação de energia por emissão de radiação (a). Em (b), a absorção pode causar a excitação do analito para os estados 1 ou 2. Uma vez excitado, o excesso de energia pode ser perdido por emissão de um fóton (luminescência, mostrada por uma linha sólida) ou por processos não-radiativos (linhas interrompidas). A emissão ocorre em todos os ângulos, e os comprimentos de onda emitidos (c) correspondem às diferenças de energia entre os níveis. A principal diferença entre a fluorescência e fosforescência está na escala de tempo da emissão, com a fluorescência sendo muito rápida e a fosforescência mais lenta.

DESTAQUE 24-1**A Espectroscopia e a Descoberta dos Elementos**

A era moderna da espectroscopia começou com a observação do espectro solar feita por Sir Isaac Newton em 1672. No experimento de Newton, os raios do sol passaram por uma pequena abertura para dentro de uma sala escura, na qual encontraram um prisma e se dispersaram nas cores do espectro. A primeira descrição das características do espectro além da simples observação de suas cores foi atribuída a Wollaston em 1802, ao notar as linhas escuras em uma imagem fotográfica do espectro solar. Estas linhas, juntamente com outras mais de 500 – as quais são mostradas no espectro solar da Figura 24D-1 –, foram descritas posteriormente em detalhes por Fraunhofer. Com base nas suas observações, a primeira das quais foi feita em 1817, Fraunhofer atribuiu letras às linhas mais proeminentes, começando com “A” na extremidade do vermelho do espectro.

Ficou, contudo, para Gustav Kirchhoff e Robert Wilhelm Bunsen, em 1859 e 1860, a explicação da origem das linhas Fraunhofer. Bunsen inventou o seu famoso queimador (Figura 24D-2) poucos anos antes, o que tornou possível as observações espectrais do fenômeno de emissão e absorção em uma

chama quase transparente. Kirchhoff concluiu que as linhas “D” de Fraunhofer eram decorrentes do sódio presente na atmosfera solar e as linhas “A” e “B” eram consequência do potássio. Ainda chamamos as linhas de emissão do sódio linhas “D”. Estas são responsáveis pela coloração observada nas chamas contendo sódio ou nas lâmpadas de vapor de sódio. A ausência de linhas de lítio no espectro solar levou Kirchhoff a concluir que havia pouco lítio existente no sol. Durante esses estudos, Kirchhoff também desenvolveu as suas famosas leis relacionando a absorção e a emissão de luz pelos corpos e em interfaces. Juntamente com Bunsen, Kirchhoff observou que diferentes elementos poderiam produzir diferentes cores de chamas e gerar espectros que exibiam diferentes bandas coloridas ou linhas. Kirchhoff e Bunsen são considerados os descobridores do uso da espectroscopia na análise química. O método foi rapidamente empregado para muitas outras finalidades práticas, incluindo a descoberta de novos elementos. Em 1860, os elementos céscio e rubídio foram descobertos, seguidos em 1861 pelo tálio e em 1864 pelo índio. A era da análise espectroscópica tinha claramente se iniciado.

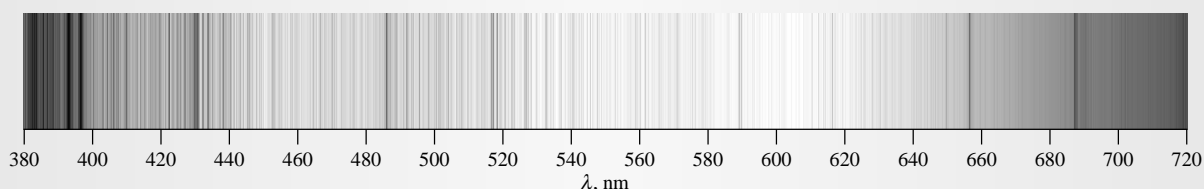


Figura 24D-1 O espectro solar. As linhas verticais escuras são as linhas de Fraunhofer. Ver a figura 18 do caderno colorido para uma versão completa do espectro. Imagens criadas pelo Dr. Donald Mickey, da University of Hawaii Institute for Astronomy, dos dados espectrais do National Solar Observatory. Os dados NSOS/Kitt Peak FTS empregados foram produzidos pelo NSF/NOAO.

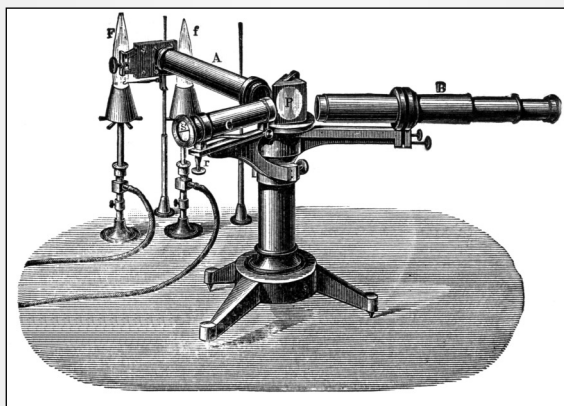


Figura 24D-2 Queimador de Bunsen do tipo empregado nos primórdios dos estudos espectroscópicos com um espectroscópio de prisma do tipo usado por Kirchhoff. (Obtido de H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*. Stuttgart, Alemanha: S. Hirzel Verlag GmbH & Co., 1900.)

24C ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO

Em espectroscopia, **atenuar** significa diminuir a energia por área unitária de um feixe de radiação. Em termos do modelo de fótons, atenuar significa diminuir o número de fótons por segundo presentes no feixe.

Cada espécie molecular é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética, como descrito na Figura 24-5. Esse processo transfere energia para a molécula e resulta em um decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente. Dessa forma, a absorção da radiação **atenua** o feixe de acordo com a lei da absorção que será descrita posteriormente.

24C-1 O Processo de Absorção

A lei de absorção, também conhecida como **lei de Beer-Lambert** ou somente como **lei de Beer**, nos diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio contendo um analito que absorve, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o analito é excitado. Para uma solução do analito de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através do qual a luz passa (caminho óptico⁴), mais centros absorventes estarão no caminho, e maior será a atenuação. Também, para um dado caminho óptico, quanto maior for a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação.

O termo **radiação monocromática** refere-se à radiação de uma única cor; isto é, um único comprimento de onda ou frequência. Na prática, é virtualmente impossível produzir-se luz de uma única cor. Discutiremos os problemas práticos de se produzir radiação monocromática no Capítulo 25.

A Figura 24-7 mostra a atenuação de um feixe paralelo de radiação monocromática quando este passa por uma solução absorvente de espessura de b cm e de concentração igual a c mols por litro. Em virtude das interações entre os fótons e as partículas absorventes (lembre-se da Figura 24-5), a potência radiante do feixe decresce de P_0 a P . A **transmitância** T da solução é a fração da radiação incidente transmitida pela solução, como mostrado na Equação 24-4. A transmitância é frequentemente expressa como uma porcentagem denominada **porcentagem de transmitância**.

► A porcentagem de transmitância

$$= \%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%.$$

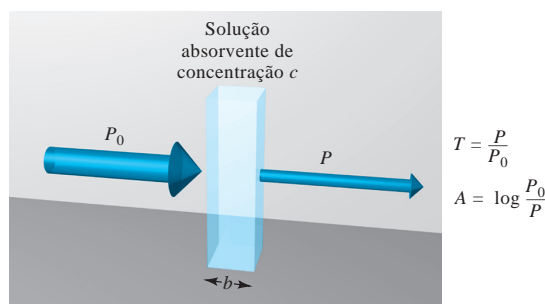
$$T = P/P_0 \quad (24-4)$$

Absorbância

A absorbância A de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, como mostrado na Equação 24-5. Observe que quando a absorbância de uma solução aumenta, a transmitância diminui. A relação entre transmitância e absorbância é ilustrada pela planilha de cálculo de conversão apresentada na Figura 24-8. As escalas nos instrumentos antigos eram lineares em transmitância; os instrumentos modernos apresentam escalas lineares de absorbância ou um computador que calcula a absorbância a partir das quantidades medidas.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (24-5)$$

Figura 24-7 Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente. A seta larga representando o feixe incidente significa maior potência radiante que aquela transmitida pela solução. O caminho óptico da solução absorvente é igual a b , e sua concentração, igual a c .



⁴ NRT: Os autores da edição em inglês empregam “comprimento do caminho atravessado pela luz”. Esta tradução utilizará o termo “caminho óptico” com o mesmo significado e cujo uso em português já se encontra muito bem estabelecido.

	A	B	C	D	E
1	Cálculo da absorvância a partir da transmitância				
2	T	%T	A	A	
3	0.001	0.1	3.000	3.000	
4	0.010	1.0	2.000	2.000	
5	0.050	5.0	1.301	1.301	
6	0.075	7.5	1.125	1.125	
7	0.100	10.0	1.000	1.000	
8	0.200	20.0	0.699	0.699	
9	0.300	30.0	0.523	0.523	
10	0.400	40.0	0.398	0.398	
11	0.500	50.0	0.301	0.301	
12	0.600	60.0	0.222	0.222	
13	0.700	70.0	0.155	0.155	
14	0.800	80.0	0.097	0.097	
15	0.900	90.0	0.046	0.046	
16	1.000	100.0	0.000	0.000	
17					
18	Documentação da Planilha				
19	Cell B3=100*A3				
20	Cell C3=-LOG10(A3)				
21	Cell D3=2-LOG10(B3)				

Figura 24-8 Planilha de cálculo de conversão estabelecendo a relação entre a transmitância T , porcentagem de transmitância $\%T$ e a absorvância A . Os dados de transmitância a ser convertidos devem ser inseridos nas células de A3 até A16. A porcentagem de transmitância é calculada nas células B3 pela fórmula mostrada na seção de documentação, célula A19. Essa fórmula é copiada para as células de B4 até B16. A absorvância é calculada pelo $-\log T$ nas células C3 a C16 e de $2 - \log \%T$ nas células D3 até D16. As fórmulas para a primeira células nas coluna C e D são mostradas nas células A20 e A21.

Medida da Transmitância e da Absorvância

Ordinariamente, a transmitância e a absorvância, como definidas nas Equações 24-4 e 24-5 e descritas pela Figura 24-7, não podem ser medidas como mostrado, considerando-se que a solução a ser estudada deva estar contida em algum tipo de recipiente (células ou cubeta). Perdas por reflexão ou espalhamento podem ocorrer nas paredes das células, como pode ser observado na Figura 24-9. Essas perdas podem ser substanciais. Por exemplo, cerca de 8,5% de um feixe de luz amarela é perdido por reflexão quando este passa por uma célula de vidro. A luz pode também ser espalhada em todas as direções a partir da superfície de moléculas grandes ou de partículas (como poeira) presentes no solvente, e esse espalhamento pode causar uma atenuação adicional do feixe quando este passa através da solução.

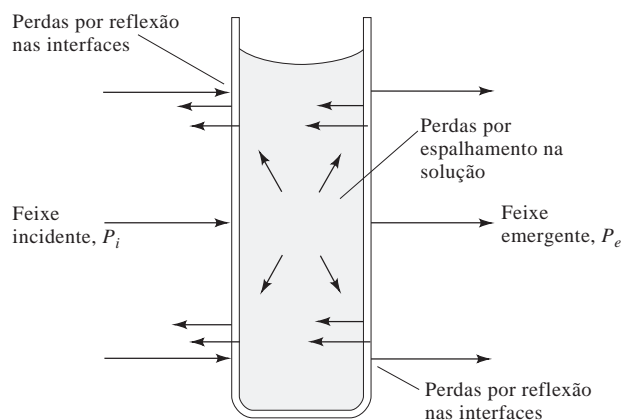


Figura 24-9 Perdas por reflexão e espalhamento com uma solução contida em uma célula de vidro típica. As perdas por reflexão podem ocorrer em todas as fronteiras entre os diferentes materiais. Nesse exemplo, a luz passa pelas seguintes fronteiras, denominadas interfaces, ar-vidro, vidro-solução, solução-vidro e vidro-ar.

Para compensar para esses efeitos, a potência do feixe, transmitida através de uma célula com a solução do analito, é comparada com a potência que atravessa uma célula idêntica contendo somente o solvente ou o branco dos reagentes. Uma absorbância experimental que se aproxima muito da absorbância verdadeira da solução é assim obtida; isto é,

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}} \quad (24-6)$$

Os termos P_0 e P vão daqui para a frente se referir à potência de um feixe que tenha passado por uma célula contendo o branco (solvente) e o analito, respectivamente.

Lei de Beer

De acordo com a lei de Beer, a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c e ao caminho óptico b do meio absorvente, como expresso pela Equação 24-7.

$$A = \log (P_0/P) = abc \quad (24-7)$$

► A absorvidade molar de uma espécie em um máximo de absorção é característica daquela espécie. As absorvidades molares de pico para muitos compostos orgânicos se situam na faixa de 10 a 10.000 ou maiores. Alguns complexos de metais de transição apresentam absorvidades molares de 10.000 a 50.000. As absorvidades molares altas são desejáveis em análises quantitativas porque levam a uma alta sensibilidade analítica.

Aqui, a é a constante de proporcionalidade denominada **absortividade**. Uma vez que a absorbância é uma grandeza adimensional (sem unidade), a absorvidade deve ter unidades que cancelam as unidades de b e c . Se, por exemplo, c tiver unidades de g L^{-1} e b , as unidades de cm , a absorvidade terá as unidades de $\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Quando expressamos a concentração na Equação 24-7 em mols por litro e b em centímetros, a constante de proporcionalidade é chamada absorvidade molar, à qual é dado o símbolo especial, ϵ . Assim,

$$A = \epsilon bc \quad (24-8)$$

em que ϵ possui as unidades de $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

DESTAQUE 24-2

Derivação da Lei de Beer⁵

Para derivarmos a lei de Beer, consideramos um bloco de matéria absorvente (sólido, líquido ou gasoso) mostrado na Figura 24D-3. Um feixe de radiação paralelo e monocromático com potência igual a P_0 atinge o bloco perpendicularmente à sua superfície; após passar por um caminho de comprimento b do material, o qual contém n partículas absorventes (átomos, íons ou moléculas), sua potência é reduzida para P como resultado da absorção. Considere agora uma seção transversal do bloco de área S e de espessura infinitesimal dx . Dentro dessa seção existem dn partículas absorventes; associada com cada partícula, podemos imaginar uma superfície na qual ocorre a captura de fótons. Isto é, se um fóton atinge aleatoriamente uma dessas áreas, a absorção vai ocorrer imediatamente. A área total projetada dessas superfícies de captura dentro da seção é designada como dS ; a razão da área de captura para a área total é, então, dS/S . Na média estatística, essa razão representa a probabilidade de captura de fótons dentro da seção.

⁵ Para derivações da lei de Beer, ver F. C. Strong, *Anal. Chem.*, v. 24, p. 338, 1952; D. J. Swinehart, *J. Chem. Ed.*, 1972, 32, p. 333, 1972 e J. D. Ingle, Jr., S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 34-35. Upper Saddle River, N. J.: Prentice-Hall, 1988.

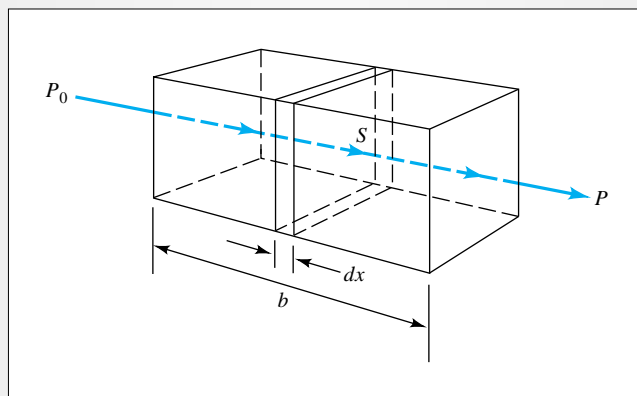


Figura 24D-3 Atenuação da potência inicial P_0 por uma solução contendo $c \text{ mol L}^{-1}$ de soluto absorvente e um caminho óptico de $b \text{ cm}$ ($P < P_0$).

A potência do feixe que penetra na secção, P_x , é proporcional ao número de fótons por centímetro quadrado por segundo e dP_x representa a quantidade removida por segundo dentro da secção; a fração absorvida é, então, $-dP_x/P_x$, e essa razão é também igual à probabilidade média de captura. O sinal negativo é dado ao termo para indicar que P sofre um decréscimo. Assim,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (24-9)$$

Lembre-se de que dS é a soma das áreas de captura das partículas dentro da secção; deve ser, portanto, proporcional ao número de partículas, ou

$$dS = adn \quad (24-10)$$

em que dn é o número de partículas e a é uma constante de proporcionalidade, a qual é denominada *secção transversal de captura*.⁶ Combinando as Equações 24-9 e 24-10 e integrando sobre o intervalo entre 0 e n , obtemos

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{adn}{S}$$

a qual, quando integrada, fornece

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{an}{S}$$

Então convertamos para logaritmo na base 10, invertemos a fração para mudarmos o sinal e obtemos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{an}{2,303 S} \quad (24-11)$$

(continua)

⁶NRT: O termo mais empregado em português para este parâmetro é “secção de choque”.

em que n é o número total de partículas dentro do bloco mostrado na Figura 24D-3. A secção transversal de área S pode ser expressa em termos do volume do bloco V em cm^3 e seu comprimento b em cm. Assim,

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2$$

Substituindo-se essa quantidade na Equação 24-11, encontramos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2,303 V} \quad (24-12)$$

Observe que n/V tem unidades de concentração (isto é, número de partículas por centímetro cúbico); podemos facilmente converter n/V para mols por litro. Assim, o número de mols é dado por

$$\text{número de moles} = \frac{n \text{ partículas}}{6,022 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}}$$

e c em mol L^{-1} é dado por

$$\begin{aligned} c &= \frac{n}{6,022 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1.000 \text{ cm}^3/\text{L}}{V \text{ cm}^3} \\ &= \frac{1000 n}{6,022 \times 10^{23} V} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Combinando-se essa relação com a Equação 24-12, obtemos

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,022 \times 10^{23} abc}{2,303 \times 1.000}$$

Finalmente, as constantes nessa equação podem ser combinadas em um único termo ϵ para fornecer

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc = A \quad (24-13)$$

que é a lei de Beer.

Termos Empregados na Espectrometria de Absorção

Além dos termos que temos introduzido para descrever a absorção de energia radiante, você pode encontrar outros termos na literatura ou associados a instrumentos antigos. Os termos, símbolos e definições encontrados na Tabela 24-3 são recomendados pela American Society for Testing Materials, bem como pela American Chemical Society. A terceira coluna contém os nomes e símbolos antigos. Considerando que uma nomenclatura padrão seja altamente desejável para evitar ambigüidades, aconselhamos fortemente que você aprenda e empregue os termos e símbolos recomendados e evite o uso dos termos antigos.

TABELA 24-3

Termos e Símbolos Importantes empregados em Medidas de Absorção		
Termo e Símbolo*	Definição	Nome e Símbolo Alternativo
Potência radiante incidente, P_0	Potência radiante em watts incidente na amostra	Intensidade incidente, I_0
Potência radiante transmitida, P	Potência transmitida pela amostra	Intensidade transmitida, I
Absorbância, A	$\log(P_0/P)$	Densidade óptica, D ; extinção, E
Transmitância, T	P/P_0	Transmissão, T
Caminho óptico amostra, b	Comprimento sobre o qual a atenuação ocorre	l, d
Absortividade, † a	$A/(bc)$	Coefficiente de extinção, k
Absortividade molar, ‡ ϵ	$A/(bc)$	Coefficiente de extinção molar

*Terminologia recomendada pela American Chemical Society (*Anal. Chem.*, n. 62, p. 91, 1990.).

† c pode ser expressa em g L^{-1} ou em outras unidades específicas de concentração; b pode ser expresso em cm ou outras unidades de distância.

‡ c é expressa em mol L^{-1} ; b é expresso em cm.

Utilização da Lei de Beer

A lei de Beer, como expressa pelas Equações 24-6 e 24-8, pode ser empregada de diversas formas. Podemos calcular as absortividades molares das espécies se a concentração for conhecida, como mostrado no Exemplo 24-3. Podemos utilizar o valor medido de absorbância para obter a concentração se a absortividade e o caminho óptico forem conhecidos. As absortividades, no entanto, são funções de variáveis como o tipo de solvente, a composição da solução e da temperatura. Por causa da variação da absortividade com esses parâmetros, nunca é muito prudente tornar-se dependente de valores tabelados na literatura para realizar uma análise quantitativa. Portanto, uma solução padrão do analito no mesmo solvente e à temperatura similar é empregada para se obter a absortividade no momento da análise. Com mais frequência, empregamos uma série de soluções padrão do analito para construir uma curva de calibração, ou curva de trabalho, de A versus c (ver Capítulo 26, Figura 23-6) ou para obter uma equação linear por regressão (ver Capítulo 8). Pode ser necessário também que a composição global da solução padrão do analito tenha de ser reproduzida de forma a se tornar a mais próxima possível daquela da amostra, para compensar os efeitos de matriz. Alternativamente, o método da adição de padrão (ver Seções 8C-3 e 26A-4) é empregado com o mesmo propósito.

EXEMPLO 24-3

Uma solução $7,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de permanganato de potássio apresenta uma transmitância de 44,1% quando medida em uma célula de 2,10 cm no comprimento de onda de 525 nm. Calcule (a) a absorbância dessa solução; (b) a absortividade molar do KMnO_4 .

(a) $A = -\log T = -\log 0,441 = -(-0,3554) = 0,355$

(b) Da Equação 24-8,

$$\begin{aligned}\epsilon &= A/bc = 0,3554/(2,10 \text{ cm} \times 7,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}) \\ &= 2,33 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Aplicação da Lei de Beer para Misturas

A lei de Beer aplica-se também para soluções contendo mais de um tipo de substância absorvente. Se não houver interações entre as várias espécies, a absorvância total para um sistema multicomponente em um determinado comprimento de onda é a soma das absorvâncias individuais. Em outras palavras,

► As absorvâncias são aditivas se as espécies absorventes não interagem entre si.

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \cdots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \cdots + \varepsilon_n b c_n \quad (24-14)$$

em que os subscritos referem-se aos componentes absorventes 1,2, ... , n .

24C-2 Espectros de Absorção

Um **espectro de absorção** é um gráfico da absorvância *versus* o comprimento de onda, como ilustrado na Figura 24-10. A absorvância pode também ser apresentada em forma de gráfico contra o número de onda ou a frequência. Muitos espectrofotômetros modernos de varredura produzem os espectros de absorvância diretamente. Os instrumentos antigos muitas vezes indicam a transmitância e produzem os gráficos de T ou $\%T$ *versus* o comprimento de onda. Ocasionalmente, os gráficos que empregam o $\log A$ como ordenada são utilizados. O eixo logaritmo leva a uma perda de detalhes espectrais, mas é conveniente para se comparar soluções com amplas diferenças de concentrações. Um gráfico da absorvidade molar \mathbf{E} em função do comprimento de onda é independente da concentração. Esse tipo de gráfico espectral é característico para uma dada molécula e algumas vezes é empregado para auxiliar na atribuição ou confirmação da identidade de uma espécie em particular. A cor de uma solução está relacionada com seu espectro de absorção (ver Destaque 24-3).

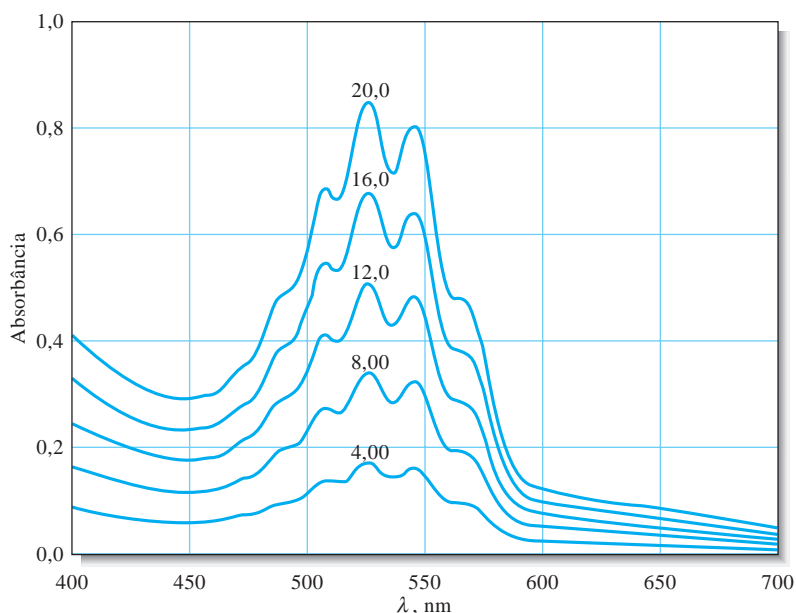


Figura 24-10 Espectros de absorção típicos do permanganato de potássio a diferentes concentrações. Os números adjacentes às curvas indicam a concentração de manganês em *ppm*. A espécie absorvente é o íon permanganato, MnO_4^- ; o caminho óptico b da célula é de 1 cm. Um gráfico da absorvância no comprimento de onda de máximo a 525 nm *versus* a concentração de permanganato é linear e, dessa forma, o absorvente segue a lei de Beer.

DESTAQUE 24-3

Por que uma Solução Vermelha é Vermelha?

Uma solução contendo $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ é vermelha não porque o complexo adiciona radiação vermelha ao solvente, mas porque absorve o verde da radiação branca que penetra no frasco e transmite o componente vermelho de forma inalterada. (Figura 24D-4). Assim, em uma determinação colorimétrica de ferro baseada no seu complexo com tiocianato, o máximo de variação na absorbância com a concentração ocorre com a radiação verde; a variação da absorbância com a radiação vermelha é desprezível. Em geral, a radiação empregada em uma análise colorimétrica deve ser a cor complementar da solução do analito. A tabela seguinte mostra essa relação para várias partes do espectro visível.

O Espectro Visível

Região de Comprimento de Onda Absorvida, nm	Cor da Luz Absorvida	Cor Complementar Transmitida
400–435	Violeta	Amarela-esverdeada
435–480	Azul	Amarela
480–490	Azul-esverdeada	Laranja
490–500	Verde-azulada	Vermelha
500–560	Verde	Púrpura
560–580	Amarela-esverdeada	Violeta
580–595	Amarela	Azul
595–650	Laranja	Azul-esverdeada
650–750	Vermelha	Verde-azulada

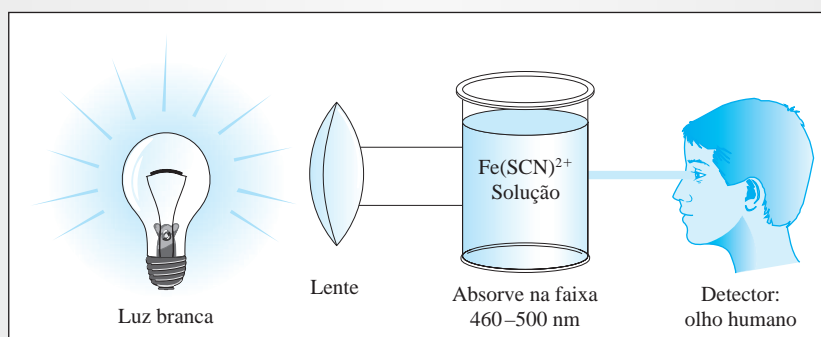


Figura 24D-4 A cor de uma solução. A luz branca de uma lâmpada ou do sol atinge a solução de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. O espectro de absorção largo mostra um máximo de absorbância na faixa de 460–500 nm. A cor complementar vermelha é transmitida.

Absorção Atômica

Quando um feixe de radiação policromática ultravioleta ou visível passa através de um meio contendo átomos no estado gasoso, somente poucas frequências são atenuadas por absorção. Quando registrado em um espectrofotômetro de alta resolução verifica-se que o espectro consiste em certo número de linhas de absorção muito estreitas.

A Figura 24-11 mostra um diagrama parcial de energia para o sódio explicitando as principais transições de absorção atômicas. As transições, mostradas como setas entre os níveis, envolvem a excitação do único elétron externo do sódio de seu orbital do estado fundamental à temperatura ambiente, $3s$, para os orbitais $3p$, $4p$ e $5p$. Estas excitações são promovidas pela absorção de fótons de radiação cujas ener-

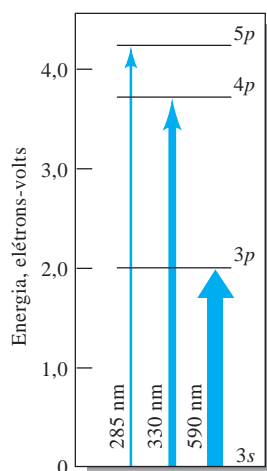


Figura 24-11 Diagrama parcial de energia para o sódio, mostrando as transições resultantes da absorção a 590, 330 e 285 nm.

O **elétron-volt (eV)** é uma unidade de energia. Quando um elétron com carga $q = 1,60 \times 10^{-19}$ coulombs é movido por meio de uma diferença de potencial de 1 volt = 1 joule/coulomb, a energia necessária (ou liberada) é igual a $E = qV = (1,60 \times 10^{-19} \text{ coulombs}) (1 \text{ joule/coulomb}) = 1,60 \times 10^{-19} \text{ joule} = 1 \text{ eV}$.

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= 1,60 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 3,83 \times 10^{-20} \text{ calorias} \\ &= 1,58 \times 10^{-21} \text{ L atm} \end{aligned}$$

Uma **transição eletrônica** envolve a transferência de um elétron de um orbital para outro. Tanto os átomos (orbitais atômicos) como as moléculas (orbitais moleculares) podem sofrer esse tipo de transição.

► As transições vibracionais e rotacionais ocorrem em espécies poliatômicas porque somente essas espécies possuem estados vibracionais e rotacionais com diferentes energias.

► O estado fundamental de uma espécie atômica ou molecular é aquele de menor energia da espécie. À temperatura ambiente, muitas espécies estão em seus estados fundamentais.

gias se igualam exatamente às diferenças de energia entre os estados excitados e o estado fundamental $3s$. As transições entre dois diferentes orbitais são denominadas **transições eletrônicas**. O espectro de absorção atômica não é ordinariamente registrado por causa das dificuldades instrumentais. Ao contrário, a absorção atômica é medida em um único comprimento de onda usando uma fonte muito estreita e quase monocromática (ver Seção 28D).

EXEMPLO 24-4

A diferença de energia entre os orbitais $3s$ e $3p$ na Figura 24-11 é de 2,107 eV. Calcule o comprimento de onda da radiação que será absorvida ao se excitar um elétron de um orbital $3s$ para o estado $3p$ ($1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$). Rearranjando a Equação 24-3 obtém-se

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{hc}{E} \\ &= \frac{6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/s} \times 10^7 \text{ nm/cm}}{2,107 \text{ eV} \times 1,60 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} \\ &= 590 \text{ nm} \end{aligned}$$

Absorção Molecular

As moléculas sofrem três tipos diferentes de transições quantizadas quando excitadas pela radiação ultravioleta, visível e infravermelha. Para a radiação ultravioleta e visível, a excitação envolve a promoção de elétrons presentes em um orbital molecular ou atômico de baixa energia para um orbital de maior energia. Temos frisado que a energia do fóton $h\nu$ deve ser igual à diferença de energia entre os dois orbitais.

Além das transições eletrônicas, as moléculas exibem dois tipos adicionais de transições induzidas por radiação: **transições vibracionais** e **transições rotacionais**. As transições vibracionais ocorrem porque a molécula apresenta um número muito grande de níveis energéticos quantizados (ou estados vibracionais) associados com as ligações que mantêm a molécula unida.

A Figura 24-12 é um diagrama parcial de energia que mostra alguns processos que ocorrem quando uma espécie poliatômica absorve a radiação infravermelha, visível e ultravioleta. As energias E_1 e E_2 , dois dos muitos estados eletrônicos excitados de uma molécula, são mostradas em relação à energia do estado fundamental E_0 . Além disso, as energias relativas para poucos dos muitos estados vibracionais associados com cada estado eletrônico são indicadas pelas linhas suaves horizontais.

Você pode ter uma idéia da natureza dos estados vibracionais imaginando uma ligação em uma molécula como uma mola vibrando com os átomos ligados às suas duas extremidades. Na Figura 24-13a, dois tipos de vibração de estiramento são apresentados. Em cada vibração, os átomos primeiro se aproximam e depois se afastam um do outro. A energia potencial desse sistema a qualquer instante depende da extensão com a

qual a mola foi estirada ou comprimida. Para uma mola comum, a energia do sistema varia continuamente e atinge um máximo quando a mola se encontra completamente estirada ou comprimida. Em contraste, a energia de um sistema de mola de dimensões atômicas pode assumir somente certas energias discretas denominadas níveis energéticos vibracionais.

A Figura 24-13b mostra quatro outros tipos de vibrações moleculares. As energias associadas a cada um desses estados vibracionais geralmente diferem um do outro e das energias associadas com as vibrações de estiramento. Alguns desses níveis energéticos vibracionais associados com cada um dos estados eletrônicos da molécula são apontados pelas linhas indicadas pelos números 1, 2, 3 e 4 na Figura 24-12. (O nível vibracional mais baixo é indicado por um 0). Observe que as diferenças de energia entre os estados vibracionais são significativamente menores que entre os níveis energéticos dos estados eletrônicos (tipicamente, uma ordem de grandeza menor). Embora não estejam sendo mostrados, a molécula possui uma quantidade enorme de estados rotacionais que são associados à movimentação rotacional da molécula ao redor do seu centro de gravidade. Esses estados rotacionais são superpostos a cada estado vibracional apresentados no diagrama de energia. As diferenças de energia entre esses estados são menores que aquelas existentes entre os estados vibracionais por uma ordem de grandeza. A energia total E associada com uma molécula é então dada por

$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (24-15)$$

em que $E_{\text{eletrônica}}$ é a energia associada com os elétrons nos vários orbitais externos da molécula; $E_{\text{vibracional}}$, a energia da molécula como um todo devido às vibrações interatômicas; e $E_{\text{rotacional}}$ considera a energia associada com a rotação da molécula em torno do seu centro de gravidade.

Absorção no Infravermelho A radiação infravermelha geralmente não é suficientemente energética para causar transições eletrônicas, porém pode induzir transições nos estados vibracionais e rotacionais associados

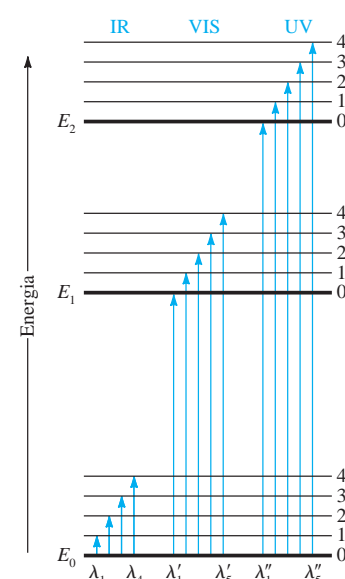


Figura 24-12 Diagrama de níveis energéticos mostrando algumas mudanças que ocorrem durante a absorção da radiação infravermelha (IR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) por espécies moleculares. Observe que para certas moléculas, a transição de E_0 para E_1 pode requerer a radiação UV em vez da visível. Com outras moléculas, a transição E_0 para E_2 pode ocorrer com a radiação visível em vez da UV.

◀ A radiação infravermelha não é suficientemente energética para promover as transições eletrônicas.

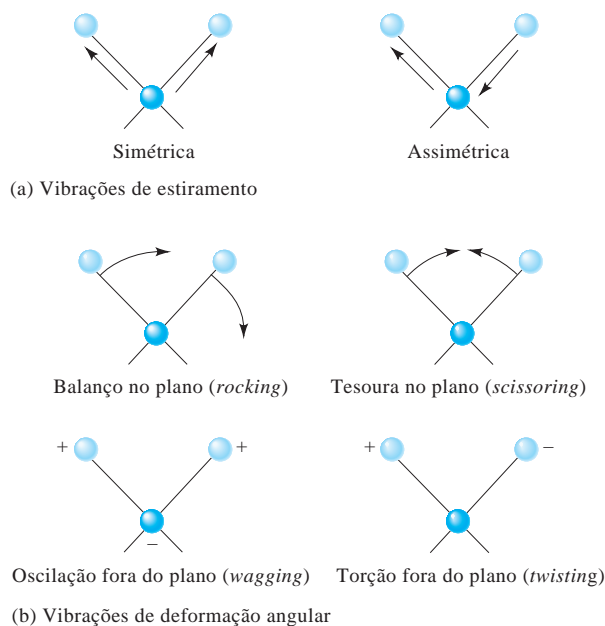


Figura 24-13 Tipos de vibrações moleculares. O sinal positivo significa a movimentação do plano da página em direção ao leitor; o sinal negativo significa a movimentação na direção oposta.

com o estado eletrônico fundamental da molécula. Quatro dessas transições são expostas na parte inferior à esquerda da Figura 24-12 (λ_1 a λ_4). Para que a absorção ocorra, a fonte tem de emitir radiação nas frequências correspondentes exatamente às energias indicadas pela extensão das quatro setas.

Absorção da Radiação Ultravioleta e Visível As setas centrais na Figura 24-12 sugerem que as moléculas consideradas absorvem a radiação visível de cinco comprimentos de onda, dessa forma promovendo os elétrons para os cinco níveis vibracionais do nível eletrônico excitado E_1 . Os fótons ultravioletas, mais energéticos, são necessários para produzir a absorção indicada pelas cinco setas à direita.

Como sugerido pela Figura 24-12, a absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível consiste em **bandas de absorção** constituídas por linhas próximas entre si. Uma molécula real apresenta muito mais níveis energéticos que aqueles mostrados aqui; assim, uma banda de absorção típica consiste em um número muito grande de linhas. Em uma solução, a espécie absorvente é circundada pelo solvente e a natureza da banda da absorção molecular torna-se indistinta, pois as colisões tendem a desdobrar as energias dos estados quânticos, originando picos de absorção suavizados e contínuos.

A Figura 21-14 mostra alguns espectros na região do visível da 1,2,4,5-tetrazina que foram obtidos sob diferentes condições: em fase gasosa, em fase líquida e em solução aquosa. Observe que na fase gasosa as moléculas individuais da tetrazina estão suficientemente separadas umas das outras para vibrarem e girarem livremente, portanto, muitos picos de absorções individuais que resultam de transições entre os vários estados vibracionais e rotacionais aparecem no espectro. No estado líquido, e em solução, contudo, as moléculas da tetrazina não conseguem girar livremente, assim, não vemos uma estrutura fina no espectro. Além disso, as colisões frequentes e as interações entre a tetrazina e as moléculas de água causam uma modificação energética irregular nos níveis vibracionais e geram um espectro com o formato de uma banda única e larga. As tendências mostradas nos espectros da tetrazina nessa figura são típicas dos espectros de outras moléculas obtidos sob condições similares.

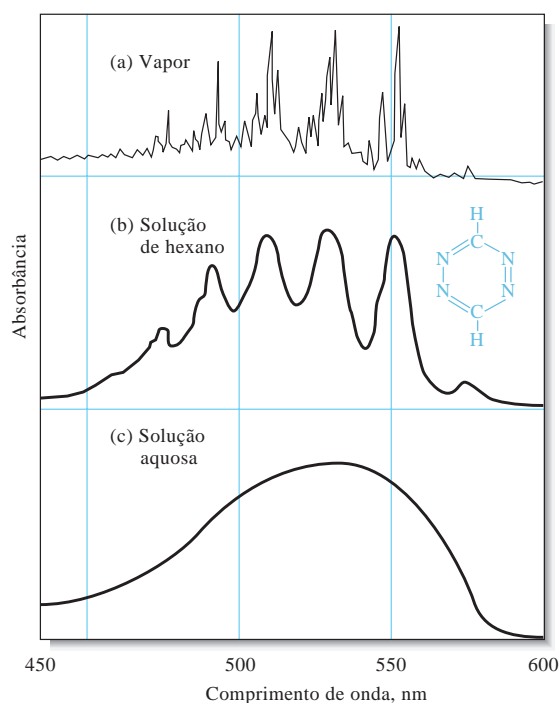


Figura 24-14 Espectros de absorção típicos na região visível. O composto é a 1,2,4,5-tetrazina. Em (a), o espectro é o da fase gasosa, no qual muitas linhas em razão das transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais são distinguíveis. Em um solvente não-polar (b), as transições eletrônicas podem ser observadas, contudo a estrutura vibracional e rotacional é perdida. Em um solvente polar (c), as forças de interação intermoleculares levam os picos eletrônicos a se fundirem para fornecer uma única absorção contínua. (De S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, p. 1265, 1959.)

24C-3 Os Limites da Lei de Beer

Existem poucas exceções para o comportamento linear entre a absorvância e o caminho óptico a uma concentração fixa. Contudo, freqüentemente observamos os desvios da proporcionalidade direta entre a absorvância e a concentração, quando o caminho óptico b é mantido constante. Alguns desses desvios, denominados **desvios reais**, são fundamentais e representam limitações reais da lei de Beer. Outros são resultantes do método que empregamos para efetuar as medidas de absorvância (**desvios instrumentais**) ou resultantes de alterações químicas que ocorrem com a variação da concentração (**desvios químicos**).

Limitações Reais da Lei de Beer

A lei de Beer descreve o comportamento da absorção somente para soluções diluídas e nesse sentido é uma **lei limite**. Para concentrações que excedem $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a distância média entre os íons ou moléculas da espécie absorvente diminui a ponto de que cada partícula afeta a distribuição de carga, e assim a extensão da absorção, dos seus vizinhos. Uma vez que a extensão dessa interação depende da concentração, a ocorrência desse fenômeno causa desvios da relação linear entre a absorvância e a concentração. Um efeito similar ocorre algumas vezes em soluções diluídas de absorventes que contêm altas concentrações de outras espécies, particularmente eletrólitos. Quando os íons estão muito próximos uns aos outros, a absorvância molar do analito pode ser alterada em razão de interações eletrostáticas. Isso leva a um afastamento da lei de Beer.

◀ Leis-limite em ciência são aquelas válidas sob certas condições-limite como para as soluções diluídas. Além da lei de Beer, outras leis-limite em química incluem a lei de Debye-Hückel (ver Capítulo 10) e a lei da migração independente, a qual descreve a condutância elétrica por íons.

Desvios Químicos

Como mostrado no Exemplo 24-5, os desvios da lei de Beer aparecem quando a espécie absorvente sofre associação, dissociação ou reação com o solvente para gerar produtos que absorvem de forma diferente do analito. A extensão desses desvios pode ser prevista a partir das absorvâncias molares das espécies absorventes e das constantes de equilíbrio envolvidas. Infelizmente, uma vez que nem sempre estamos cientes de que esses processos estão afetando o analito, não há oportunidade de se corrigir a medida de absorvância. Os equilíbrios típicos que dão origem a esse efeito incluem o equilíbrio monômero-dímero, equilíbrio de complexação de metal quando um ou mais agentes complexantes estão presentes, equilíbrio ácido-base e equilíbrio de associação entre o solvente e o analito.

EXEMPLO 24-5

As soluções contendo diversas concentrações de um indicador ácido HIn ($K_a = 1,42 \times 10^{-5}$) foram preparadas em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em ambos os meios, os gráficos da absorvância tanto em 430 nm como em 570 nm contra a concentração total do indicador não são lineares; contudo, a lei de Beer é obedecida em ambos os comprimentos de onda de 430 e 570 nm pelas espécies individuais HIn e In^- . Portanto, se soubéssemos as concentrações de equilíbrio de HIn e In^- , poderíamos compensar a dissociação do HIn . Geralmente, no entanto, as concentrações individuais não são conhecidas, mas apenas a concentração total $c_{\text{total}} = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$.

Calcule a absorvância para uma solução com $c_{\text{total}} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A grandeza da constante de dissociação do ácido sugere que do ponto de vista prático, o indicador se encontra totalmente na sua forma não dissociada (HIn) em solução de HCl e completamente dissociado como In^- em NaOH . As absorvâncias molares nos dois comprimentos de onda foram determinadas como

	ϵ_{430}	ϵ_{570}
HIn (em solução de HCl)	$6,30 \times 10^2$	$7,12 \times 10^3$
In^- (em solução de NaOH)	$2,06 \times 10^4$	$9,60 \times 10^2$

(continua)

Gostaríamos, agora, de encontrar as absorvâncias (em uma célula de 1,00 cm) das soluções não-tamponadas do indicador na faixa de concentração de $2,00 \times 10^{-5}$ a $16,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Primeiro, encontre a concentração de HIn e In^- na solução $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ não-tamponada. Da equação química da reação de dissociação, sabemos que $[\text{H}^+] = [\text{In}^-]$. Além disso, a expressão do balanço de massas para o indicador nos diz que $[\text{In}^-] + [\text{HIn}] = 2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A substituição dessas relações na expressão do K_a fornece

$$\frac{[\text{In}^-]^2}{2,00 \times 10^{-5} - [\text{In}^-]} = 1,42 \times 10^{-5}$$

a qual pode ser resolvida para fornecer $[\text{In}^-] = 1,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{HIn}] = 0,88 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As absorvâncias nos dois comprimentos de onda são obtidas pela substituição dos valores de ϵ , b e c na Equação 24-13. O resultado é que $A_{430} = 0,236$ e $A_{570} = 0,073$. Podemos de forma similar calcular A para muitos outros valores de c_{total} . Os dados adicionais, obtidos da mesma forma, são mostrados na Tabela 24-4. A Figura 24-15 exibe um gráfico nos dois comprimentos de onda e que foi construído a partir de dados obtidos da mesma forma.

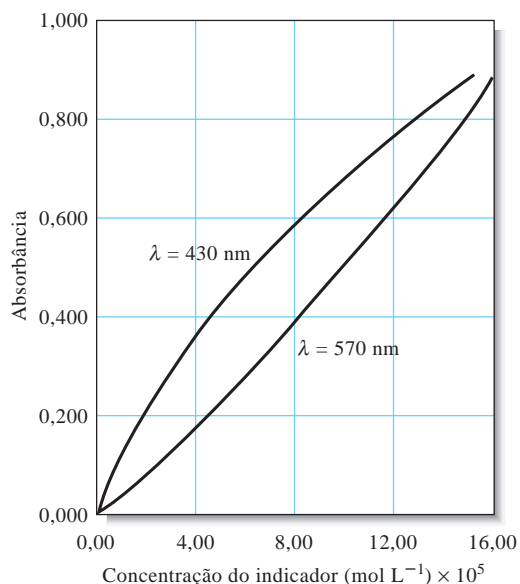
DESAFIO: Faça cálculos para confirmar que $A_{430} = 0,596$ e que $A_{570} = 0,401$ para uma solução cuja concentração analítica de HIn seja de $8,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Os gráficos da Figura 24-15 ilustram os tipos de desvio da lei de Beer que ocorrem quando o sistema absorvente sofre dissociação ou associação. Observe que a direção da curvatura é oposta nos dois comprimentos de onda.

TABELA 24-4

Dados de Absorvância para Várias Concentrações do Indicador do Exemplo 24-5				
$c_{\text{HIn}}, \text{ mol L}^{-1}$	$[\text{HIn}]$	$[\text{In}^-]$	A_{430}	A_{570}
$2,00 \times 10^{-5}$	$0,88 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-5}$	0,236	0,073
$4,00 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-5}$	0,381	0,175
$8,00 \times 10^{-5}$	$5,27 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$	0,596	0,401
$12,0 \times 10^{-5}$	$8,52 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-5}$	0,771	0,640
$16,0 \times 10^{-5}$	$11,9 \times 10^{-5}$	$4,11 \times 10^{-5}$	0,922	0,887

Figura 24-15 Desvios químicos da lei de Beer para soluções não-tamponadas de um indicador HIn . Os valores de absorvância foram calculados para várias concentrações do indicador, como mostrado no Exemplo 24-5. Observe que existe um desvio positivo em 430 nm e um desvio negativo em 570 nm. A 430 nm, a absorvância é devido primariamente a forma ionizada do indicador In^- e é, de fato, proporcional à fração ionizada. A fração ionizada varia de forma não-linear com a concentração total. Em concentrações totais baixas ($[\text{HIn}] + [\text{In}^-]$), a fração ionizada é maior que em altas concentrações totais e um erro positivo ocorre. A 570 nm, a absorvância é devido principalmente a forma ácida associada a HIn . A fração nessa forma é inicialmente pequena e aumenta de forma não-linear com a concentração total, causando o desvio negativo mostrado.



Desvios Instrumentais: Radiação Policromática

A lei de Beer se aplica estritamente somente quando as medidas forem feitas com a radiação monocromática. Na prática, as fontes policromáticas que apresentam uma distribuição contínua de comprimentos de onda são utilizadas em conjunto com uma rede ou um filtro para isolar uma banda bastante simétrica de comprimentos de onda ao redor do comprimento de onda a ser empregado (ver Seção 25A-3).

A derivação seguinte mostra o efeito da radiação policromática na lei de Beer. Considere um feixe de radiação constituído de somente dois comprimentos de onda, λ' e λ'' . Pressupondo que a lei de Beer se aplique estritamente a cada um dos comprimentos de onda, podemos escrever para λ'

$$A' = \log \frac{P'_0}{P'} = \varepsilon'bc$$

ou

$$\frac{P'_0}{P'} = 10^{\varepsilon'bc}$$

em que P'_0 é a potência incidente e P' , a potência resultante em λ' . Os símbolos b e c são, respectivamente, o caminho óptico e a concentração do absorvente e ε' é a absorvidade molar em λ' . Então

$$P' = P'_0 10^{-\varepsilon'bc}$$

De forma similar para λ''

$$P'' = P''_0 10^{-\varepsilon''bc}$$

Quando uma medida de absorbância é feita com a radiação composta por ambos os comprimentos de onda, a potência do feixe emergente da solução é a soma das potências emergentes nos dois comprimentos de onda $P' + P''$. Da mesma forma, a potência total incidente é a soma das $P'_0 + P''_0$. Portanto a absorbância medida A_m é

$$A_m = \log \left(\frac{P'_0 + P''_0}{P' + P''} \right)$$

Então substituímos P' e P'' e descobrimos que

$$A_m = \log \left(\frac{P'_0 + P''_0}{P'_0 10^{-\varepsilon'bc} + P''_0 10^{-\varepsilon''bc}} \right)$$

ou

$$A_m = \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 10^{-\varepsilon'bc} + P''_0 10^{-\varepsilon''bc})$$

Podemos ver que quando $\varepsilon' = \varepsilon''$, essa equação pode ser simplificada para

$$\begin{aligned} A_m &= \log(P'_0 + P''_0) - \log[(P'_0 + P''_0)(10^{-\varepsilon'bc})] \\ &= \log(P'_0 + P''_0) - \log(P'_0 + P''_0) - \log(10^{-\varepsilon'bc}) \\ &= \varepsilon'bc = \varepsilon''bc \end{aligned}$$

◀ Desvios da lei de Beer ocorrem com frequência quando a radiação policromática é empregada na medida da absorbância.

◀ Geralmente quanto melhor for o instrumento, menos provável é a ocorrência de desvios da lei de Beer devido à radiação policromática.

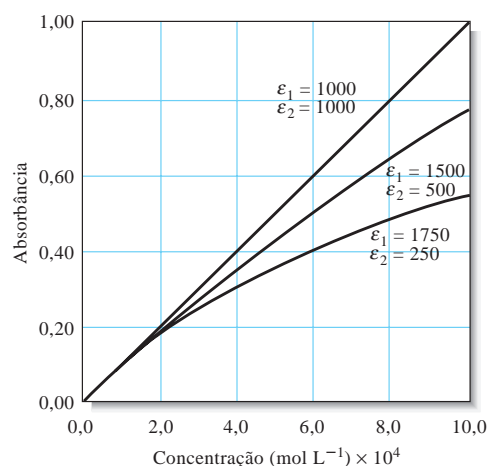


Figura 24-16 Desvios da lei de Beer com a radiação policromática. O absorvente tem as absorvidades molares indicadas nos dois comprimentos de onda λ' e λ'' .

Luz policromática, literalmente uma luz multicolorida, é a luz constituída de muitos comprimentos de onda, como aquela produzida por um filamento de tungstênio em uma lâmpada. A luz monocromática pode ser produzida pela filtragem, difração ou refração da luz policromática (ver Capítulo 25, Seção 25A-3).

e a lei de Beer é obedecida. Como mostrado na Figura 24-16, contudo, a relação entre A_m e a concentração não é mais linear quando as absorvidades molares são diferentes. Além disso, à medida que a diferença entre ϵ' e ϵ'' aumenta, o desvio da linearidade cresce. Essa derivação pode ser expandida de forma a incluir outros comprimentos de onda adicionais; o efeito permanece o mesmo.

Se a banda de comprimentos de onda selecionada para as medidas espectrofotométricas corresponder a uma região do espectro de absorção na qual a absorvidade molar do analito for essencialmente constante, os desvios da lei de Beer serão mínimos. Muitas bandas moleculares na região do UV/visível e muitas na região do infravermelho se mostram como nessa descrição. Para estas, a lei de Beer é obedecida, como demonstrado para a banda A na Figura 24-17. Contudo, algumas bandas de absorção na região UV/visível e muitas na região do infravermelho

são muito estreitas e os desvios da lei de Beer são comuns, como ilustrado para a banda B na Figura 24-17. Dessa forma, para se evitar os desvios é recomendado que se selecione um comprimento de onda próximo ao máximo de absorção, em que a absorvidade do analito se altera pouco com o comprimento de onda. As linhas de absorção atômica são tão estreitas que requerem fontes especiais para se obter a concordância com a lei de Beer, como será discutido no Capítulo 25, Seção 25A-2.

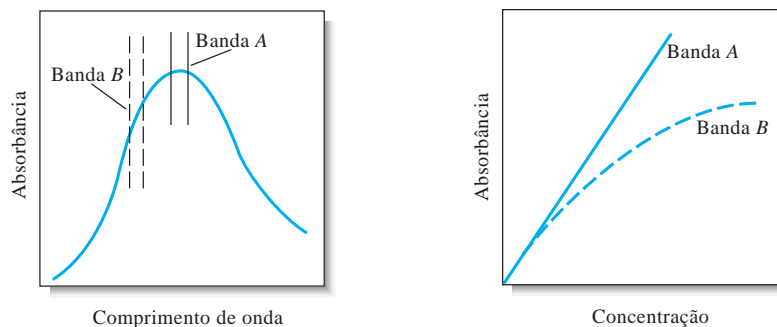


Figura 24-17 Efeito da radiação policromática sobre a lei de Beer. No espectro de absorção da figura acima, a absorvidade do analito é praticamente constante sobre a banda A da fonte. Observe no gráfico da lei de Beer na figura acima que o uso da banda A estabelece uma relação linear. No espectro, a banda B coincide com uma região sobre a qual a absorvidade do analito se altera. Note o desvio significativo da lei de Beer resultante no gráfico.

Desvios Instrumentais: Luz Espúria

A radiação espúria, comumente chamada **luz espúria**, é definida como a radiação do instrumento que está fora da banda de comprimento de onda nominal escolhida para uma determinação. Essa radiação espúria freqüentemente resulta do espalhamento e reflexões das superfícies das redes, lentes ou espelhos, filtros e janelas. Quando as medidas são feitas na presença de luz espúria, a absorbância observada é dada por

$$A' = \log \frac{P_0 + P_e}{P + P_e}$$

em que P_e é a potência radiante da luz espúria. A Figura 24-18 mostra um gráfico da absorvância aparente A' versus a concentração para vários níveis de P_e relativos a P_0 . A luz espúria sempre leva a absorvância aparente a ser menor que a absorvância verdadeira. Os desvios decorrentes da luz espúria são mais significativos para os valores altos de absorvância. Considerando que a radiação espúria possa ser tão alta como 0,5% em instrumentos modernos, os níveis de absorvância maiores que 2,0 raramente são medidos a menos que as precauções especiais sejam tomadas ou sejam empregados instrumentos especiais com níveis de luz espúria extremamente baixos. Alguns instrumentos de filtro de baixo custo mostram desvios da lei de Beer para os valores de absorvância relativamente baixos como 1,0 por causa dos altos níveis de radiação espúria ou pela presença de luz policromática.

Células desiguais

Outro desvio da lei de Beer quase trivial, mas importante, é causado pelo uso de células desiguais. Se as células que contêm o analito e o branco não apresentam o mesmo caminho óptico e não são equivalentes em suas características ópticas, uma interseção vai ocorrer na curva de calibração e a equação real será $A = \epsilon bc + k$ em vez da Equação 24-8. Esse erro pode ser evitado utilizando-se células muito parecidas ou empregando-se um procedimento de regressão linear para se calcular ambos, a inclinação e o intercepto, da curva de calibração. Em muitos casos, esta é a melhor estratégia porque um intercepto pode também ocorrer se a solução do branco não compensar totalmente as interferências. Outra forma de se evitar o problema das células desiguais com instrumentos de feixe único é empregar a mesma célula mantendo-a na mesma posição para as medidas do branco e para as do analito. Depois de se obter a leitura para o branco, a célula é esvaziada por aspiração, lavada e preenchida com a solução do analito.

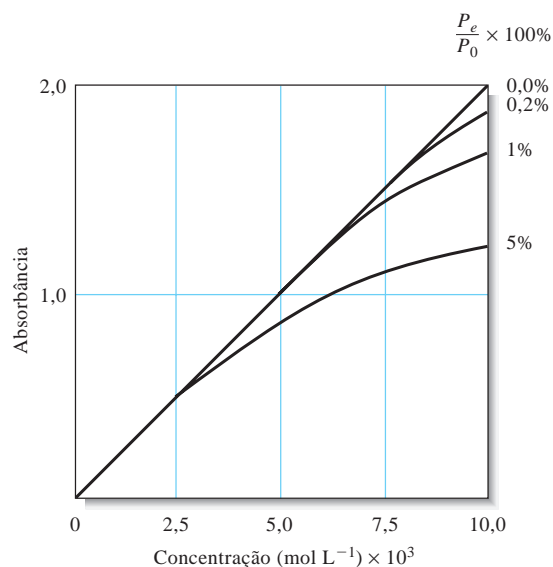


Figura 24-18 Desvios da lei de Beer causados por vários níveis de luz espúria. Observe que a absorvância começa a se distanciar da linearidade com a concentração a altos níveis de luz espúria. A luz espúria sempre limita o valor máximo de absorvância que pode ser medido porque quando a absorção é alta, a potência da radiação que atravessa a amostra se torna comparável ou até mesmo menor que o nível da luz espúria.

24D EMISSÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Os átomos, os íons e as moléculas podem ser excitados para um ou mais níveis de maior energia por meio de diversos processos, incluindo o bombardeamento com elétrons ou outras partículas elementares, expo-

► As espécies químicas podem ser levadas a emitir luz por (1) bombardeamento com elétrons; (2) aquecimento em um plasma, em uma chama ou arco elétrico; ou (3) irradiação com um feixe de luz.

sição a plasmas de altas temperaturas, chama, arco elétrico ou exposição a uma fonte de radiação eletromagnética. O tempo de vida de uma espécie excitada é geralmente transitório (10^{-9} a 10^{-6} s) e a relaxação para um nível de energia mais baixo ou para o estado fundamental ocorre com a liberação do excesso de energia na forma de radiação eletromagnética, de calor ou talvez de ambos.

24D-1 Espectro de Emissão

A radiação de uma fonte é convenientemente caracterizada por meio de um espectro de emissão, o qual normalmente tem a forma de um gráfico da potência relativa da radiação emitida em função do comprimento de onda ou frequência. A Figura 24-19 ilustra um espectro de emissão típico, o qual foi obtido aspirando-se uma solução de sal de cozinha (salmoura) para uma chama de hidrogênio-oxigênio. Três tipos de espectro estão sobrepostos na figura: um espectro de linhas, um espectro de bandas e um espectro contínuo. O espectro de linhas é formado por uma série de picos agudos e bem-definidos resultantes da excitação de átomos isolados. O espectro de bandas é composto de diversos grupos de linhas tão próximas que não podem ser completamente resolvidas. A fonte das bandas são as moléculas ou radicais presentes na chama. Finalmente, o espectro contínuo, mostrado como uma linha interrompida cinza, é responsável pelo aumento da intensidade de fundo que surge acima 350 nm. Os espectros de linhas e de bandas encontram-se sobrepostos a esse contínuo. A fonte do espectro contínuo é descrita nas páginas 736 e 737.

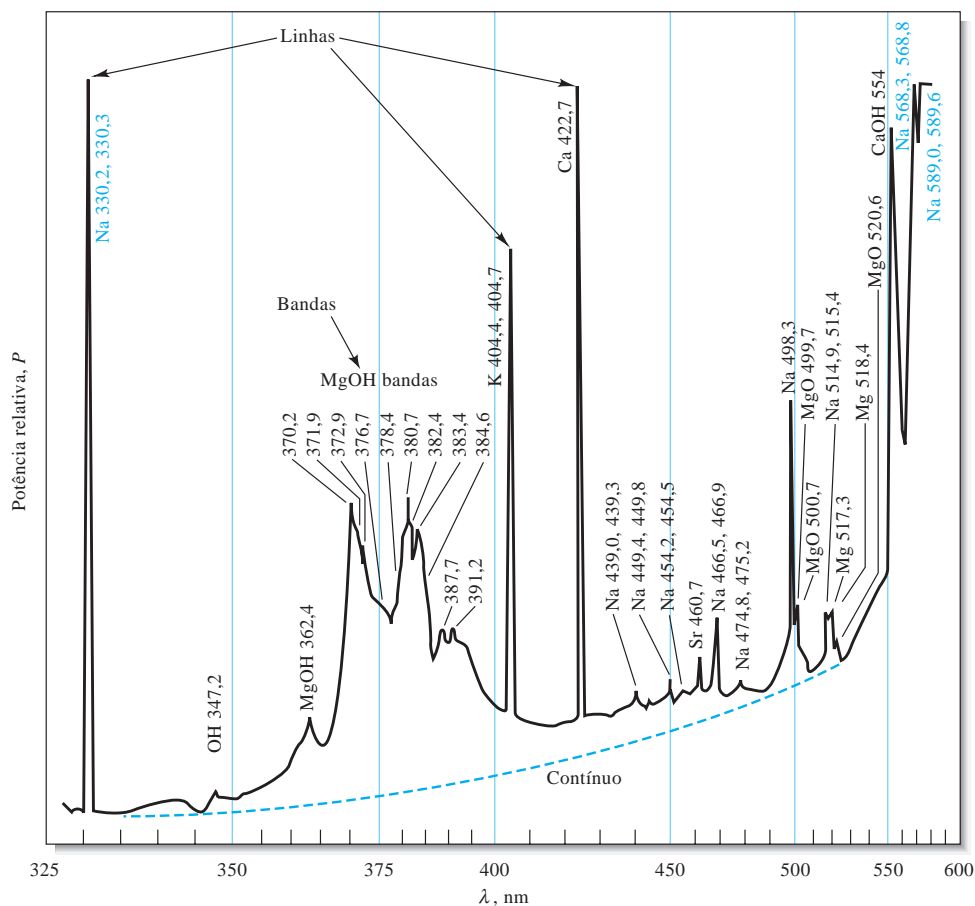


Figura 24-19 Espectro de emissão de uma amostra de salmoura obtida em uma chama de hidrogênio-oxigênio. O espectro consiste em espectros sobrepostos de linhas, de bandas e contínuo dos constituintes da amostra. Os comprimentos de onda característicos das espécies que contribuem para o espectro são listados ao lado de cada ocorrência. (De R. Hermann and C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, 2. ed., p. 484. Nova York: Interscience, 1979.)

Espectro de Linhas

Os espectros de linhas ocorrem quando as espécies radiantes são constituídas de partículas atômicas isoladas e que se encontram bem separadas, como em um gás. As partículas individuais em um meio gasoso se comportam independentemente umas das outras e o espectro na maioria dos meios é constituído de uma série de linhas agudas com larguras de 10^{-1} a 10^{-2} Å (10^{-2} a 10^{-3} nm). Na Figura 24-19, as linhas para o sódio, potássio, estrôncio, cálcio e magnésio são identificadas.

O diagrama de níveis de energia da Figura 24-20 mostra a fonte de três das linhas que aparecem no espectro de emissão da Figura 24-19. A linha horizontal, rotulada $3s$ na Figura 24-20, corresponde à menor energia do átomo ou ao seu estado fundamental E_0 . As linhas horizontais rotuladas por $3p$, $4p$ e $4d$ representam três níveis eletrônicos de energias mais altas do sódio. Observe que cada um dos estados p e d são desdobrados em dois outros níveis de energia bastante próximos em função do *spin* do elétron. O único elétron externo no orbital do estado $3s$ do átomo de sódio pode ser excitado para qualquer um destes níveis por absorção de energia térmica, elétrica ou radiante. Os níveis energéticos E_{3p} e E'_{3p} representam, então, as energias do átomo quando seu elétron é promovido para os dois estados $3p$ por absorção. A promoção para esses estados é indicada pela linha cinza entre os níveis $3s$ e os dois níveis $3p$ na Figura 24-20. Poucos nanossegundos depois da excitação, o elétron retorna do estado $3p$ para o estado fundamental, emitindo um fóton cujo comprimento de onda é dado pela Equação 24-5.

$$\lambda_1 = \frac{hc}{(E_{3p} - E_0)} = 589,6 \text{ nm}$$

De uma forma similar, a relaxação a partir do estado $3p'$ para o estado fundamental fornece um fóton com $\lambda_2 = 589,0$ nm. Esse processo de emissão é mostrado mais uma vez pela linha cinza entre os níveis $3s$ e

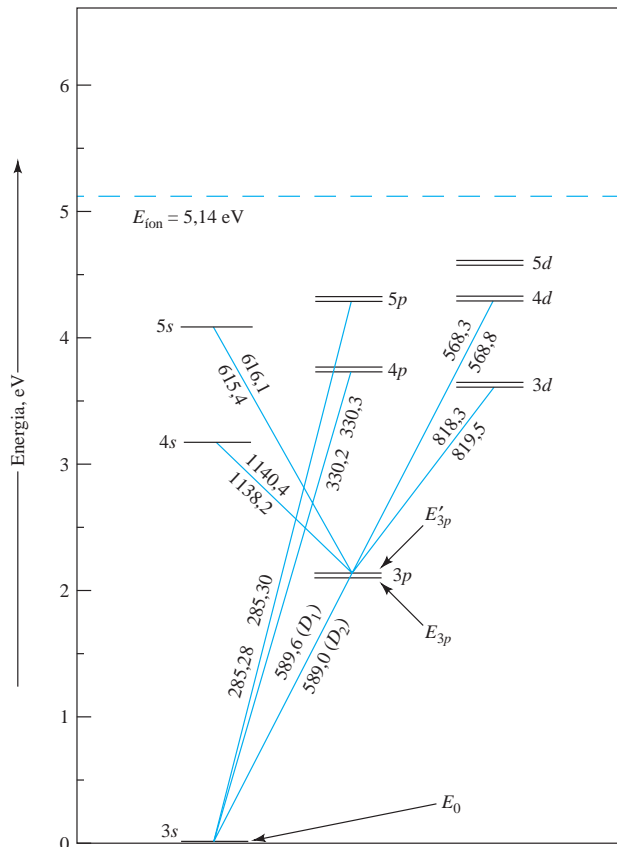


Figura 24-20 Diagrama de níveis de energia para o sódio no qual as linhas horizontais representam os orbitais atômicos, os quais são identificados pelas suas respectivas notações. A escala vertical é a energia do orbital dada em elétron-volts (eV) e as energias dos estados excitados relativos ao orbital do estado fundamental $3s$ podem ser lidas a partir do eixo vertical. A linha de cor cinza mostra as transições permitidas que resultam em emissão de diversos comprimentos de onda (em nm) indicados próximo às linhas. A linha horizontal interrompida representa a energia de ionização do sódio. (Adaptado de J. D. Ingle, Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 206. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.)

◀ As larguras das linhas de átomos em um meio, como em uma chama, são da ordem de 0,1 a 0,01 Å. Os comprimentos de onda das linhas atômicas são únicos para cada elemento e são freqüentemente empregados em análises qualitativas.

3p na Figura 24-20. O resultado é que o processo de emissão a partir de dois níveis 3p muito próximos produz duas linhas correspondentes também muito próximas no espectro de emissão denominadas **dubleto**. Essas linhas, indicadas pelas transições rotuladas de D_1 e D_2 na Figura 24-2, são as famosas linhas “D” de Fraunhofer discutidas no Destaque 24-1. Elas são tão intensas que aparecem completamente fora da escala no canto superior direito do espectro de emissão na Figura 24-19.

A transição a partir do estado mais energético 4p para o estado fundamental (ver a Figura 24-20) produz um segundo *dubleto* em comprimento de onda mais curto. A linha que aparece próxima de 330 nm na Figura 24-19 resulta dessas transições. A transição 4d para 3p fornece um terceiro *dubleto* em cerca de 568 nm. Observe que todos os três *dubletos* aparecem no espectro de emissão da Figura 24-19 como uma única linha. Isso é o resultado da resolução limitada do espectrômetro empregado para produzir o espectro, como discutido nas Seções 25A-3 e 28A-1. É importante notar que os comprimentos de onda mostrados na Figura 24-20 são idênticos aos comprimentos de onda de pico de absorção do sódio (ver Figura 24-11) uma vez que as transições envolvidas ocorrem entre os mesmos pares de estados.

À primeira vista, pode parecer que a radiação poderia ser absorvida e emitida por átomos entre quaisquer pares de estados apresentados na Figura 24-20, porém, de fato, somente certas transições são permitidas enquanto outras são proibidas. As transições que são permitidas ou proibidas de produzirem linhas nos espectros atômicos dos elementos são determinadas pelas leis da mecânica quântica na qual são denominadas **regras de seleção**. Essas regras estão além do escopo da nossa discussão.⁷

Espectros de Bandas

Os espectros de bandas são produzidos com frequência em fontes espectrais devido à presença de radicais gasosos ou pequenas moléculas. Por exemplo, na Figura 24-19, bandas de OH, MgOH e MgO são apontadas e consistem em uma série de linhas muito próximas que não podem ser resolvidas completa-

mente pelo instrumento utilizado na obtenção do espectro. As bandas se originam de numerosos níveis vibracionais quantizados que se sobrepõem ao nível energético do estado fundamental da molécula. Para uma discussão complementar a respeito de espectros de bandas ver a Seção 28B-3.

► Um espectro de emissão contínuas de bandas é constituído por muitas linhas próximas que são muito difíceis de ser resolvidas.

Espectros Contínuos

Como pode ser observado na Figura 24-21, espectros verdadeiramente contínuos são produzidos quando sólidos, como o carbono e o tungstênio, são aquecidos à incandescência. A radiação térmica desse tipo, a qual é denominada radiação de corpo negro, é mais característica da temperatura da superfície emissora que do material que a constitui. A radiação de corpo negro é produzida por um sem-número de

oscilações atômicas e moleculares excitadas por energia térmica em um sólido condensado. Observe que a energia dos picos na Figura 24-21 se desloca para menores comprimentos de onda com o aumento da temperatura. Como mostra a figura, uma temperatura muito alta é necessária para levar uma fonte termicamente excitada a emitir uma fração substancial da sua energia como radiação ultravioleta.

► Os espectros de emissão não apresentam qualquer característica de linhas e geralmente são produzidos pelo aquecimento de sólidos a altas temperaturas.

Parte do fundo de radiação contínua do espectro de uma chama, como mostrado na Figura 24-19, é produzida, provavelmente, por partículas incandescentes presentes na chama. Note que esse fundo diminui rapidamente à medida que o comprimento de onda se aproxima da região ultravioleta do espectro.

Os sólidos aquecidos são importantes fontes de radiação infravermelha, visível e ultravioleta de comprimento de onda mais longo, em instrumentos analíticos, como veremos no Capítulo 25.

⁷J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 205. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

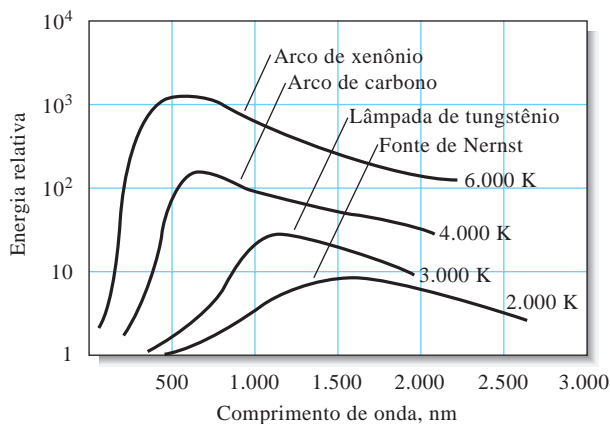


Figura 24-21 Curvas de radiação de corpo negro para várias fontes de luz. Observe o deslocamento dos picos com a variação da temperatura das fontes.

Efeito da Concentração em Espectros de Linhas e de Bandas

A potência radiante P de uma linha ou banda depende diretamente do número de átomos ou moléculas excitados, o que por sua vez é proporcional à concentração da espécie presente na fonte. Então, podemos escrever

$$P = kc \quad (24-16)$$

em que k é uma constante de proporcionalidade. Essa relação é a base da espectroscopia quantitativa de emissão, a qual será descrita em mais detalhe na Seção 28C.

24D-2 Emissão por Fluorescência e Fosforescência

A fluorescência e a fosforescência são processos de emissão analiticamente importantes nos quais os átomos ou moléculas são excitados pela absorção de um feixe de radiação eletromagnética. A espécie excitada então relaxa para o estado fundamental fornecendo seu excesso de energia como fótons. A fluorescência ocorre muito mais rapidamente que a fosforescência e se completa em cerca de 10^{-5} s (ou menos) depois do momento da excitação. A emissão por fosforescência pode se estender por minutos ou mesmo por horas depois do final da irradiação. Nossas discussões serão focadas mais no fenômeno de fluorescência, pois, em química analítica, esta é consideravelmente mais importante que a fosforescência.

Fluorescência Atômica

Os átomos gasosos fluorescem quando são expostos à radiação com um comprimento de onda que se iguala exatamente a uma das linhas de absorção (ou emissão) do elemento em questão. Por exemplo, os átomos de sódio gasosos são promovidos ao estado excitado de energia E_{3p} , como mostrado na Figura 24-20, por meio da absorção de radiação de 589 nm. A relaxação pode então ocorrer por reemissão de radiação fluorescente de comprimento de onda idêntico. Quando os comprimentos de onda de excitação e de emissão são os mesmos, a emissão resultante é chamada **fluorescência ressonante**. Os átomos de sódio poderiam também exibir a fluorescência ressonante quando expostos à radiação de 330 nm ou 285 nm. Além disso, contudo, o elemento poderia também produzir fluorescência não-ressonante relaxando inicialmente para o nível de energia E_{3p} por uma série de colisões não radiativas com outras espécies presentes no meio. Uma relaxação posterior para o estado fundamental pode então ocorrer, quer por emissão de um fóton de 589 nm ou por desativação por meio de novas colisões.

A **fluorescência ressonante** é a radiação idêntica em comprimento de onda à radiação que excitou a fluorescência.

◀ Em 1900, Max Planck (1858-1947) descobriu a fórmula (agora denominada com frequência de lei de radiação de Planck) que modelou quase que perfeitamente curvas como aquelas mostradas na Figura 24-21. Ele fez acompanhar esta descoberta do desenvolvimento de uma teoria que fez duas suposições marcantes em relação aos átomos e moléculas oscilantes em um corpo negro. Ele assumiu (1) que estas espécies poderiam ter somente energias discretas e (2) que elas poderiam absorver ou emitir energia em unidades discretas ou quanta. Estas suposições, as quais estão implícitas na Equação 24-3, forneceram os fundamentos para o desenvolvimento da teoria quântica e eventualmente lhe conferiu o Prêmio Nobel de Física em 1918.

Fluorescência Molecular

A fluorescência é um processo fotoluminescente no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética, como exposto na Figura 24-22a. A espécie excitada então relaxa voltando ao estado fundamental, rendendo seu excesso de energia como fótons. Como observamos na Seção 24D, o tempo de vida de uma espécie excitada é breve porque existem diversos mecanismos pelos quais um átomo ou molécula excitados podem perder seu excesso de energia e relaxar para o estado fundamental. Dois dos mais importantes desses mecanismos, a **relaxação não-radiativa** e a **emissão fluorescente**, são ilustrados nas Figuras 24-22b e c.

Relaxação Não-radiativa Dois tipos de relaxação não-radiativa são apresentados na Figura 24-22b. A **desativação vibracional** ou **relaxação**, indicada por setas onduladas curtas entre os níveis vibracionais, ocorre durante as colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas do solvente. Durante as colisões, o excesso de energia vibracional é transferido para as moléculas do solvente em uma série de etapas, como indicado na figura. O ganho em energia vibracional do solvente reflete-se em um ligeiro aumento da temperatura do meio. A relaxação vibracional é um processo tão eficiente de desativação que o tempo de vida do estado excitado é de somente cerca de 10^{-15} s. A relaxação não-radiativa entre o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado e o nível vibracional superior de outro estado eletrônico também pode ocorrer. Este tipo de relaxação, que é denominada **conversão interna**, é indicado pelas duas setas onduladas mais longas na Figura 24-22b e é um processo muito menos eficiente que a relaxação vibracional, de forma que o tempo médio de vida de um estado eletrônico excitado está entre 10^{-9} e 10^{-6} s. Os mecanismos pelos quais esse tipo de relaxação ocorre não são completamente compreendidos, porém, o efeito líquido é novamente o aumento da temperatura do meio.

Fluorescência São poucas as moléculas que fluorescem porque a fluorescência requer características estruturais que diminuam a velocidade dos processos de relaxação não-radiativos ilustrados na Figura 24-22b e que aumentem a velocidade da relaxação por fluorescência mostrada na Figura 24-22c. Muitas moléculas falham em apresentar essas características e sofrem relaxação não-radiativa a uma velocidade

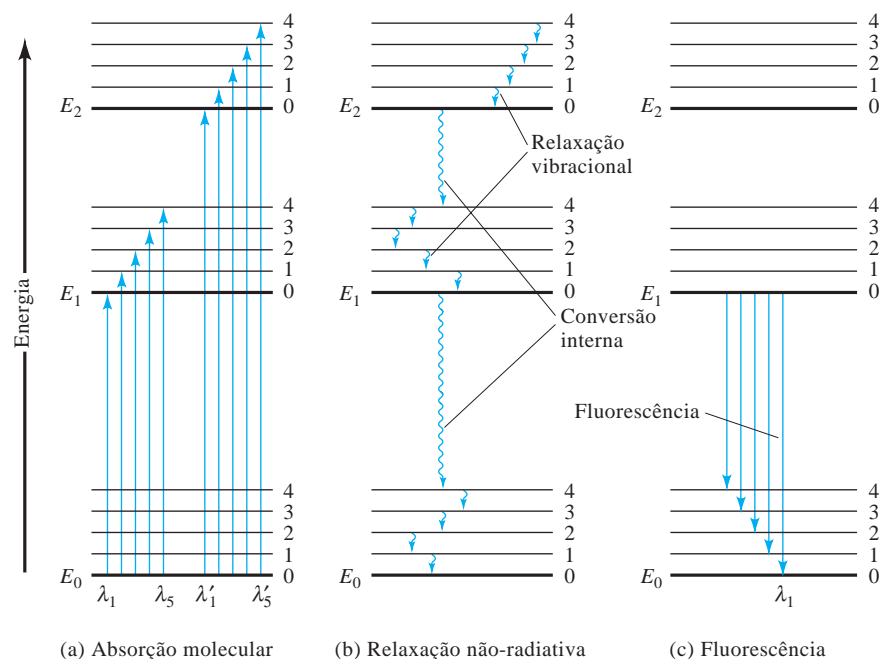


Figura 24-22 Diagrama de níveis de energia mostrando algumas alterações de energia que ocorrem durante a absorção. Relaxação não-radiativa e fluorescência por uma espécie molecular.

que é significativamente maior que a velocidade de relaxação radiativa; portanto, a fluorescência não ocorre. Como mostrado na Figura 24-22c, as bandas de radiação são produzidas quando moléculas relaxam do estado vibracional de mais baixa energia do estado excitado E_1 para os muitos níveis vibracionais do estado E_0 . Como no caso das bandas de absorção molecular, as bandas de fluorescência constituem-se em um grande número de linhas próximas umas das outras e que são geralmente difíceis de ser resolvidas. Observe que a transição de E_1 para o estado vibracional mais baixo do estado fundamental (λ_1) apresenta a maior energia de todas as transições na banda. O resultado é que todas as outras linhas que terminam em níveis vibracionais mais altos do estado fundamental são de menor energia e produzem emissão fluorescente de comprimentos de onda maiores que λ_1 . Isto é, as bandas de fluorescência molecular consistem na sua maior parte de linhas de comprimentos de onda maiores que a banda de radiação absorvida, responsável pela sua excitação. Esse deslocamento no comprimento de onda é chamado, algumas vezes, **deslocamento Stokes**. Uma discussão mais detalhada sobre a fluorescência molecular é feita no Capítulo 27.

O **deslocamento Stokes** refere-se à radiação fluorescente que ocorre em comprimentos de onda maiores que o comprimento de onda empregado para excitar a fluorescência.

EXERCÍCIOS NA WEB

Para aprender mais sobre a lei de Beer, use o *site* Google para encontrar o Glossário da IUPAC de Termos Empregados em Fotoquímica. Encontre a forma pela qual a absorvidade molar de um composto (ϵ) se relaciona com a secção de choque de absorção (σ). Multiplique a secção de choque pelo número de Avogadro e observe o resultado. Como o resultado iria se alterar se a absorvância fosse expressa como $A = -\ln(P/P_0)$ em vez da definição usual em termos de logaritmos na base 10? Quais são as unidades de σ ? Qual das quantidades ϵ ou σ é uma quantidade macroscópica? Qual é uma quantidade microscópica? Observe que o termo da IUPAC para absorvidade molar é **coeficiente de absorvidade molar**. Qual desses termos é mais adequado. Explique e justifique sua resposta.

XXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

- *24-1. Por que uma solução de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ é azul?
- 24-2. Qual é a relação entre
*(a) absorvância e transmitância?
(b) absorvidade a e absorvidade molar ϵ ?
- *24-3. Identifique os fatores que fazem que a relação da lei de Beer se desvie da linearidade.
- 24-4. Descreva a diferença entre os desvios “reais” da lei de Beer e aqueles advindos da instrumentação ou de fatores químicos.
- 24-5. Como uma transição eletrônica se assemelha a uma transição vibracional? Como elas se diferem?
- 24-6. Calcule a frequência em hertz de
*(a) um feixe de raios X com comprimento de onda igual a $2,97 \text{ \AA}$.
(b) uma linha de emissão do cobre a $324,7 \text{ nm}$.
*(c) a linha a $632,8 \text{ nm}$ produzida pelo laser de He-Ne.
(d) a saída de um laser de CO_2 a $10,6 \mu\text{m}$.
*(e) um pico de absorção infravermelho a $3,75 \mu\text{m}$.
(f) um feixe de microondas de $1,86 \text{ cm}$.
- 24-7. Calcular o comprimento de onda em centímetros de

- *(a) uma torre de um aeroporto transmitindo em 118,6 MHz.
 (b) um ANR (auxiliar de navegação por rádio) transmitindo em 114,10 kHz.
 *(c) um sinal de RNM em 135 MHz.
 (d) um pico de absorção com número de onda igual a 1.375 cm^{-1} .
- 24-8.** Um espectrofotômetro infravermelho simples cobre a faixa de comprimento de onda de 3 a $15 \mu\text{m}$. Expresse essa faixa em termos de (a) número de onda e (b) em hertz.
- ***24-9.** Um instrumento ultravioleta/visível/infravermelho próximo sofisticado apresenta uma faixa de comprimento de onda de 185 a 3.000 nm. Quais são as faixas do instrumento em número de onda e em frequência?
- ***24-10.** Calcule a frequência em hertz e a energia em joules de um fóton de raio X com comprimento de onda de $2,35 \text{ \AA}$.
- 24-11.** Calcular o comprimento de onda e a energia em joules associada com um sinal de 220 MHz.
- 24-12.** Calcular o comprimento de onda
 *(a) da linha de sódio a 589 nm em uma solução aquosa de índice de refração igual a 1,27.
 (b) da saída de um laser de He-Ne a 632,8 nm quando este atravessa uma peça de quartzo que apresenta índice de refração igual a 1,55.
- 24-13.** Quais são as unidades de absorvidade quando o caminho óptico é dado em centímetros e a concentração é expressa em
 *(a) partes por milhão?
 (b) microgramas por litro?
 *(c) porcentagem de massa por volume?
 (d) gramas por litro?
- 24-14.** Expresse as seguintes absorbâncias em termos de porcentagem de transmitância:
 *(a) 0,0350
 (b) 0,936
 *(c) 0,310
 (d) 0,232
 *(e) 0,494
 (f) 0,104
- 24-15.** Converta os seguintes dados de transmitâncias para as respectivas absorbâncias:
 *(a) 22,7%
 (b) 0,567
 *(c) 31,5%
 (d) 7,93%
 *(e) 0,103
 (f) 58,2%
- 24-16.** Calcule a porcentagem de transmitância de soluções que apresentam duas vezes as absorbâncias listadas no Problema 24-14.
- 24-17.** Calcular as absorbâncias de soluções com a metade das transmitâncias daquelas do Problema 24-15.
- 24-18.** Avalie as quantidades que faltam na tabela a seguir. Quando necessário, use o valor 200 como massa molar do analito.


	A	%T	ϵ	a	b	c	
			$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$	cm	M	ppm
*(a)	0,172		$4,23 \times 10^3$		1,00		
(b)		44,9		0,0258		$1,35 \times 10^{-4}$	
*(c)	0,520		$7,95 \times 10^3$		1,00		
(d)		39,6		0,0912			1,76
*(e)			$3,73 \times 10^3$		0,100	$1,71 \times 10^{-3}$	
(f)		83,6			1,00	$8,07 \times 10^{-6}$	
*(g)	0,798				1,50		33,6
(h)		11,1	$1,35 \times 10^4$			$7,07 \times 10^{-5}$	
*(i)		5,23	$9,78 \times 10^3$				5,24
(j)	0,179				1,00	$7,19 \times 10^{-5}$	

- *24-19.** Uma solução contendo 8,75 ppm de KMnO_4 apresenta uma transmitância de 0,743 em uma célula de 1,00 cm a 520 nm. Calcular a absorptividade molar do KMnO_4 .
- 24-20.** O berílio(II) forma um complexo com a acetilacetona ($166,2 \text{ g mol}^{-1}$). Calcular a absorptividade molar do complexo, dado que uma solução 1,34 ppm apresenta uma transmitância de 55,7% quando medida em uma célula de 1,00 cm a 295 nm, o comprimento de onda de máxima absorção.
- *24-21.** A 580 nm, o comprimento de onda de seu máximo de absorção, o complexo FeSCN^{2+} apresenta uma absorptividade molar de $7,00 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcule
- a absorbância de uma solução $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo a 580 nm em uma célula de 1,00 cm.
 - a absorbância de uma solução na qual a concentração do complexo é duas vezes aquela do item (a).
 - a transmitância das soluções descritas nos itens (a) e (b).
 - a absorbância de uma solução que apresenta a metade da transmitância daquela descrita no item (a).
- *24-22.** Uma alíquota de 5,00 mL de uma solução que contém 5,94 ppm de ferro(III) é tratada com um excesso apropriado de KSCN e diluída para 50,00 mL. Qual é a absorbância da solução resultante a 580 nm em uma célula de 2,50 cm? Ver o Problema 24-21 para os dados de absorptividade.
- 24-23.** Uma solução contendo o complexo formado entre Bi(III) e a tiouréia apresenta uma absorptividade molar de $9,32 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 470 nm.
- Qual é a absorbância de uma solução $6,24 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo a 470 nm em uma célula de 1,00 cm.
 - Qual é a porcentagem de transmitância da solução descrita no item (a).
 - Qual é a concentração molar do complexo em uma solução que apresenta a absorbância descrita no item (a) quando medida a 470 nm em uma célula de 5,00 cm.
- *24-24.** O complexo formado entre Cu(I) e 1,10 fenantrolina apresenta uma absorptividade molar de $7.000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 435 nm, o comprimento de onda de máxima absorção. Calcule
- a absorbância de uma solução $6,77 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo quando medida em uma célula de 1,00 cm a 435 nm.
 - a porcentagem de transmitância da solução do item (a).
 - a concentração da solução que em uma célula de 5,00 cm apresenta a mesma absorbância da solução em (a).
 - o caminho óptico necessário para se obter um valor de absorbância que seja igual àquele da solução do item (a) para uma solução do complexo de concentração igual a $3,40 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.
- *24-25.** Uma solução cujo valor “verdadeiro” de absorbância [$A = -\log(P/P_0)$] é igual a 2,10 foi colocada em um espectrofotômetro com uma porcentagem de luz espúria (P_s/P_0) de 0,75. Qual é a absorbância A' que será medida? Qual é o erro relativo resultante?
- 24-26.** Um composto X deve ser determinado por espectrofotometria UV/visível. Uma curva de calibração é construída a partir de soluções padrão de X com os seguintes resultados: 0,50 ppm, $A = 0,24$; 1,5 ppm, $A = 0,36$; 2,5 ppm, $A = 0,44$; 3,5 ppm, $A = 0,59$; 4,5 ppm, $A = 0,70$. Uma amostra de X forneceu uma absorbância igual a 0,50 nas mesmas condições de medida dos padrões. Encontre a inclinação e a interseção da curva de calibração, o erro padrão em y, a concentração da amostra de X de concentração desconhecida, o desvio padrão na concentração de X. Construa um gráfico da curva analítica e determine, manualmente, empregando o gráfico, a concentração da amostra.
- *24-27.** Uma forma comum de determinar fósforo em urina consiste em tratar a amostra, com molibdênio(VI) após se remover as proteínas, e então reduzir o complexo 12-molibdofosfato com ácido ascórbico para

fornecer uma espécie de cor azul intensa. A absorvância do azul de molibdênio pode ser medida a 650 nm. Um paciente produziu 1.122 mL de urina em 24 horas. Uma alíquota de 1,00 mL da amostra foi tratada com Mo(VI) e ácido ascórbico e foi diluída para um volume de 50,00 mL. Uma curva analítica foi preparada tratando-se alíquotas de 1,00 mL de soluções padrão de fosfato da mesma forma que a amostra de urina. As absorvâncias dos padrões e da amostra de urina foram medidas a 650 nm, obtendo-se os seguintes resultados:

Solução	Absorvância a 650 nm
1,00 ppm P	0,230
2,00 ppm P	0,436
3,00 ppm P	0,638
4,00 ppm P	0,848
Amostra de urina	0,518

- (a) Encontre a inclinação, o intercepto e o erro padrão em y da curva de calibração. Construa um gráfico da curva de calibração. Determine a concentração em ppm de P na amostra de urina e seu desvio padrão a partir da equação da reta obtida por mínimos quadrados. Compare a concentração desconhecida com aquela obtida manualmente por meio do gráfico da curva de calibração.
- (b) Qual massa, em gramas, foi eliminada pelo paciente por dia?
- (c) Qual é a concentração de fosfato na urina em mmol L^{-1} .

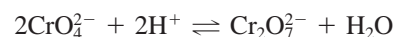
 **24-28.** O nitrito é determinado comumente por meio de um procedimento colorimétrico empregando-se uma reação denominada reação de Griess. Nessa reação, a amostra contendo nitrito reage com a sulfanilamida e N-(1-Naftil) etilenodiamina para formar uma espécie colorida que absorve a 550 nm. Empregando-se um instrumento automático de análise, os seguintes resultados foram obtidos para soluções padrão de

nitrito e para uma amostra contendo uma quantidade desconhecida dessa espécie:

Solução	Absorvância a 550 nm
2,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,065
6,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,205
10,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,338
14,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,474
18,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,598
Amostra	0,402

- (a) Encontre a inclinação, o intercepto e o desvio padrão da curva de calibração.
- (b) Construa um gráfico da curva de calibração.
- (c) Determine a concentração de nitrito na amostra e o seu desvio padrão.

24-29. A constante de equilíbrio para a reação



é $4,2 \times 10^{14}$. As absorvâncias molares para as duas espécies principais na solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ são

λ , nm	$\epsilon_1(\text{CrO}_4^{2-})$	$\epsilon_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$
345	$1,84 \times 10^3$	$10,7 \times 10^2$
370	$4,81 \times 10^3$	$7,28 \times 10^2$
400	$1,88 \times 10^3$	$1,89 \times 10^2$

Quatro soluções foram preparadas dissolvendo-se $4,00 \times 10^{-4}$; $3,00 \times 10^{-4}$; $2,00 \times 10^{-4}$; e $1,00 \times 10^{-4}$ mols de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em água e diluindo-se a 1,00 L com um tampão a pH 5,60. Calcular a absorvância teórica (em célula de 1,00 cm) para cada solução e plotar os dados para (a) 345 nm; (b) 370 nm; (c) 400 nm.

24-30. Problema Desafiador. O NIST mantém uma base de dados dos espectros dos elementos no endereço <http://physlab2.nist.gov/>. Os seguintes níveis de energia para a espécie neutra de lítio foram obtidos dessa base de dados:

Configuração Eletrônica	Nível, eV
$1s^22s^1$	0,00000
$1s^22p^1$	1,847819 1,847861
$1s^23s^1$	3,373130
$1s^23p^1$	3,834260 3,834260
$1s^23d^1$	3,878609 3,878614
$1s^24s^1$	4,340944
$1s^24p^1$	4,521650 4,521650
$1s^24d^1$	4,540722 4,540725

- (a) Construa um diagrama parcial de energia similar àquele da Figura 24-20. Identifique cada nível de energia com o seu orbital correspondente. Observe a energia da primeira ionização do lítio no *site* do NIST e indique-a com uma linha horizontal no seu diagrama.
- (b) Navegue na página do NIST na Web e selecione o *link Physical Reference Data*. Localize e selecione o banco de dados atômicos espectrais (*Atomic Spectral Data*) e clique no ícone *Lines*. Utilize o formulário para obter as linhas espectrais para o Li (I) entre 300 nm e 700 nm, incluindo as informações de níveis de energia. Observe que a tabela obtida contém os comprimentos de onda, a intensidade relativa e as mudanças na configuração eletrônica para as transições que originam cada uma das linhas. Adicione linhas conectando os níveis de energia parcial do diagrama do item (a) para ilustrar as transições e identifique cada linha com o comprimento de onda de emissão. Quais das transições em seu diagrama se referem a *dubletos*.
- (c) Empregue os dados de intensidade *versus* comprimento de onda que você obteve em (b) para esquematizar um espectro de emissão para o lítio. Colocando-se uma amostra de Li_2CO_3 em uma chama, qual seria a cor da chama?
- (d) Descreva como o espectro da chama de um composto iônico de lítio, como o Li_2CO_3 , produz o espectro de átomos neutros de lítio.
- (e) Aparentemente não há linhas de emissão para o lítio entre 544 nm e 610 nm. Por quê?
- (f) Descreva como a informação obtida nesse problema poderia ser empregada para se detectar a presença de lítio em urina. Como você determinaria a quantidade de lítio quantitativamente?

CAPÍTULO 25

Instrumentos para a Espectrometria Óptica

Em 23 de fevereiro de 1987 houve o aparecimento da Supernova 1987a, a primeira estrela visível a olho nu a surgir em mais de 400 anos. Coincidindo com a supernova ocorreu uma rajada de neutrinos não-usual, a qual foi observada pelo detector subterrâneo Irvine-Michigan-Brookhaven, recentemente reformado. Esse detector consiste em um volume de 6.800 metros cúbicos de água cercado por 2.048 tubos fotomultiplicadores de grande área e alta sensibilidade alocados em uma mina de sal sob o Lago Erie. Quando pelo menos 20 fotomultiplicadoras detectam um pulso de radiação Cherenkov azul gerado pelo impacto dos neutrinos com as moléculas de água dentro de um intervalo de tempo de 55 ns, atesta-se a ocorrência de um neutrino. Esse detector e outros como ele foram construídos com a finalidade de detectar o decaimento espontâneo de prótons nas moléculas de água. Esses experimentos são de longa duração e os dados do detector registrados continuamente. Em consequência, o detector estava preparado para monitorar a rajada de neutrinos da Supernova 1987a. O tubo fotomultiplicador é um dos tipos de detectores de radiação descritos neste capítulo.

Com freqüência, denominamos as regiões do UV/visível e IV do espectro de região óptica. Mesmo sabendo que o nervo óptico responde somente à radiação visível, as outras regiões são incluídas pelo fato de que as lentes, espelhos, prismas e redes empregados são semelhantes e operam de maneira comparável. Portanto, a espectroscopia nas regiões do UV/visível e IV é sempre chamada **espectroscopia óptica**.

Os componentes básicos dos instrumentos analíticos para a espectroscopia de absorção, bem como para espectroscopia de emissão e fluorescência, são notavelmente semelhantes em sua função e nos seus requisitos de desempenho, quer sejam desenhados para a radiação ultravioleta (UV), visível ou infravermelha (IV). Em razão dessas semelhanças, esses instrumentos são freqüentemente designados por **instrumentos ópticos**, mesmo sabendo-se que o olho humano é sensível somente à região do visível. Neste capítulo, examinaremos primeiro as características dos componentes comuns a todos os instrumentos ópticos. Então iremos considerar as características de instrumentos típicos projetados para a espectroscopia de absorção no UV, visível e IV.

25A COMPONENTES DOS INSTRUMENTOS

Muitos instrumentos espectroscópicos para uso nas regiões do UV/visível e IV apresentam cinco componentes: (1) uma fonte estável de energia radiante; (2) um seletor de comprimento de onda que isola uma região limitada do espectro para a medida; (3) um ou mais recipientes para a amostra; (4) um detector de radiação, o qual converte a energia radiante para um sinal elétrico mensurável; e (5) uma unidade

de processamento e de leitura do sinal, geralmente constituída por um circuito eletrônico e, nos instrumentos modernos, por um computador. A Figura 25-1 ilustra as três configurações resultantes do arranjo destes componentes, destinadas a efetuar as medidas espectroscópicas ópticas. Como pode ser visto na figura, os componentes (3), (4) e (5) apresentam configurações semelhantes independentemente do tipo de medida.

Os primeiros dois tipos de arranjo, para a espectroscopia de absorção e fluorescência, requerem uma fonte de radiação externa. Nas medições de absorção (ver Figura 25-1a), a atenuação da fonte de radiação a um comprimento de onda selecionado é medida. Nas medições da fluorescência (ver Figura 25-1b), a fonte excita o analito que produz a emissão de radiação característica, a qual é normalmente medida a um ângulo de 90° com respeito ao feixe incidente proveniente da fonte. Na espectroscopia de emissão (ver Figura 25-1c), a amostra é um emissor por si mesma e nenhuma fonte de radiação externa faz-se necessária. Em métodos de emissão, a amostra é em geral introduzida em um plasma ou uma chama que provê energia térmica suficiente para levar o analito a emitir uma radiação característica. Os métodos de fluorescência e emissão são descritos em mais detalhes nos Capítulos 27 e 28, respectivamente.

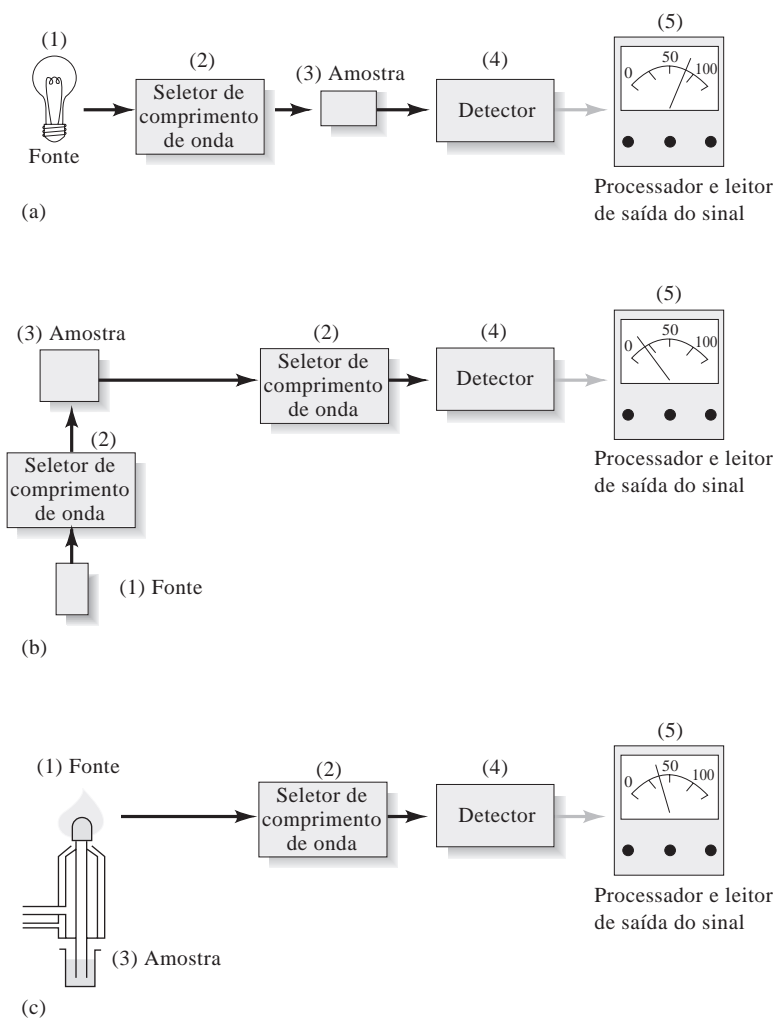


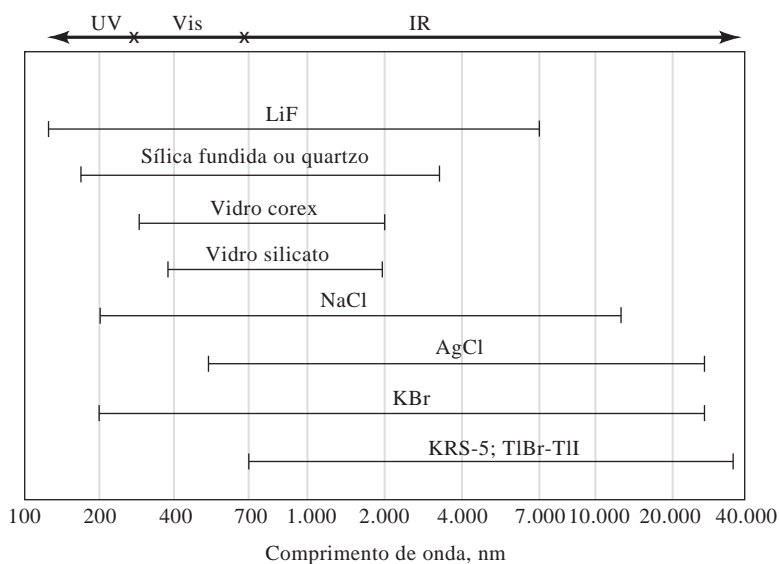
Figura 25-1 Componentes de vários tipos de instrumentos para a espectroscopia óptica. Em (a) é mostrado o arranjo para as medidas de absorbância. Observe que a radiação de comprimento de onda selecionado atravessa por meio da amostra e a radiação transmitida é medida na unidade de detecção/processamento de sinal/leitura. Em alguns instrumentos, as posições da amostra e do seletor de comprimento de onda são invertidas. Em (b), é indicada a configuração para as medidas de fluorescência. Aqui, dois seletores de comprimento de onda são necessários para selecionar os comprimentos de onda de excitação e da emissão. A radiação da fonte é selecionada e incidida na amostra e a radiação emitida é medida, geralmente em ângulo reto para evitar o espalhamento. Em (c), é indicada a configuração para a espectroscopia de emissão. Aqui, uma fonte de energia térmica, como uma chama ou plasma, produz um vapor do analito que emite uma radiação isolada pelo seletor de comprimento de onda e convertida a um sinal elétrico pelo detector.

25A-1 Materiais Ópticos

As células, janelas, lentes, espelhos e elementos de seleção de comprimento de onda devem, nos instrumentos de espectroscopia óptica, transmitir a radiação na região de comprimento de onda investigada. A Figura 25-2 mostra as faixas de comprimento de onda úteis para vários materiais ópticos que são empregados nas regiões do UV, visível e IV do espectro. O vidro silicato comum é completamente adequado para o uso na região do visível e apresenta a grande vantagem de ser de baixo custo. Na região do UV, em com-

primentos de onda mais curtos que 380 nm, o vidro começa a absorver e deve ser substituído por quartzo ou sílica fundida. Também, na região do IV, tanto o vidro, o quartzo e a sílica fundida absorvem comprimentos de onda mais longos que aproximadamente $2,5 \mu\text{m}$. Portanto, os elementos ópticos para a espectrometria no IV são feitos tipicamente de sais haletos ou, em alguns casos, de materiais poliméricos.

Figura 25-2 Faixas de transmitância para vários materiais ópticos. Os vidros comuns são bons para a região do visível, enquanto sílica fundida ou quartzo são necessários para a região do UV (< 380 nm). Os sais haletos (KBr, NaCl, AgCl) são freqüentemente empregados na região do IV, mas têm as desvantagens de ser de custo alto e algo solúvel em água.



25A-2 Fontes Espectroscópicas

Para ser adequada aos estudos espectroscópicos, uma fonte deve gerar um feixe de radiação que seja suficientemente potente para permitir fácil detecção e medida. Além disso, sua potência de saída deve ser estável por períodos razoáveis de tempo. Tipicamente, para uma boa estabilidade, uma fonte elétrica de alimentação bem regulada deve prover a potência para a fonte. As fontes espectroscópicas são de dois tipos: **fontes contínuas**, as quais emitem radiação cuja intensidade se altera lentamente em função do comprimento de onda e **fontes de linhas**, as quais emitem um número limitado de linhas espectrais, cada uma delas abrangendo uma região muito limitada de comprimento de onda. A distinção entre essas fontes é ilustrada na Figura 25-3. As fontes podem ser classificadas também como **ininterruptas** (contínuas, no sentido de que sua emissão não é interrompida com o tempo) e **pulsadas**, que emitem radiação periodicamente interrompida.

Uma fonte contínua fornece uma distribuição de comprimentos de onda ampla dentro de uma faixa espectral em particular. Essa distribuição é conhecida como **contínuo espectral**.

Uma fonte contínua fornece uma distribuição de comprimentos de onda ampla dentro de uma faixa espectral em particular. Essa distribuição é conhecida como **contínuo espectral**.

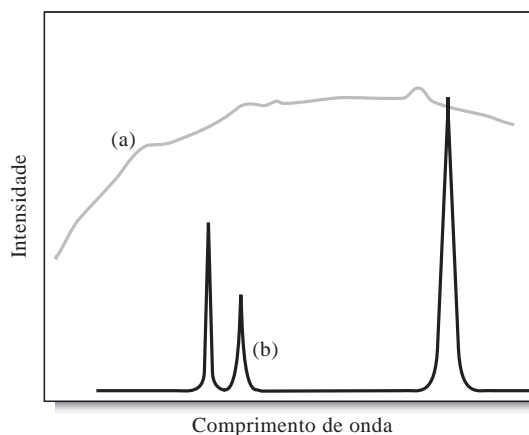


Figura 25-3 Tipos de fontes espectrais. O espectro de uma fonte contínua (a) é muito mais largo que aquele de uma fonte de linhas (b).

TABELA 25-1

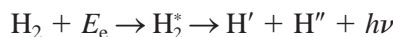
Fontes Contínuas para a Espectroscopia Óptica		
Fonte	Região de Comprimento de Onda, nm	Tipo de Espectroscopia
Lâmpada de xenônio	250–600	Fluorescência molecular
Lâmpadas de H ₂ e D ₂	160–380	Absorção molecular no UV
Lâmpada de tungstênio/halogênio	240–2.500	Absorção molecular no UB/visível/IV-próximo
Lâmpada de tungstênio	350–2.200	Absorção molecular no Visível/IV-próximo
Fonte de Nernst	400–20.000	Absorção molecular no IV
Fio de níquel-crômio	750–20.000	Absorção molecular no IV
Globar	1.200–40.000	Absorção molecular no IV

Fontes Contínuas para a Região do Ultravioleta/Visível

As fontes contínuas mais largamente empregadas na faixa do UV/visível estão listadas na Tabela 25-1. Uma lâmpada comum de filamento de tungstênio fornece uma distribuição de comprimentos de onda de 320 a 2.500 nm (Figura 25-4). Geralmente, essas lâmpadas operam a uma temperatura de cerca de 2.900 K, a qual produz radiação útil a partir de cerca de 350 até 2.200 nm.

As lâmpadas de tungstênio/halogênio, também chamadas lâmpadas de quartzo halógenas, contêm uma pequena quantidade de iodo dentro do bulbo de quartzo que aloja o filamento. O quartzo permite que o filamento seja operado a temperaturas de cerca de 3.500 K, o que leva à alta intensidade e estende a faixa da lâmpada até a região do UV. O tempo de vida de uma lâmpada de tungstênio/halogênio é mais que o dobro daquele de uma lâmpada comum de tungstênio porque a vida dessa última é limitada pela sublimação do tungstênio do filamento. Na presença de iodo, o tungstênio sublimado reage para formar as moléculas de WI₂, as quais se difundem de volta ao filamento aquecido no qual se decompõem e redepõem como átomos de W. Essas lâmpadas têm encontrado um uso ainda crescente em instrumentos espectroscópicos modernos por causa de sua faixa de comprimento de onda extensa, alta intensidade e longa duração.

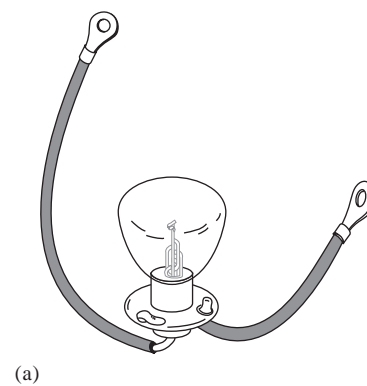
As lâmpadas de deutério (e também de hidrogênio) são freqüentemente empregadas para fornecer radiação contínua na região do UV. Uma lâmpada de deutério consiste em um tubo cilíndrico que contém deutério a baixa pressão, com uma janela de quartzo para a saída de radiação (Figura 25-5). O mecanismo pelo qual essa fonte produz uma radiação contínua envolve a formação de moléculas excitadas D₂^{*} (ou H₂^{*}) pela absorção de energia elétrica. Essas espécies se dissociam para fornecer dois átomos de hidrogênio ou deutério mais um fóton ultravioleta. As reações para o hidrogênio são



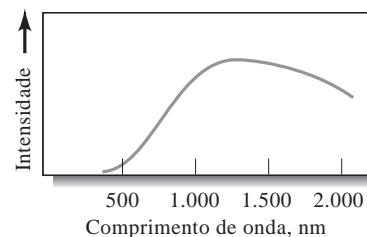
em que E_e é a energia elétrica absorvida pela molécula. A energia para o processo global é

$$E_e = E_{\text{H}_2^*} = E_{\text{H}' } + E_{\text{H}'' } + h\nu$$

na qual $E_{\text{H}_2^*}$ é a energia fixa quantizada do H₂^{*} e $E_{\text{H}'}$ e $E_{\text{H}''}$ são as energias cinéticas dos dois átomos de hidrogênio. A soma das duas últimas energias pode variar de zero a $E_{\text{H}_2^*}$. Assim, a energia e a freqüência do fóton pode também variar dentro dessa faixa de energias. Isto é, quando as duas energias cinéticas por acaso são pequenas, $h\nu$ é grande e quando as duas energias são grandes, $h\nu$ é pequeno. Como resultado, as



(a)



(b)

Figura 25-4 (a) Lâmpada de tungstênio do tipo empregado em espectroscopia e seu espectro (b). A intensidade de uma fonte de tungstênio é geralmente muito baixa para os comprimentos de onda menores que 350 nm. Observe que a intensidade atinge um máximo na região do infravermelho próximo do espectro (~1.200 nm, nesse caso).

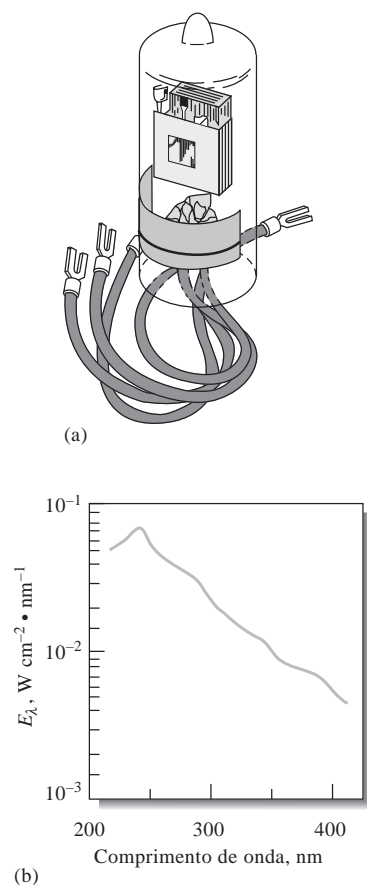


Figura 25-5 (a) Lâmpada de deutério do tipo empregado nos espectrofotômetros e (b) seu espectro. Observe que o máximo de intensidade ocorre a ~ 225 nm. Tipicamente, os instrumentos trocam de fonte de deutério para tungstênio a ~ 350 nm.

lâmpadas de hidrogênio produzem um espectro que é verdadeiramente contínuo desde 160 nm até o início da região do visível. Muitas lâmpadas modernas empregadas para gerar radiação ultravioleta contêm deutério e são de baixa voltagem; nelas, um arco elétrico é formado entre o filamento aquecido recoberto com óxido e um eletrodo metálico (ver Figura 25-5a). O filamento aquecido fornece elétrons para manter a corrente direta a um potencial de cerca de 40 V; uma fonte de alimentação regulada é necessária para se obter intensidades constantes. Ambas as lâmpadas de deutério e hidrogênio fornecem um espectro contínuo útil na região de 160 a 375 nm, como mostrado na Figura 25-5b. No entanto, a lâmpada de deutério é mais largamente utilizada que a lâmpada de hidrogênio em razão de sua maior intensidade. A comprimentos de onda longos (> 360 nm), as lâmpadas geram linhas de emissão, as quais estão superpostas a um contínuo. Para muitas aplicações, essas linhas constituem um problema, porém são úteis para a calibração de instrumentos de absorção.

Outras Fontes de Ultravioleta/Visível

Além das fontes contínuas já discutidas, as fontes de linhas são também importantes para a região do UV/visível. As lâmpadas de arco de mercúrio a baixa pressão são fontes comuns empregadas em detectores em cromatografia líquida. A linha dominante emitida por essas fontes é a linha a 253,7 nm do Hg. Lâmpadas de cátodo oco são também fontes de linhas comuns especificamente utilizadas pela espectroscopia de absorção atômica, como discutido no Capítulo 28. *Lasers* (ver Figura 25-1) têm sido também usados em espectroscopia atômica e molecular, em aplicações com um único comprimento de onda ou de varredura. Os lasers sintonizáveis de corante podem varrer faixas de comprimento de onda de várias centenas de nanômetros, quando mais de um corante for empregado.

DESTAQUE 25-1

Fontes de Laser: Uma Luz Fantástica

Os lasers têm-se tornado fontes úteis em certos tipos de espectroscopias analíticas. Para entender como um laser opera, considere um conjunto de átomos ou moléculas interagindo com uma onda eletromagnética. Para simplificar, consideraremos que os átomos ou moléculas apresentam dois níveis de energia: um nível superior 2 com energia E_2 e um nível baixo 1 com energia E_1 . Se a onda eletromagnética for de frequência correspondente à diferença de energia entre os dois níveis, as espécies excitadas no nível 2 podem ser estimuladas a emitir radiação da mesma frequência e fase que a onda eletromagnética original. Cada **emissão estimulada** gera um fóton, enquanto cada absorção remove um fóton. O número de fótons por segundo, denominado **fluxo radiante Φ** , altera-se com a distância com a qual a radiação interage com o conjunto de átomos ou moléculas. A alteração no fluxo, $d\Phi$, é proporcional ao próprio fluxo, à diferença de populações nos níveis, $n_2 - n_1$, e ao caminho óptico de interação, dz , de acordo com

$$d\Phi = k\Phi(n_2 - n_1) dz$$

em que k é uma constante de proporcionalidade relacionada à absorvidade das espécies absorventes.

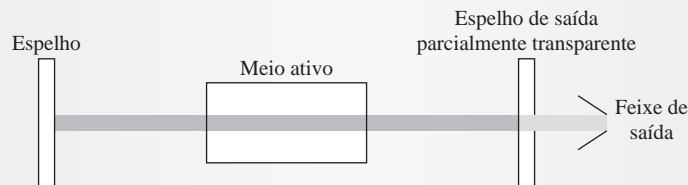


Figura 25D-1 Cavidade de um laser. A onda eletromagnética se move para trás e para a frente entre os espelhos e a onda é amplificada a cada passagem. O espelho de saída é parcialmente transparente para permitir que somente uma fração do feixe passe para fora da cavidade.

Se a população do nível superior pode ser levada a exceder aquela do nível mais baixo, haverá um ganho líquido no fluxo e o sistema vai se comportar como um amplificador. Se $n_2 > n_1$, o sistema atômico ou molecular é dito ser um **meio ativo** e que sofreu uma **inversão de população**. O amplificador resultante é denominado **laser**, termo que se origina das iniciais em inglês de “*light amplification by stimulated emission of radiation*” (amplificação de luz por emissão estimulada de radiação).

O amplificador óptico pode ser convertido em um oscilador colocando-se um meio ativo dentro de uma cavidade ressonante feita com dois espelhos, como mostrado na Figura 25D-1. Quando o ganho do meio ativo iguala-se às perdas no sistema, a oscilação do laser tem início.

A inversão de população é frequentemente encontrada em sistemas atômicos ou moleculares mutáveis nos quais o processo de excitação, chamado **bombeamento**, é obtido de forma elétrica, por meios ópticos ou por reações químicas. Em alguns casos, a inversão de população pode ser sustentada de forma a produzir uma **onda contínua** (OC) como feixe de saída, o qual é constante com respeito ao tempo. Em outros casos, a ação de gerar o laser é autoterminal, de forma que o laser é operado no modo pulsado para produzir um trem de pulsos ou mesmo um único pulso.¹

Há diversos tipos de lasers. Os primeiros lasers operacionais eram **lasers de estado sólido**, no qual o meio ativo era um cristal de rubi. Além do laser de rubi, há muitas outras variedades de estado sólido. Um material muito utilizado contém uma pequena concentração de Nd^{3+} incorporada em um hospedeiro constituído por um cristal (*garnet*) de ítrio-alumínio (YAG, do inglês: *yttrium-aluminium-garnet*). O material ativo é moldado na forma de um bastão e bombeado opticamente por uma lâmpada *flash*, como ilustrado na Figura 25D-2a. As transições envolvidas são mostradas na Figura 25D-2b. O laser de Nd:YAG gera pulsos de nanossegundos com uma saída de alta potência no comprimento de onda de $1,06 \mu\text{m}$. O laser de Nd:YAG é muito popular como fonte de bombeamento para lasers de corante sintonizáveis.

O laser muito comum de hélio-neônio (He-Ne) é um **laser de gás** que opera no modo OC. É amplamente empregado como auxiliar em alinhamentos ópticos e como fonte para alguns tipos de espectroscopia. Os lasers de nitrogênio operam na transição da molécula de nitrogênio a 337,1 nm. Trata-se de um laser autoterminal pulsado que requer um pulso elétrico muito curto para bombear as transições apropriadas. O laser de N_2 é também bastante popular para bombear lasers de corante sintonizáveis, como será discutido mais tarde. Os lasers de **excímero** (dímeros ou trímeros excitados) situam-se entre os lasers de gás mais modernos. Os lasers de excímeros de haletos de gases raros foram primeiramente demonstrados em 1975. Em um tipo popular, uma mistura de gases contendo Ar, F_2 e He produz excímeros de ArF quando sujeita a uma descarga elétrica. O laser de excímero é uma fonte importante de UV para os estudos fotoquímicos, para as aplicações em fluorescência e para bombear lasers de corante sintonizáveis.

(continua)

¹Para informação adicional, ver J. D. Ingle, Jr, e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

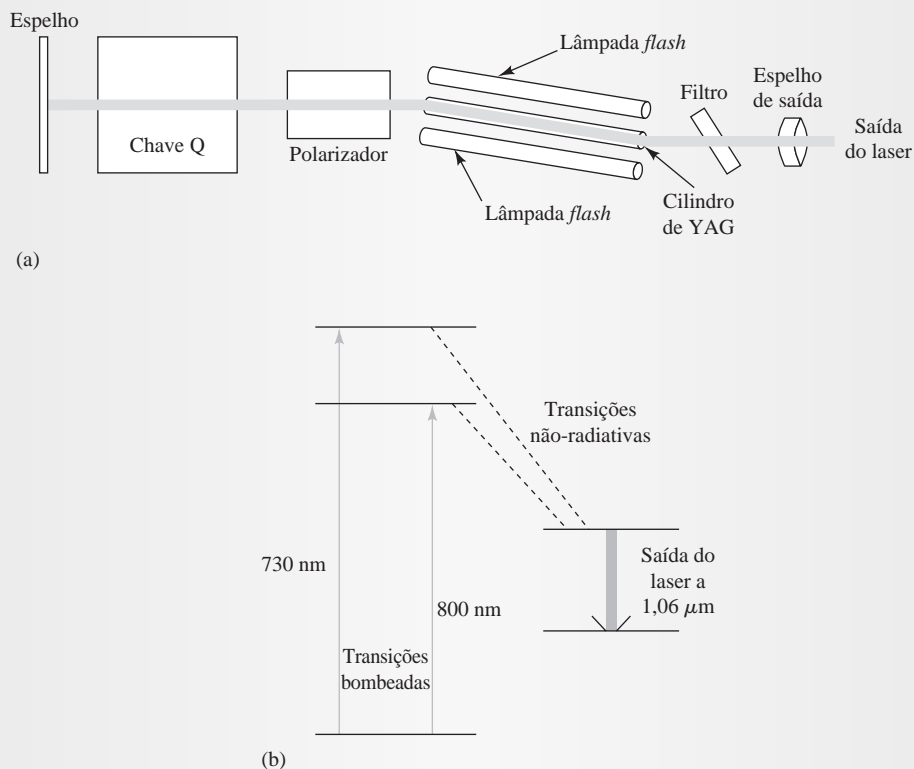


Figura 25D-2 Esquema de um laser de Nd:YAG (a) e níveis de energia (b). As transições bombeadas se situam na região do vermelho do espectro e a saída do laser se situa no infravermelho próximo. O laser é bombeado por uma lâmpada *flash*. A região entre os dois espelhos constitui a cavidade do laser.

Os **lasers de corante** são líquidos e contêm um corante fluorescente como as rodaminas, cumarina ou fluoriscéia. Esses lasers têm sido construídos para operar em comprimentos de onda desde a região do IV até a região do UV. O efeito-laser ocorre geralmente entre o primeiro estado *singlete* e o estado fundamental. Os lasers podem ser bombeados por lâmpadas *flash* ou por outro laser, como aqueles previamente discutidos. O efeito-laser pode ser sustentado sobre uma faixa contínua de comprimentos de onda da ordem de 40 a 50 nm. A faixa larga sobre a qual o efeito-laser ocorre torna o laser de corante adequado para ser sintonizado por meio da inserção de uma rede, um filtro, um prisma ou de um elemento interferométrico dentro da cavidade do laser. Os lasers de corante são muito úteis na espectroscopia de fluorescência molecular e para muitas outras aplicações.

Os **lasers de semicondutores**, também denominados **lasers de diodo**, obtêm a inversão de população entre uma banda de condução e a banda de valência de uma junção *pn* de um diodo. Várias composições do material semicondutor podem ser empregadas para fornecer comprimentos de onda de saída diferentes. Os lasers de diodo podem ser sintonizados sobre um pequeno intervalo de comprimento de onda. Esses lasers produzem saídas na região do IV do espectro. Têm-se tornado extremamente úteis em aparelhos de CD, *drivers* de CD-ROM, impressoras a laser e em aplicações espectroscópicas, como em espectroscopia Raman.

A radiação laser é altamente direcional, espectralmente pura, coerente e de alta intensidade. Essas propriedades têm tornado possível aplicações em pesquisa que são únicas e que não poderiam ser facilmente realizadas com o uso de fontes convencionais. Apesar dos muitos avanços na tecnologia e ciência dos lasers, apenas recentemente esses se tornaram rotineiramente úteis para os instrumentos analíticos. Mesmo atualmente, os lasers de alta potência de Nd:YAG e de exímeros são difíceis de ser alinhados e de se usar. Deveremos observar muitos desenvolvimentos inovadores na tecnologia dos lasers no futuro próximo.

Fontes Contínuas na Região do Infravermelho

As fontes contínuas de radiação IV são normalmente constituídas por sólidos inertes aquecidos. Uma fonte tipo **Globar** é constituída por um cilindro de carvão de silício; a radiação infravermelha é emitida quando o Globar é aquecido a cerca de 1.500 °C pela passagem de eletricidade. A Tabela 25-1 fornece as faixas de comprimento de onda dessas fontes.

A fonte de Nernst é constituída por um cilindro de óxidos de zircônio e ítrio que emite radiação IV quando aquecido a alta temperatura por uma corrente elétrica. Os espirais de fio de níquel-crômio aquecidos também servem de fontes de IV de baixo custo.

25A-3 Seletores de Comprimentos de Onda

Os instrumentos espectroscópicos para as regiões do UV e visível são geralmente equipados com um ou mais dispositivos para restringir a radiação que está sendo medida dentro de uma banda estreita que é absorvida ou emitida pelo analito. Esses dispositivos melhoram muito a seletividade e sensibilidade de um instrumento. Além disso, para as medidas de absorvância – como vimos na Seção 24C-2 – as bandas estreitas de radiação reduzem bastante a chance de desvios na lei de Beer oriundos do uso de radiação policromática. Muitos instrumentos empregam um **monocromador** ou um **filtro** para isolar a banda de comprimento de onda desejada de forma que somente essa banda de interesse é detectada e medida. Outros utilizam **espectrógrafos** para desmembrar, ou dispersar, os comprimentos de onda de forma que possam ser detectados pelo uso de detectores multicanais.

Monocromadores e Policromadores

Os monocromadores geralmente possuem uma rede de difração (ver Figura 25-3) para dispersar a radiação sem seus comprimentos de onda constituintes, como mostrado na Figura 25-6a. Girando-se a rede, os comprimentos de onda diferentes podem ser dirigidos para uma fenda de saída. Os instrumentos antigos empregavam prismas para esse propósito (ver Figura 25-6b). O comprimento de onda de saída de um monocromador pode ser variado continuamente sobre uma faixa espectral considerável. A faixa de com-

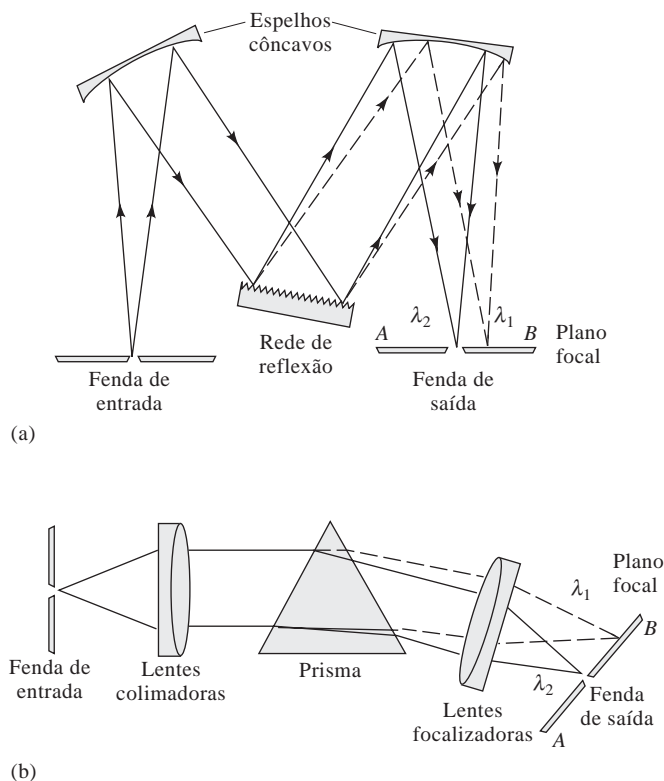


Figura 25-6 Tipos de monocromadores: (a) monocromador de rede; (b) monocromador de prisma. O monocromador esquematizado em (a) segue o desenho de Czerny-Turner, enquanto o monocromador de prisma em (b) segue o desenho de Bunsen. Em ambos os casos, $\lambda_1 > \lambda_2$.

Um **espectrógrafo** é um dispositivo que emprega uma rede para dispersar o espectro. Esse dispositivo inclui uma fenda de entrada para definir a área da fonte a ser amostrada. Uma abertura grande na sua saída permite que uma faixa larga de comprimentos de onda atinja um detector de múltiplos comprimentos de onda. Um **monocromador** é um dispositivo que possui uma fenda de entrada e uma fenda de saída. Essa última é usada para isolar uma banda estreita de comprimentos de onda. Uma banda é isolada a cada vez e diversas bandas podem ser transmitidas seqüencialmente girando-se a rede. Um **policromador** contém múltiplas fendas de saída de forma que várias bandas de comprimento de onda podem ser isoladas simultaneamente.

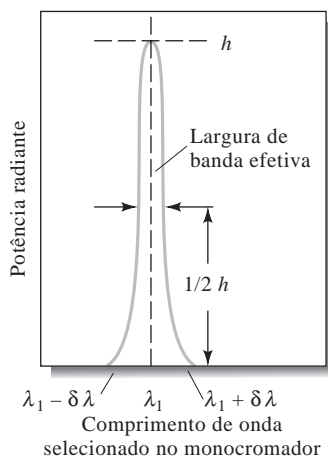


Figura 25-7 Sinal em uma fenda de saída obtido à medida que o monocromador varre de $\lambda_1 - \delta\lambda$ a $\lambda_1 + \delta\lambda$.

A **largura de banda efetiva** para um seletor de comprimento de onda é a largura da banda de radiação em unidades de comprimento de onda tomada à meia altura do pico.

primeto de onda selecionada por um monocromador é denominada **banda de passagem espectral** ou **largura de banda efetiva** e pode ser menor que 1 nm para os instrumentos de custo moderadamente alto ou maior que 20 nm para os instrumentos de baixo custo. Em virtude da facilidade com a qual o comprimento de onda pode ser alterado em um instrumento baseado no uso de um monocromador, esses sistemas são largamente empregados em aplicações que requerem varredura espectral, bem como em aplicações que requerem um comprimento de onda fixo. Em instrumentos que contêm um espectrógrafo, a amostra e o seletor de comprimento de onda são invertidos em relação à configuração mostrada na Figura 25-1. Como em um monocromador, o espectrógrafo contém uma rede de difração para dispersar o espectro. Contudo, o espectrógrafo não possui fenda de saída, o que permite que o espectro dispersado atinja um detector de múltiplos comprimentos de onda. Outros instrumentos empregados em espectroscopia de emissão contêm, ainda, um dispositivo chamado **policromador**, o qual contém múltiplas fendas de saída e múltiplos detectores. Isso permite que muitos comprimentos de onda sejam medidos simultaneamente.

A Figura 25-6a exibe um desenho de um monocromador de rede típico. A radiação de uma fonte entra no monocromador por uma abertura retangular estreita, ou fenda. A radiação é então colimada por um espelho côncavo, o qual produz um feixe paralelo que atinge a superfície de uma rede refletora. A dispersão angular ocorre por difração, a qual, por sua vez, ocorre na superfície refletora. Para finalidade ilustrativa, a radiação que entra no monocromador é apresentada como constituída por apenas dois comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , sendo λ_1 maior que λ_2 . O caminho percorrido pela radiação de maior comprimento de onda depois que foi refletida na rede é mostrado por meio de linhas interrompidas; as linhas contínuas apontam o caminho percorrido pela radiação de menor comprimento de onda. Observe que a radiação de menor comprimento de onda λ_2 é refletida pela rede em um ângulo mais agudo que λ_1 . Isto é, a **dispersão angular** da radiação ocorre na superfície da rede. Os dois comprimentos de onda são focados por outro espelho côncavo sobre o **plano focal** do monocromador, no qual aparecem como duas imagens da fenda de entrada, uma para λ_1 e outra para λ_2 . Girando-se a rede, qualquer uma dessas imagens pode ser focada na fenda de saída. Se um detector for colocado na fenda de saída do monocromador exposto na Figura 25-6a, e a rede for girada de forma que uma das linhas mostradas (digamos λ_1) for varrida pela fenda de $\lambda_1 - \delta\lambda$ a $\lambda_1 + \delta\lambda$ (em que $\delta\lambda$ é uma pequena diferença de comprimento de onda), a saída do detector toma a forma mostrada na Figura 25-7.² A largura de banda efetiva do monocromador, a qual é definida na figura, depende do tamanho e qualidade do elemento de dispersão, das larguras das fendas e da sua distância focal. Um monocromador de alta qualidade vai exibir uma largura de banda efetiva de poucos décimos de nanômetros ou menor na região do ultravioleta e visível. A largura efetiva de banda de um monocromador que é satisfatória para a maior parte das aplicações quantitativas se situa em torno de 1 a 20 nm.

²A função de saída da fenda é aproximadamente triangular. Vários fatores instrumentais combinam-se para produzir o formato mostrado na Figura 25-7.

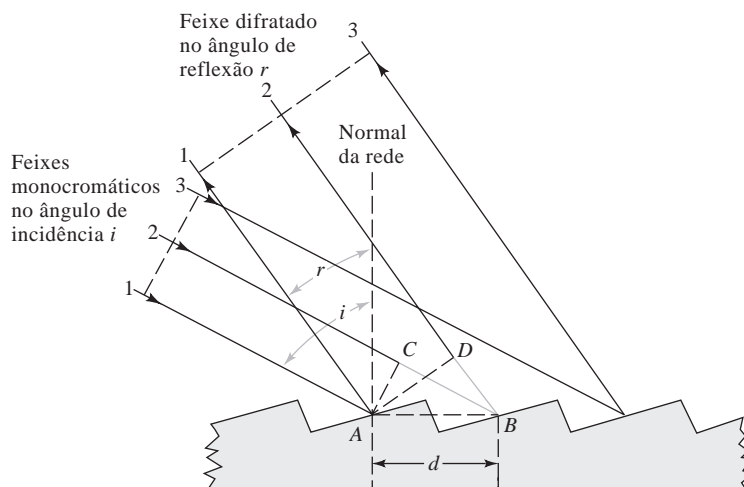


Figura 25-8 Mecanismo de difração de uma rede tipo *ecchelette*. O ângulo i a partir da normal à rede é aquele do feixe incidente; o ângulo r é o do feixe refletido. A distância entre as ranhuras sucessivas é indicada pela letra d .

Muitos monocromadores são equipados com fendas ajustáveis para permitir algum grau de controle da largura de banda. Uma fenda estreita diminui a largura de banda efetiva, como também reduz a potência do feixe emergente. Assim, a largura de banda mínima pode vir a ser limitada pela sensibilidade do detector. Para as análises qualitativas, as fendas estreitas e bandas efetivas mínimas são necessárias se o espectro for constituído por picos estreitos. Para o trabalho quantitativo, contudo, as fendas mais largas permitem a operação do sistema de detecção com baixa amplificação, o que, por sua vez, leva a uma maior reprodutibilidade de resposta.

Redes

A maior parte das redes dos monocromadores modernos é composta por réplicas, as quais são geralmente feitas por moldagem a partir de uma rede mestra. Essa última consiste em uma superfície dura, opticamente plana e polida sobre a qual uma ferramenta de diamante de formato adequado criou um grande número de ranhuras próximas e paralelas. Uma visão ampliada de uma seção transversal de algumas ranhuras típicas encontra-se na Figura 25-8. Uma rede para as regiões do ultravioleta e visível terá, tipicamente, 300 a 2.000 ranhuras/mm, com 1.200 a 1.400 sendo os números mais comuns. A construção de uma rede mestra de boa qualidade é tediosa, demorada e apresenta um alto custo porque as ranhuras devem apresentar tamanhos idênticos, devem ser exatamente paralelas e igualmente espaçadas ao longo de toda a rede (3 a 10 cm). As réplicas são formadas a partir da rede mestra por um processo de moldagem empregando-se uma resina líquida, a qual preserva perfeitamente a exatidão óptica da rede mestra sobre a superfície transparente da resina. Essa superfície se torna refletora pelo recobrimento com alumínio ou, algumas vezes, com ouro ou platina.

A Rede Tipo *Echelle* Um dos tipos mais comuns de rede refletora é a do tipo *echelle*. A Figura 25-8 é uma representação esquemática desse tipo de rede, que é construída de forma que as ranhuras apresentem faces relativamente largas a partir das quais a reflexão ocorre, bem como faces estreitas que não são utilizadas.³ Essa geometria fornece uma difração muito eficiente da radiação. Na figura, um feixe paralelo de radiação monocromática incide sobre a superfície com um ângulo i em relação à normal da rede. O feixe incidente é constituído por três feixes paralelos que criam uma frente de onda denominados 1, 2 e 3. O feixe difratado é refletido com um ângulo r , o qual depende do comprimento de onda da radiação. No

³Uma rede *echelle* é construída para ser utilizada com maior luminosidade (*blazed*)* em ordens baixas, mas as redes *echelle* são empregadas em altas ordens (> 10). A rede *echelle* é usada geralmente em conjunto com um segundo elemento dispersivo como um prisma para separar as ordens sobrepostas e fornecer uma dispersão transversal. Para mais informações sobre a rede *echelle* e como são empregadas, ver D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed., Seção 10A-3. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998; e J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Seção 3-5. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

*NRT: Na linguagem técnica inglesa, o termo *blazed* é empregado para se referir à rede e mesmo ao ângulo (*blaze angle*) em que a maior luminosidade e, portanto, a maior eficiência são obtidas com seu uso.

Destaque 25-2, demonstramos que o ângulo de reflexão r está relacionado ao comprimento de onda da radiação incidente pela equação

$$\mathbf{n}\lambda = d(\text{sen } i + \text{sen } r) \quad (25-1)$$

A Equação 25-1 sugere que existem diversos valores de λ para um dado ângulo r . Assim, se a linha de primeira ordem ($\mathbf{n} = 1$) de 900 nm for encontrada no ângulo r , as linhas de segunda ordem (450 nm) e de terceira ordem (300 nm) também vão aparecer nesse ângulo. Ordinariamente, a linha de primeira ordem é a mais intensa, sendo possível construir-se redes que concentrem cerca de 90% da intensidade incidente nessa ordem. As linhas de ordens superiores podem ser removidas normalmente pelo uso de filtros. Por exemplo, o vidro, que absorve a radiação abaixo de 350 nm, elimina o espectro de ordem superior associado com a radiação de primeira ordem na maior parte da região do visível.

DESTAQUE 25-2

Derivação da Equação 25-1

Na Figura 25-8, os feixes paralelos de radiação monocromática indicados pelos números 1 e 2 são mostrados incidindo sobre duas faces largas em um ângulo de incidência i em relação à normal da rede. A interferência construtiva máxima ocorre no ângulo refletido r . O feixe 2 percorre uma distância maior que o feixe 1; essa diferença é igual a $\overline{CB} + \overline{BD}$. Para que uma interferência construtiva ocorra, a diferença deve ser igual a $\mathbf{n}\lambda$:

$$\mathbf{n}\lambda = \overline{CB} + \overline{BD}$$

em que \mathbf{n} , um número inteiro pequeno, é denominado **ordem de difração**. Observe, contudo, que o ângulo CAB é igual ao ângulo i e que o ângulo DAB é idêntico ao ângulo r . Portanto, da trigonometria,

$$\overline{CB} = d \text{sen } i$$

na qual d é o espaçamento entre as superfícies refletoras. Podemos ver também que

$$\overline{BD} = d \text{sen } r$$

Substituindo as duas últimas expressões na primeira, obtém-se a Equação 25-1. Isto é,

$$\mathbf{n}\lambda = d(\text{sen } i + \text{sen } r)$$

Note que quando a difração ocorre para a esquerda em relação à normal da rede, os valores de \mathbf{n} são positivos e quando a difração ocorre à direita da normal, \mathbf{n} é negativo. Assim, $\mathbf{n} = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ e assim por diante.

Uma das vantagens de um monocromador que emprega uma rede *echellette* é que, em contraste com um monocromador de prisma, a dispersão da radiação ao longo do plano focal é linear, para todas as finalidades práticas. A Figura 25-9 demonstra essa propriedade. A dispersão linear produzida por uma rede simplifica muito o desenho dos monocromadores.

Redes Côncavas As redes podem ser construídas sobre uma superfície côncava quase da mesma forma que sobre uma superfície plana. Uma rede côncava permite o desenho de um monocromador sem o uso de lentes ou espelhos auxiliares focalizadores porque a superfície côncava dispersa a radiação focando-a na fenda de saída. Esse arranjo é vantajoso em relação ao custo; além disso, a redução do número de superfícies ópticas aumenta a energia transferida em um monocromador contendo uma rede côncava.

EXEMPLO 25-1

Uma rede *echellette* contendo 1.450 ranhuras por milímetro foi irradiada com um feixe policromático a um ângulo de incidência de 48° em relação à normal da rede. Calcule o comprimento de onda da radiação que apareceria a um ângulo de reflexão de $+20^\circ$, $+10^\circ$ e 0° graus (o ângulo r na Figura 25-8). Para obter o valor de d na Equação 25-1, escrevemos

$$d = \frac{1 \text{ mm}}{1.450 \text{ ranhuras}} \times 10^6 \frac{\text{nm}}{\text{mm}} = 689,7 \frac{\text{nm}}{\text{ranhura}}$$

Quando r na Figura 25-8 se iguala a $+20^\circ$, λ pode ser obtido por substituição na Equação 25-1. Assim,

$$\lambda = \frac{689,7}{n} \text{ nm} (\sin 48 + \sin 20) = \frac{748,4}{n} \text{ nm}$$

e os comprimentos de onda para a primeira, segunda e terceira ordens de reflexão são 748, 374 e 249 nm, respectivamente. Cálculos adicionais similares fornecem os seguintes dados:

r , graus	Comprimento de onda (nm) para		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
20	748	374	249
10	632	316	211
0	513	256	171

Redes Holográficas⁴ Um dos produtos que emergiram da tecnologia dos lasers foi a técnica óptica (em vez da mecânica) de construção de redes sobre as superfícies de vidro planas ou côncavas. As redes holográficas produzidas dessa forma estão surgindo em número surpreendentemente crescente em instrumentos ópticos modernos, mesmo naqueles de baixo custo. As redes holográficas em virtude da grande perfeição que apresentam com respeito ao formato das ranhuras e suas dimensões, fornecem espectros livres de radiação espúria e fantasmas (imagens duplas).⁵ Ver o Destaque 25-3 para uma descrição dos processos de produção mecânica e holográfico de redes de difração.

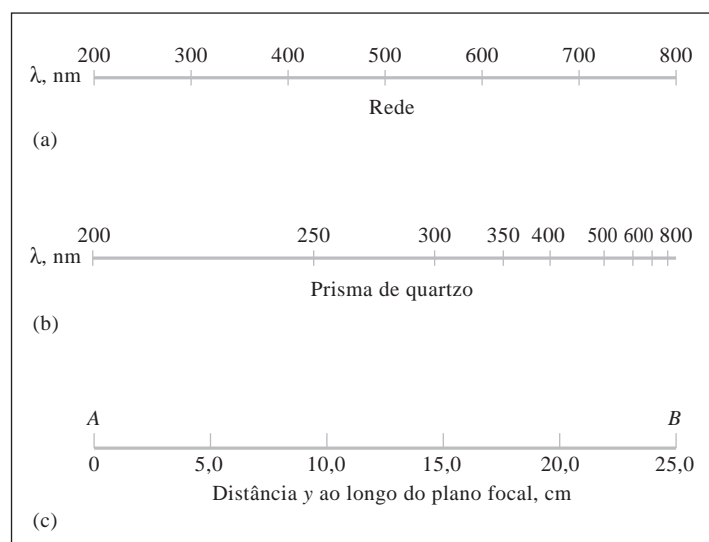


Figura 25-9 Dispersão da radiação ao longo do plano focal AB de um prisma (a) e de uma rede *echellette* (b) típicos. As posições de A e B na escala em (c) são mostradas na Figura 25-6.

⁴Ver J. Flamand, A. Grillo e G. Hayat, *Amer. Lab.*, 1975, v. 7, n. 5, p. 47; J. M. Lerner et al., *Proc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, 1980, v. 240, n. 72, p. 82.

⁵I. R. Altomose, *J. Chem. Educ.*, 1986, v. 63, p. A221.

DESTAQUE 25-3

Construção de Redes

A dispersão da radiação UV/visível pode ser obtida dirigindo-se um feixe policromático através de uma **rede de transmissão** ou sobre uma superfície de uma **rede de reflexão**. A rede de reflexão é, de longe, a mais comum. As **réplicas de redes**, que são empregadas como monocromadores, são manufaturadas a partir de uma **rede mestra**. A rede mestra consiste em um número muito grande de ranhuras, gravadas em uma superfície dura e polida, com uma ferramenta de diamante de formato adequado. Para a região do UV/visível, uma rede conterá de 50 a 6.000 ranhuras mm^{-1} , sendo mais comuns as de 1.200 a 2.400. As redes mestras são gravadas por uma ferramenta de diamante operada por uma máquina de gravação. A construção de uma rede mestra é tediosa, demorada e de alto custo porque as ranhuras precisam ter tamanhos idênticos, devem ser exatamente paralelas e igualmente espaçadas sobre a extensão da rede, tipicamente de 3 a 10 cm. Por causa da dificuldade de construção, poucas redes mestras são produzidas.

A era moderna das redes data dos anos de 1880, quando Rowland construiu uma máquina capaz de gravar redes de até 6 polegadas de largura com mais de 100.000 ranhuras. Um desenho simplificado da máquina de Rowland é mostrado na Figura 25D-3. Nessa máquina, uma rosca de alta precisão move o carro da rede, enquanto uma ponta de diamante corta as ranhuras finas paralelas. Imagine a gravação manual de uma rede com 100 mil ranhuras em uma extensão de 6 polegadas! A máquina requeria cerca de cinco horas apenas para aquecer-se até uma temperatura aproximadamente uniforme. Depois disso, aproximadamente 15 horas a mais eram necessárias para se obter uma camada uniforme de lubrificante sobre a superfície. Somente após esse tempo o diamante era abaixado para iniciar o processo de gravação. As redes grandes requeriam quase uma semana para ser produzidas. Dois importantes aperfeiçoamentos foram introduzidos por Strong nos anos 1930. O mais significativo foi a deposição de alumínio sobre o vidro para produzir o material a ser trabalhado. A fina camada de alumínio formava uma superfície muito mais uniforme e reduzia o desgaste da ferramenta de diamante. O segundo aperfeiçoamento consistiu em mover a rede em vez da ferramenta de diamante.

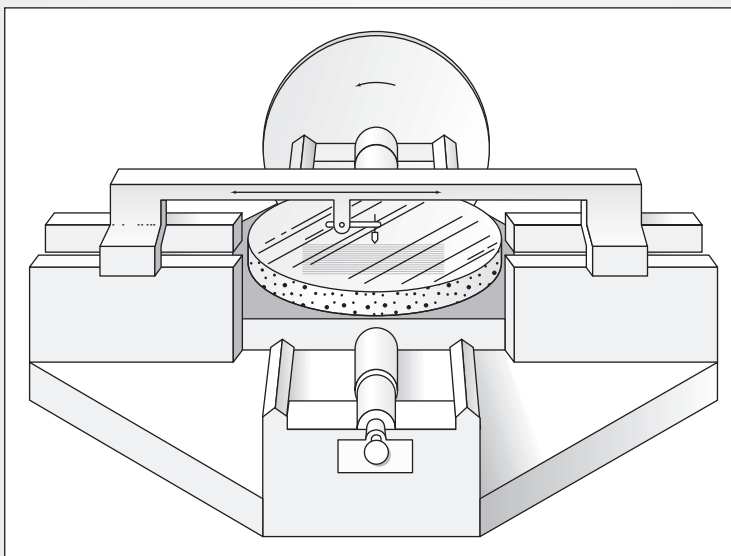


Figura 25D-3 Diagrama simplificado da máquina de gravação de Rowland. Uma única rosca de alta precisão movimenta o carro da rede. Uma ponta de diamante se movimenta, então, sobre a rede, a qual é gravada em uma superfície espelhada côncava. As máquinas desse tipo serviram como modelos para muitas máquinas de gravação construídas desde o tempo de Rowland. As máquinas de gravação estão entre os dispositivos mecânicos macroscópicos de maior precisão jamais construídos. As redes que elas produziram desempenharam um papel fundamental em muitos avanços importantes na ciência durante o século passado.

Hoje, as máquinas de gravação empregam o controle interferométrico (ver Destaque 25-7) do processo de gravação. Pouco menos de 50 máquinas de gravação estão em uso ao redor do mundo. Mesmo que todas essas máquinas fossem operadas 24 horas por dia, elas não atingiriam nem de longe a demanda por redes. Felizmente, as técnicas modernas de recobrimento e a tecnologia das resinas tornaram possível a produção de réplicas de redes de alta qualidade. As réplicas de redes são formadas a partir de uma rede mestra por deposição a vácuo de alumínio sobre a rede mestra gravada. A camada de alumínio é subseqüentemente recoberta com um material do tipo epóxico. O material é então polimerizado e a réplica, separada da rede mestra. As redes replicadas atualmente são superiores às redes mestras produzidas no passado.

Outra forma de se fabricar redes resulta da tecnologia dos lasers. Essas **redes holográficas** são feitas por meio do recobrimento de uma placa de vidro com um material que é fotossensível. Os feixes de um par idêntico de lasers atingem a superfície do vidro. As franjas de interferência (ver Destaque 25-7) dos dois feixes sensibilizam o fotorresiste, formando áreas que podem ser removidas por dissolução, gerando a estrutura de ranhuras. Depois, deposita-se alumínio sob vácuo para produzir-se uma rede refletora. O espaçamento entre as ranhuras pode ser modificado alterando-se o ângulo dos dois feixes de laser um em relação ao outro. Redes virtualmente perfeitas com até 6 mil linhas por mm podem ser manufaturadas dessa forma a um custo relativamente baixo. As redes holográficas não são tão eficientes em termos de luminosidade quanto as redes gravadas mecanicamente; contudo, elas eliminam o problema de linhas falsas, denominado **fantasmas de rede**, e reduzem o espalhamento de luz que resulta de erros na gravação mecânica.

Filtros de Radiação

Os filtros operam pela absorção de toda a radiação de uma fonte contínua com exceção de uma banda estreita. Como mostrado na Figura 25-10, dois tipos de filtro são empregados em espectroscopia: **filtros de interferência** e **filtros de absorção**. Os filtros de interferência são tipicamente utilizados para medidas de absorção, sendo que eles geralmente transmitem uma fração muito maior de radiação nos seus comprimentos de onda nominais do que fazem os filtros de absorção.

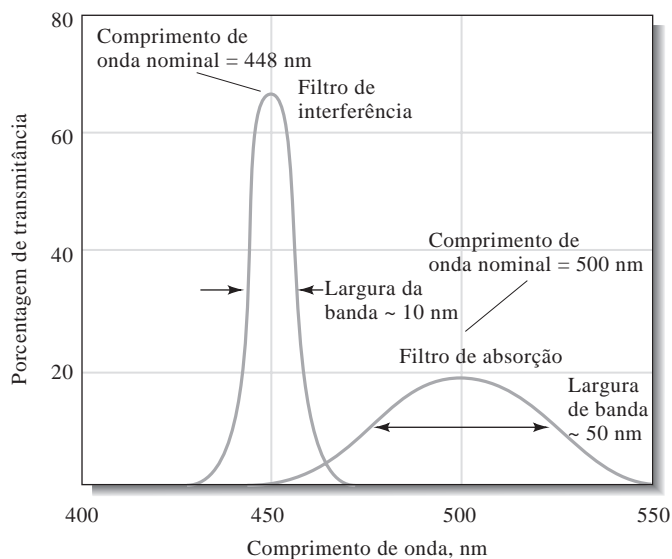


Figura 25-10 Larguras de banda para dois tipos de filtros.

Filtros de Interferência Os filtros de interferência são empregados com as radiações ultravioleta e visível, bem como para comprimentos de onda de até cerca de $14 \mu\text{m}$, na região do infravermelho. Como seu nome implica, um filtro de interferência baseia-se na interferência óptica para produzir uma banda de radiação estreita, tipicamente de 5 a 20 nm de largura. Como mostrado na Figura 25-11a, um filtro de interferência consiste em uma camada muito fina de um material **dielétrico** transparente (frequentemente constituído por fluoreto de cálcio ou fluoreto de magnésio) recoberto em ambos os lados com um filme metálico fino o suficiente para transmitir aproximadamente metade da radiação que o atinge, refletindo a outra metade restante. Esse arranjo é colocado entre duas placas de vidro que o protegem da atmosfera. Quando a radiação atinge a parte central do arranjo a um ângulo de 90° , aproximadamente metade da luz é transmitida pela primeira camada metálica e a outra metade é refletida. A radiação transmitida sofre uma partição semelhante quando atinge a segunda camada metálica. Se a porção refletida da segunda camada for de um determinado comprimento de onda, ela será refletida parcialmente a partir da porção interna da primeira camada em fase com a radiação incidente de mesmo comprimento de onda. O resultado é uma interferência construtiva da radiação desse comprimento de onda e uma remoção destrutiva da maioria dos outros comprimentos de onda. Como

Um **dielétrico** é uma substância não-condutora ou isolante. Normalmente, esses materiais são opticamente transparentes.

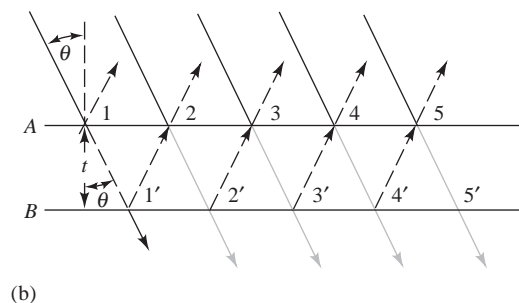
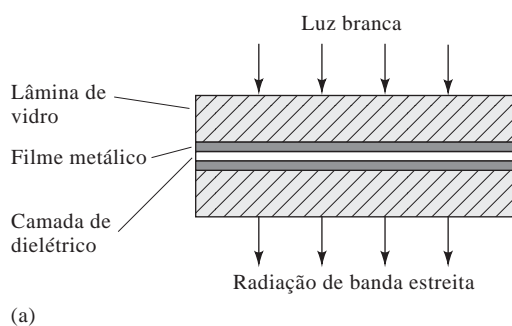
apresentado no Destaque 25-4, o comprimento de onda nominal para um filtro de interferência $\lambda_{\text{máx}}$ é dado pela equação

$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{2t\eta}{n} \quad (25-2)$$

em que t é a espessura da camada central de fluoreto, η , o índice de refração; e n , um inteiro denominado ordem de interferência. As camadas de vidro do filtro são selecionadas de forma a absorver todos os comprimentos de onda, exceto um deles, transmitidos pela camada central; assim, restringe-se a transmissão do filtro a uma única ordem. Um dielétrico é uma substância não-condutora ou isolante. Esses materiais geralmente são opticamente transparentes.

A Figura 25-10 ilustra o desempenho característico de um filtro de interferência típico. A maior parte dos filtros desse tipo apresenta largura de banda menor que 1,5% do comprimento de onda nominal, embora esse valor possa ser reduzido a 0,15% para alguns filtros de banda estreita; esses últimos apresentam um máximo de transmitância de cerca de 10%.

Figura 25-11 (a) Esquema de uma seção transversal de um filtro de interferência. Note que o desenho não está em escala e que as três camadas centrais são muito mais estreitas do que é mostrado. (b) Esquema indicando as condições para interferência construtiva.



DESTAQUE 25-4

Derivação da Equação 25-2

A relação entre a espessura da camada do dielétrico t e o comprimento de onda transmitido λ pode ser encontrada com o auxílio da Figura 25-11b. Para maior clareza, o feixe incidente é mostrado atingindo o filtro a um ângulo θ em relação à perpendicular. No ponto 1, a radiação é parcialmente tanto refletida quanto transmitida para o ponto 1' no qual uma reflexão e transmissão parciais ocorrem novamente. O mesmo processo ocorre em 2, 2' e assim por diante. Para que o reforço ocorra no ponto 2, a distância percorrida pelo feixe refletido em 1' deve ser um múltiplo do comprimento de onda no meio λ' . Uma vez que o caminho óptico entre as superfícies pode ser expresso como $t/\cos \theta$, a condição para o reforço é que $n\lambda' = 2t/\cos \theta$ em que n é um número inteiro pequeno.

Na sua utilização normal, θ aproxima-se de zero e o $\cos \theta$, da unidade, de forma que a equação derivada a partir da Figura 25-11 seja simplificada para

$$n\lambda' = 2t$$

em que λ' é o comprimento de onda da radiação *no interior do dielétrico* e t , a espessura do dielétrico. O comprimento de onda no ar é dado por

$$\lambda = \lambda'\eta$$

no qual η é o índice de refração do meio dielétrico. Assim, os comprimentos de onda da radiação transmitida pelo filtro são

$$\lambda = \frac{2t\eta}{n}$$

Filtros de Absorção Os filtros de absorção, que são de menor custo e mais robustos que os filtros de interferência, são limitados ao uso na região do visível. Esse tipo de filtro consiste geralmente em uma placa de vidro colorido que remove parte da radiação incidente por absorção. Os filtros de absorção apresentam larguras de banda efetivas na faixa de talvez 30 a 250 nm. Os filtros que podem prover larguras de banda mais estreitas apresentam transmitância de 1% ou menor no pico de sua banda. A Figura 25-10 compara as características de desempenho dos filtros de absorção com aquelas dos filtros de interferência. Os filtros de vidro com máximo de transmitância por toda a faixa do visível estão disponíveis comercialmente. Enquanto suas características de desempenho são notavelmente inferiores às dos filtros de interferência, o seu custo é significativamente menor e eles são perfeitamente adequados para uso em muitas aplicações de rotina.

Os filtros apresentam as vantagens de simplicidade, robustez e baixo custo. Uma vez que um único filtro pode isolar somente uma única banda, um novo filtro deve ser empregado para a seleção de outro comprimento de onda. Dessa forma, os instrumentos de filtro são empregados somente quando as medidas são feitas a um determinado comprimento de onda fixo ou quando esse último é raramente alterado.

Na região do infravermelho do espectro, a maior parte dos instrumentos modernos não dispersam de forma alguma a radiação, embora isso fosse comum nos instrumentos antigos. Ao contrário, um interferômetro é empregado para obter-se a informação espectral por meio de uma técnica denominada transformada de Fourier. Esses instrumentos são mais bem discutidos no Destaque 25-7 e na Seção 26C-2.

25A-4 Detectando e Medindo a Energia Radiante

Para a obtenção da informação espectroscópica, a potência radiante transmitida, fluorescente ou emitida deve ser detectada de alguma forma e convertida em uma quantidade mensurável. Um **detector** é um dispositivo que indica a existência de algum fenômeno físico. Os exemplos familiares de detectores incluem o

filme fotográfico (para indicar a presença de radiação eletromagnética ou radioativa), o ponteiro de uma balança (para indicar as diferenças de massas) e o nível de mercúrio em um termômetro (para indicar a temperatura). O olho humano também é um detector; ele converte a radiação visível em sinais elétricos, que são transmitidos ao cérebro via uma cadeia de neurônios presentes no nervo óptico e que produzem a visão.

Um **transdutor** é um tipo de detector que converte vários tipos de grandezas químicas e físicas em sinais elétricos, tais como uma carga elétrica, uma corrente ou uma voltagem.

► Fontes comuns de ruído incluem vibrações, interferência da linha de 60 Hz, variações de temperatura, flutuação de frequência ou voltagem nas fontes de alimentação e a incidência aleatória de fótons no detector.

Invariavelmente nos instrumentos modernos, a informação de interesse é codificada e processada como um sinal elétrico. O termo **transdutor** é empregado para indicar um tipo de detector que converte quantidades, como a intensidade de luz, pH, massa e temperatura, em **sinais elétricos**, que podem ser subsequentemente amplificados, manipulados e finalmente convertidos em números proporcionais à grandeza da quantidade original. Todos os detectores discutidos aqui são transdutores de radiação.

Propriedades dos Transdutores de Radiação

Um transdutor ideal para a radiação eletromagnética responde rapidamente a baixos níveis de energia radiante em uma faixa ampla de comprimento de onda. Além disso, produz um sinal elétrico fácil de ser amplificado e apresenta um baixo nível de ruído elétrico. Finalmente, é essencial que o sinal elétrico produzido pelo transdutor seja diretamente proporcional à potência radiante P do feixe, como mostrado na Equação 25-3:

$$G = KP + K' \quad (25-3)$$

em que G é a resposta elétrica do detector em unidades de corrente, voltagem ou carga. A constante de proporcionalidade K mede a sensibilidade do detector em termos de sua resposta elétrica por unidade de potência radiante de entrada.

Muitos detectores exibem uma constante de resposta K' , conhecida como **corrente de escuro**, mesmo quando nenhuma radiação atinge suas superfícies. Os instrumentos que empregam os detectores, que apresentam uma resposta de corrente de escuro significativa, são comumente capazes de realizar uma compensação de forma que ela seja automaticamente subtraída. Assim, sob circunstâncias corriqueiras, podemos simplificar a Equação 25-3 para

A **corrente de escuro** é uma corrente produzida por um detector fotoelétrico quando nenhuma luz o está atingindo.

presentam uma resposta de corrente de escuro significativa, são comumente capazes de realizar uma compensação de forma que ela seja automaticamente subtraída. Assim, sob circunstâncias corriqueiras, podemos simplificar a Equação 25-3 para

$$G = KP \quad (25-4)$$

TABELA 25-2

Detectores Comuns para a Espectroscopia de Absorção	
Tipo	Faixa de Comprimento de Onda, nm
Detectores de Fótons	
Fototubos	150–1.000
Tubos fotomultiplicadores	150–1.000
Fotodiodos de silício	350–1.100
Células fotocondutivas	1000–50.000
Detectores Térmicos	
Termopares	600–20.000
Bolômetros	600–20.000
Células pneumáticas	600–40.000
Células piroelétricas	1000–20.000

Tipos de Transdutores

Como mostrado na Tabela 25-2, existem dois tipos gerais de transdutores: um deles responde a fótons e o outro ao calor. Todos os detectores de fótons são baseados na interação da radiação com uma superfície reativa para produzir elétrons (**fotoemissão**) ou para promover elétrons para os estados energéticos nos quais podem conduzir eletricidade (**fotocondução**). Somente as radiações UV, visível e infravermelha próxima possuem energia suficiente para provocar a fotoemissão; assim, os detectores fotoemissivos estão limitados a comprimentos de onda menores que $2 \mu\text{m}$ (2.000 nm). Os fotocondutores podem ser empregados nas regiões do IV próximo, médio e distante do espectro.

DESTAQUE 25-5

Sinais, Ruído e Razão Sinal-Ruído

O sinal de saída de um instrumento analítico flutua de uma forma aleatória. Essas flutuações limitam a precisão do instrumento e representam o resultado líquido de um grande número de variáveis incontroláveis do instrumento e do sistema químico em estudo. Um exemplo desses tipos de variáveis é a incidência aleatória de fótons sobre um fotocátodo ou tubo fotomultiplicador. O termo *ruído* é empregado para descrever essas flutuações e cada variável não-controlada é uma fonte de ruído. O termo vem da engenharia eletrônica e de áudio, em que as flutuações indesejáveis de sinal são percebidas pelo ouvido como estática ou ruído. O valor médio da saída de um dispositivo eletrônico é chamado de *sinal* e o desvio padrão do sinal é uma medida do ruído.

◀ Geralmente, a saída de um instrumento analítico flutua de forma aleatória em consequência da ação de um grande número de variáveis incontroláveis. Essas flutuações, que limitam a sensibilidade de um instrumento, são denominadas ruído. A terminologia é derivada da engenharia de rádios, na qual a presença de flutuações indesejáveis de sinal é audível como estática ou ruído.

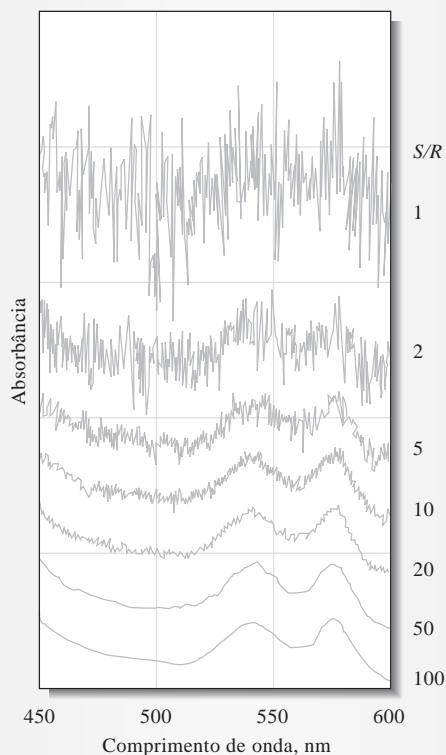


Figura 25D-4 Espectros de absorção da hemoglobina com níveis de sinal idênticos, porém com diferentes quantidades de ruído. Observe que as curvas foram deslocadas no eixo das absorbâncias para maior clareza.

(continua)

Uma figura de mérito importante dos instrumentos analíticos, aparelhos de som, tocadores de CD e de muitos outros tipos de dispositivos eletrônicos é a razão sinal-ruído (S/R). A **razão sinal-ruído** geralmente é definida como a razão entre o valor médio do sinal de saída e o seu desvio padrão. O comportamento da razão sinal-ruído de um espectrofotômetro de absorção é ilustrado pelos espectros de hemoglobina mostrados na Figura 25D-4. O espectro mais abaixo na figura apresenta uma $S/R = 100$, e você pode facilmente distinguir os picos a 540 nm e 580 nm. Conforme a razão S/R degrada-se para um valor entre aproximadamente dois e um, no segundo espectro no alto da figura, os picos desaparecem em meio ao ruído e tornam-se impossíveis de ser identificados. À medida que os instrumentos modernos têm se tornado mais computadorizados e controlados por circuitos eletrônicos sofisticados, muitos métodos têm sido desenvolvidos para se aumentar a razão sinal-ruído das saídas dos instrumentos. Esses métodos incluem a filtragem analógica, amplificação tipo *lock-in*, média tipo *boxcar*, suavização e uso de transformada de Fourier.⁶

Geralmente, detectamos a radiação IV medindo-se o aumento de temperatura de um material escurecido localizado no caminho do feixe ou pela medida do aumento da condutividade elétrica de um material fotocondutor quando este absorve a radiação IV. Em virtude de o aumento de temperatura que resulta da absorção de radiação IV ser muito pequeno, requer-se um controle rigoroso da temperatura ambiente para se evitar erros significativos. Geralmente, é o sistema de detecção que limita a sensibilidade e a precisão de um instrumento IV.

Detectores de Fótons

Os tipos de detectores de fótons mais empregados incluem os fototubos, os tubos fotomultiplicadores, os fotodiodos de silício e o arranjo de fotodiodos.

Fototubos e Tubos Fotomultiplicadores A resposta de um fototubo ou de um tubo fotomultiplicador está baseada no efeito fotoelétrico. Como pode ser visto na Figura 25-12, um fototubo consiste em um fotocátodo semicilíndrico e um anodo em forma de fio selados, sob vácuo, dentro de um invólucro de vidro transparente. A superfície côncava do fotocátodo contém uma camada de um material fotoemissivo, como um metal alcalino ou um óxido metálico, que emite os elétrons quando irradiado com luz de energia apropriada. Quando uma voltagem é aplicada pelos eletrodos, os **fotoelétrons** emitidos são atraídos para o anodo positivamente carregado. Com o circuito completo mostrado na Figura 25-12, produz-se uma **fotocorrente**, a qual pode ser facilmente amplificada e medida. O número de fotoelétrons ejetados do fotocátodo por unidade de tempo é diretamente proporcional à potência radiante do feixe que atinge a sua superfície. Com uma voltagem aplicada de cerca de 90 V ou mais, todos esses elétrons são coletados no anodo para fornecer uma fotocorrente que é proporcional à potência radiante do feixe.

Os **fotoelétrons** são elétrons que são ejetados de uma superfície fotossensível por meio de radiação eletromagnética. Uma fotocorrente é a corrente em um circuito externo que é limitada pela taxa de ejeção de fotoelétrons.

► Uma das maiores vantagens dos fotomultiplicadores está na sua amplificação interna automática. Cerca de 10^6 a 10^7 elétrons são produzidos no ânodo para cada fóton que atinge o fotocátodo de um tubo fotomultiplicador.

O **tubo fotomultiplicador** (TFM) é similar em construção ao fototubo, mas é significativamente mais sensível. Seu fotocátodo é similar ao do fototubo, com elétrons sendo emitidos sob exposição à radiação. Contudo, no lugar de um anodo constituído por um único fio, o TFM apresenta uma série de eletrodos denominados **dinodos**, como exposto na Figura 25-13. Os elétrons emitidos do cátodo são acelerados em direção ao primeiro dinodo, o qual é mantido entre 90 e 100 V positivo

⁶D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed., Capítulo 5. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

em relação ao cátodo. Cada fotoelétron acelerado que atinge a superfície do dinodo produz muitos elétrons, chamados de elétrons secundários, que são então acelerados para o dinodo 2, o qual é mantido entre 90 e 100 V mais positivo que o dinodo 1. Novamente, produz-se uma amplificação do número de elétrons. Quando esse processo for repetido em cada dinodo, entre 10^5 a 10^7 elétrons terão sido produzidos para cada fóton incidente. Essa cascata de elétrons é finalmente coletada no anodo fornecendo uma corrente média que pode ser ainda mais amplificada eletronicamente e medida.

◀ Os tubos fotomultiplicadores estão entre os tipos de transdutores mais empregados para a detecção de radiação ultravioleta/visível.

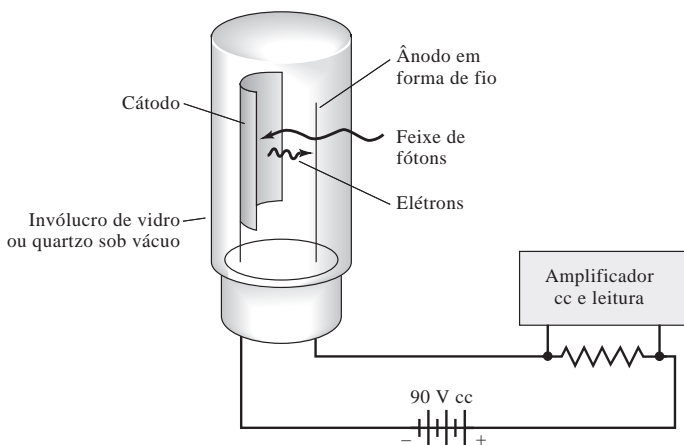
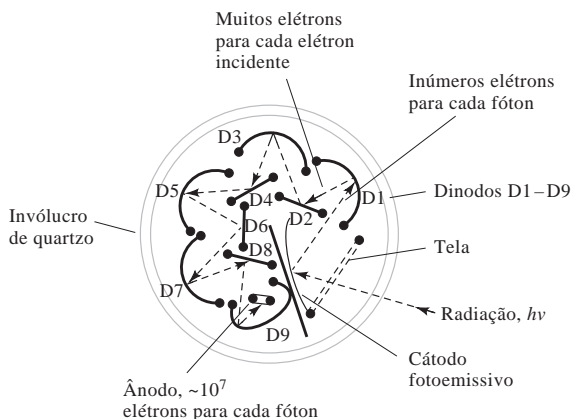


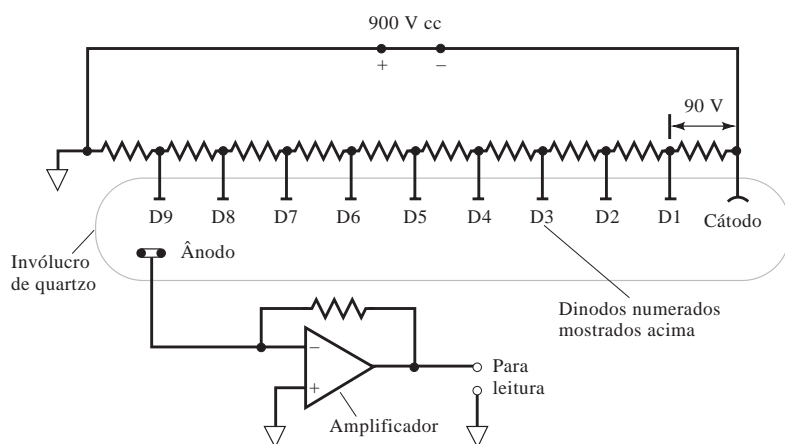
Figura 25-12 Um fototubo e circuito complementar. A fotocorrente induzida pela radiação produz uma voltagem por meio do resistor de medida; essa voltagem é amplificada e medida.



(a)



(b)



(c)

Figura 25-13 Diagrama de um tubo fotomultiplicador: (a) fotografia; (b) vista da seção transversal; (c) diagrama elétrico mostrando a polarização dos dinodos e a medida da fotocorrente. A radiação atinge o cátodo fotoemissivo (b) gerando fotoelétrons pelo efeito fotoelétrico. O dinodo D1 é mantido a uma voltagem positiva em relação ao fotocátodo. Os elétrons emitidos pelo cátodo são atraídos pelo primeiro dinodo e acelerados pelo campo. Cada elétron que atinge o dinodo D1 produz entre dois e quatro elétrons secundários. Estes são atraídos pelo dinodo D2, o qual está novamente em potencial positivo em relação ao dinodo D1. A amplificação resultante no ânodo pode ser de 10^6 ou maior. O fator de amplificação exato depende do número de dinodos e da diferença de potencial aplicada entre eles. Essa amplificação automática interna constitui uma das maiores vantagens dos tubos fotomultiplicadores. Com o uso de instrumentação moderna, os pulsos individuais de fotocorrente podem ser detectados e contados em vez de serem medidos como uma corrente média. Essa técnica, denominada contagens de fótons, é vantajosa em níveis muito pouco intensos de luz.

► Com a instrumentação eletrônica moderna é possível detectar os pulsos de elétrons resultantes da chegada de fótons individuais no fotocátodo de um TFM. Os pulsos são contados e a contagem acumulada é uma medida da intensidade da radiação eletromagnética incidente sobre o TFM. A contagem de fótons é vantajosa quando a intensidade, ou frequência de chegada de fótons no fotocátodo, for baixa.

Um **semicondutor** é uma substância que apresenta uma condutividade que se situa entre aquela de um metal e aquela de um dielétrico (um isolante).

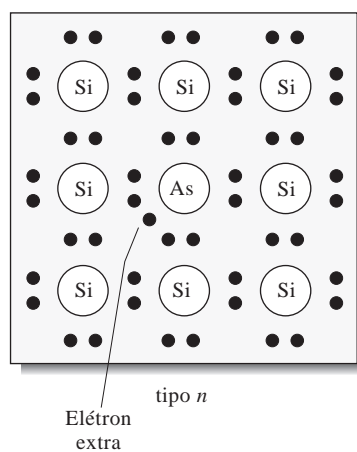


Figura 25-14 Representação bidimensional do silício tipo *n* mostrando um átomo de uma “impureza”.

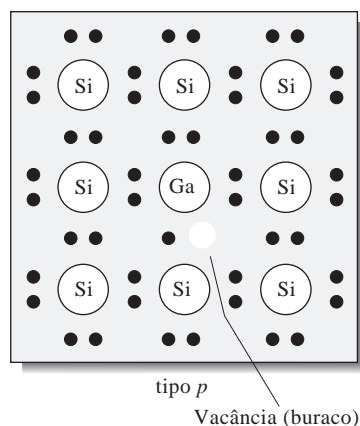


Figura 25-15 Representação bidimensional do silício tipo *p* apresentando um átomo de uma “impureza”.

Células Fotocondutivas Os transdutores fotocondutivos consistem em um filme fino de um material semicondutor, como o sulfeto de chumbo, telureto de mercúrio e cádmio (TMC) ou antimoneto de índio, depositado sobre uma superfície de vidro não-condutiva e selado em um invólucro sob vácuo. A absorção da radiação por esses materiais promove os elétrons não-condutivos da camada de valência a um estado de energia mais alto, o que decresce a resistência elétrica do semicondutor. Tipicamente, um fotocondutor é colocado em série com uma fonte de tensão e um resistor de carga, e a queda de voltagem através do resistor de carga é tomada como medida da potência radiante do feixe de radiação. Os detectores de PbS e de InSb são muito populares na região do IV próximo do espectro. O detector de TMC é útil para as regiões do IV médio e do IV distante quando resfriados com N₂ líquido para minimizar o ruído térmico.

Fotodiodos de Silício e Arranjos de Fotodiodos O silício cristalino é um semicondutor, um material cuja condutividade elétrica é menor que a de um metal porém maior que a de um material isolante. O silício é um elemento do Grupo IV e dessa forma apresenta quatro elétrons de valência. Em um cristal de silício, cada um desses elétrons combina-se com os elétrons de outros quatro átomos de silício para formar quatro ligações covalentes. À temperatura ambiente, ocorre uma agitação térmica suficiente nessa estrutura para ocasionalmente liberar um elétron de seu estado ligado, deixando-o livre para mover-se através do cristal. A excitação térmica de um elétron deixa para trás uma região positivamente carregada denominada vacância (ou “buraco”), a qual, da mesma forma que o elétron, é também móvel. O mecanismo de movimentação da vacância ocorre por etapas, com um elétron ligado do átomo de silício vizinho saltando para a região deficiente de elétrons (a vacância) e assim criando outra vacância positiva na sua esteira. A condução em um semicondutor envolve o movimento de elétrons e de vacâncias em direções opostas.

A condutividade do silício pode ser aumentada significativamente pela dopagem, um processo no qual uma quantidade mínima e controlada (aproximadamente 1 ppm) de um elemento do Grupo V ou Grupo III é distribuída homogeneamente através do cristal de silício. Por exemplo, quando um cristal é dopado com um elemento do Grupo V, como o arsênio, quatro dos cinco elétrons de valência do dopante formam ligações covalentes com quatro átomos de silício, deixando um elétron livre para conduzir (Figura 25-14). Quando o silício é dopado com um elemento do Grupo III, como o gálio, o qual apresenta somente três elétrons de valência, desenvolve-se um excesso de vacâncias, o que também aumenta a condutividade (Figura 25-15). Um semicondutor contendo elétrons não-ligados (cargas negativas) é chamado de semicondutor tipo *n* e um contendo um excesso de vacâncias (cargas positivas) é denominado tipo *p*. Em um semicondutor tipo *n* os elétrons são os portadores de carga majoritários; em um do tipo *p*, as vacâncias são os portadores majoritários.

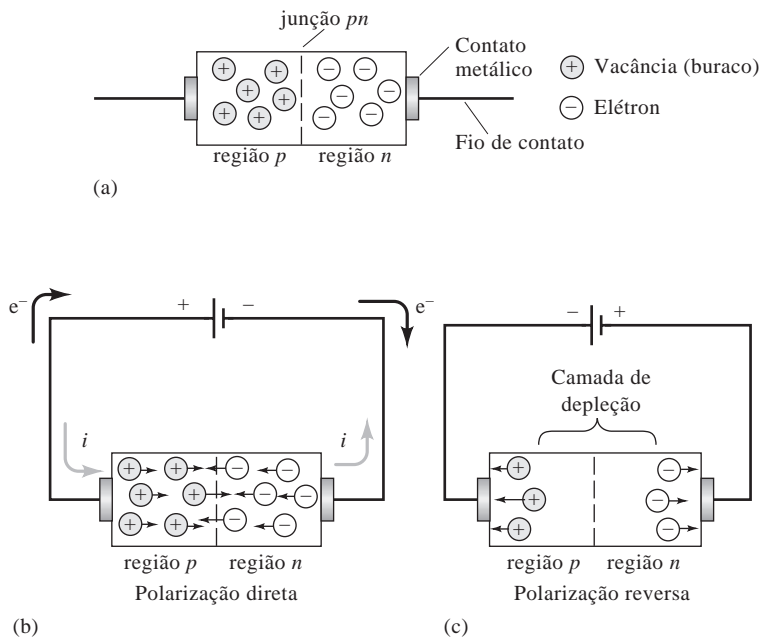
A tecnologia atual do silício torna possível a fabricação do que se intitula junção *pn* ou um diodo *pn*, que é condutiva em uma direção, mas

não em outra. A Figura 25-16a esquematiza um diodo de silício. A junção pn é mostrada como uma linha tracejada através da metade do cristal. Os fios elétricos são conectados em ambos os terminais do dispositivo. A Figura 25-16b mostra a junção em seu modo de condução, no qual o terminal positivo de uma fonte cc é conectado à região p e o terminal negativo, à região n . (O diodo, sob essas condições, está **diretamente polarizado**.) Os elétrons móveis da região n e as vacâncias positivas da região p movem-se em direção à junção na qual combinam-se e aniquilam-se um ao outro. O terminal negativo da fonte injeta novos elétrons na região n , os quais dão continuidade ao processo de condução. O terminal positivo extrai os elétrons da região p criando, assim, as vacâncias livres para migrar em direção à junção pn .

Os fotodiodos são dispositivos semicondutores de junção pn que respondem à luz incidente por meio da formação de pares elétron-vacâncias. (Uma *vacância* é uma carga positiva móvel em um semicondutor, também denominada “buraco”.) Quando uma voltagem é aplicada a um diodo pn de forma que o semicondutor do tipo p seja negativo em relação ao semicondutor tipo n , o diodo é dito estar **reversamente polarizado**. A Figura 25-16c ilustra o comportamento de um diodo de silício sob polarização reversa. Nesse caso, a maioria dos portadores de carga é drenada para fora da junção, originando uma **camada de depleção**. A condutância sob polarização reversa é de somente cerca de 10^{-6} a 10^{-8} daquela sob polarização direta; assim um diodo de silício opera como um retificador de corrente.

Um diodo de silício pode funcionar como um detector de radiação porque os fótons ultravioleta e visível são suficientemente energéticos para criar elétrons e vacâncias adicionais quando atingem a camada de depleção da junção pn . O aumento da condutividade é medido facilmente e é diretamente proporcional à potência radiante. Um detector de diodo de silício é mais sensível que um fototubo a vácuo, mas é menos sensível que um tubo fotomultiplicador.

Detectores com Arranjos de Diodos Os fotodiodos de silício tornaram-se importantes recentemente porque 1.000 ou mais deles podem ser fabricados lado a lado em uma única lâmina (*chip*) de silício. (A largura de cada diodo individualmente é de cerca de 0,02 mm.) Com um ou dois arranjos de diodos colocados ao longo da extensão do plano focal de um monocromador, todos os comprimentos de onda podem ser



Em eletrônica, **polarizar** (em inglês: *to bias*) significa aplicar uma voltagem cc em série com um elemento de um circuito.

◀ Um fotodiodo de silício é um diodo de silício reversamente polarizado empregado para medir a potência radiante.

◀ Os arranjos de fotodiodos não são empregados apenas em instrumentos espectroscópicos, mas também em *scanners* ópticos e leitores de código de barra.

Figura 25-16 (a) Esquema de um diodo de silício. (b) Fluxo da eletricidade sob polarização direta. (c) Formação da camada de depleção, que previne o fluxo de eletricidade sob polarização reversa.

monitorados simultaneamente, tornando assim possível a espectroscopia de alta velocidade. Se o número de cargas induzidas pela luz por unidade de tempo é grande quando comparado com os portadores de carga produzidos termicamente, a corrente em um circuito externo, sob condições de polarização reversa, é diretamente relacionada com a potência radiante incidente. Os detectores de fotodiodo de silício respondem de forma extremamente rápida, geralmente em nanossegundos. São mais sensíveis que um fototubo a vácuo, mas consideravelmente menos sensíveis que um tubo fotomultiplicador. Os arranjos de fotodiodos podem ser também obtidos comercialmente com dispositivos chamados **intensificadores de imagem**, que são dispositivos que os precedem para prover ganho e permitir a detecção de baixos níveis de luz.

Dispositivos de Transferência de Carga Os arranjos de fotodiodos não podem se igualar ao desempenho dos tubos fotomultiplicadores em termos de sensibilidade, faixa dinâmica e razão sinal-ruído. Assim, o seu uso tem sido limitado às situações nas quais a vantagem multicanal se sobrepõe às suas outras limitações. Em contraste, as características de desempenho dos detectores de **dispositivos de transferência de carga** (DTC) parecem se aproximar daquelas dos tubos fotomultiplicadores com a vantagem adicional de serem multicanais. Como consequência, esse tipo de detector tem sido encontrado em número crescente nos instrumentos espectroscópicos modernos.⁷ Uma vantagem adicional dos detectores de transferência de carga está no fato de que são bidimensionais no sentido de que seus elementos detectores individuais são arranjados em linhas e colunas. Por exemplo, um detector que iremos descrever na próxima seção consiste em 244 linhas de elementos detectores. Cada linha é constituída por 388 elementos, formando um arranjo bidimensional de 19.672 detectores individuais, ou *pixels*,* contidos em um *chip* de silício que apresenta as dimensões de 6,5 mm por 8,7 mm. Com esse dispositivo, torna-se possível registrar um espectro bidimensional completo.

► A sílica é o óxido de silício, SiO₂, que é um isolante elétrico.

Os detectores de transferência de carga operam de forma muito similar a um filme fotográfico no sentido de que integram o sinal informativo quando a radiação os atinge. A Figura 25-17 mostra uma seção transversal de um dos *pixels* que formam um arranjo de transferência de carga. Neste caso, o *pixel* consiste em dois eletrodos condutivos recobrimdo uma camada isolante de sílica. (Um *pixel* em alguns dispositivos de transferência de carga é feito com mais de dois eletrodos.) Essa camada de sílica separa os eletrodos de uma região de silício dopado tipo *n*. Essa estrutura constitui um capacitor de óxido metálico semicondutor, o qual armazena as cargas formadas quando a radiação atinge o silício dopado. Quando, como mostrado, uma carga negativa é aplicada aos eletrodos, uma região de inversão de carga é criada entre os eletrodos, a qual é energeticamente favorável para o armazenamento das vacâncias positivas. As vacâncias móveis criadas pela absorção de fótons pelo silício então migram e são coletadas nessa região. (Tipicamente, essa região, chamada poço de potencial, é capaz de comportar entre 10⁵ e 10⁶ cargas antes de vazarem para o *pixel* adjacente.) Na Figura 25-17, um eletrodo é indicado como mais negativo que o outro, tornando o acúmulo de carga sob esse eletrodo mais favorável. A quantidade de carga gerada durante a exposição à radiação é medida de uma das duas formas possíveis. Em um detector de **dispositivo de injeção de carga** (CID) — do inglês *charge injection device* —, a variação de voltagem que surge do movimento da carga da região sob um eletrodo para a região sob o outro é medida. Em um detector de **dispositivo de acoplamento de carga** (CCD) — do inglês *charge coupled device* — (ver o encarte colorido 14), a carga é movida para um amplificador sensível à carga para medida.

Os CCDs e os CIDs estão sendo encontrados em números crescentes em instrumentos espectroscópicos modernos. Em aplicações espectroscópicas, os dispositivos de transferência de carga são empregados conjuntamente com os instrumentos multicanais, como será discutido na Seção 26B-3. Além das aplicações espectroscópicas, os dispositivos de transferência de carga encontram aplicações amplamente disseminadas em câmaras de televisão de estado sólido e em microscopia.

⁷Para detalhes sobre os dispositivos de transferência de carga, ver J. V. Sweedler, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1993, v. 24, p. 59; J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims and M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 1988, v. 60, p. 282A, 327A.

*NRT: O termo "*pixel*" será mantido neste texto em razão de seu uso comum na língua portuguesa e a conotação correta que este estabelece, no presente contexto, com o seu significado de menor elemento sensível à radiação eletromagnética, constituinte de um arranjo bidimensional de sensores.

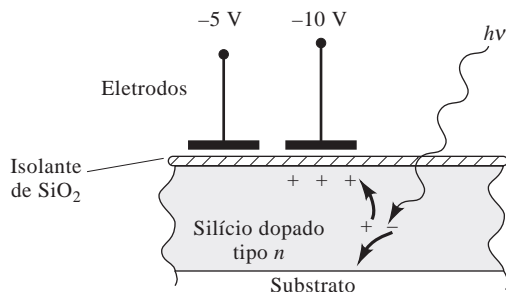


Figura 25-17 Seção transversal de um dos *pixels* de um dispositivo de transferência de carga. A vacância positiva produzida pelo fóton $h\nu$ é coletada sob o eletrodo negativo.

Detetores Térmicos

Os detectores de fótons convenientes discutidos na seção anterior não podem ser empregados para medir a radiação infravermelha porque os fótons dessas frequências não apresentam energia para produzir a fotoemissão de elétrons; em conseqüência, os detectores térmicos devem ser empregados. Infelizmente, as características de desempenho dos detectores térmicos são muito inferiores àquelas dos fototubos, tubos fotomultiplicadores, diodos de silício e células fotovoltaicas.

Um detector térmico apresenta uma superfície pequena enegrecida que absorve radiação infravermelha, aumentando, conseqüentemente, a sua temperatura. O aumento de temperatura é convertido em um sinal elétrico que é amplificado e medido. Sob as melhores circunstâncias, as variações de temperatura envolvidas são mínimas e atingem poucos milésimos de graus Celsius. A dificuldade de medição é agravada também pela radiação térmica do ambiente que é sempre uma fonte potencial de incerteza. Para minimizar os efeitos desse ruído externo, o feixe vindo da fonte é recortado por um disco rotatório inserido entre a fonte e o detector. O recorte produz um feixe que flutua regularmente de intensidade zero à máxima. O transdutor converte esse sinal periódico de radiação em um sinal de corrente elétrica alternada que pode ser amplificada e separada da radiação de fundo. Apesar dessas precauções, as medidas no infravermelho são significativamente menos precisas que as medidas das radiações ultravioleta e visível.

Como mostrado na Tabela 25-2 (p. 760), quatro tipos de detectores térmicos são utilizados para a espectroscopia no infravermelho. O mais empregado é constituído por um pequeno termopar ou um grupo de termopares denominado **termopilha**. Esses dispositivos consistem em um ou mais pares de junções de metais diferentes que desenvolvem uma diferença de potencial quando suas temperaturas diferem entre si. A grandeza do potencial depende da diferença de temperatura.

Um **bolômetro** é um elemento condutor cuja resistência elétrica varia em função da temperatura. Os bolômetros são fabricados de tiras de metais, tais como o níquel ou a platina, ou de semicondutores constituídos por óxido de níquel ou cobalto, esses últimos são chamados **termistores**.

Um **detector pneumático** consiste em uma pequena câmara cilíndrica preenchida com xenônio e que contém uma membrana enegrecida para absorver a radiação infravermelha e aquecer o gás. Uma extremidade do cilindro é vedada com um diafragma flexível que se move para dentro ou para fora à medida que a pressão do gás varia com o seu resfriamento ou aquecimento. A temperatura é determinada pela posição do diafragma.

Os **detectores piroelétricos** são manufaturados com cristais de materiais piroelétricos, como o titanato de bário ou sulfato de triglicina. Quando um cristal de um desses compostos é interposto entre um par de eletrodos (um deles sendo transparente à radiação infravermelha), uma voltagem dependente da temperatura desenvolve-se e pode ser amplificada e medida.

25A-5 Processadores de Sinal e Dispositivos de Leitura

Um processador de sinal ordinariamente é um dispositivo eletrônico que amplifica o sinal elétrico proveniente de um detector; além disso, pode alterar o sinal de cc para ca (ou de forma reversa), variar a fase do sinal e filtrá-lo para remover os componentes indesejados. O processador de sinal pode também ser soli-

citado a efetuar operações matemáticas sobre o sinal, tais como diferenciação, integração ou conversão logarítmica. Muitos tipos de dispositivos de leitura são encontrados nos instrumentos modernos. Os mostradores digitais, escalas de potenciômetros, registradores, tubos de raios catódicos e os monitores dos microcomputadores são alguns exemplos.

DESTAQUE 25-6

Medidas de Fotocorrentes com Amplificadores Operacionais

A corrente típica produzida por um fotodiodo reversamente polarizado é de 0,1 a 100 μA . As correntes produzidas por esses dispositivos, bem como aquelas geradas pelos fotomultiplicadores e fototubos, são tão pequenas que devem ser convertidas em uma voltagem que seja grande o suficiente para ser medida com um voltímetro digital ou outro dispositivo de medida de voltagem. Podemos realizar essa conversão com o circuito *op amp* (amplificador operacional) mostrado na Figura 25D-5. A luz que atinge o fotodiodo reversamente polarizado produz uma corrente I no circuito. Já que o *op amp* possui uma resistência de entrada muito alta, essencialmente nenhuma corrente passa pela entrada do *op amp*, designada pelo sinal negativo. Assim, a corrente no fotodiodo deve também passar através do resistor R . A corrente é calculada convenientemente pela lei de Ohm: $E_{\text{saída}} = -IR$. Uma vez que a corrente é proporcional à potência da luz que atinge o fotodiodo, $I = kP$, em que k é uma constante e $E_{\text{saída}} = -IR = -kPR = K'P$. Um voltímetro é conectado à saída do *op amp* para fornecer uma leitura direta que é proporcional à potência radiante da luz incidente no fotodiodo. Esse mesmo circuito pode também ser empregado com fototubos a vácuo ou fotomultiplicadores.

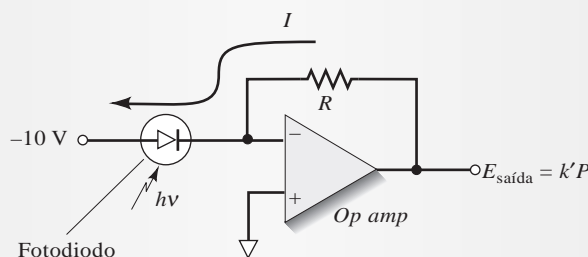


Figura 25D-5 Um amplificador operacional conversor corrente-voltagem empregado para monitorar a corrente de um fotodiodo de estado sólido.

25A-6 Recipientes para Amostras

Recipientes para conter a amostra, os quais são geralmente denominados **células** ou **cubetas**, devem ter janelas que sejam transparentes na região espectral de interesse. Assim, como pode ser visto na Figura 25-2, o quartzo ou sílica fundida são necessários para a região do UV (comprimentos de onda menores que 350 nm) e podem ser empregados na região do visível e além até cerca de 3.000 nm (3 μm) na região do IV. O vidro silicato é empregado comumente na região entre 375 e 2.000 nm considerando o seu baixo custo quando comparado ao quartzo. As células de plástico são também utilizadas na região do visível. O material mais comum das janelas nos estudos em IV é o cloreto de sódio cristalino, que é solúvel em água e em outros solventes.

As células de melhor qualidade têm janelas que são perpendiculares à direção do feixe de forma a minimizar as perdas por reflexão. O caminho óptico mais comum para os estudos nas regiões do UV e do visível é de 1 cm; as células idênticas calibradas com esse caminho óptico estão disponíveis a partir de diversos fornecedores. Muitas outras células com caminhos ópticos mais longos ou mais curtos podem ser adquiridas. Algumas células típicas para o UV/visível são mostradas na Figura 25-18.

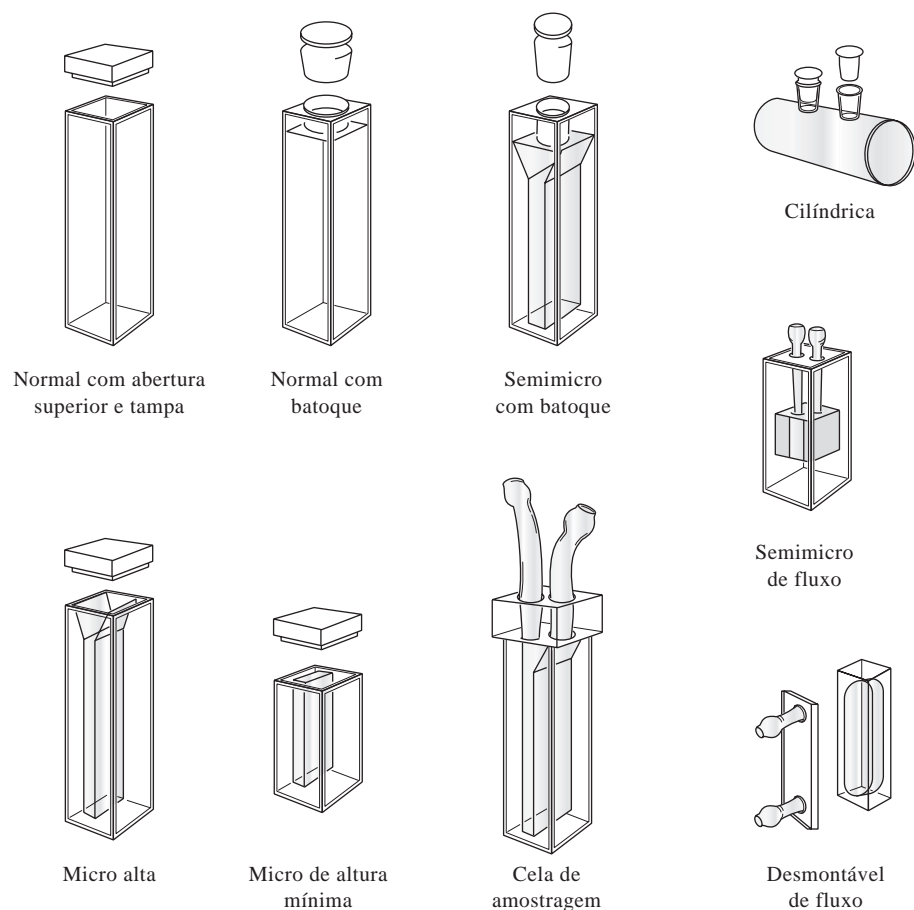


Figura 25-18 Exemplos típicos de células disponíveis comercialmente para a região do UV/visível.

Por razões de economia, as células cilíndricas são ocasionalmente usadas. Um cuidado especial deve ser tomado em reproduzir o posicionamento dessas células com respeito ao feixe; de outra forma, as variações no caminho óptico e perdas por reflexão nas superfícies curvadas podem causar um erro significativo, como discutido na Seção 24C-2.

A qualidade dos dados espectroscópicos é dependente de maneira crítica da forma como as células são empregadas e mantidas. As impressões digitais, gordura ou outros depósitos nas paredes alteram de forma marcante as características de transmissão da célula. Assim, uma limpeza completa antes e depois do uso é necessária devendo-se tomar cuidado para evitar tocar as janelas após ter se completado a limpeza. As células casadas nunca devem ser secas por aquecimento em estufa ou na chama porque isso pode levar a danos físicos ou alterações do caminho óptico. Essas células devem ser calibradas uma contra a outra regularmente com o uso de uma solução absorvente.

25B FOTÔMETROS E ESPECTROFOTÔMETROS ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

Os componentes ópticos descritos na Figura 25-1 têm sido combinados de várias formas para produzir dois tipos de instrumentos e permitir a obtenção de medidas de absorção. Muitos termos comuns são empregados para descrever os instrumentos completos. Assim, um **espectrômetro** é um instrumento espectroscópico que utiliza um monocromador ou um policromador juntamente com um transdutor para converter as intensidades radiantes em sinais elétricos. Os **espectrofotômetros** são os espectrômetros que permitem a medida da razão entre as potências de dois feixes, uma exigência para se medir a absorbância. (Lembre-se de que, da Equação 24-6 na página 720, $A = \log P_0/P \approx \log P_{\text{solvente}}/P_{\text{solução}}$). Os **fotômetros**

empregam um filtro para seleção do comprimento de onda juntamente com um transdutor de radiação adequado. Os espectrofotômetros oferecem a vantagem considerável de que o comprimento de onda pode ser alterado continuamente tornando possível registrar-se um espectro de absorção. Os fotômetros apresentam as vantagens da simplicidade, da robustez e do baixo custo. Várias dezenas de modelos de espectrofotômetros estão disponíveis comercialmente. A maioria dos espectrofotômetros cobre a região do UV/visível e, ocasionalmente, a região do infravermelho próximo, enquanto os fotômetros são quase exclusivamente utilizados na região do visível. Os fotômetros encontram uso considerável como detectores para cromatografia, eletroforese, imunoenaios ou análise em fluxo contínuo. Ambos, os fotômetros e os espectrofotômetros, podem ser encontrados nas variedades de feixe único ou duplo.

25B-1 Instrumentos de Feixe Único

A Figura 25-19 mostra um desenho de um espectrofotômetro de baixo custo, o Spectronic 20, o qual é projetado para uso na região do visível do espectro. Esse instrumento surgiu inicialmente no mercado em meados dos anos 1950 e a versão modificada, que está representada na figura, ainda é produzida e bastante vendida. O número de instrumentos desse tipo que está correntemente em uso ao redor do mundo é maior que o de qualquer outro modelo de espectrofotômetro.

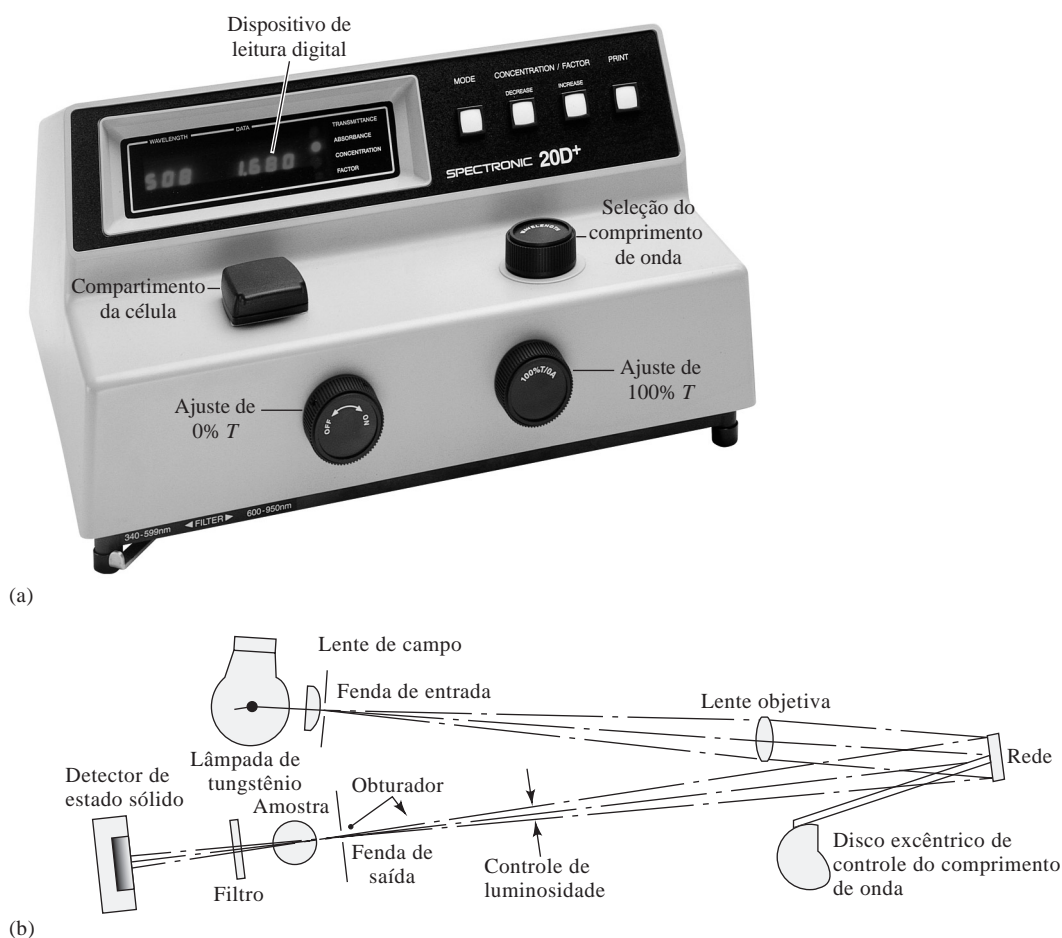


Figura 25-19 O espectrofotômetro Spectronic 20. Uma fotografia do instrumento é mostrada em (a), enquanto o seu diagrama óptico pode ser visto em (b). A radiação de uma fonte de filamento de tungstênio passa através de uma fenda de entrada para o monocromador. Uma rede refletora difrata a radiação e uma faixa selecionada de comprimentos de onda passa através da fenda de saída para a câmara da amostra. Um detector de estado sólido converte a intensidade de luz em um sinal elétrico que é amplificado e apresentado em um mostrador digital. (Cortesia de ThermoElectron Corp., Madison, WI.)

O Spectronic 20 lê a transmitância ou a absorbância em um mostrador de **diodos emissores de luz (LED)** (do inglês *light emitting diode*). O instrumento é equipado com um **obturador**, que é uma lâmina que cai automaticamente entre o feixe e o detector quando a célula cilíndrica é removida do seu suporte. O dispositivo de controle de luminosidade consiste em uma abertura em forma de V que é movida para dentro ou para fora do feixe a fim de controlar a quantidade de luz que atinge a fenda de saída.

Para obter uma leitura da porcentagem de transmitância, o dispositivo de leitura é inicialmente zerado com o compartimento da amostra vazio de forma que o obturador bloqueie o feixe e nenhuma radiação atinja o detector. Esse processo é denominado **calibração de 0% T** ou **ajuste de 0% T**. Uma célula contendo o branco (geralmente o solvente) é então inserida no compartimento de medida e o mostrador levado a ler 100% de *T* ajustando-se a posição da abertura de controle de luminosidade e, portanto, a quantidade de luz que atinge o detector. Esse ajuste é chamado **calibração de 100% T** ou **ajuste de 100% T**. Finalmente, a amostra é colocada no compartimento da célula e a porcentagem de transmitância ou absorbância é lida diretamente no mostrador de LED.

A faixa espectral do Spectronic 20 vai de 340 a 950 nm. Outras especificações incluem uma largura de banda de 20 nm, uma exatidão do comprimento de onda de $\pm 2,5$ nm e uma exatidão fotométrica de $\pm 2\%$ *T*. O instrumento pode ser interfaceado com um computador para análise e armazenamento de dados se essa opção estiver disponível.

Os instrumentos de feixe único do tipo descrito são adequados para as medidas quantitativas de absorção em um único comprimento de onda. Neste caso, a simplicidade do instrumento, o baixo custo e a facilidade de manutenção oferecem vantagens importantes. Muitos fabricantes de instrumentos oferecem espectrofotômetros e fotômetros do tipo de comprimento de onda único. O preço desses instrumentos está na faixa de mil ou poucos mil dólares norte-americanos. Além disso, os instrumentos multicanais de feixe único baseados em arranjos de detectores podem ser adquiridos com facilidade, como será discutido na próxima seção.

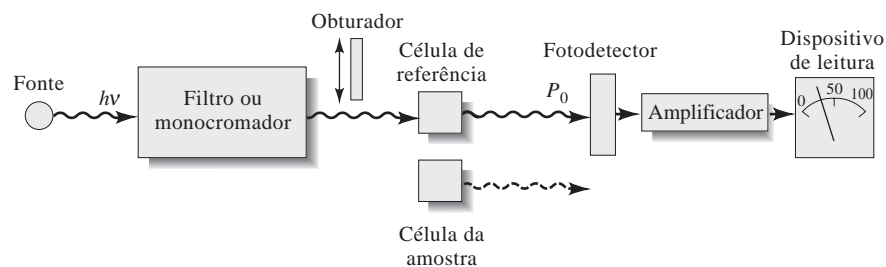
25B-2 Instrumentos de Feixe Duplo

Muitos fotômetros modernos e espectrofotômetros são baseados no desenho de feixe duplo. A Figura 25-20 apresenta dois arranjos de feixe duplo (b e c) comparados com um sistema de feixe único (a). A Figura 25-20b ilustra um instrumento de feixe duplo espacial no qual dois feixes são formados por um espelho em forma de V denominado **divisor de feixe**. Um dos feixes passa através da solução de referência para um fotodetector e o segundo passa, simultaneamente, pela amostra para um segundo fotodetector casado. As duas saídas são amplificadas e a sua razão, ou o log da sua razão, é obtida eletronicamente ou computada e mostrada no dispositivo de saída.

A Figura 25-20c representa um espectrofotômetro de feixe duplo temporal. Nesse caso, os feixes são separados no tempo por um espelho setorizado rotatório que dirige alternadamente todo o feixe pela célula de referência e então através da célula da amostra. Os pulsos de radiação são então recombinados por outro espelho, o qual transmite o feixe de referência e reflete o feixe da amostra para o detector. A abordagem de feixe duplo temporal é geralmente preferida sobre aquela de feixe duplo espacial devido à dificuldade de se casar dois detectores.

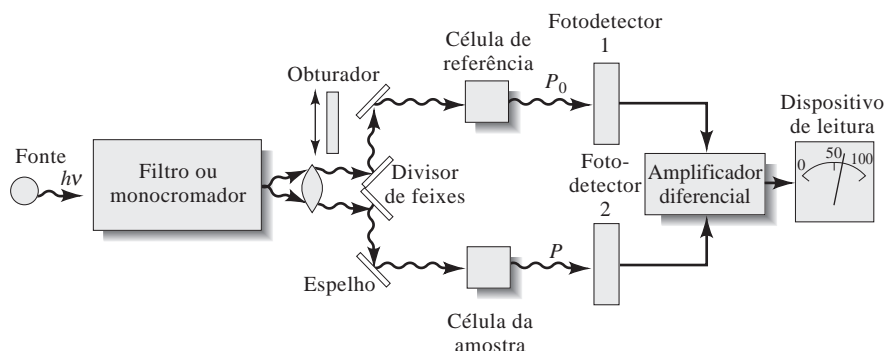
Os instrumentos de feixe duplo oferecem a vantagem de compensar qualquer flutuação na potência radiante da fonte, exceto aquelas de duração mais curta. Eles também compensam amplas variações na intensidade da fonte em função do comprimento de onda. Além disso, o desenho de duplo feixe é muito adequado para o registro contínuo de espectros de absorção.

◀ Os ajustes de 0% *T* e 100% *T* devem ser feitos imediatamente antes de cada medida de transmitância e absorbância. Para obter as medidas de transmitância reprodutíveis, é essencial que a potência radiante da fonte permaneça constante enquanto o ajuste de 100% *T* é feito e a % *T* é lida a partir do medidor.

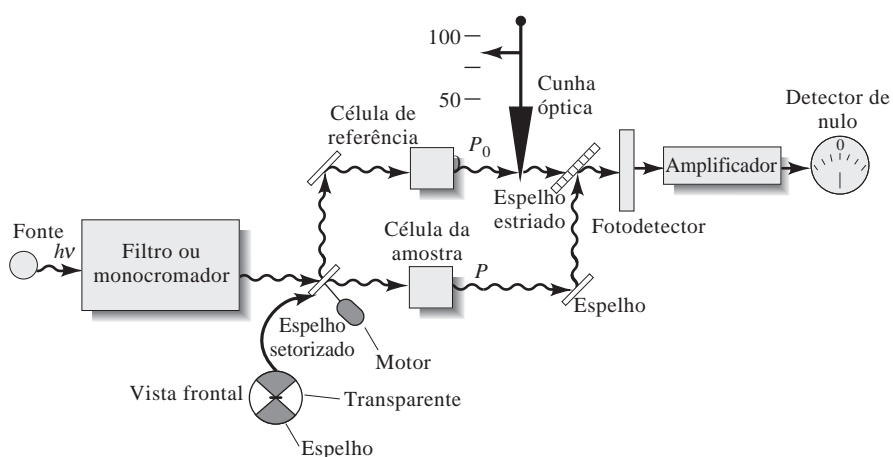


(a)

Figura 25-20 Desenhos de instrumentos para fotômetros ou espectrofotômetros UV/visível. Em (a), é apresentado um instrumento de feixe único. A radiação vinda de um filtro ou monocromador passa por uma célula de referência ou célula da amostra antes de atingir o fotodetector. Em (b), é mostrado um instrumento de feixe duplo espacial. Nesse caso, a radiação vinda do filtro ou monocromador é dividida em dois feixes que passam, simultaneamente, pela célula de referência e da amostra antes de atingir dois detectores casados. No instrumento de feixe duplo temporal (c), o feixe é alternadamente enviado através das células de referência e da amostra antes de atingir um único fotodetector. Somente poucos milissegundos separam os feixes quando eles passam pelas duas células.



(b)



(c)

25B-3 Instrumentos Multicanais

Os arranjos de fotodiodos e os dispositivos de transferência de carga, discutidos na Seção 25A-4, constituem a base dos instrumentos multicanais para absorção UV/visível. Esses instrumentos geralmente apresentam o desenho de feixe único ilustrado na Figura 25-21. Nos sistemas multicanais, o sistema dispersivo é um espectrógrafo de rede colocado após a célula da amostra ou de referência. O arranjo de fotodiodos é colocado no plano focal do espectrógrafo. Esses detectores permitem a medida do espectro total em menos de 1 s. Com desenhos de feixe único, a corrente de escuro do arranjo é adquirida e armazenada na memória do computador. Depois, o espectro da fonte é obtido e armazenado na memória após a subtração da corrente de escuro. Finalmente, o espectro original da amostra é obtido, e, depois da subtração da corrente de escuro, os valores da amostra são divididos pelos valores da fonte a cada comprimento de onda e as absorbâncias são calculadas. Os instrumentos tipo multicanais podem também ser configurados como espectrofotômetros de feixe duplo temporal.

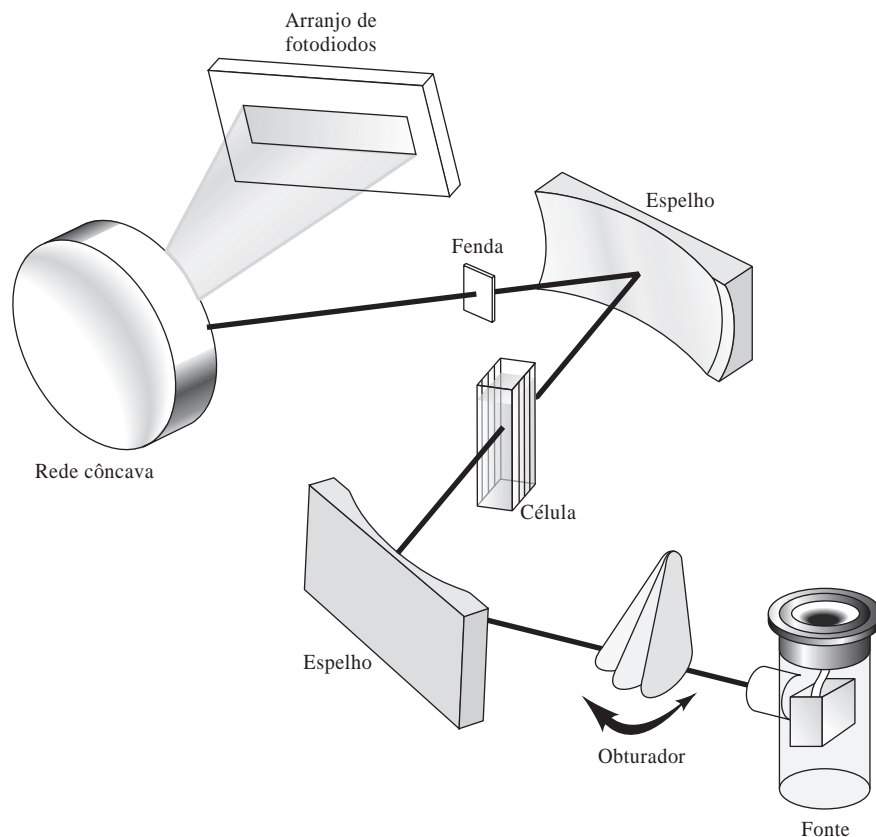


Figura 25-21 Diagrama de um espectrômetro multicanal baseado em um espectrógrafo de rede com um detector de arranjos de fotodiodos.

O espectrofotômetro exposto na Figura 25-21 pode ser controlado por muitos computadores pessoais. O instrumento (sem o computador) pode ser adquirido por cerca de US\$ 10 mil. Muitas companhias fabricantes de instrumentos estão combinando sistemas de arranjos de detectores com sondas de fibras ópticas que transportam a luz para a amostra e de volta ao instrumento. Esses instrumentos permitem a obtenção de medidas em locais remotos ao espectrofotômetro. Estamos começando a encontrar mais detectores CAD e CID em sistemas multicanais, particularmente quando alguma vantagem pode ser obtida da natureza bidimensional desses detectores para propósitos de registro de imagens (ver o encarte colorido 14).

25C ESPECTROFOTÔMETROS INFRAVERMELHOS

Dois tipos de espectrômetros são empregados na espectroscopia IV: os do tipo dispersivo e a variedade com transformada de Fourier.

25C-1 Instrumentos Infravermelhos Dispersivos

Os instrumentos antigos eram invariavelmente de desenho de duplo feixe e dispersivos. Estes eram freqüentemente da variedade de duplo feixe temporal mostrada na Figura 25-20c, exceto pelo fato de que a localização do compartimento da célula com respeito ao monocromador era invertida. Na maioria dos instrumentos UV/visível, a célula está localizada entre o monocromador e o detector de forma a evitar a fotodecomposição da amostra, que pode ocorrer se as amostras são expostas à potência total da fonte. Observe que os instrumentos de arranjo de fotodiodos evitam esse problema devido ao curto tempo de exposição da

◀ Albert Abraham Michelson (1852-1931) foi um dos mais geniais e inventivos experimentalistas de todos os tempos. Ele graduou-se na Academia Naval dos Estados Unidos e tornou-se professor de física na Universidade de Chicago. Michelson despendeu a maior parte da sua vida profissional estudando as propriedades da luz e realizando diversos experimentos que levaram a fundação da nossa visão moderna do universo. Ele inventou o interferiômetro descrito no destaque 25-7 para determinar o efeito da rotação da terra na velocidade da luz. Por causa de suas muitas invenções e sua aplicação no estudo da luz, Michelson foi agraciado com o prêmio Nobel de Física em 1907. No momento da sua morte, Michelson e seus colaboradores estavam tentando medir a velocidade da luz em um tubo de vácuo localizado no que é agora Irvine, Califórnia.

amostra ao feixe. A radiação infravermelha, em contraste, não é suficientemente energética para causar a fotodecomposição. Também, muitas amostras são bons emissores de radiação IV. Por causa disso, o compartimento da célula normalmente está localizado entre a fonte e o monocromador em um instrumento IV.

Como discutido anteriormente nesta seção, os componentes dos instrumentos IV diferem significativamente daqueles dos instrumentos UV/visível. Assim, as fontes de IV são constituídas por sólidos aquecidos e os detectores IV respondem ao calor em vez de fótons. Além disso, os componentes ópticos dos instrumentos IV são construídos de cristais polidos de sais, tais como o cloreto de sódio e o brometo de potássio.

25C-2 Instrumentos com Transformada de Fourier

Quando os espectrômetros infravermelhos com transformada de Fourier – FTIR (do inglês, *Fourier transform infrared*) – apareceram pela primeira vez no mercado no início dos anos 1970, eram enormes e muito caros (mais de US\$ 100 mil) e requeriam ajustes mecânicos freqüentes. Por essas razões, seu uso estava limitado a aplicações especiais nas quais as suas características únicas (alta velocidade, alta resolução, alta sensibilidade e excelente precisão e exatidão em relação ao comprimento de onda) eram essenciais. Atualmente, contudo, os espectrômetros FTIR tiveram seu tamanho reduzido podendo ser alocados em bancadas e têm se tornado muito confiáveis e de fácil manutenção. Além disso, os modelos mais simples apresentam agora um preço similar aos espectrômetros dispersivos simples. Dessa forma, os espectrômetros FTIR estão substituindo largamente os instrumentos dispersivos nos laboratórios.

► Os espectrômetros com a transformada de Fourier detectam todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo. Apresentam maior aproveitamento da potência luminosa do que os instrumentos dispersivos e conseqüentemente melhor precisão. Embora a computação da transformada de Fourier seja algo complexo, ela é facilmente realizada pelos computadores pessoais modernos de alta velocidade e baixo custo.

Os instrumentos com transformada de Fourier não apresentam nenhum elemento dispersivo e todos os comprimentos de onda são detectados e medidos simultaneamente. Em vez de um monocromador, um interferômetro é usado para produzir padrões de interferência que contêm a informação espectral do infravermelho. Os mesmos tipos de fontes empregados nos instrumentos dispersivos são utilizados nos espectrômetros FTIR. Os transdutores tipicamente são o sulfato de triglicina — um transdutor piroelétrico — ou telureto de cádmio — um transdutor fotocondutivo. Para se obter a potência radiante em função do comprimento de onda, o interferômetro modula o sinal da fonte de maneira que este possa ser decodificado por uma técnica matemática denominada transformada de Fourier. Essa operação requer um computador de alta velocidade para realizar os cálculos necessários. A teoria das medidas com transformada de Fourier é discutida no Destaque 25-7.⁸

A maioria dos espectrômetros de bancada FTIR são do tipo de feixe único. Para se obter o espectro da amostra, primeiro obtém-se um espectro do fundo (*background*) (solvente, água presente no ambiente e dióxido de carbono). Depois, consegue-se o espectro da amostra. Finalmente, a razão entre o espectro de feixe único da amostra e o espectro do fundo é calculada e a absorbância ou transmitância *versus* o comprimento de onda é registrada. Frequentemente, os instrumentos de bancada purgam o espectrômetro com um gás inerte ou ar seco, livre de CO₂, para reduzir a absorção de vapor de água e CO₂ de fundo (*background*).

As maiores vantagens dos instrumentos FTIR sobre os espectrômetros dispersivos incluem uma maior velocidade e sensibilidade, melhor aproveitamento da potência luminosa, calibração do comprimento de onda mais exata, desenho mecânico simples e a eliminação virtual de problemas de radiação espúria e emissão IV. Em virtude dessas vantagens, quase todos os novos instrumentos são sistemas FTIR.

⁸Ver também J. D. Ingle, Jr., e S.R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; D. A. Skoog, F. J. Holler, e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

DESTAQUE 25-7**Como Funciona um Espectrômetro com Transformada de Fourier?**

Os espectrômetros com transformada de Fourier utilizam um dispositivo engenhoso denominado **interferômetro de Michelson**, o qual foi desenvolvido há muitos anos por A. A. Michelson para efetuar medidas precisas do comprimento de onda da radiação eletromagnética e para fazer medidas de distância com incrível exatidão. Os princípios da interferometria são utilizados em muitas áreas da ciência, incluindo a química, física, astronomia e metrologia, sendo aplicados em muitas regiões do espectro eletromagnético.

Um diagrama de um interferômetro de Michelson é exposto na Figura 25D-6. Este consiste em uma fonte de luz colimada (mostrada à esquerda do diagrama), um espelho estacionário acima, um espelho móvel à direita, um divisor de feixe e um detector. A fonte de luz pode ser uma fonte contínua, como na espectroscopia de FTIR, ou pode ser uma fonte monocromática, como um laser ou uma lâmpada de arco de sódio para ou-

tros usos – por exemplo, medidas de distância. Os espelhos são de vidro polido ultraplanos com uma camada refletora depositada na forma de vapor em suas superfícies. O espelho móvel é em geral montado em um posicionador linear preciso que permite que ele se mova ao longo da direção do feixe de luz enquanto se mantém perpendicular a este, como representado no diagrama.

A chave para a operação do interferômetro é o *divisor de feixe*, o qual é geralmente constituído por um espelho semiprateado similar aos espelhos de “*um só lado*” vistos nas lojas e nas salas policiais de interrogatório. O divisor de feixe permite que uma fração do feixe que o atinge passe através do espelho enquanto outra fração é refletida. Esse dispositivo funciona nas duas direções, de forma que a luz que atinge qualquer um dos lados do divisor de feixe seja parcialmente refletida e parcialmente transmitida.

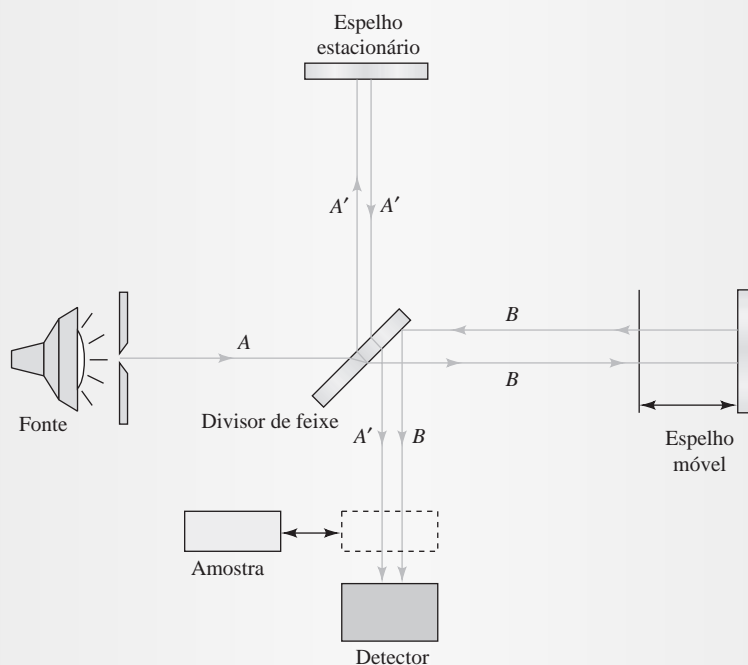


Figura 25D-6 Diagrama de um interferômetro de Michelson. Um feixe da fonte de luz à esquerda é dividido em dois feixes pelo divisor de feixes. Os dois feixes percorrem caminhos separados e convergem sobre o detector. Os dois feixes, A' e B convergem-se na mesma região do espaço e formam um padrão de interferência. À medida que o espelho móvel à direita se desloca, o padrão de interferência se desloca sobre o detector e modula o sinal óptico. O interferograma de referência resultante é registrado e empregado como medida da potência do feixe incidente em todos os comprimentos de onda. Uma amostra absorvente é inserida então no feixe e o interferograma da amostra é registrado. Os dois interferogramas são empregados para computar o espectro de absorção da amostra.

(continua)

Por simplicidade, iremos utilizar como nossa fonte de luz a linha azul de um laser de íon argônio. O feixe A da fonte impinge sobre o divisor de feixe, o qual é inclinado a 45° em relação ao feixe incidente. Nosso divisor de feixe é recoberto do lado direito, dessa forma o feixe A penetra no vidro e é parcialmente refletido para fora do lado detrás do recobrimento. O feixe emerge do divisor de feixe como feixe A' e se move para cima em direção ao espelho estacionário, no qual é refletido de volta para baixo em direção ao divisor de feixe. Parte do feixe é então transmitida para baixo pelo divisor de feixe, para o detector. Embora o feixe perca alguma intensidade a cada interação com o espelho estacionário e com o divisor de feixe, o efeito final é que uma fração (feixe A') do feixe incidente A termina por atingir o detector.

Na sua primeira interação com o divisor de feixe, a fração do feixe A que é transmitida emerge à direita em direção ao espelho móvel como feixe B . Este então é refletido de volta à esquerda do divisor de feixe, no qual é refletido para baixo em direção ao detector. Com um alinhamento cuidadoso, ambos os feixes A' e B são colineares e impingem sobre o detector no mesmo ponto.

O propósito final da óptica do interferômetro é o de dividir o feixe incidente em dois feixes que se movem através do espaço por caminhos separados e então recombinam-se no detector. É nessa região que os dois feixes, ou frentes de onda, interagem para formar um **padrão de interferência**. A origem do padrão de interferência é ilustrada na Figura 25D-7, que é uma representação bidimensional da interação de duas frentes de onda esféricas. Os feixes A' e B se convergem e interagem

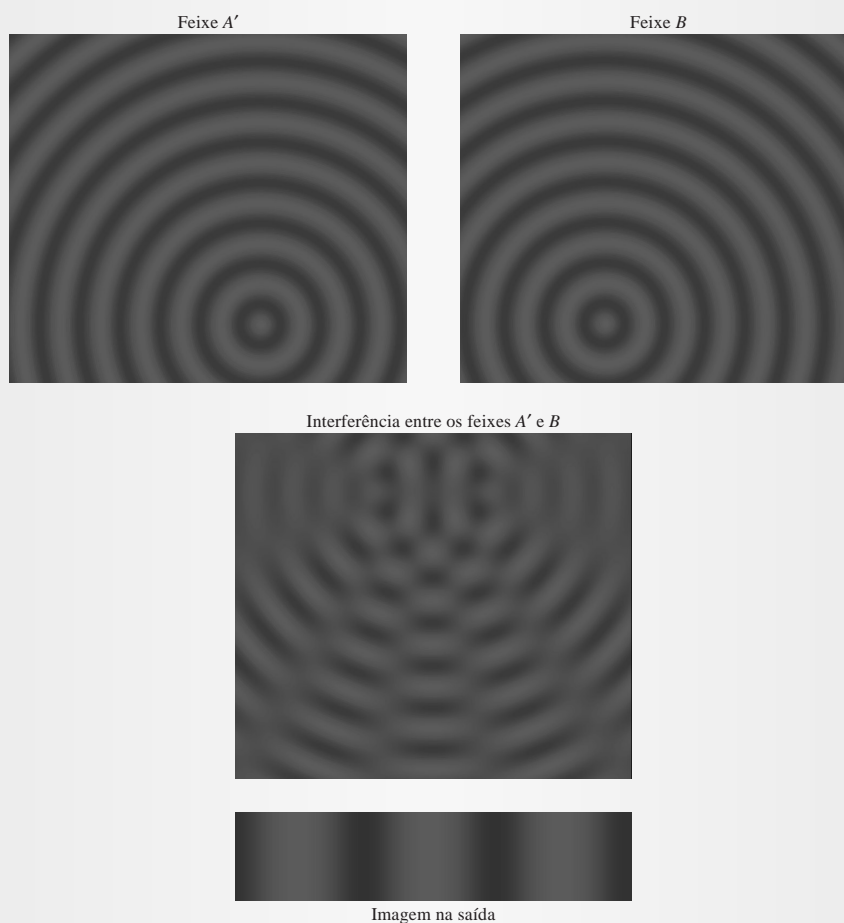


Figura 25D-7 Representação bidimensional da interferência de duas frentes de onda monocromáticas de mesma frequência. Os feixes A' e o feixe B na parte superior formam o padrão de interferência mostrado no centro e as duas frentes de onda interferem construtiva e destrutivamente. A imagem apresentada mais abaixo apareceria na saída do interferômetro de Michelson em posição perpendicular ao plano do padrão de interferência bidimensional.

como duas fontes pontuais de luz, representadas na parte superior da figura. Quando os dois feixes se interferem, formam um padrão similar àquele mostrado. Em regiões nas quais as ondas se interferem construtivamente, aparecem bandas claras e onde a interferência destrutiva ocorre são formadas bandas escuras. As bandas claras e escuras alternadas são chamadas **franjas de interferência**. Essas franjas aparecem no detector como a imagem de saída indicada na parte de baixo da figura. Nas primeiras versões do interferômetro de Michelson, o detector era o olho humano auxiliado por um telescópio. As franjas podiam ser contadas ou medidas através do telescópio.

Quando o espelho móvel se desloca para a esquerda a uma velocidade constante, um padrão de interferência gradualmente se move sobre o detector à medida que o caminho que o feixe *B* percorre é gradualmente reduzido. A forma do padrão de interferência permanece a mesma, mas as posições das interferências construtiva e destrutiva são deslocadas conforme a diferença de caminho se altera. Por exemplo, se o comprimento de onda da nossa fonte de laser for λ , à proporção que movemos o espelho de uma distância de $\lambda/4$, a diferença de caminho entre os dois feixes muda de $\lambda/2$ e onde tínhamos interferência construtiva, temos agora interferência destrutiva. Se movermos o espelho por mais $\lambda/4$, a diferença de caminho se altera de $\lambda/2$ novamente e retornamos mais uma vez à interferência construtiva. À medida que o espelho se move, as duas frentes de onda são deslocadas no espaço uma em relação à outra e franjas claras e escuras alternadas se movem sobre o detector, como ilustrado na Figura 25D-8a. No detector, encontramos o perfil senoidal de intensidade mostrado na Figura 25D-8b. Esse perfil é denominado **interferograma**. O efeito líquido da movimentação uniforme e constante do espelho é que a intensidade da luz na saída do interferômetro é **modulada**, ou variada sistematicamente, de uma forma precisamente controlada, como indicado na figura. Na prática, constata-se que não é muito fácil mover o espelho do interferômetro a uma velocidade constante e precisamente controlada. Há uma forma melhor e

muito mais precisa de monitorar a movimentação do espelho por meio do uso de um interferômetro paralelo.⁹ Nesse caso, presumimos que podemos medir ou monitorar o movimento do espelho e compensar qualquer movimentação não-uniforme computacionalmente.

Estabelecemos que um interferômetro de Michelson com uma fonte de luz monocromática produz um sinal que varia senoidalmente no detector quando o espelho se move à velocidade constante. Agora, devemos investigar o que acontece com o sinal uma vez que este é registrado. Embora as características dos interferômetros de Michelson sejam muito bem conhecidas por mais de um século, e a ferramenta matemática para tratar os dados esteja por aí há mais de dois séculos, o dispositivo não pôde ser empregado rotineiramente em espectroscopia até que dois desenvolvimentos acontecessem: (1) os computadores de alta velocidade e baixo custo tiveram de se tornar disponíveis e (2) os métodos computacionais apropriados tiveram de ser inventados para manusear a enorme quantidade de cálculos, mesmo que simples, que devem ser aplicados aos dados adquiridos nos experimentos interferométricos. Em resumo, os princípios da síntese e análise de Fourier nos dizem que qualquer forma ondulatória pode ser representada como uma série de ondas senoidais e, de forma correspondente, que qualquer combinação de ondas senoidais pode ser decomposta em uma série de senóides de frequência conhecida. Podemos aplicar essa idéia ao sinal senoidal detectado na saída do interferômetro de Michelson apontada na Figura 25D-8b.

Se sujeitarmos o sinal da figura a uma análise de Fourier por meio de um algoritmo computacional denominado transformada de Fourier rápida (FFT) (do inglês *fast fourier transform*), obtemos a frequência do espectro ilustrado na Figura 25D-8c. Observe que a forma de onda original na Figura 25D-8b é um sinal dependente do tempo; a saída resultante da FFT é um sinal dependente da frequência. Em outras palavras, a FFT toma os sinais de amplitude no **domínio do tempo** e os converte em potência no **domínio de frequência**.

(continua)

⁹D. A. Skoog, F. J. Holler e T.A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed., Capítulo 5, p. 393, Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

Uma vez que a saída do interferômetro é uma onda senoidal, o espectro de frequências mostra um único valor definido de frequência ν , a frequência da onda senoidal original. Essa frequência é proporcional à frequência óptica emitida pela fonte de laser, mas de valor muito menor, de forma que possa ser medida e manipulada com a eletrônica moderna. Agora modificamos o interferômetro de maneira que possamos obter uma segunda onda senoidal na saída. Uma forma de se fazer isso consiste simplesmente em adicionar um segundo comprimento de onda à nossa fonte de luz. Experimentalmente, um segundo laser ou outra fonte monocromática de luz na entrada do interferômetro nos fornece um feixe que contém apenas dois comprimentos de onda.

Por exemplo, suponha que o segundo comprimento de onda seja de um quarto do primeiro; isto é, a segunda frequência é 4ν . Além disso, pressuponha que sua intensidade seja a metade da intensidade da fonte original. Como resultado, o sinal que aparece na saída do interferômetro exibiria um padrão de algo mais complexo que no exemplo de comprimento de onda único, como pode ser visto na Figura 25D-8d. O registro gráfico do sinal do detector mostra-se como a soma de duas ondas senóides (Figura 25D-8e). Então aplicamos a FFT ao sinal senoidal complexo para produzir o espectro de frequência da Figura 25D-8f. Esse espectro revela somente duas frequências, a ν e 4ν , e as grandezas relativas das duas frequências são proporcionais às amplitudes das duas

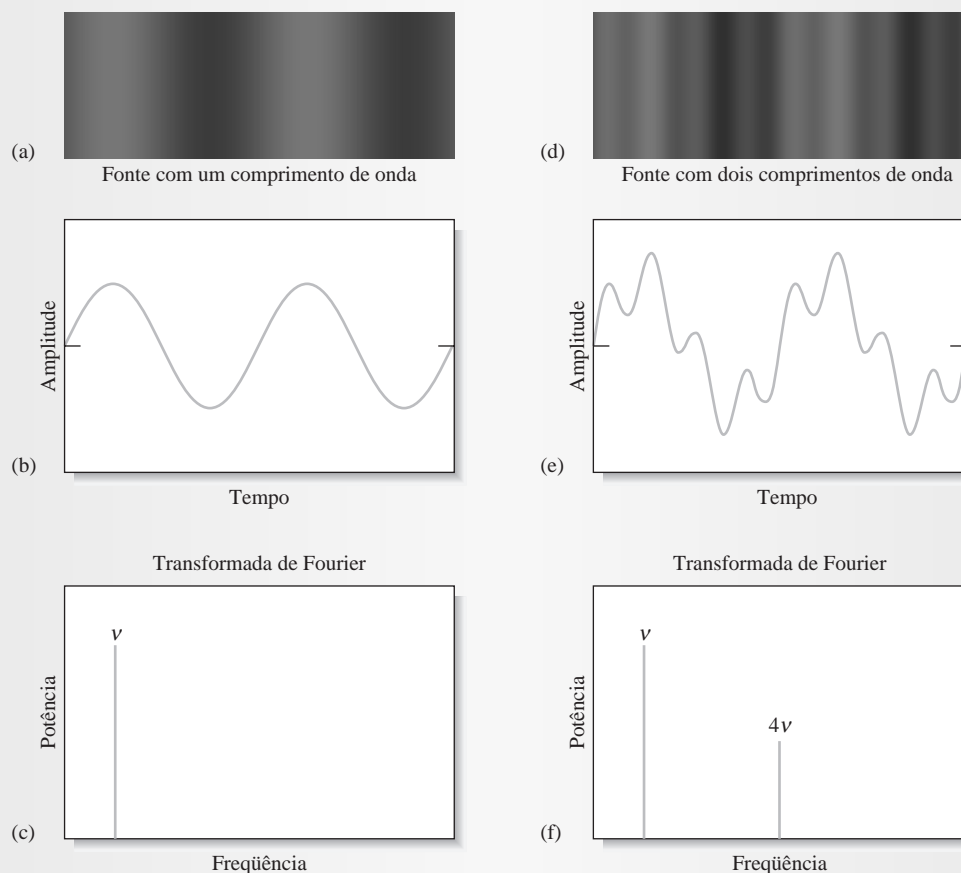


Figura 25D-8 Formação de interferogramas na saída do interferômetro de Michelson. (a) Padrão de interferência na saída do interferômetro resultante de uma fonte monocromática. (b) Sinal de variação senoidal produzido no detector pelo padrão em (a). (c) Espectro de frequência da fonte de luz monocromática resultante da transformação de Fourier do sinal em (b). (d) Padrão de interferência na saída do interferômetro resultante de uma fonte de duas cores. (e) Sinal complexo produzido pelo padrão de interferência de (d) quando este atinge o detector. (f) Espectro de frequência da fonte de duas cores (ver encarte colorido).

ondas senoidais que compõem o sinal original. As duas frequências correspondem às duas frequências na nossa fonte de luz do interferômetro e a FFT revelou as intensidades da fonte naqueles dois comprimentos de onda.

Para ilustrar como o interferômetro de Michelson é empregado em experimentos práticos, colocamos uma fonte de luz infravermelha contínua contendo um número enorme de comprimentos de onda na entrada do interferômetro. À medida que o espelho se move ao longo do seu caminho, todos os comprimentos de onda são modulados simultaneamente, o que produz o interferograma muito interessante apresentado na Figura 25D-9b. Esse interferograma contém toda a informação que queremos em um experimento de espectroscopia com respeito à intensidade da fonte de luz a todos os seus comprimentos de onda.

Como sugerido na seção anterior, há inúmeras vantagens em adquirir-se a informação sobre intensidade dessa forma do que empregando um espectrômetro de varredura.¹⁰ Primeiro, há a vantagem da velocidade. O espelho pode ser movimentado em poucos segundos e um computador conectado ao detector pode coletar os dados necessários durante o deslocamento do espelho. Em poucos segundos mais, o computador pode realizar a FFT e produzir o espectro de frequência contendo toda a informação de intensidade. Segundo, há ainda a vantagem de Fellgett, que sugere que os interferômetros de Michelson são capazes de produzir razões sinal-ruído maiores em tempo menor que os instrumentos dispersivos equivalentes. Finalmente, temos a alta luminosidade ou vantagem de Jacquinot, que permite cerca de 10 a 200 vezes mais radiação passando pela amostra do que permitem os espec-

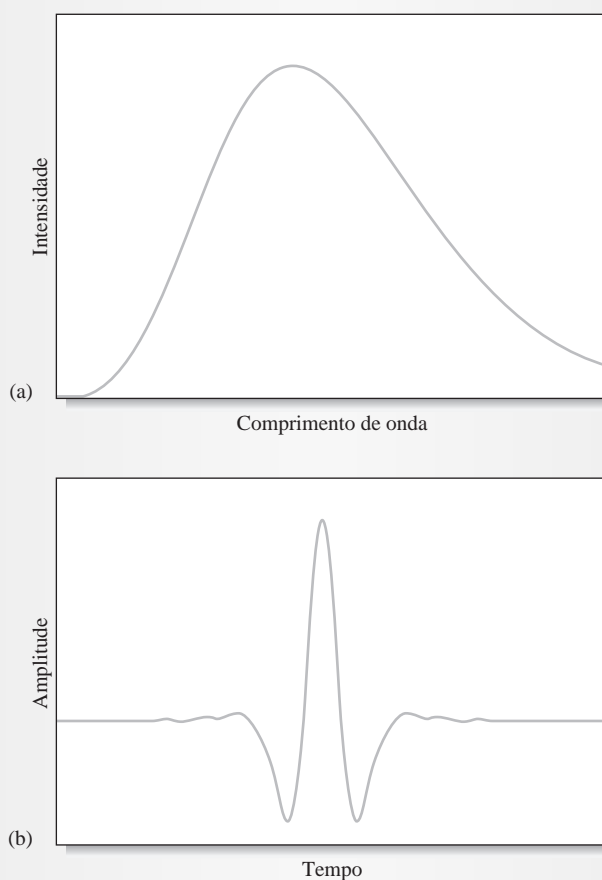


Figura 25D-9 (a) Espectro de uma fonte de luz contínua. (b) Interferograma da fonte de luz em (a) produzido na saída do interferômetro de Michelson.

(continua)

¹⁰J. D. Ingle, Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 425-426. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.

trômetros dispersivos. Essas vantagens são frequentemente reduzidas pela menor sensibilidade dos detectores que são empregados em FTIR. Sob essas circunstâncias, a velocidade do processo de medida, a simplicidade e a confiabilidade dos espectrômetros FTIR tornam-se considerações primordiais. Discutimos algumas dessas questões adiante, no Capítulo 26.

Até este ponto das nossas discussões sobre o espectrômetro FTIR, temos mostrado como o interferômetro de Michelson pode fornecer informação sobre as intensidades para uma fonte de luz em função do comprimento de onda. O espectro de uma amostra pode ser adquirido obtendo-se primeiramente um interferograma de referência da fonte sem a amostra no caminho óptico, como exposto na Figura 25D-6. Então, a amostra é colocada no caminho indicado pela seta e pelo retângulo tracejado na figura e, uma vez mais, varremos o espelho e adquirimos um segundo interferograma. Em espectrometria

FTIR, a amostra absorve a radiação infravermelha, o que atenua os feixes no interferômetro. A diferença entre o segundo interferograma (amostra) e o interferograma de referência é computada. Uma vez que o interferograma resultante da diferença depende somente da absorção da radiação pela amostra, a FFT é realizada apenas nos dados resultantes, o que produz o espectro de IV da amostra. Vamos discutir um exemplo específico desse processo no Capítulo 26. Finalmente, deveríamos notar que a FFT pode ser efetuada empregando-se os computadores pessoais modernos mais simples, equipados com os programas adequados. Muitos pacotes de programas, como o Mathcad, Mathematica, Matlab e mesmo o Pacote de Ferramentas de Análise de Dados do Excel, apresentam funções de análise de Fourier intrínsecas. Essas ferramentas são amplamente empregadas na ciência e na engenharia por uma larga faixa de tarefas de processamento de sinal.

EXERCÍCIOS NA WEB

Use o seu programa de busca favorito para encontrar firmas que manufaturam monocromadores. Navegue em diversos sites dessas companhias na Web e encontre um monocromador UV/visível com o desenho de Czerny-Turner que apresente resolução melhor que 0,1 nm. Liste diversas outras especificações importantes dos monocromadores e descreva o que elas significam e como afetam a qualidade das medidas espectroscópicas analíticas. A partir das especificações e, se disponíveis, dos preços, determine os fatores que afetam mais significativamente o custo dos monocromadores.

XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

- 25-1. Descreva as diferenças entre os seguintes itens e liste qualquer vantagem particular apresentada de um sobre o outro:
- *(a) filtros e monocromadores como seletores de comprimento de onda.
 - (b) fotodiodos de estado sólido e fototubos como detectores de radiação eletromagnética.
 - *(c) fototubos e tubos fotomultiplicadores.
 - (d) espectrômetros convencionais e com arranjos de diodos.
- 25-2. Defina o termo *largura efetiva de banda* de um filtro.
- *25-3. Por que os tubos fotomultiplicadores não são adequados para a detecção de radiação infravermelha?
- 25-4. Por que as análises quantitativas e qualitativas requerem com frequência monocromadores com fendas diferentes?
- *25-5. Por que algumas vezes introduz-se iodo em uma lâmpada de tungstênio?
- 25-6. Descreva as diferenças entre os seguintes itens e liste qualquer vantagem particular apresentada de um sobre o outro:
- (a) espectrofotômetros e fotômetros.
 - (b) espectrógrafos e policromadores.

- (c) monocromadores e policromadores.
- (d) instrumentos de feixe único e de feixe duplo para medidas de absorvância.
- (e) espectrofotômetros convencionais e com arranjos de diodos.

25-7. A lei de deslocamento de Wien estabelece que o máximo comprimento de onda em micrômetros para a radiação de um corpo negro é

$$\lambda_{\text{máx}} T = 2,90 \times 10^3$$

em que T é a temperatura em kelvins. Calcule o comprimento de onda máximo para um corpo negro que foi aquecido a *(a) 4.000 K, (b) 3.000 K, *(c) 2.000 K e (d) 1.000 K.

25-8. A lei de Stefan estabelece que a energia emitida por um corpo negro por unidade de tempo e por unidade de área é

$$E_t = \alpha T^4$$

na qual α é igual a $5,69 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$. Calcule a saída de energia total em W/m^2 para os corpos negros descritos no Problema 25-7.

*25-9. As relações descritas nos Problemas 23-7 e 23-8 podem ser de ajuda para resolver os seguintes problemas.

- (a) Calcular o comprimento de onda máximo de emissão de um bulbo de filamento de tungstênio operado a 2.870 e 3.000 K.
- (b) Calcular a saída de energia total do bulbo em W/cm^2 .

25-10. Qual é o requisito mínimo para se obter resultados reprodutíveis em espectrofotômetros de feixe único?

*25-11. Qual é o objetivo do (a) ajuste de 0% T e (b) ajuste de 100% T de um espectrofotômetro?

25-12. Quais variáveis experimentais devem ser controladas para assegurar dados reprodutíveis de absorvância?

*25-13. Quais são as maiores vantagens dos instrumentos IV com transformada de Fourier sobre os instrumentos dispersivos IV?

25-14. Um fotômetro com resposta linear à radiação forneceu uma leitura de 595 mV com o branco colocado no caminho óptico e 139 mV quando o branco foi substituído por uma solução absorvente. Calcular

- *(a) a porcentagem de transmitância e a absorvância da solução absorvente.
- (b) a transmitância esperada se a concentração do absorvente for metade daquela da solução original.

*(c) a transmitância esperada se o caminho óptico através da solução original for dobrado.

25-15. Um fotômetro portátil com resposta linear à radiação registrou um sinal de $83,2 \mu\text{A}$ com uma solução do branco colocada no caminho óptico. A substituição do branco por uma solução absorvente forneceu uma resposta de $45,1 \mu\text{A}$. Calcule

- (a) a porcentagem de transmitância da solução da amostra.
- *(b) a absorvância da solução da amostra.
- (c) a transmitância esperada para uma solução cuja concentração do absorvente seja um terço daquela da solução original da amostra.
- *(d) a transmitância esperada para uma solução que tenha duas vezes a concentração da solução da amostra.

25-16. Por que uma lâmpada de deutério produz um espectro contínuo em vez de um espectro de linhas na faixa do ultravioleta?

*25-17. Quais são as diferenças entre um detector de fótons e um detector de calor?

25-18. Descreva como diferem entre si um fotômetro de absorção e um de fluorescência.

*25-19. Descreva a diferença básica de desenho entre um espectômetro para medidas de absorção e um para os estudos de emissão.

25-20. Quais dados são necessários para se descrever as características de desempenho de um filtro de interferência?

25-21. Defina

- *(a) corrente de escuro.
- (b) transdutor.
- *(c) radiação espalhada (em um monocromador).
- (d) semicondutor do tipo n .
- *(e) portador de carga majoritário.
- (f) camada de depleção.

*25-22. Um filtro de interferência deve ser construído para isolar a banda de absorção do CS_2 em $4,54 \text{ m}$.

- (a) Se a determinação deve ser baseada na primeira ordem de interferência, qual deve ser a espessura da camada do dielétrico (índice de refração = 1,34)?
- (b) Quais serão os outros comprimentos de onda transmitidos?

25-23. Os seguintes dados foram obtidos de um espectrofotômetro de arranjo de diodos em um experimento para medir o espectro do complexo Co(II)-EDTA . A coluna rotulada por $P_{\text{solução}}$ é o sinal relativo obtido com a solução da amostra na célula após subtração do sinal de escuro. A coluna deno-

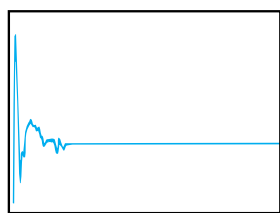


minada P_{solvente} é o sinal de referência obtido somente com o solvente na célula após a subtração do sinal de escuro. Encontre a transmitância a cada comprimento de onda. Faça um gráfico do espectro do composto.

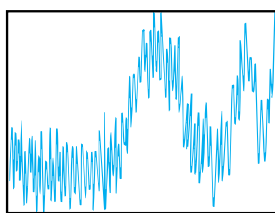
Comprimento de onda, nm	P_{solvente}	$P_{\text{solução}}$
350	0,002689	0,002560
375	0,006326	0,005995
400	0,016975	0,015143
425	0,035517	0,031648
450	0,062425	0,024978
475	0,095374	0,019073
500	0,140567	0,023275
525	0,188984	0,037448
550	0,263103	0,088537
575	0,318361	0,200872
600	0,394600	0,278072
625	0,477018	0,363525
650	0,564295	0,468281
675	0,655066	0,611062
700	0,739180	0,704126
725	0,813694	0,777466
750	0,885979	0,863224
775	0,945083	0,921446
800	1,000000	0,977237

25-24. Problema Desafiador: Horlick descreveu os princípios matemáticos da transformada de Fourier, interpretou-os graficamente e descreveu como podem ser empregados em espectroscopia analítica.¹¹ Leia o artigo e responda às seguintes questões:

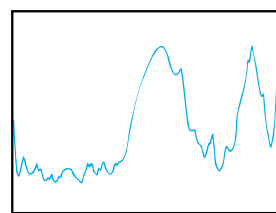
(a) Defina o que é *domínio do tempo* e *domínio da frequência*.



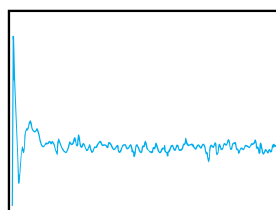
(a)



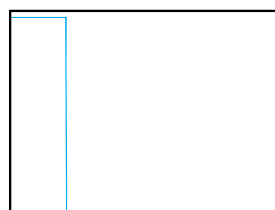
(b)



(c)



(d)



(e)

- (b) Escreva as equações para a integral de Fourier, para sua transformação e defina cada um dos termos das equações.
- (c) O artigo mostra os sinais para o domínio do tempo para uma onda co-senoidal de 32 ciclos, uma onda co-senoidal de 21 ciclos, bem como as transformadas de Fourier desses sinais. Como se altera a forma do sinal no domínio das frequências quando o número de ciclos das ondas originais se modifica?
- (d) O autor descreve o fenômeno de *atenuação (damping)*. Que efeito a atenuação exerce sobre as ondas co-senoidais originais? Que efeito isso acarreta no resultado da transformada de Fourier?
- (e) O que é uma função de resolução?
- (f) O que é o processo de convolução?
- (g) Discuta como a escolha da função de resolução pode afetar a aparência do espectro.
- (h) A convolução pode ser empregada para diminuir a quantidade de ruído no espectro. Considere os gráficos abaixo de sinais no domínio do tempo e no domínio da frequência. Identifique os eixos para os cinco gráficos. Por exemplo, o gráfico (b) deve ser rotulado com amplitude *versus* tempo. Caracterize cada gráfico como pertencendo ao domínio do tempo ou da frequência.
- (i) Descreva as relações matemáticas entre os gráficos. Por exemplo, como se pode chegar ao gráfico (a) a partir dos gráficos (d) e (e)?
- (j) Discuta a importância prática de se poder reduzir o ruído nos sinais espectroscópicos.

¹¹G. Horlick, *Anal. Chem.*, 1971, v. 43, n. 8, p. 61A-66A.

CAPÍTULO 27

Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Micrografia da luz imunofluorescente de células cancerosas HeLa. A célula no centro da foto encontra-se no estágio de prófase da divisão celular mitótica. Os cromossomos condensaram-se antes de se dividir para originar dois núcleos. As células estão marcadas para mostrar os microfilamentos de actina e os microtubos do esqueleto celular, os quais aparecem como estruturas filamentosas ao redor do núcleo da célula. Os núcleos das células são visualizados pela exposição das mesmas a anticorpos fluorescentes de estrutura específica, preparados conectando-se covalentemente as moléculas fluorescentes aos anticorpos normais. Os anticorpos se aglomeram no núcleo de forma que, quando são expostos à radiação UV, brilham como mostrado na foto. Uma química similar é empregada na dosagem imunológica descrita no Destaque 11-2.

A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética (ver Figura 24-6). As espécies excitadas então relaxam ao estado fundamental, liberando seu excesso de energia como fótons. Uma das características mais relevantes da fluorescência molecular está na sua sensibilidade intrínseca, a qual freqüentemente é de uma a três vezes maior que a da espectroscopia de absorção. De fato, para determinadas espécies sob condições controladas, a presença de uma única molécula pode ser determinada pela espectroscopia de fluorescência. Outra vantagem está na faixa linear de concentração dos métodos de fluorescência, a qual é significativamente maior que aquela encontrada na espectroscopia de absorção. Contudo, os métodos de fluorescência são muito menos aplicados que os métodos de absorção em razão do número limitado de sistemas químicos que fluorescem com intensidade apreciável. A fluorescência está também sujeita a muitos outros efeitos de interferência ambiental que os métodos de absorção. Neste capítulo, consideramos alguns dos mais importantes aspectos dos métodos de fluorescência molecular.

27A TEORIA DA FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

► A emissão por fluorescência ocorre em 10^{-5} s ou menos. Em contraste, a fosforescência pode durar muitos minutos ou mesmo horas. A fluorescência é muito mais empregada em análise química que a fosforescência.

A fluorescência molecular é medida excitando-se a amostra no comprimento de onda de absorção, também conhecido como comprimento de onda de excitação, e medindo-se a emissão a um comprimento de onda mais alto denominado comprimento de onda de fluorescência. Por exemplo, a forma reduzida da coenzima nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) pode absorver radiação a 340 nm. A molécula exibe fluorescência com emissão máxima a 465 nm. Geralmente, a emissão fluorescente é medida em ângulo reto em relação ao feixe incidente para evitar a interferência desse feixe (ver Figura 25-1b). A emissão de curta

duração que ocorre é chamada **fluorescência**, enquanto a luminescência de maior duração é denominada **fosforescência**.

27A-1 Processos de Relaxação

A Figura 27-1 apresenta um diagrama parcial de níveis de energia para uma espécie molecular hipotética. Três níveis eletrônicos de energia são mostrados, E_0 , E_1 e E_2 ; E_0 é o estado fundamental e E_1 e E_2 são estados excitados. Cada um dos estados eletrônicos é apresentado com quatro níveis vibracionais excitados. A irradiação dessa espécie com a radiação de banda de λ_1 a λ_5 (Figura 23-12a) resulta na população momentânea dos cinco níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado, E_1 . De forma similar, quando as moléculas são irradiadas com uma banda de radiação mais energética constituída por comprimentos de onda mais curtos de λ'_1 a λ'_5 , os cinco níveis vibracionais de maior energia eletrônica E_2 tornam-se momentaneamente populados.

Uma vez excitada para E_1 ou E_2 , muitos processos que causam a perda do excesso de energia da molécula podem ocorrer. Dois dos mecanismos mais importantes, **relaxação não-radiativa** e **emissão fluorescente**, são ilustrados na Figura 27-1b e c.

Os dois métodos de relaxação não-radiativa que competem com a fluorescência são ilustrados na Figura 27-1b. A **relaxação vibracional**, indicada pelas setas curtas onduladas entre os níveis de energia vibracionais, ocorre durante as colisões entre as moléculas excitadas e as moléculas do solvente. A relaxação não-radiativa entre os níveis vibracionais mais baixos de um estado eletrônico e os níveis vibracionais mais altos de outro estado eletrônico também pode ocorrer. Esse tipo de relaxação, algumas vezes denominado **conversão interna**, é apontado pelas duas setas onduladas longas na Figura 27-1b. A conversão interna é muito menos eficiente do que a relaxação vibracional de forma que o tempo de vida médio de estado eletrônico excitado está entre 10^{-9} e 10^{-6} s. O mecanismo exato pelo qual esses dois processos de relaxação ocorrem está, no momento, sob investigação, porém, o resultado líquido é um pequeno aumento na temperatura do meio.

A **relaxação vibracional** envolve a transferência do excesso de energia de uma espécie excitada vibracionalmente para as moléculas do solvente. Esse processo ocorre em menos de 10^{-15} s e deixa as moléculas no estado vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado.

A **conversão interna** é um tipo de relaxação que envolve a transferência do excesso de energia das espécies presentes no estado vibracional de mais baixa energia de um estado eletrônico excitado para as moléculas do solvente e a conversão das espécies excitadas para um estado eletrônico mais baixo.

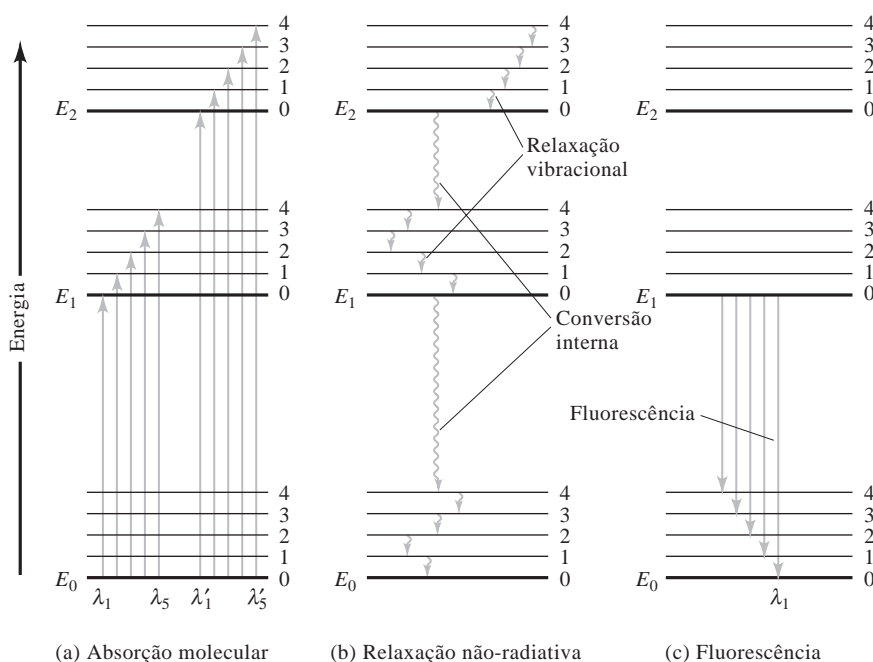


Figura 27-1 Diagrama de níveis de energia mostrando alguns dos processos que ocorrem durante (a) absorção de radiação incidente, (b) relaxação não-radiativa e (c) emissão fluorescente por espécies moleculares. A absorção tipicamente ocorre em 10^{-15} s, enquanto a relaxação vibracional acontece na escala de tempo entre 10^{-11} e 10^{-10} s. A conversão interna entre estados eletrônicos diferentes também é muito rápida (10^{-12} s), ao passo que os tempos de vida para a fluorescência estão tipicamente entre 10^{-10} e 10^{-5} s.

► As bandas de fluorescência consistem em um número grande de linhas próximas umas das outras.

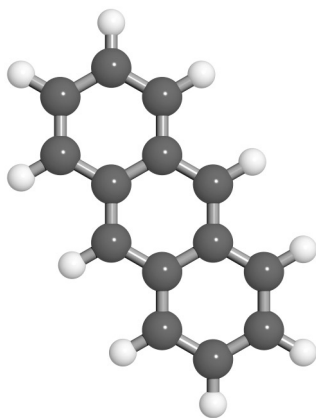
Também, geralmente, a fluorescência ocorre somente do nível vibracional mais baixo de E_1 para vários níveis vibracionais de E_0 . Isto porque os processos de conversão interna e a relaxação vibracional são muito rápidos quando comparados com a fluorescência. Portanto, um espectro de fluorescência consiste normalmente em uma única banda com muitas linhas próximas que representam as transições do estado vibracional mais baixo de E_1 para os muitos níveis vibracionais diferentes de E_0 .

A linha mostrada na Figura 27-1c que define o lado da banda de fluorescência no comprimento de onda mais curto, ou de energia mais alta, (λ_1) é idêntica em energia à linha rotulada de λ_1 no diagrama de absorção apresentado na Figura 27-1a. Uma vez que as linhas de fluorescência nessa banda originam-se no estado vibracional mais baixo de E_1 , todas as outras linhas na banda são de menor energia, ou de maior comprimento de onda, que a linha correspondente a λ_1 . As bandas de fluorescência molecular são constituídas por linhas que apresentam comprimento de onda maior, menor frequência, e assim de menor energia, que a banda de radiação absorvida para sua excitação. Esse deslocamento para os comprimentos de onda mais longos é denominado **deslocamento Stokes**.

► A **fluorescência com deslocamento Stokes** apresenta comprimento de onda mais longo que aquele que causou a excitação.

Relação entre os Espectros de Excitação e de Fluorescência

Em razão do fato de as diferenças de energia entre os estados excitados vibracionais serem as mesmas para ambos os estados fundamental e excitado, o espectro de absorção, ou **espectro de excitação**, e o espectro de fluorescência para um composto freqüentemente se mostram como imagens aproximadamente especulares (de espelho) um do outro com sobreposição ocorrendo próximo à transição de origem (nível vibracional 0 de E_1 para o nível vibracional 0 de E_0). Esse efeito é demonstrado pelo espectro do antraceno exposto na Figura 27-2. Há muitas exceções a essa regra da imagem especular, particularmente quando os



Modelo molecular para o antraceno.

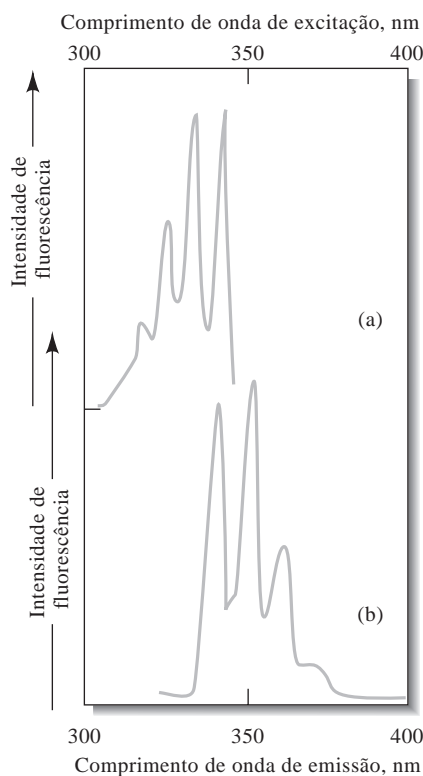


Figura 27-2 Espectro de fluorescência para uma solução a 1 ppm de antraceno em álcool: (a) espectro de excitação; (b) espectro de emissão.

estados excitado e fundamental apresentam geometrias moleculares diferentes ou quando as bandas de fluorescência se originam de partes diferentes da molécula.

27A-2 Espécies Fluorescentes

Como mostrado na Figura 27-1, a fluorescência é um dos muitos mecanismos pelos quais a molécula retorna ao seu estado fundamental original após ter sido excitada pela absorção de radiação. Todas as moléculas absorventes apresentam potencial para fluorescerem, contudo, muitos compostos não o fazem porque suas estruturas provêm caminhos para a relaxação não-radiativa mais rápida que a emissão fluorescente. O **rendimento quântico** de fluorescência molecular é simplesmente a razão entre o número de moléculas que fluorescem e o número total de moléculas excitadas, ou a razão entre os fótons emitidos e os fótons absorvidos. As moléculas que fluorescem intensamente, como a fluoresceína, apresentam eficiências quânticas que se aproximam da unidade sob certas condições. As espécies não fluorescentes apresentam eficiências essencialmente iguais a zero.

Fluorescência e Estrutura

Os compostos que contêm anéis aromáticos apresentam emissão fluorescente mais intensa e mais útil. Enquanto certos compostos carbonílicos alicíclicos e alifáticos, bem como as estruturas de ligações duplas altamente conjugadas, também fluorescem, existem muito pouco desses compostos comparando-se com o número de compostos que contêm anéis aromáticos e que fluorescem.

Muitos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos fluorescem em solução com uma eficiência quântica que aumenta com o número de anéis e seu grau de condensação. Os heterocíclicos mais simples, como a piridina, o furano, o tiofeno e o pirrol, não apresentam fluorescência molecular (Figura 27-3), porém as estruturas com anéis fundidos que contêm esses anéis freqüentemente fluorescem (Figura 27-4). A substituição no anel aromático causa um deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção e alterações correspondentes nos picos de fluorescência. Além disso, a substituição no anel geralmente afeta a eficiência da fluorescência. Esses efeitos são demonstrados pelos dados da Tabela 27-1.

Efeito da Rigidez Estrutural

Experimentos mostram que a fluorescência é particularmente favorecida em moléculas rígidas. Por exemplo, sob condições similares, a eficiência quântica do fluoreno é aproximadamente igual a 1,0, enquanto aquela da bifenila é de cerca de 0,2 (Figura 27-5). A diferença de comportamento é o resultado do aumento de rigidez determinado pelo grupo ponte metileno presente no fluoreno. Essa rigidez diminui a velocidade da relaxação não-radiativa ao ponto em que a relaxação por fluorescência tenha tempo de ocorrer. Existem muitos outros exemplos similares desse tipo de comportamento. Além disso, freqüentemente, uma intensificação da fluorescência resulta da absorção de corantes fluorescentes sobre superfícies sólidas; nesse caso, novamente, o acréscimo de rigidez incorporado pelo sólido pode ser responsabilizado pelo efeito observado.

A influência da rigidez também explica o aumento da fluorescência de certos agentes orgânicos quelantes quando estes são complexados com

A **eficiência quântica** é descrita pelo **rendimento quântico de fluorescência**, Φ_F

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}}$$

em que k_F é a constante de velocidade de primeira ordem para a relaxação por fluorescência e k_{nr} corresponde à constante de velocidade para a relaxação não-radiativa. Ver o Capítulo 29 para uma discussão sobre as constantes de velocidade.

◀ Muitos compostos aromáticos não-substituídos fluorescem.

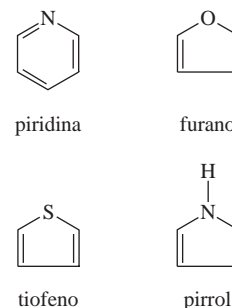


Figura 27-3 Moléculas aromáticas típicas que não fluorescem.

◀ As moléculas ou complexos rígidos tendem a fluorescer.

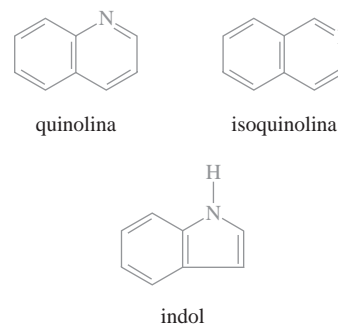


Figura 27-4 Compostos aromáticos típicos que fluorescem.

TABELA 27-1

Efeito da Substituição sobre a Fluorescência de Derivados do Benzeno*

Composto	Intensidade Relativa da Fluorescência
Benzeno	10
Tolueno	17
Propilbenzeno	17
Fluorbenzeno	10
Clorobenzeno	7
Bromobenzeno	5
Iodobenzeno	0
Fenol	18
Íon fenolato	10
Anisol	20
Anilina	20
Íon anilínico	0
Ácido benzóico	3
Benzonitrila	20
Nitrobenzeno	0

*Em solução de etanol. Extraído da obra de W. West, *Chemical Applications of Spectroscopy, Techniques of Organic Chemistry*, v. IX, p. 730. Nova York: Interscience, 1956.

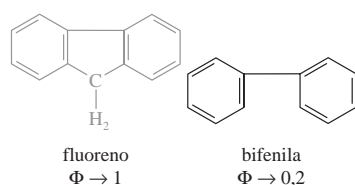


Figura 27-5 Efeito da rigidez molecular sobre o rendimento quântico. A molécula do fluoreno é mantida rígida pelo anel central, os dois anéis benzênicos da bifenila podem girar um em relação ao outro.

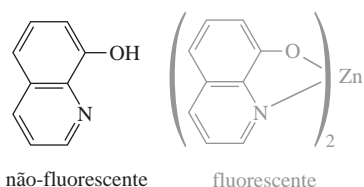


Figura 27-6 Efeito da rigidez no rendimento quântico em complexos. As moléculas livres de 8-hidroxiquinolina em solução são facilmente desativadas por meio de colisões com as moléculas do solvente e não fluorescem. A rigidez do complexo Zn-8-hidroxiquinolina intensifica a fluorescência.

íons metálico. Por exemplo, a intensidade de fluorescência da 8-hidroxi-quinolina é muito menor que a do seu complexo com zinco (Figura 27-6).

Efeito da Temperatura e do Solvente

Em muitas moléculas, a eficiência quântica da fluorescência decresce com o aumento da temperatura, porque, a temperaturas elevadas, o aumento da frequência de colisões leva à maior probabilidade de relaxação colisional. Uma diminuição da viscosidade do solvente leva ao mesmo resultado.

27B EFEITO DA CONCENTRAÇÃO NA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA

A potência da radiação fluorescente F é proporcional à potência do feixe de excitação absorvido pelo sistema:

$$F = K'(P_0 - P) \quad (27-1)$$

em que P_0 é a potência do feixe incidente sobre a solução e P , a sua potência após ter percorrido um comprimento b do meio. A constante K' depende da eficiência quântica da fluorescência. Para correlacionar F com a concentração c da partícula fluorescente, escrevemos a lei de Beer na seguinte forma

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\epsilon bc} \quad (27-2)$$

na qual ϵ é a absorvidade molar da espécie fluorescente e ϵbc , a absorvância A . Substituindo-se a Equação 27-2 na Equação 27-1, obtemos

$$F = K'P_0 (1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad (27-3)$$

A expansão do termo exponencial da Equação 27-3 leva a

$$F = K'P_0 \left[2,3\epsilon bc - \frac{(-2,3\epsilon bc)^2}{2!} - \frac{(-2,3\epsilon bc)^3}{3!} - \dots \right] \quad (27-4)$$

Quando $\epsilon bc = A < 0,05$, o primeiro termo dentro dos colchetes, $2,3\epsilon bc$, é muito maior que os termos subseqüentes e podemos escrever

$$F = 2,3K'\epsilon bcP_0 \quad (27-5)$$

ou, quando a potência incidente P_0 for constante,

$$F = Kc \quad (27-6)$$

Assim, um gráfico da potência de fluorescência de uma solução *versus* a concentração das espécies emissoras deve ser linear para baixas concentrações. Quando c torna-se alta o suficiente para que a absorvância seja maior que 0,05 (ou a transmitância menor que cerca de 0,9), a relação representada pela Equação 27-6 torna-se não-linear e F situa-se abaixo da extrapolação da parte linear do gráfico. Esse efeito resulta da **absorção primária**, na qual a radiação incidente é absorvida tão intensamente que a fluorescência não é mais proporcional à concentração como mostrado

pela Equação 27-4 mais completa. A concentrações muito altas, F atinge um máximo e pode mesmo começar a decrescer com o aumento da concentração devido à **absorção secundária**. Esse fenômeno ocorre por causa da absorção da radiação emitida por outras moléculas do analito. Um gráfico típico de F versus a concentração é exibido na Figura 27-7. Observe que os efeitos primários e secundários, algumas vezes denominados **efeitos de filtro interno**, podem também ocorrer em razão da absorção por outras moléculas presentes na matriz da amostra.

27C INSTRUMENTOS PARA FLUORESCÊNCIA

Existem muitos tipos diferentes de instrumentos para medidas de fluorescência. Todos seguem o diagrama de blocos da Figura 25-1b. Os diagramas ópticos de instrumentos típicos são apresentados na Figura 27-8. Se os dois seletores de comprimento de onda forem monocromadores, o instrumento é um espectrofluorímetro. Alguns instrumentos são híbridos e empregam um filtro de excitação com um monocromador

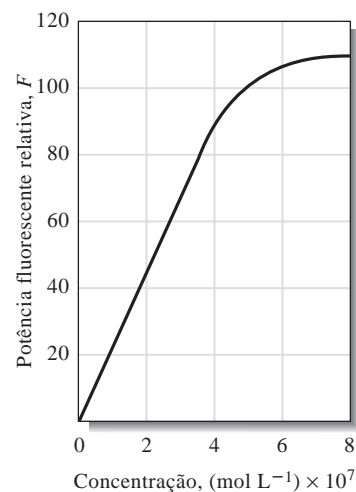


Figura 27-7 Curva de calibração para determinação espectrofluorimétrica de triptofano em proteínas solúveis de um cristalino de olho de mamífero.

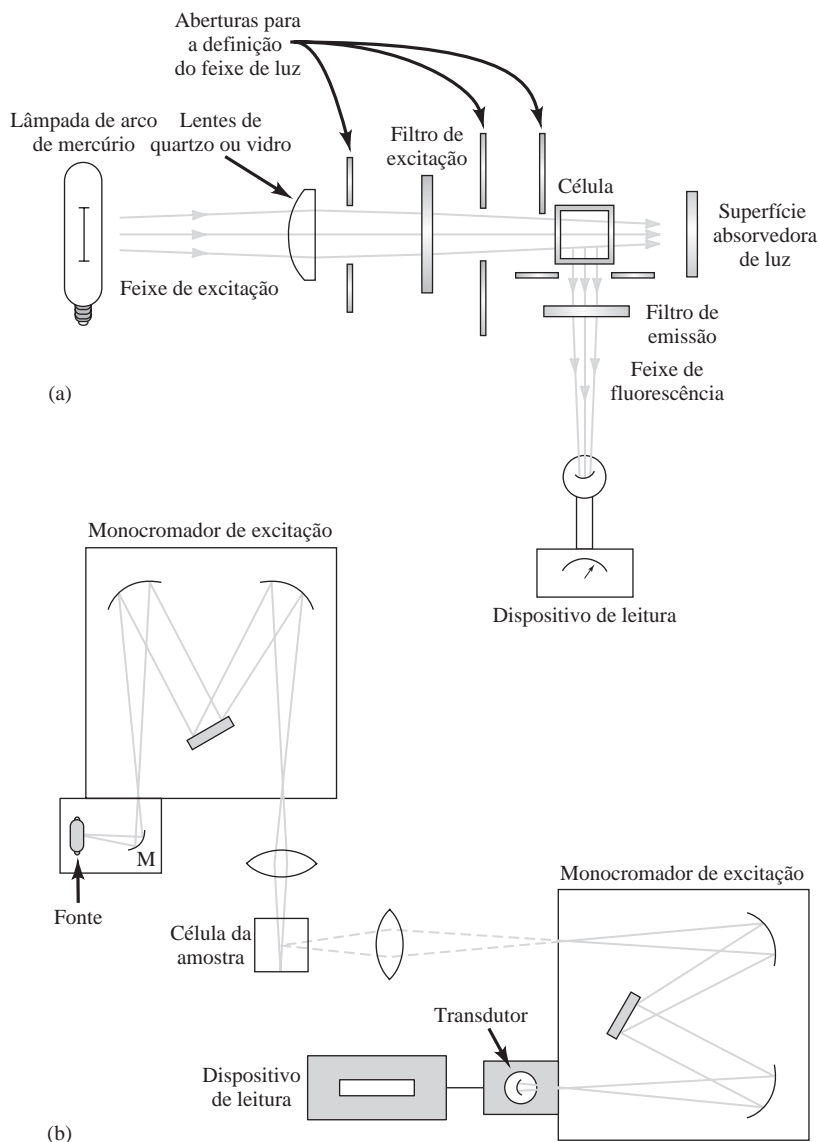


Figura 27-8 Instrumentos típicos para fluorescência. Um fluorímetro de filtro é mostrado em (a). Observe que as emissões são medidas em ângulo reto em relação à fonte da lâmpada de arco de mercúrio. A radiação fluorescente é emitida em todas as direções e a geometria de 90° evita a observação da fonte pelo detector. O espectrofluorímetro (b) emprega dois monocromadores com grades e também observa a emissão em ângulo reto. Os dois monocromadores permitem a varredura do espectro de excitação (o comprimento de onda de excitação é varrido a um comprimento de onda de emissão fixo), do espectro de emissão (varredura do comprimento de onda de excitação fixo) ou de um espectro síncrono (varredura de ambos os comprimentos de onda com uma diferença fixa entre os dois monocromadores).

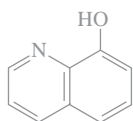
para a emissão. Os instrumentos para fluorescência podem incorporar um esquema de feixe duplo para compensar por flutuações na potência da fonte radiante com o tempo e com o comprimento de onda. Os instrumentos que corrigem pela distribuição espectral da fonte são denominados espectrofluorímetros corrigidos.

As fontes para fluorescência são geralmente mais potentes que as fontes típicas para a absorção. Em fluorescência, a potência radiante emitida é diretamente proporcional à intensidade da fonte (Equação 27-5), mas a absorvância, pelo fato de esta ser relacionada à razão das potências, como mostrado na Equação 27-7, é essencialmente independente da intensidade da fonte.

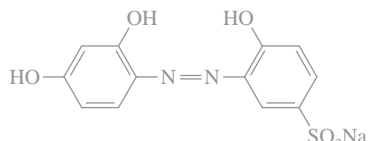
$$c = kA = k \log \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (27-7)$$

► Os métodos baseados em fluorescência são 10 a 1.000 vezes mais sensíveis que os métodos de absorção.

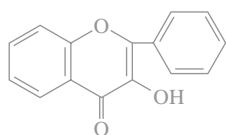
e os lasers são as fontes típicas para a fluorescência. Os monocromadores e os transdutores são tipicamente similares àqueles empregados nos espectrofotômetros de absorção, exceto pelo fato de que as fotomultiplicadoras são empregadas invariavelmente nos espectrofluorímetros de alta sensibilidade. Os fluorímetros e os espectrofluorímetros variam amplamente nas características de sofisticação, de desempenho e de custo, como o fazem os espectrofotômetros de absorção. Em geral, os instrumentos para fluorescência são mais caros que os instrumentos de absorção de qualidade correspondente.



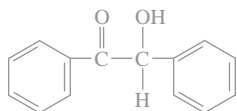
8-hidroxiquinolina
(reagente para Al, Be e outros íons metálicos)



alizarina *garnet* R
(reagente para Al, F⁻)



flavanol
(reagente para Zr e Sn)



benzoína
(reagente para B, Zn, Ge e Si)

Figura 27-9 Alguns agentes quelantes fluorimétricos para cátions metálicos. A alizarina *garnet* R pode detectar Al³⁺ em níveis tão baixos quanto 0,007 µg/mL. A detecção de F⁻ com a alizarina *garnet* R é baseada na supressão da fluorescência do complexo com o Al³⁺. O flavanol pode detectar o Sn⁴⁺ no nível de 0,1 µg/mL.

Como resultado dessas diferenças sobre a dependência da intensidade da fonte, os métodos de fluorescência são geralmente de uma a três ordens de grandeza mais sensíveis que os métodos baseados em absorção. As lâmpadas de arco de mercúrio, as lâmpadas de arco de xenônio-mercúrio e os lasers são as fontes típicas para a fluorescência. Os monocromadores e os transdutores são tipicamente similares àqueles empregados nos espectrofotômetros de absorção, exceto pelo fato de que as fotomultiplicadoras são empregadas invariavelmente nos espectrofluorímetros de alta sensibilidade. Os fluorímetros e os espectrofluorímetros variam amplamente nas características de sofisticação, de desempenho e de custo, como o fazem os espectrofotômetros de absorção. Em geral, os instrumentos para fluorescência são mais caros que os instrumentos de absorção de qualidade correspondente.

APLICAÇÕES DOS MÉTODOS DE FLUORESCÊNCIA

27D

A espectroscopia de fluorescência não é considerada uma ferramenta importante para a análise estrutural ou qualitativa, pois as moléculas com pequenas variações estruturais freqüentemente apresentam espectros de fluorescência similares. Também, as bandas de fluorescência em solução são relativamente largas à temperatura ambiente. Contudo, a fluorescência tem demonstrado ser uma ferramenta valiosa na identificação de derramamentos de petróleo. A fonte de um derramamento de petróleo pode às vezes ser identificada por comparação do espectro de emissão de fluorescência de uma amostra do derramamento com um da fonte suspeita. A estrutura vibracional dos hidrocarbonetos policíclicos presentes no petróleo torna esse tipo de identificação possível.

Os métodos de fluorescência são empregados para se estudar equilíbrios químicos e cinética da mesma forma que os métodos espectrométricos de absorção. Freqüentemente é possível estudar-se as reações químicas a menores concentrações em decorrência da alta sensibilidade dos métodos de fluorescência. Em muitos casos, nos quais a monitoração da fluorescência não é exequível de forma ordinária, as sondas fluorescentes ou marcadores podem ser ligados covalentemente a sítios específicos em moléculas, como as proteínas, tornando-as assim detectáveis via fluorescência. Esses marcadores podem ser utilizados para fornecer informações sobre a energia de processos de transferência, sobre a polaridade da proteína e sobre a distância entre os sítios reativos (ver, por exemplo, o Destaque 27-1).

DESTAQUE 27-1

Uso de Sondas Fluorescentes em Neurobiologia: Investigando a Mente Iluminada

Os indicadores fluorescentes têm sido amplamente empregados como sondas de eventos biológicos em células isoladas. Uma sonda particularmente interessante é a, assim denominada, sonda de íon, que altera seu espectro de emissão e de excitação quando ligada a íons como o Ca^{2+} ou Na^+ . Esses indicadores podem ser utilizados para registrar eventos que ocorrem em diferentes partes de neurônios isolados ou para monitorar simultaneamente a atividade de um grupo de neurônios. Em neurobiologia, por exemplo, o corante Fura-2 tem sido empregado para monitorar a concentração de cálcio livre intracelular que acompanha um estímulo farmacológico ou elétrico. Acompanhando as mudanças de fluorescência com o tempo em sítios específicos no neurônio, os pesquisadores podem determinar quando e onde o evento elétrico dependente do cálcio ocorre. Uma

célula que tem sido estudada é a do neurônio Purkinje do cerebelo, que é um dos maiores do sistema nervoso central. Quando essa célula é carregada com o indicador fluorescente Fura-2, as alterações bem definidas de fluorescência podem ser medidas em correspondência à ação do potencial individual de cálcio. As mudanças são correlacionadas com sítios específicos na célula por meio de técnicas de fluorescência de imagem. A Figura 27D-1 mostra a imagem de fluorescência à direita juntamente com os transientes de fluorescência, registrados como a alteração na fluorescência relativa à fluorescência estacionária $\Delta F/F$, correlacionada com as variações abruptas na ação do potencial do sódio. A interpretação desse tipo de padrões pode ter importantes implicações na compreensão dos detalhes da atividade sinóptica.

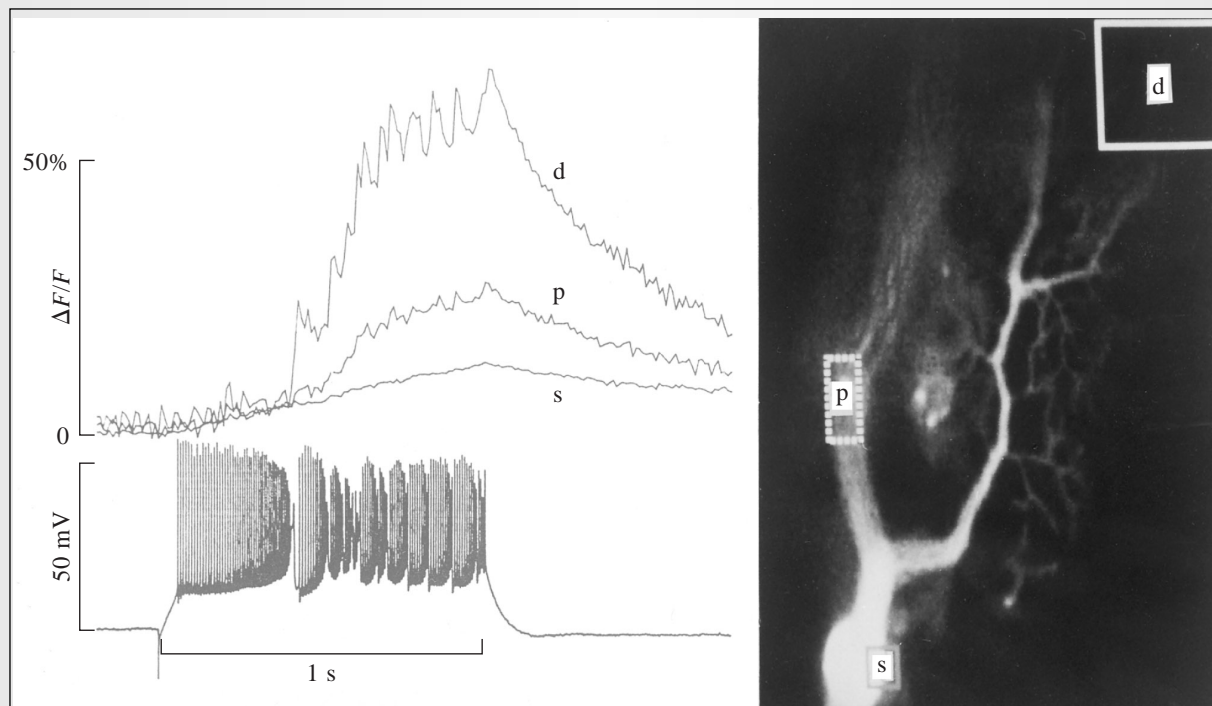


Figura 27D-1 Transientes de cálcio em uma célula cerebelar Purkinje. A imagem à direita é da célula preenchida com o corante fluorescente, que responde à concentração de cálcio. Os transientes de fluorescência são mostrados acima, à esquerda, como registrados para as áreas d, p e s na célula. Os transientes na região d correspondem à região do dendrito da célula. Os sinais específicos para cálcio podem ser correlacionados com a ação do potencial apresentado à esquerda, embaixo. (De V. Lev-Ram, H. Mikayawa, N. Lasser-Ross, W. N. Ross, *J. Neurophysiol.*, 1992, v. 68, p. 1170. Com permissão da American Physiological Society).

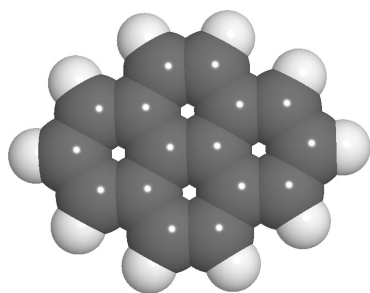
Já os métodos quantitativos baseados em fluorescência têm sido desenvolvidos para as espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas. Os métodos fluorescentes inorgânicos podem ser divididos em duas classes: métodos diretos, que são baseados na reação do analito com um agente complexante para formar um complexo fluorescente; e indiretos, que dependem do decréscimo da fluorescência, também denominado **supressão** (*quenching*), resultante da interação do analito com o reagente fluorescente. Os métodos de supressão são usados primariamente para a determinação de ânions e oxigênio dissolvido. Alguns reagentes fluorescentes para cátions são mostrados na Figura 27-9.

A relaxação não-radiativa de quelatos de metal de transição é tão eficiente que essas espécies raramente fluorescem. É importante notar que a maioria dos metais de transição absorve na região do UV e visível, enquanto os íons de metais que não são de transição não o fazem. Por essa razão, a fluorescência é freqüentemente considerada complementar à absorção para a determinação de cátions.

O número de aplicações dos métodos de fluorescência a problemas orgânicos e bioquímicos é impressionante. Entre os tipos de compostos que podem ser determinados por fluorescência estão os aminoácidos, proteínas, coenzimas, vitaminas, ácidos nucleicos, alcalóides, porfirinas, esteróides, flavonóides e muitos metabólitos.¹ Em razão de sua sensibilidade, a fluorescência é amplamente empregada como técnica de detecção em métodos de cromatografia líquida (ver Capítulo

► Alguns dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos encontrados em derramamentos de petróleo são o criseno, o perileno, o pireno, o fluoreno e o 1,2-benzofluoreno. A maioria desses compostos é carcinogênica.

32), em análise em fluxo e em eletroforese. Além dos métodos que estão fundamentados na intensidade de fluorescência, há muitos outros que estão baseados na medida do tempo de vida da fluorescência. Muitos instrumentos foram desenvolvidos para fornecer imagens microscópicas de espécies com base no tempo de vida de fluorescência.²



Modelo molecular do pireno.

27D-1 Métodos para Espécies Inorgânicas

Os reagentes mais bem-sucedidos para a determinação de cátions são os compostos aromáticos contendo dois ou mais grupos funcionais que formam quelatos com o íon metálico. Um exemplo típico é a 8-hidroxiquinolina, cuja estrutura é dada na Seção 12D-3. Alguns outros reagentes fluorimétricos e suas aplicações podem ser encontrados na Tabela 27-2. Com a maioria desses reagentes, o cátion é extraído em uma solução do reagente em um solvente orgânico imiscível, tal como

TABELA 27-2

Métodos Fluorimétricos Selecionados para Espécies Inorgânicas*

Íon	Reagente	Comprimento de onda, nm		sensibilidade, $\mu\text{g/mL}$	Interferências
		Absorção	Fluorescência		
Al^{3+}	Alizarina <i>garnet</i> R	470	500	0,007	Be, Co, Cr, Cu, F^- , NO_3^- , Ni, PO_4^{3-} , Th, Zr
F^-	Complexo de alizarina <i>garnet</i> R com alumínio (supressão)	470	500	0,001	Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO_4^{3-} , Th, Zr
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	Benzoína	370	450	0,04	Be, Sb
Cd^{2+}	2-(<i>o</i> -Hidroxifenil)-benzoxazol	365	Azul	2	NH_3
Li^+	8-Hidroxiquinolina	370	580	0,2	Mg
Sn^{4+}	Flavanol	400	470	0,1	F^- , PO_4^{3-} , Zr
Zn^{2+}	Benzoína	—	Verde	10	B, Be, Sb, íons coloridos

*De J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, Nova York, McGraw-Hill, 1995, p. 5,60–5,62.

¹Ver, por exemplo, O. S. Wolfbeis, in *Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods & Applications – Parte I*, Capítulo 3, S. G. Schulman, Ed. Nova York, Wiley-Interscience, 1985.

²Ver J. R. Lakowicz, H. Szmecinski, K. Nowaczyk, K. Berndt e M. L. Johnson, in *Fluorescence Spectroscopy: New Methods and Applications*, Capítulo 10, O. S. Wolfbeis, Ed. Berlin: Springer-Verlag, 1993.

o clorofórmio. A fluorescência da solução orgânica é, então, medida. Para um resumo mais completo sobre os métodos fluorimétricos para a determinação de substâncias inorgânicas, ver o manual escrito por Dean.³

A relaxação não-radiativa de quelatos de metal de transição é tão eficiente que essas espécies raramente fluorescem. É importante observar que a maioria dos metais de transição absorve na região do UV e visível, enquanto os íons de metais que não são de transição não o fazem. Por essa razão, a fluorescência é frequentemente considerada complementar à absorção para a determinação de cátions.

27D-2 Métodos para Espécies Orgânicas e Bioquímicas

O número de aplicações de métodos fluorimétricos a problemas orgânicos é impressionante. Dean resume as aplicações mais importantes em uma tabela.⁴ Mais de 200 entradas são encontradas sob o cabeçalho “Espectroscopia de Fluorescência de Alguns Compostos Orgânicos”, incluindo vários compostos como adenina, ácido antranílico, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, cisteína, guanina, isoniazida, naftóis, gases de nervo sarin e tabun, proteínas, ácido salicílico, escatol, triptofano, ácido úrico e varfarina (Coumadin). Muitos agentes medicinais que podem ser determinados fluorimetricamente são listados, incluindo a adrenalina, morfina, penicilina, fenobarbital, procaína, reserpina e ácido lisérgico dietilamida (LSD). Sem sombra de dúvida, a mais importante aplicação da fluorimetria está na análise de produtos alimentícios, fármacos, amostras clínicas e produtos naturais. A sensibilidade e seletividade do método o tornam uma ferramenta particularmente valiosa nesses campos. Uma quantidade numerosa de compostos fisiologicamente importantes fluorescem.

27E ESPECTROSCOPIA DE FOSFORESCÊNCIA MOLECULAR

A fosforescência é um fenômeno de fotoluminescência bastante similar à fluorescência. A compreensão da diferença entre esses dois fenômenos requer a compreensão do *spin* eletrônico e da diferença entre o **estado singleto** e o **estado tripleto**. As moléculas comuns que não sejam radicais livres existem no estado fundamental com seus *spins* de elétrons emparelhados. Um estado eletrônico molecular no qual todos os *spins* dos elétrons estão emparelhados é denominado *estado singleto*. O estado fundamental de um radical livre, por outro lado, é um **estado dubleto**, porque o elétron pode assumir duas orientações em um campo magnético.

Quando um elétron de um par de elétrons é excitado em uma molécula para um nível de energia mais alto, um estado singleto ou *tripleto* pode ser produzido. No estado excitado singleto, o *spin* do elétron promovido é ainda oposto àquele do elétron que permaneceu no nível fundamental. No estado tripleto, contudo, os *spins* dos dois elétrons tornam-se desemparelhados, sendo então paralelos. Esses estados podem ser representados como ilustrado na Figura 27-10. O estado excitado tripleto é menos energético que o estado excitado singleto correspondente.

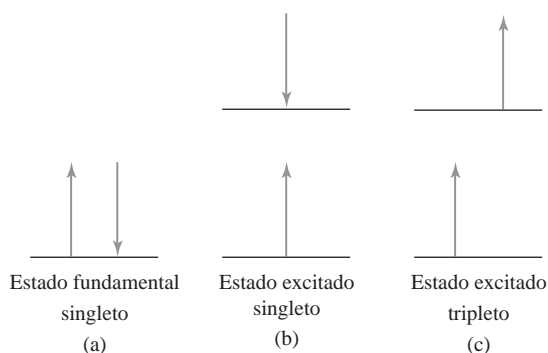


Figura 27-10 Estados de *spin* eletrônico das moléculas. Em (a) é apresentado o estado eletrônico fundamental. No estado de menor energia ou fundamental, os *spins* são sempre emparelhados e o estado é dito ser do tipo singleto. Em (b) e (c) são mostrados os estados eletrônicos excitados. Se os *spins* permanecem emparelhados no estado excitado, a molécula está no estado singleto (b). Se os *spins* tornam-se desemparelhados, a molécula está em um estado excitado tripleto (c).

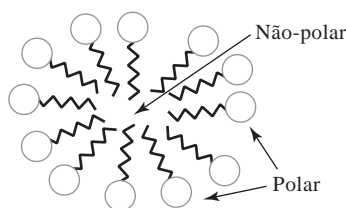
³J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 5,60-5,62. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

⁴J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, p. 5,63-5,69. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

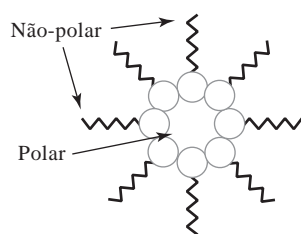
► Na fosforescência à temperatura ambiente, o estado tripleto do analito pode ser protegido por sua incorporação em um agregado tensoativo denominado micela. Em soluções aquosas o agregado apresenta um núcleo não-polar devido à repulsão dos grupos polares. O oposto ocorre em solventes não-polares.

de raios catódicos, sendo responsáveis pela habilidade de se observar a ação de feixes de elétrons em muitos osciloscópios, televisores e monitores de computadores.

O tempo de vida longo da fosforescência é também uma de suas limitações. Em decorrência desse longo tempo, os processos não-radiativos podem competir com a fosforescência para desativar o estado excitado. Assim, a eficiência do processo fosforescente e a intensidade correspondente da fosforescência são relativamente baixas. Para aumentar essa eficiência, a fosforescência é normalmente observada a



Micela em solvente aquoso



Micela em solvente não-aquoso

Estrutura das micelas.

A fluorescência em moléculas envolve a transição de um estado excitado singlete para o estado fundamental singlete. Essa transição é altamente provável e, assim, o tempo de vida do estado excitado singlete é muito curto (10^{-5} s ou menos). A fosforescência molecular, por outro lado, envolve a transição de um estado excitado tripleto para o estado fundamental singlete. Em virtude de essa transição alterar o *spin* eletrônico, ela é menos provável. Portanto, um estado tripleto apresenta um tempo de vida mais longo (tipicamente, 10^{-4} a 10^4 s). As substâncias fosforescentes sólidas são empregadas para recobrir a tela de tubos

de raios catódicos, sendo responsáveis pela habilidade de se observar a ação de feixes de elétrons em muitos osciloscópios, televisores e monitores de computadores. O tempo de vida longo da fosforescência é também uma de suas limitações. Em decorrência desse longo tempo, os processos não-radiativos podem competir com a fosforescência para desativar o estado excitado. Assim, a eficiência do processo fosforescente e a intensidade correspondente da fosforescência são relativamente baixas. Para aumentar essa eficiência, a fosforescência é normalmente observada a baixas temperaturas em meio rígido, como vidros. Nos anos mais recentes, a fosforescência à temperatura ambiente tem-se tornado popular. Nessa técnica, a molécula é absorvida sobre uma superfície sólida ou encerrada em uma cavidade molecular (micela ou em uma cavidade de ciclodextrina), a qual protege o frágil estado tripleto.

Por causa de sua fraca intensidade, a fosforescência é muito menos aplicada que a fluorescência. Contudo, a fosforimetria tem sido empregada para a determinação de uma variedade de compostos orgânicos e bioquímicos, incluindo ácidos nucleicos, aminoácidos, pirino, pirimidina, enzimas, hidrocarbonetos policíclicos e pesticidas. Muitos compostos farmacêuticos exibem sinais de fosforescência. A instrumentação para fosforescência é também um pouco mais complexa que para fluorescência. Geralmente um instrumento para fosforescência permite a discriminação entre a fosforescência e a fluorescência pelo atraso da medida da fosforescência até que a fluorescência tenha decaído próximo a zero. Muitos instrumentos para fluorescência apresentam um acessório, chamado **fosforoscópio**, que permite que o mesmo instrumento seja empregado para as medidas de fosforescência.

27F MÉTODOS DE QUIMIOLUMINESCÊNCIA

A quimioluminescência é produzida quando uma reação produz uma molécula eletronicamente excitada, a qual emite luz para retornar ao estado fundamental. As reações quimioluminescentes são encontradas em inúmeros sistemas biológicos, nos quais o processo é frequentemente denominado **bioluminescência**.

► O vaga-lume produz luz por meio do fenômeno de **bioluminescência**. As espécies diferentes de vaga-lumes piscam com ciclos de tempo ligado-desligado diferentes. Os vaga-lumes se cruzam somente com os de sua espécie. A reação bioluminescente que nos é mais familiar ocorre quando um vaga-lume está procurando por um parceiro.

Exemplos de espécies que exibem bioluminescência incluem o vaga-lume, o pepino-do-mar, algumas medusas, bactérias, protozoários e crustáceos.

Uma característica interessante da quimioluminescência para fins analíticos está na simplicidade da instrumentação. Uma vez que nenhuma fonte externa é necessária para a excitação, o instrumento pode ser constituído somente por um frasco de reação e por um tubo fotomultiplicador. Em geral, nenhum dispositivo de seleção do comprimento de onda é necessário porque a única fonte de radiação é a reação química.

Os métodos de quimioluminescência são conhecidos pela sua alta sensibilidade. Os limites de detecção típicos estão na faixa de partes por milhão a partes por bilhão ou menores. As aplicações incluem a determinação de gases, tais como os óxidos de nitrogênio, ozônio, compostos de enxofre; a determinação de espécies inorgânicas, como o peróxido de hidrogênio e alguns íons metálicos; técnicas de imunensaio; sondas para a dosagem de DNA; e métodos para a reação de cadeia de polimerase.⁵

◀ Muitos analisadores comerciais para a determinação de gases são baseados em quimioluminescência. O óxido nítrico (NO) pode ser determinado pela sua reação com o ozônio (O₃). A reação converte o NO em NO₂, excitado, com a subsequente emissão de luz.

EXERCÍCIOS NA WEB

Utilize seu navegador de Web para conectar-se à página do livro no site <http://www.thomsonlearning.com.br>. No item **material suplementar para estudantes**, clique em *Resources* e escolha *Web Works*. Localize a seção *Chapter 27* e clique na conexão com o *UK National Physical Laboratory's National Reference Spectrofluorimeter*. Esse instrumento emprega um monocromador de varredura para excitação. O que ele usa para a emissão? Qual é a vantagem desse arranjo? A qual ângulo, com respeito à radiação incidente, a emissão da amostra é coletada? Qual é a resolução do detector em nanômetros por elemento? Para qual propósito o UK NPL utiliza esse fluorímetro? Use o Google para encontrar outros espectrofluorímetros na Web e compare suas especificações e características com aquelas do instrumento do UK NPL.

XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

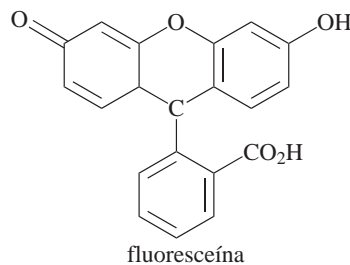
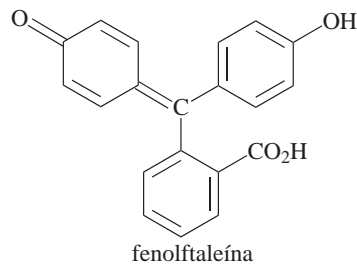
27-1. Descreva brevemente ou defina

- *(a) fluorescência de ressonância.
- (b) relaxação vibracional.
- *(c) conversão interna.
- (d) fluorescência.
- *(e) deslocamento Stokes.
- (f) rendimento quântico.
- *(g) auto-supressão (*self-quenching*).

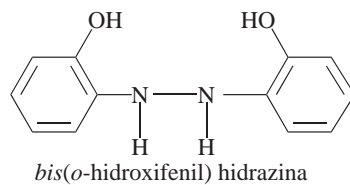
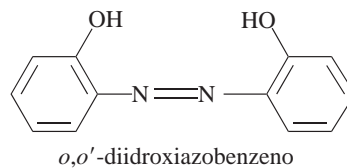
27-2. Por que a espectrofluorimetria é potencialmente mais sensível que a espectrofotometria?

27-3. Quais compostos dos seguintes pares esperase que apresente maior rendimento quântico de fluorescência? Explique.

*(a)



(b)



⁵ Ver, por exemplo, T. A. Nieman, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Capítulo 27, F. A. Settle, Ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1997.

- 27-4. Por que alguns compostos fluorescem e outros não?
- *27-5. Descreva as características dos compostos orgânicos que fluorescem.
- 27-6. Explique por que a fluorescência molecular sempre ocorre a comprimentos de onda mais longos que o da radiação de excitação.
- 27-7. Descreva os componentes de um fluorímetro.
- *27-8. Por que a maioria dos instrumentos de fluorescência apresenta o desenho de duplo feixe?
- 27-9. Por que os fluorímetros são mais úteis que os espectrofluorímetros em análise quantitativa?
- 27-10. A forma reduzida da nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH) é uma coenzima importante e altamente fluorescente. Apresenta uma absorção máxima a 340 nm e um máximo de emissão a 465 nm. As soluções padrão de NADH forneceram as seguintes intensidades de fluorescência:



Concn NADH, $\mu\text{mol/L}$	Intensidade Relativa
0,100	2,24
0,200	4,52
0,300	6,63
0,400	9,01
0,500	10,94
0,600	13,71
0,700	15,49
0,800	17,91

- (a) Construa uma planilha e use-a para traçar uma curva de calibração para NADH.
- *27-11. (b) Encontre a inclinação e o intercepto do gráfico em (a) através de quadrados mínimos.
- (c) Calcule o desvio padrão da inclinação e o desvio padrão sobre a regressão para a curva.
- *27-12. (d) Uma amostra desconhecida exibe uma fluorescência relativa de 12,16. Empregue a planilha para calcular a sua concentração de NADH.
- (e) Calcule o desvio padrão relativo para o resultado da parte (d).
- (f) Calcule o desvio padrão relativo para o resultado da parte (d) se a leitura 12,16 for a média de três medidas.
- 27-11. Os seguintes volumes de uma solução contendo 1,10 ppm de Zn^{2+} foram pipetados em funis de separação contendo 5,00 mL

de uma solução desconhecida de zinco: 0,00; 1,00; 4,00; 7,00 e 11,00. Cada uma delas foi extraída com três alíquotas de 5 mL de CCl_4 , contendo excesso de 8-hidroxiquinolina. Os extratos foram diluídos a 25,0 mL e as suas fluorescências foram medidas em um fluorímetro. Os resultados foram:

Volume de Solução Zn^{2+} , mL	Leitura do Fluorímetro
0,000	6,12
4,00	11,16
8,00	15,68
12,00	20,64

- (a) Construa uma curva analítica a partir dos dados.
- (b) Calcule a equação linear para os dados através da regressão de quadrados mínimos.
- (c) Calcule o desvio padrão para a inclinação e o desvio padrão da regressão.
- (d) Calcule a concentração de zinco na amostra.
- (e) Calcule o desvio padrão para o resultado da parte (d).
- *27-12. O quinino presente em um comprimido de antimalárico de massa igual a 1,664 g foi dissolvido em HCl 0,10 mol L^{-1} suficiente para fornecer 500 mL de solução. Uma alíquota de 15,00 mL foi então diluída a 100,0 mL com o ácido. A intensidade de fluorescência para a amostra diluída a 347,5 nm forneceu uma leitura igual a 288 em uma escala arbitrária. Uma solução padrão de 100 ppm de quinino registrou a leitura de 180 quando medida sob condições idênticas àquelas da amostra diluída. Calcule a massa em miligramas de quinino no comprimido.
- 27-13. A determinação descrita no Problema 27-12 foi modificada para empregar o método das adições de padrão. Como anteriormente, um comprimido de 2,196 g foi dissolvido em HCl 0,10 mol L^{-1} suficiente para fornecer 1,000 L. A diluição de uma alíquota de 20,00 mL a 100 mL produziu uma solução com leitura igual a 540 a 347,5 nm. Uma segunda alíquota de 20,00 mL foi misturada com 10,0 mL de uma solução de 50 ppm de quinino antes da diluição a 100 mL. A intensidade de fluorescência dessa solução foi 600. Calcule a concentração em partes por milhão de quinino no tablete.

27-14. Problema Desafiador. Os seguintes volumes de uma solução padrão de concentração 10,0 ppb de F^- foram adicionados a quatro alíquotas de 10,00 mL de uma amostra de água: 0,00; 1,00; 2,00 e 3,00 mL. Precisamente 5,00 mL de uma solução contendo excesso do complexo absorvente muito intenso Al-Alizarina *Garnet R* ácida foram adicionados a cada uma das quatro soluções e, então, cada uma delas foi diluída a 50,0 mL. As intensidades de fluorescência para as quatro soluções foram:



V_p , mL	Leitura do medidor
0,00	68,2
1,00	55,3
2,00	41,3
3,00	28,8

- (a) Explique a química do método analítico.
- (b) Construa um gráfico dos dados.
- (c) Use o fato de que a fluorescência decresce com o aumento do padrão de F^- para derivar uma relação como a da Equação 26-1 para as adições padrão múltiplas. Utilize a relação para obter uma equação para a concentração desconhecida c_x em termos da inclinação e do intercepto do gráfico de adições de padrão, similar à da Equação 26-2.
- (d) Use quadrados mínimos linear para encontrar a equação para a linha que representa o decréscimo da fluorescência com o volume de padrão de fluoreto V_p .
- (e) Calcule o desvio padrão da inclinação e do intercepto.
- (f) Calcule a concentração de F^- na amostra em ppb.
- (g) Calcule o desvio padrão para o resultado de (e).

CAPÍTULO 28

Espectroscopia Atômica

A poluição das águas continua sendo um sério problema nos Estados Unidos e em outros países industrializados. Vários lagos estão contaminados com lixo químico como ácido sulfúrico, manganês e cádmio. Traços de metais em águas contaminadas são freqüentemente determinados por meio de uma técnica multielementar como a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente ou a espectroscopia de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente. Ambos os métodos serão discutidos neste capítulo.

Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos. Tipicamente, esses métodos podem detectar quantidades de partes por milhão a partes por bilhão e, em alguns casos, concentrações ainda menores. Os métodos espectroscópicos são, além disso, rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade. Podem ser divididos em dois grupos: espectrometria atômica óptica¹ e espectrometria de massas atômicas.²

A determinação de espécies atômicas somente é feita em meio gasoso no qual os átomos individuais ou íons elementares, como Fe^+ , Mg^+ ou Al^+ , se encontram muito bem separados uns dos outros. Conseqüentemente, a primeira etapa de todos os procedimentos de espectroscopia atômica é a atomização, um processo no qual a amostra é volatilizada e decomposta de forma a produzir uma fase gasosa de átomos e íons. A eficiência e a reprodutibilidade da etapa de atomização pode ter grande influência na sensibilidade, precisão e exatidão do método. Em resumo, a atomização é uma etapa crítica em espectroscopia atômica.

A **atomização** é um processo no qual uma amostra é convertida em átomos ou íons em fase gasosa.

Como mostrado na Tabela 28-1, muitos métodos são empregados para atomizar as amostras para estudos espectroscópicos atômicos. Os plasmas indutivamente acoplados, chamas e atomizadores eletrotérmicos são os métodos de atomização mais amplamente usados; consideramos esses três métodos, bem como os plasmas de corrente direta, neste capítulo. As chamas e os atomizadores eletrotérmicos são amplamente utilizados em espectrometria de absorção atômica, enquanto o plasma acoplado indutivamente é empregado em emissão óptica e em espectrometria de massa atômica.

¹As referências que abordam a teoria e as aplicações da espectroscopia atômica óptica incluem Jose A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Weinheim: Cambridge: Wiley-VCH, 2002; L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992; J. D. Ingle, Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Capítulos 7-11. Upper Saddle River, NJ, 1988.

²As referências que abordam a espectrometria de massas atômicas incluem *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser, Ed. Nova York: Wiley, 1998; H. E. Taylor, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Practices and Techniques*. San Diego: Academic Press, 2000.

TABELA 28-1

Classificação dos Métodos Espectroscópicos Atômicos			
Métodos de Atomização	Temperatura Típica de Atomização, °C	Tipos de Espectroscopia	Nome Comum e Abreviações
Plasma acoplado indutivamente	6.000–8.000	Emissão	Espectroscopia de emissão em plasma acoplado indutivamente, ICPAES
		Massa	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente, ICP-MS
Chama	1.700–3.150	Absorção	Espectroscopia de absorção atômica, EA
		Emissão	Espectroscopia de emissão atômica, EEA
		Fluorescência	Espectroscopia de fluorescência atômica, EFA
Eletrotérmica	1.200–3.000	Absorção	EAA eletrotérmica
		Fluorescência	EFA eletrotérmica
Plasma de corrente contínua	5.000–10.000	Emissão	Espectroscopia de plasma CC, DCP
Arco elétrico	3.000–8.000	Emissão	Espectroscopia de emissão com fonte de arco
Centelha elétrica	Varia com o tempo e posição	Emissão	Espectroscopia de emissão com fonte de centelha
		Massa	Espectroscopia de massas com fonte de centelha

28A AS ORIGENS DOS ESPECTROS ATÔMICOS

Uma vez que a amostra tenha sido convertida em átomos ou íons elementares gasosos, diversos tipos de espectroscopias podem ser realizadas. Consideramos aqui os métodos espectrométricos ópticos e de massas.

28A-1 As Origens dos Espectros Ópticos

Para os átomos e íons na fase gasosa, não há estados de energia vibracional ou rotacional. Isso significa que somente as transições eletrônicas ocorrem. Assim, os espectros de emissão atômica, de absorção e de fluorescência são constituídos por um número limitado de **linhas espectrais** estreitas.

Espectros de Emissão

Na espectroscopia de emissão atômica, os átomos do analito são excitados por uma energia externa na forma de calor ou energia elétrica, como ilustrado na Figura 24-4. A energia é tipicamente suprida por um plasma, uma chama, uma descarga a baixa pressão ou um laser de potência. A Figura 28-1 exibe um diagrama parcial de energia para o sódio atômico apontando a fonte de três das suas mais destacadas linhas de emissão. Antes da aplicação da fonte de energia externa, os átomos de sódio estão normalmente em seu estado de energia mais baixo ou **estado fundamental**. A energia aplicada leva momentaneamente os átomos de sódio a um estado de energia mais alto ou **estado excitado**. Nos átomos de sódio no estado fundamental, os elétrons de valência simples estão no orbital 3s. A energia externa promove os elétrons externos dos seus orbitais do estado fundamental para os orbitais excitados 3p, 4p ou 5p. Após alguns nanossegundos, os átomos excitados relaxam para o estado fundamental, fornecendo suas energias como fótons de radiação visível ou ultravioleta. Como mostrado à direita da figura, os comprimentos de onda da radiação emitida são de 590, 330 e 285 nm. A transição para ou de um estado fundamental é denominada **transição de ressonância** e a linha espectral resultante é chamada **linha de ressonância**.

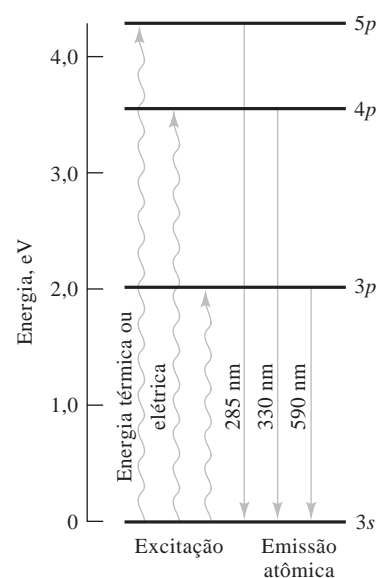


Figura 28-1 Origem de três linhas de emissão do sódio.

◀ Os orbitais atômicos p são, de fato, divididos em dois níveis de energia que diferem muito pouco entre si. A diferença de energia entre os dois níveis é tão pequena que a emissão parece ser uma linha única, como sugerido pela Figura 28-1. Com um espectrômetro de resolução muito alta, cada uma das linhas aparece como duas linhas bem próximas conhecidas como **doblete**.

Espectro de Absorção

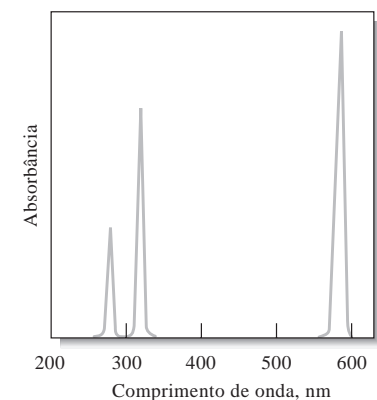
Na espectroscopia de absorção atômica, uma fonte externa de radiação incide sobre o vapor do analito, como ilustrado na Figura 24-5. Se a fonte de radiação externa for de frequência (comprimento de onda) apropriada, poderá ser absorvida pelos átomos do analito e promovê-los a estados excitados. A Figura 28-2a mostra três das muitas linhas de absorção do vapor de sódio. A fonte dessas linhas espectrais é indicada no diagrama parcial de energia exposto na Figura 28-2b. Nesse caso, a absorção da radiação de 285, 330 e 590 nm excita o elétron único externo do sódio do seu nível no estado fundamental $3s$ para os orbitais

► Observe que os comprimentos de onda das linhas de emissão e de absorção para o sódio são iguais. excitados $3p$, $4p$ e $5p$, respectivamente. Após alguns nanossegundos, os átomos relaxam para o seu estado fundamental transferindo seu excesso de energia para os outros átomos ou moléculas no meio.

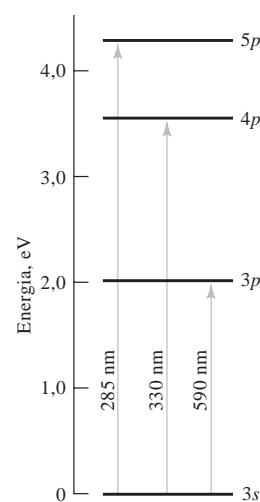
Os espectros de absorção e de emissão para o sódio são muito simples e consistem em relativamente poucas linhas. Para os elementos que apresentam muitos elétrons externos que podem ser excitados, os espectros de absorção e de emissão podem ser muito mais complexos.

Espectros de Fluorescência

Na espectroscopia de fluorescência atômica, uma fonte externa é empregada exatamente como na absorção atômica, como mostrado na Figura 24-6. Contudo, em vez de medir-se a atenuação da potência da fonte radiante, a potência radiante de fluorescência, P_F , é medida, geralmente a um ângulo reto em relação ao feixe da fonte. Nesses experimentos, devemos evitar ou discriminar a radiação espalhada da fonte. A fluorescência atômica é frequentemente medida no mesmo comprimento de onda da fonte de radiação, nesse caso ela é denominada **fluorescência de ressonância**.



(a)



(b)

Figura 28-2 (a) Espectro parcial de absorção para o vapor de sódio. (b) Transições eletrônicas responsáveis pelas linhas de absorção em (a).

Larguras das Linhas Espectrais Atômicas

As linhas espectrais atômicas têm uma largura finita. Com os espectrômetros de medida convencionais, as larguras observadas das linhas são determinadas não pelo sistema atômico, mas sim pelas propriedades do espectrômetro. Com os espectrômetros de alta resolução ou com os interferômetros, as larguras verdadeiras das linhas espectrais podem ser medidas. Muitos fatores contribuem para as larguras das linhas espectrais.

Alargamento Natural A largura natural de uma linha espectral atômica é determinada pelo tempo de vida do estado excitado e pelo princípio da incerteza de Heisenberg. Quanto mais curto o tempo de vida, mais larga será a linha e vice-versa. Tempos de vida de átomos radiativos são da ordem de 10^{-8} s, o que leva a larguras naturais da ordem de 10^{-5} nm.

Alargamento por Colisão As colisões entre átomos e moléculas na fase gasosa leva à desativação do estado excitado e assim a um alargamento da linha espectral. A grandeza do alargamento aumenta com a concentração (pressão) das espécies que colidem. Como resultado, esse alargamento é algumas vezes chamado **alargamento por pressão**. O alargamento por pressão aumenta com a elevação da temperatura. O alargamento por colisão é altamente dependente do meio gasoso. Para os átomos de Na em chamas, esses alargamentos podem ser tão grandes como 3×10^{-3} nm. Em meios energéticos, o alargamento por colisão excede muito o alargamento natural.

Alargamento Doppler O alargamento Doppler resulta da movimentação rápida dos átomos enquanto estes emitem ou absorvem a radiação. Os átomos movendo-se em direção ao detector emitem comprimentos de onda que são ligeiramente mais curtos que os comprimentos emitidos por átomos movendo-se em ângulo reto em relação ao detector. Essa diferença é uma manifestação do conhecido deslocamento Doppler; o efeito é inverso para os átomos movendo-se para longe do detector. O efeito líquido é um aumento na largura da linha de emissão, como pode ser visto na Figura 28-3. Precisamente pela mesma razão, o efeito Doppler também causa o alargamento das bandas de absorção. Esse tipo de alargamento torna-se mais pronunciado à medida que a temperatura da chama se eleva, por causa do aumento da velocidade dos átomos. O alargamento Doppler pode ser o maior contribuinte para as larguras totais de linhas. Para o Na em chamas, as larguras de linha Doppler são da ordem de 4×10^{-3} a 5×10^{-3} nm.

◀ O alargamento Doppler e o alargamento por pressão são dependentes da temperatura.

28A-2 Espectros de Massas

Na espectrometria de massas atômicas, também denominada espectrometria de massas elementares, é desejável que a amostra seja convertida em íons em fase gasosa em vez de átomos em fase gasosa. Nas fontes energéticas de atomização, tais como os plasmas, uma fração substancial dos átomos produzidos é ionizada, normalmente como um íon positivo monocarregado. Os íons de massas atômicas diferentes são separados por um dispositivo chamado **analisador de massas** para produzir um espectro de massas. A separação dos íons se dá com base na **razão massa-carga** das espécies iônicas. Em razão de os íons produzidos em espectrometria de massas serem geralmente monocarregados, a razão massa-carga é algumas vezes referida somente pelo termo conveniente de “massa”. As massas atômicas são em geral expressas em termos de unidades de massa atômica (uma), ou daltons (Da).³ Algumas fontes de ionização, particularmente aquelas empregadas em espectrometria de massas moleculares, produzem espécies mais carregadas e nesse caso referir-se à separação como baseada em massa é incorreto. O espectro de massas é um gráfico do número de íons produzidos *versus* a razão massa-carga ou, para os íons monocarregados, *versus* a massa, como mostrado na Figura 28-4.

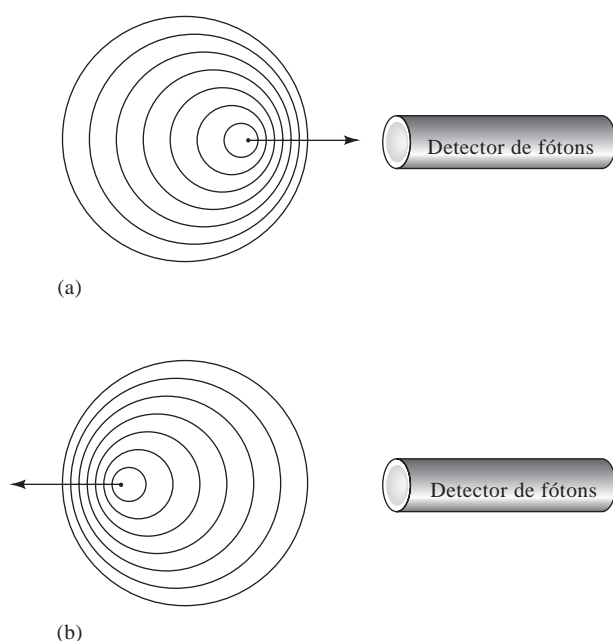


Figura 28-3 Causa do alargamento Doppler. (a) Quando um átomo move-se em direção a um detector de fótons e emite radiação, o detector vê as frentes de onda mais próximas entre si e detecta uma radiação de frequência mais alta. (b) Quando um átomo está afastando-se do detector e emite radiação, o detector vê as frentes de onda menos frequentemente e detecta uma radiação de frequência menor. O resultado em um meio energético é uma distribuição estatística de frequências e assim um alargamento das linhas espectrais.

³A uma ou Da é definida como $1/12$ da massa de um átomo neutro de $^{12}_6\text{C}$.

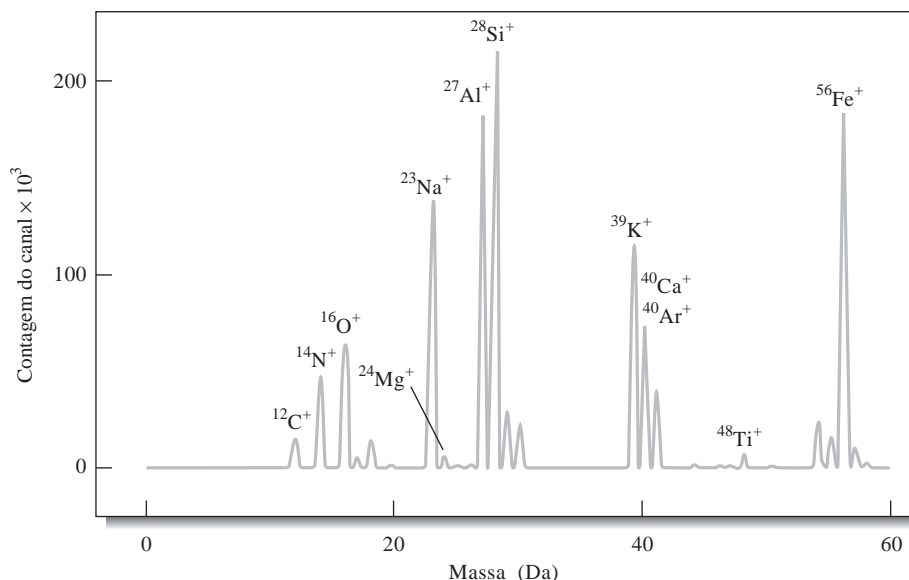


Figura 28-4 Espectro de massas de uma amostra padrão de rocha obtida por ablação a laser/ICP-MS. Componentes majoritários (%): Na, 5,2; Mg, 0,21; Al, 6,1; Si, 26,3; K, 5,3; Cu, 1,4; Ti, 0,18; e Fe, 4,6. (De *Inorganic Mass Spectrometry*, F. Adams, R. Gijbek e R. Van Grieken, Eds; p. 297. Nova York: Wiley, 1988. Esse material é utilizado com a permissão da Wiley-Liss, Inc., uma subsidiária da John Wiley & Sons, Inc.).

28B PRODUÇÃO DE ÁTOMOS E ÍONS

Em todas as técnicas espectroscópicas atômicas, devemos atomizar a amostra, convertendo-a em átomos e íons em fase gasosa. Na maioria das vezes, as amostras são apresentadas ao atomizador na forma de solução, embora algumas vezes introduzamos gases e sólidos. Portanto, o dispositivo de atomização deve realizar a tarefa complexa de converter as espécies do analito em solução para átomos ou íons elementares, ou ambos, em fase gasosa.

28B-1 Sistemas de Introdução da Amostra

Os dispositivos de atomização pertencem a duas classes: **atomizadores contínuos** e **atomizadores discretos**. Nos atomizadores contínuos, como os plasmas e as chamas, as amostras são introduzidas de forma contínua. Nos atomizadores discretos, as amostras são introduzidas de forma discreta com um dispositivo como uma seringa ou um auto-amostrador. O atomizador discreto mais comum é o **atomizador eletrotérmico**.

Os métodos gerais de se introduzir as soluções das amostras no plasma e nas chamas são ilustrados na Figura 28-5. A **nebulização** direta é empregada com maior frequência. Nesse caso, o **nebulizador** introduz constantemente a amostra na forma de uma nuvem de gotículas, denominada **aerossol**. Com essa

Nebulizar significa converter um líquido em um jato gasoso *spray* ou névoa.

Um **aerossol** é uma suspensão de partículas líquidas ou sólidas finamente divididas em um gás.

introdução contínua da amostra na chama ou no plasma, é produzida uma população em estado estacionário de átomos, moléculas e íons. Quando se emprega a análise por injeção em fluxo ou a cromatografia líquida, uma zona da amostra que varia com o tempo é nebulizada, produzindo uma população no estado de vapor que varia com o tempo. Os processos complexos que devem ocorrer para que se produzam átomos livres ou íons elementares são ilustrados na Figura 28-6.

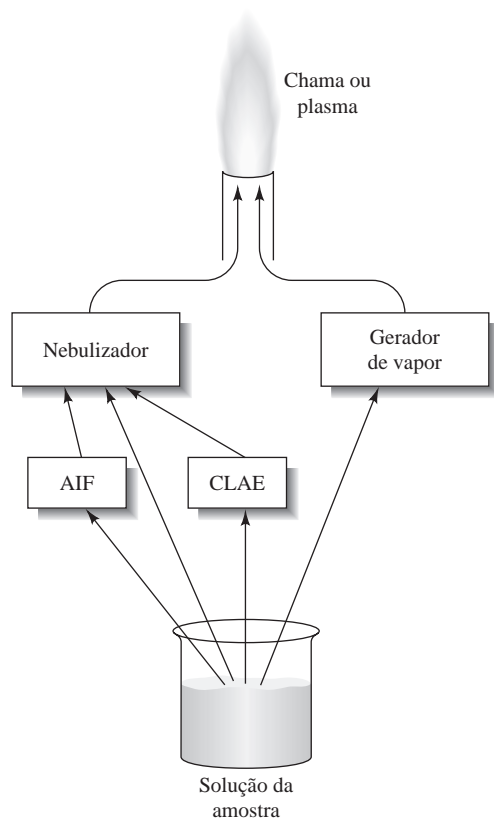


Figura 28-5 Métodos contínuos de introdução da amostra. As amostras são freqüentemente introduzidas em plasmas e em chamas por meio de nebulizadores, os quais produzem uma névoa ou jato gasoso. As amostras podem ser introduzidas diretamente no nebulizador, por meio de um sistema de análise por injeção em fluxo (AIF) ou cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Em alguns casos, as amostras são convertidas separadamente em vapor por um gerador de vapor, como um gerador de hidreto ou vaporizador eletrotérmico.

Amostras discretas de soluções são introduzidas transferindo-se uma alíquota da amostra para o atomizador. A nuvem de vapor produzida nos atomizadores eletrotérmicos é transitente por causa da quantidade limitada de amostra disponível.

As amostras sólidas podem ser introduzidas nos plasmas, sendo vaporizadas com uma centelha elétrica ou com um feixe de laser. A volatilização pelo uso de laser, chamada freqüentemente ablação a laser, tem-se tornado um método popular para se introduzir amostras em plasmas acoplados indutivamente. Nesse caso, um laser de alta potência, geralmente um laser de Nd:YAG ou exímero é dirigido para uma porção da amostra sólida. A amostra é então vaporizada por aquecimento radiativo. A pluma de vapor produzida é varrida para o plasma por um gás carregador.

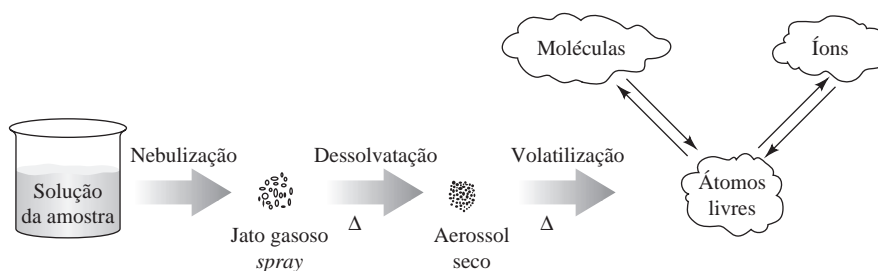


Figura 28-6 Processos que levam à produção de átomos, moléculas e íons em sistemas contínuos de introdução de amostras em um plasma ou em uma chama. A solução da amostra é convertida em um jato gasoso pelo nebulizador. A alta temperatura da chama ou do plasma causa a evaporação do solvente, formando um aerossol de partículas secas. O aquecimento adicional volatiliza as partículas produzindo espécies atômicas, moleculares e iônicas. Essas espécies estão freqüentemente em equilíbrio, pelo menos em certas regiões localizadas.

28B-2 Fontes de Plasma

Os atomizadores de plasma, os quais tornaram-se disponíveis comercialmente em meados dos anos 1970, oferecem diversas vantagens em espectroscopia atômica analítica.⁴ A atomização em plasma tem sido empregada para emissão, fluorescência e espectrometria de massa atômica.

Um **plasma** é um gás quente e parcialmente ionizado, que contém uma concentração relativamente alta de elétrons e íons.

Por definição, um **plasma** é uma mistura gasosa condutiva contendo uma concentração significativa de cátions e elétrons. No plasma de argônio utilizado para a espectroscopia atômica, os íons argônio e elétrons são as espécies condutoras principais, embora os cátions da amostra possam também contribuir. Os íons argônio, uma vez formados

no plasma, são capazes de absorver potência suficiente de uma fonte externa para manter a temperatura em um dado nível, de forma que a ionização adicional sustenta o plasma indefinidamente; temperaturas tão altas como 10.000 K são obtidas.

Três fontes de potência têm sido empregadas em espectroscopia com plasma de argônio. Uma delas é a fonte de arco elétrico cc capaz de sustentar uma corrente de vários ampères entre eletrodos imersos no plasma de argônio. A segunda e terceira são os geradores de radiofrequência e de frequência de microondas pelos quais flui o argônio. Das três, a fonte de radiofrequência, ou **plasma acoplado indutivamente** (ICP, do inglês *inductively coupled plasma*), oferece as maiores vantagens em termos de sensibilidade e menor efeito de interferências. Essa fonte está comercialmente disponível a partir de um grande número de fabricantes de instrumentos para uso em espectrometria de massa e de emissão óptica. Uma segunda fonte, a **fonte de plasma cc** (DCP, do inglês *dc plasma*), tem apresentado algum sucesso comercial mostrando as virtudes da simplicidade e do baixo custo.

Plasmas Acoplados Indutivamente

A Figura 28-7 exhibe um desenho esquemático de uma fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP). Esta consiste em três tubos concêntricos de quartzo por meio dos quais correntes de argônio fluem a uma vazão total entre 11 e 17 L/min. O diâmetro do tubo mais largo é em torno de 2,5 cm. Envolvendo a parte superior desse tubo encontra-se uma bobina de indução refrigerada a água e alimentada por um gerador de radiofrequência capaz de produzir cerca de 2 kW de energia a 27 MHz ou 40 MHz. A ionização da corrente de argônio é iniciada por uma centelha produzida por uma bobina de Tesla. Os íons resultantes e seus elétrons associados interagem então com o campo magnético oscilante (indicado por H na Figura 28-7) produzido pela bobina de indução I. Essa interação leva os íons e os elétrons no interior da bobina a fluir em caminhos anelares fechados mostrados na figura; o aquecimento ôhmico é consequência da sua resistência a este movimento.

A temperatura de um ICP é tão alta que este precisa ser isolado termicamente do cilindro de quartzo. O isolamento é obtido por meio de um fluxo de argônio tangencial às paredes do tubo, conforme indicado pelas setas na Figura 28-7. O fluxo tangencial resfria as paredes internas do tubo central e centraliza o plasma radialmente.

A observação do plasma em ângulos retos, como pode ser visto na Figura 28-8a, é denominada **geometria de observação radial**. Os instrumentos de ICP mais modernos têm incorporado uma **geometria de observação axial**, exposta na Figura 28-8b. Nesse caso, a tocha é girada a 90°. A geometria axial foi popular originalmente para tochas empregadas como fontes de ionização para espectrometria de massas porque os íons podiam ser extraídos facilmente do topo da tocha para o interior da região de alto vácuo do espectrômetro de massas. Mais recentemente, as tochas axiais tornaram-se disponíveis para espectrometria de emissão. Diversas companhias manufaturam tochas que podem ser comutadas da

⁴Para uma discussão detalhada de várias fontes de plasma, ver S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1999. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*, 2. ed. A. Montaser e D. W. Golightly, Eds. Nova York: Wiley-VCH Publishers, 1992; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser, Ed. Nova York: Wiley, 1998; *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Partes 1 e 2, P. W. J. M. Boumans, Ed. Nova York: Wiley, 1987.

geometria de observação axial para a radial em espectrometria de emissão atômica. A geometria radial fornece melhor estabilidade e precisão, enquanto a geometria axial é usada para se obter limites de detecção mais baixos.

Durante os anos 1980, as tochas de baixas vazões e baixas potências apareceram no mercado. Tipicamente, essas tochas requerem um fluxo total de argônio menor que 10 L/min e uma potência de radiofrequência menor que 800 W.

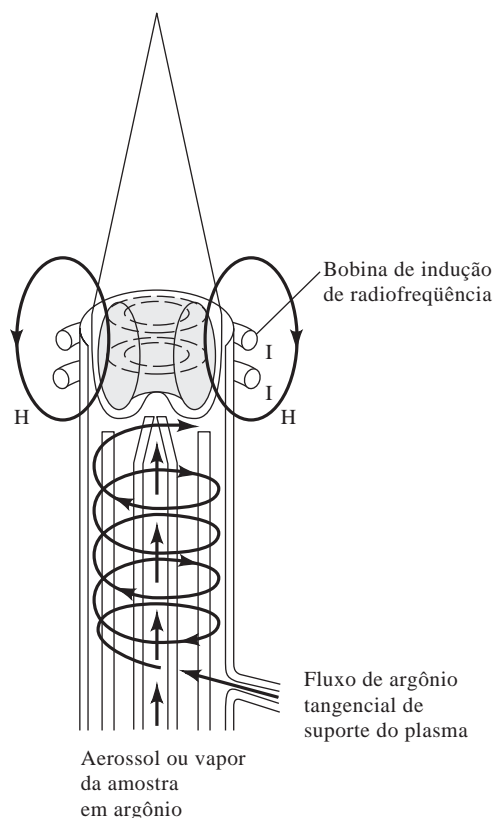


Figura 28-7 Fonte de plasma acoplado indutivamente. (De V. A. Fassel, *Science*, 1978, v. 202, p. 185. Reproduzida com permissão. Copyright 1978 pela American Association for the Advancement of Science.)

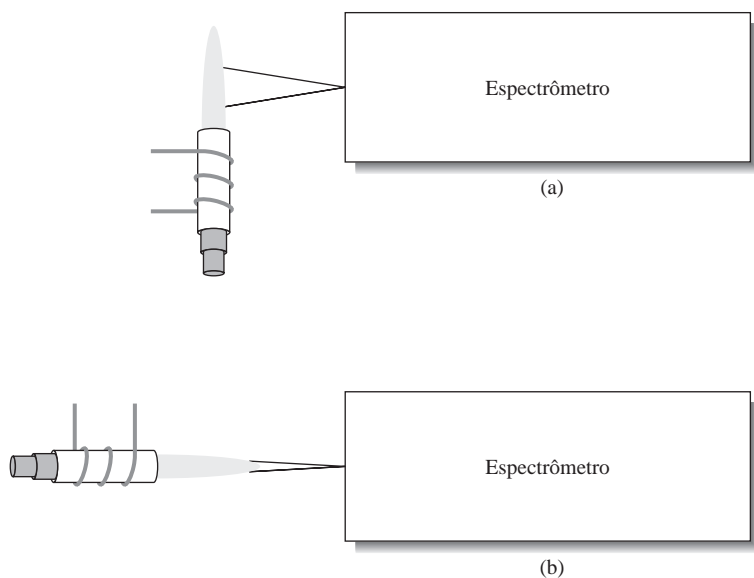
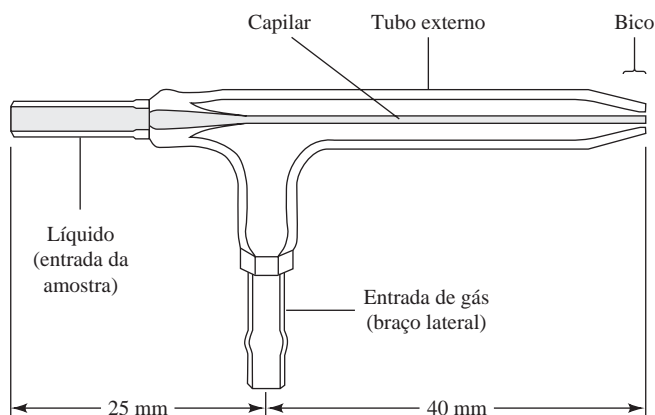


Figura 28-8 Geometrias de observação de fontes de ICP. (a) Geometria radial empregada em espectrômetros de emissão atômica de ICP; (b) geometria axial utilizada em espectrômetros de massas de ICP e em diversos espectrômetros de emissão atômica de ICP.

Figura 28-9 Nebulizador Meinhard. O gás nebulizador flui por meio de uma abertura que envolve concentricamente o capilar. Isso gera uma pressão reduzida na ponta e a aspiração da amostra. A alta velocidade do gás na ponta dispersa a solução na forma de um jato gasoso *spray* ou névoa de gotículas de diversos tamanhos. (Cortesia de J. Meinhard Associates, Inc.).



Introdução da Amostra As amostras podem ser introduzidas no ICP pelo argônio fluindo a cerca de 1 L/min através do tubo central de quartzo. A amostra pode ser um aerossol, um vapor gerado termicamente ou um pó finamente dividido. A forma mais comum de introdução da amostra é por meio de um nebulizador concêntrico de vidro mostrado na Figura 28-9. A amostra é transportada para o nebulizador pelo **efeito Bernoulli**. Esse processo de transporte é denominado **aspiração**. A alta velocidade do gás dispersa o líquido em gotículas finas de diversos tamanhos, as quais são carregadas para o plasma.

Outro tipo de nebulizador popular apresenta um desenho de fluxo cruzado. Nesse caso, um gás a alta velocidade flui cruzando um capilar em ângulo reto, causando o mesmo efeito Bernoulli. Frequentemente, nesse tipo de nebulizador, o líquido é bombeado através do capilar por uma bomba peristáltica. Muitos outros tipos de nebulizadores estão disponíveis para nebulização de alta eficiência, nebulização de amostras com alto conteúdo de sólidos e para a produção de névoa ultrafina.

Aparência do Plasma e Espectros Um plasma típico apresenta um núcleo brilhante, branco e opaco encimado por uma cauda na forma de uma chama. O núcleo, que se estende até alguns milímetros acima do tubo, produz um contínuo espectral com o espectro atômico do argônio sobreposto. O contínuo é típico das reações de recombinação íon-elétron e de *bremsstrahlung*, responsável pela radiação contínua produzida quando as partículas carregadas são desaceleradas ou imobilizadas.

Na região de cerca de 10 a 30 mm sobre o núcleo, o contínuo decai e o plasma torna-se ligeiramente transparente. As observações espectrais são realizadas entre 15 e 20 mm acima da bobina de indução, na qual as temperaturas podem ser tão altas como entre 5.000 e 6.000 K. Nesse caso, a radiação de fundo consiste primariamente em linhas de Ar, bandas de emissão de OH e de algumas outras bandas moleculares. Muitas linhas analíticas mais sensíveis nessa região do plasma vêm de íons como Ca^+ , Cd^+ , Cr^+ e Mn^+ . Acima dessa segunda região, uma “cauda em forma de chama” pode ser observada quando os elementos facilmente excitáveis, como o sódio ou cério, são introduzidos. As temperaturas nessa região são similares às de uma chama comum (≈ 3.000 K). Essa região de temperatura mais baixa pode ser empregada para determinar os elementos facilmente excitados como os metais alcalinos.

Atomização e Ionização do Analito No momento em que os átomos e íons do analito atingem o ponto de observação no plasma, eles já permaneceram por cerca de 2 ms no plasma a temperaturas na faixa de 6.000 a 8.000 K. Esses tempos e temperaturas são duas ou três vezes maiores que aqueles obtidos nas chamas de combustão mais quentes (acetileno/óxido nítrico). Em consequência, a dessolvatação e vaporização são essencialmente completas e a eficiência de atomização é bastante alta. Portanto, existem menos interferências químicas nos ICPs do que em chamas de combustão. Surpreendentemente, os efeitos de interferência de ionização não existem ou são pequenos porque a grande concentração de elétrons vindos da ionização do argônio mantém uma concentração mais ou menos constante de elétrons no plasma.

Diversas outras vantagens são associadas com o ICP quando comparadas com as chamas e outras fontes de plasma. A atomização ocorre em um ambiente quimicamente inerte, em contraste com as chamas,

nas quais o ambiente é violento e altamente reativo. Além disso, a temperatura transversal do plasma é relativamente uniforme. O plasma também apresenta um caminho óptico estreito, o que minimiza a auto-absorção (ver Seção 28C-2). Como conseqüência, as curvas de calibração geralmente são lineares sobre muitas ordens de grandeza de concentração. A ionização dos elementos dos analitos pode ser significativa em ICPs típicos. Isso leva ao uso do ICP como fonte de ionização para a espectrometria de massa, como discutido na Seção 28F. Uma desvantagem significativa do ICP é que ele não é muito tolerante a solventes orgânicos. Os depósitos de carbono tendem a se formar no tubo de quartzo, o que leva ao seu entupimento e à contaminação entre amostras sucessivas.

Plasma de Corrente Contínua e Outras Fontes de Plasma

Plasmas de jato de corrente contínua foram descritos primeiramente nos anos 1920 e têm sido sistematicamente investigados como fontes para a espectroscopia de emissão. No início dos anos 1970, o primeiro plasma de corrente contínua (DCP) comercial foi introduzido. A fonte foi muito popular em análises multielementares, particularmente entre os cientistas que estudam o solo e os geoquímicos.

A Figura 28-10 é um diagrama de uma fonte de plasma comercialmente disponível para excitação de espectros de emissão. Essa fonte de plasma de jato consiste em três eletrodos arranjados em uma configuração de Y invertido. Um ânodo de grafite é localizado em cada braço do Y e um cátodo de tungstênio localiza-se na base invertida. O argônio flui dos dois blocos dos ânodos para o cátodo. O plasma de jato é formado quando o cátodo é momentaneamente levado ao contato com os ânodos. A ionização do argônio ocorre e a corrente que se desenvolve (≈ 14 A) gera íons adicionais para sustentar-se indefinidamente. A temperatura é de mais de 8.000 K no núcleo do arco e cerca de 5.000 K na região de observação. A amostra é aspirada para a área entre os dois braços do Y, onde é atomizada, excitada e seu espectro, observado.

Os espectros produzidos pelo DCP tende a apresentar menos linhas que aquelas produzidas pelo ICP e as linhas formadas no DCP são majoritariamente de átomos em vez de íons. As sensibilidades encontradas com o DCP parecem ser de cerca de uma ordem de grandeza menor ou igual àquelas obtidas com o ICP. As reprodutibilidades dos dois sistemas são similares. Uma quantidade significativamente menor de argônio é necessária para o plasma cc e a fonte de potência auxiliar é mais simples e de menor custo. O DCP permite a manipulação de soluções orgânicas e de soluções aquosas com alto conteúdo de sólidos melhor que o ICP. Contudo, a volatilização é freqüentemente incompleta em DCPs em razão dos curtos tempos de residência na região de alta temperatura. Também, a região ótima de observação do DCP é muito pequena, dessa forma, a óptica deve ser cuidadosamente alinhada para ampliar a imagem da fonte. Além disso, os eletrodos de grafite devem ser substituídos após poucas horas, enquanto o ICP requer pouca manutenção.

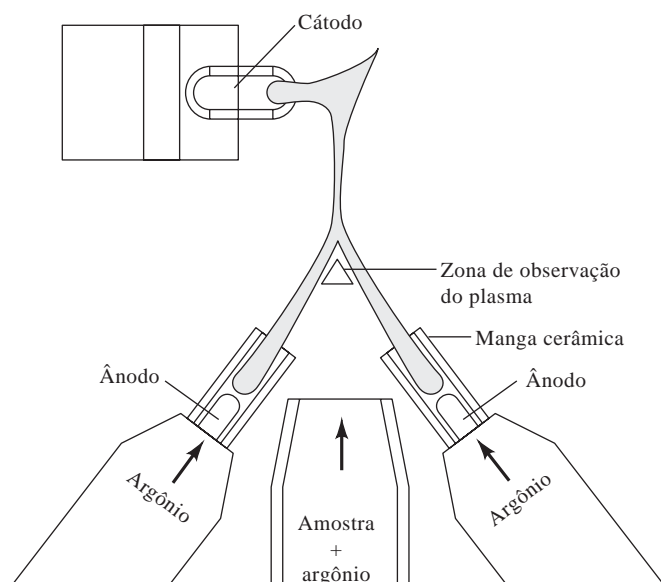


Figura 28-10 Diagrama de um plasma de jato de três eletrodos. Dois plasmas separados compartilham um único cátodo comum. O plasma resultante queima na forma de um Y de cabeça para baixo. A amostra pode ser introduzida como um aerossol a partir da área entre os dois ânodos de grafite. A observação da emissão na região abaixo do núcleo do plasma, o qual emite intensamente, evita consideravelmente a emissão de fundo do plasma.

28B-3 Atomizadores de Chama

Um atomizador de chama contém um nebulizador pneumático, o qual converte a solução da amostra em uma névoa ou aerossol, que é, então, introduzido em um queimador. Os mesmos tipos de nebulizadores empregados em ICPs são usados em atomizadores de chama. O nebulizador concêntrico é o mais popular. Em muitos atomizadores, o gás à alta pressão é o oxidante e o aerossol contendo o oxidante é posteriormente misturado com o combustível.

Os queimadores utilizados em espectroscopia de chama são frequentemente do modelo premix do tipo de fluxo laminar. A Figura 28-11 corresponde a um diagrama de um queimador comercial do tipo de fluxo laminar para a espectroscopia de absorção atômica que usa um nebulizador de tubo concêntrico. O aerossol flui para o interior de uma **câmara de jato gasoso** (ou **câmara de spray**), na qual encontra uma série de chicanas que removem as gotas maiores deixando apenas as mais finas. Como resultado, a maior quantidade da amostra é coletada no fundo da câmara, onde é drenada para o recipiente de descarte. As vazões típicas de solução são de 2 a 5 mL/min. O jato gasoso da amostra (*spray*) também é misturado com o combustível e gás oxidante na câmara. O aerossol, o oxidante e o combustível são então incinerados em um queimador de fenda, o qual forma a chama que apresenta um comprimento de 5 a 10 cm.

Os queimadores de fluxo laminar do tipo mostrado na Figura 28-11 fornecem uma chama relativamente estável e um longo caminho óptico. Essas propriedades tendem a aumentar a sensibilidade e a reprodutibilidade para a absorção atômica. A câmara de mistura nesse tipo de queimador contém uma mistura potencialmente explosiva, a qual pode entrar em ignição por retorno se as vazões dos gases não forem suficientes. Observe que, por essa razão, o queimador exposto na Figura 28-11 está equipado com um sistema de alívio de pressão.

► Os instrumentos modernos de absorção atômica em chama empregam quase exclusivamente os queimadores de fluxo laminar.

Propriedades das Chamas

Quando uma amostra nebulizada é carregada para a chama, ocorre a dessolvatação das gotículas na **zona de combustão primária**, a qual é localizada acima e próximo ao bico do queimador, como pode ser visto na Figura 28-12. As partículas sólidas finamente divididas são carregadas para a região central da chama denominada **cone interno**. Assim, na parte mais quente da chama, as partículas são vaporizadas e convertidas em átomos gasosos, em íons elementares e em espécies moleculares (ver Figura 28-6). A excitação dos espectros de emissão atômica também ocorre nessa região. Finalmente, os átomos, as moléculas e os íons são carregados para a parte externa da chama, ou **cone externo**, onde a oxidação pode ocorrer antes que os produtos da atomização se dispersem na atmosfera.

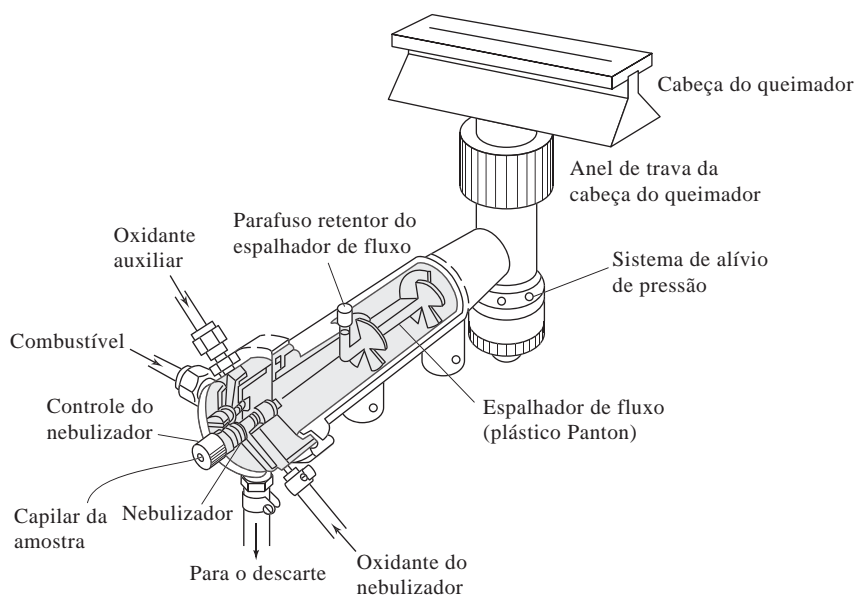


Figura 28-11 Um queimador de fluxo laminar empregado em espectroscopia de absorção atômica. (Cortesia da Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.)

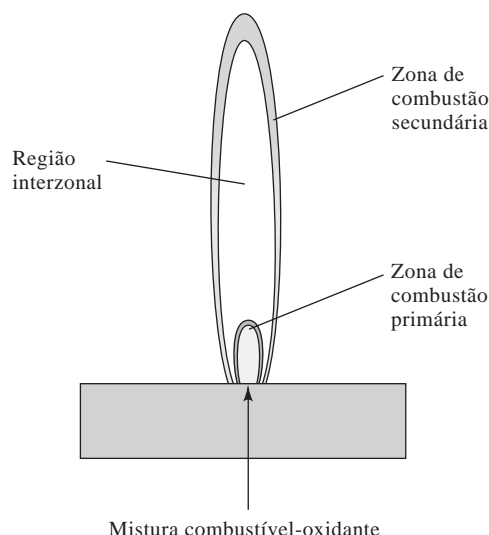


Figura 28-12 Regiões de uma chama.

Tipos de Chamas Empregadas em Espectroscopia Atômica

A Tabela 28-2 lista os combustíveis e oxidantes comuns empregados em espectroscopia de chama e a faixa aproximada de temperatura alcançada com cada uma dessas misturas. Observe que as temperaturas de 1.700 a 2.400 °C são obtidas com os vários combustíveis quando o ar serve como oxidante. Nessas temperaturas, somente as espécies facilmente excitáveis tais como os metais alcalinos e alcalinos terrosos produzem espectros de emissão úteis. Para as espécies de metais pesados, que são mais difíceis de serem excitados, o oxigênio ou o óxido nitroso devem ser empregados como oxidante. Esses oxidantes produzem temperaturas de 2.500 a 3.100 °C com combustíveis comuns.

Efeitos da Temperatura da Chama

Os espectros de emissão e de absorção são afetados de uma forma complexa por variações na temperatura da chama. Em ambos os casos, as temperaturas mais altas aumentam a população total de átomos da chama e, assim, a sensibilidade. Contudo, para certos elementos, tais como os metais alcalinos, esse aumento na população de átomos é mais do que suplantado pela perda de átomos por ionização.

Em uma larga extensão, a temperatura da chama determina a eficiência da atomização, isto é, a fração do analito que é dessolvatada, vaporizada e convertida em átomos livres ou íons, ou ambos. A temperatura da chama também determina o número relativo de átomos excitados e não excitados na chama. Em uma chama ar/acetileno, por exemplo, a razão entre os átomos de magnésio excitados e não excitados pode ser calculada como em torno de 10^{-8} , ao passo que em uma chama de oxigênio/acetileno, que é de cerca de 700 °C mais quente, essa razão é de aproximadamente 10^{-6} . Por essa razão, do ponto de vista da excitação, o controle da temperatura é muito importante em métodos de emissão em chama. Por exemplo, com uma chama a 2.500 °C, uma elevação de temperatura de 10 °C leva a um aumento de cerca de 3% no número de átomos de sódio no estado excitado $3p$. Em contraste, o decréscimo correspondente no número de átomos no estado fundamental, que é muito grande, é de apenas 0,002%. Portanto, à primeira vista, os métodos de emissão, uma vez que estão baseados na população de *átomos excitados*, requerem um controle muito mais rigoroso da temperatura da chama do que os procedimentos com base em absorção, nos quais o sinal analítico depende do número de *átomos não excitados*. Na prática, contudo, por causa da dependência da etapa de atomização com relação à temperatura, ambos os métodos mostram dependências similares.

TABELA 28-2

Chamas utilizadas em Espectroscopia Atômica	
Combustível e Oxidante	Temperatura, °C
*Gás/Ar	1.700–1.900
*Gás/O ₂	2.700–2.800
H ₂ /ar	2.000–2.100
H ₂ /O ₂	2.500–2.700
†C ₂ H ₂ /ar	2.100–2.400
†C ₂ H ₂ /O ₂	3.050–3.150
†C ₂ H ₂ /N ₂ O	2.600–2.800

*Propano ou gás natural.

†Acetileno

O número de átomos não excitados em uma chama típica excede o número de átomos excitados por um fator de 10^3 a 10^{10} ou mais. Isso sugere que os métodos de absorção deveriam apresentar limites de detecção menores que os métodos de emissão. Na verdade, porém, muitas outras variáveis também influenciam os limites de detecção e os dois métodos tendem a complementar um ao outro nesse aspecto. A Tabela 28-3 ilustra esse ponto.

Espectros de Absorção e de Emissão em Chamas

A emissão e a absorção atômicas podem ser medidas quando uma amostra é atomizada em uma chama. Um espectro típico de emissão em chama foi mostrado na Figura 24-19. As emissões atômicas nesse espectro são constituídas por linhas estreitas, como aquelas para o sódio a cerca de 330 nm, para o potássio a aproximadamente 404 nm e para o cálcio a 423 nm. Os espectros atômicos são, assim, denomi-

▶ A largura das linhas de emissão atômica é da ordem de 10^{-3} nm. A largura pode ser medida com um interferômetro.

nados **espectros de linhas**. As bandas de emissão resultantes da excitação de espécies moleculares, como MgOH, MgO, CaOH e OH, também estão presentes. Nesse caso, as transições vibracionais sobrepostas às transições eletrônicas produzem linhas muito próximas que não são resolvidas completamente pelo espectrômetro. Em razão disso, frequentemente se refere aos espectros moleculares como **espectros de bandas**.

Os espectros de absorção atômica são raramente registrados porque seria necessário um espectrômetro de alta resolução ou um interferômetro. Esses espectros se mostram com a aparência geral da Figura 24-19, com ambos os componentes atômico e molecular. O eixo vertical, nesse caso, é a absorbância em vez da potência relativa.

Ionização em Chamas

Todos os elementos ionizam em algum grau em uma chama, o que leva à produção de uma mistura de átomos, íons e elétrons no meio altamente aquecido. Por exemplo, quando uma amostra contendo bário é atomizada, o equilíbrio

▶ A ionização de espécies atômicas em uma chama é um processo de equilíbrio que pode ser tratado pela lei da ação das massas.



▶ O espectro de um átomo é totalmente diferente daquele do seu íon.

é estabelecido no cone interno da chama. A posição desse equilíbrio depende da temperatura da chama e da concentração total de bário, bem como da concentração de elétrons produzidos pela ionização de *todos os elementos* presentes na amostra. Nas temperaturas das chamas mais quentes (> 3.000 K), praticamente metade do bário está presente na forma iônica. Os espectros de emissão e de absorção do Ba e Ba^+ são, contudo, totalmente diferentes um do outro. Assim, em uma chama de alta temperatura, dois espectros aparecem para o bário: um para o átomo e outro para seu íon. A temperatura da chama novamente exerce um papel relevante determinando a fração do analito que é ionizada.

TABELA 28-3

Comparação dos Limites de Detecção (LDs) para Vários Elementos em Métodos de Absorção e de Emissão Atômica em Chama*		
A Emissão em Chama Consegue Menores LDs	Os LDs são Aproximadamente os Mesmos	AA Apresenta Menores LDs
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

*Adaptado com a permissão de E. E. Pickett e S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, 1969, v. 41, p. 42A. Copyright da American Chemical Society.

28B-4 Atomizadores Eletrotérmicos

Os atomizadores eletrotérmicos, que apareceram no mercado por volta de 1970, fornecem, de forma geral, um aumento de sensibilidade, porque toda a amostra é atomizada em um curto intervalo de tempo e o tempo de residência médio dos átomos no caminho óptico é de 1 s ou maior.⁵ Também, as amostras são introduzidas em um forno de volume confinado, o que significa que não são diluídas tanto como estariam em um plasma ou em uma chama. Os atomizadores eletrotérmicos são empregados para as medidas de absorção atômica e de fluorescência atômica, porém não têm sido, de forma geral, aplicados em trabalhos de emissão. Contudo são empregados para vaporizar as amostras em espectroscopia de emissão em plasma acoplado indutivamente.

Com o uso de atomizadores eletrotérmicos, poucos microlitros da amostra são primeiramente depositados no forno com uma seringa ou por um auto-amostrador. Posteriormente uma série programada de eventos de aquecimento ocorre. As etapas são a **secagem**, a **pirólise** e a **atomização**. Durante a etapa de secagem o solvente da amostra evapora-se a uma temperatura relativamente baixa, geralmente de 110 °C. Então, eleva-se a temperatura entre 300 e 1.200 °C e a matéria orgânica é calcinada ou convertida em H₂O e CO₂. Após a pirólise, aumenta-se rapidamente a temperatura até entre 2.000 e 3.000 °C, o que vaporiza e atomiza a amostra; a atomização da amostra ocorre em um intervalo de tempo de poucos milissegundos a segundos. A absorção ou a fluorescência das partículas atomizadas é então medida na região imediatamente acima da superfície aquecida.

Modelos de Atomizadores

Os atomizadores eletrotérmicos comerciais são fornos tubulares pequenos e aquecidos eletricamente. A Figura 28-13a fornece uma visão do corte longitudinal de um atomizador eletrotérmico comercial. A atomização ocorre em um tubo cilíndrico de grafite aberto em suas duas extremidades e que contém um orifício central para a introdução da amostra. O tubo tem cerca de 5 cm de comprimento e um diâmetro interno um pouco menor que 1 cm. O tubo descartável de grafite adapta-se perfeitamente a um par de contatos elétricos feitos de grafite localizados nas duas extremidades do tubo. Esses contatos são mantidos em um compartimento metálico refrigerado a água. Dois fluxos de gás inerte são providos. O fluxo externo previne a entrada de ar externo e a conseqüente incineração do tubo. A corrente interna flui pelas duas extremidades do tubo e sai pelo orifício central. Essa corrente de gás não só exclui o ar como também serve para carregar para fora os vapores gerados pela matriz da amostra durante os dois estágios iniciais de aquecimento.

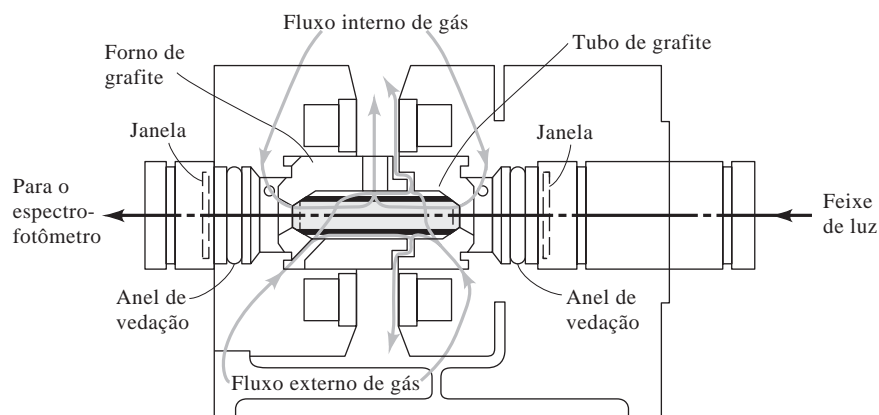
A Figura 28-13b ilustra a plataforma de L'vov, a qual é freqüentemente empregada em fornos de grafite. A plataforma é também feita de grafite e está localizada abaixo do orifício de introdução de amostra. A amostra é evaporada e calcinada sobre essa plataforma, da forma usual. Quando a temperatura do tubo se eleva rapidamente, contudo, atrasa-se a atomização, uma vez que a amostra não se encontra mais em contato direto com a parede do forno. Em conseqüência, a atomização ocorre em um ambiente no qual a temperatura não está se alterando tão rapidamente. Como resultado, os sinais mais reprodutíveis são obtidos.

Muitos outros modelos de atomizadores eletrotérmicos estão disponíveis comercialmente.

Sinais de Saída

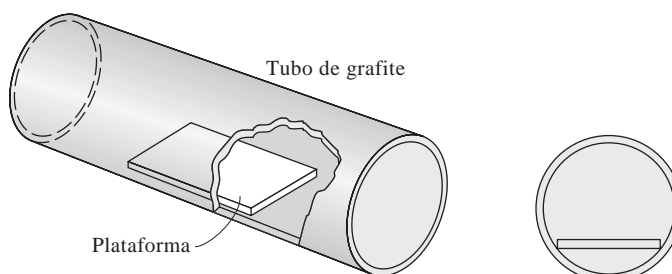
Os sinais de saída em absorção atômica eletrotérmica são transientes, diferente daqueles em estado estacionário observados na atomização em chama. A etapa de atomização produz um pulso de vapor atômico que dura somente alguns segundos no máximo. A absorbância do vapor é medida durante esse estágio.

⁵Para uma discussão detalhada sobre os atomizadores eletrotérmicos, ver B. E. Erickson, *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, p. 543A; *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*, K. W. Jackson, Ed. Nova York: Wiley, 1999; D. J. Buther e J. Sneddon, *A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*. Nova York: Wiley, 1998; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*. Londres: The Chemical Society, 1978.



(a)

Figura 28-13 (a) Corte longitudinal de um atomizador de forno de grafite. (b) A plataforma de L'vov e sua posição no forno de grafite. (A parte (a) é cortesia da Perkin-Elmer Corp. Norwalk, CT; a parte (b) foi reproduzida com a permissão de W. Slavin, *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, 689A. Copyright 1982 da American Chemical Society).



(b)

28B-5 Outros Atomizadores

Inúmeros outros dispositivos atomizadores têm sido empregados em espectroscopia. As descargas em gás operadas a pressões reduzidas têm sido investigadas como fontes de emissão e de íons para espectrometria de massas. A **descarga luminescente (glow discharge)** é gerada entre dois eletrodos planares em um tubo de vidro preenchido com gás a uma pressão de poucos torr. Os lasers de alta potência têm sido utilizados no processo de ablação de amostras e para produzir a **análise induzida por laser (laser-induced breakdown)**.

Um **dielétrico** é um material não condutor de eletricidade. Aplicando-se altas voltagens ou radiação de um laser de alta potência, um gás pode ser decomposto em íons e elétrons; esse fenômeno é conhecido como **quebra dielétrica**.

nessa última técnica, a quebra dielétrica de um gás ocorre no ponto focal do laser.

No início da espectroscopia atômica, os arcos de cc e ca e as centelhas de alta voltagem eram populares para ser empregados na excitação da emissão atômica. Essas fontes foram quase totalmente substituídas pelo ICP.

28C

ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA

A espectrometria de emissão atômica é amplamente usada em análise elementar. O ICP é no momento a fonte mais popular para a espectrometria de emissão atômica, embora o DCP e as chamas sejam ainda empregados em alguns casos.

28C-1 Instrumentação

O diagrama de blocos de um espectrômetro típico de ICP é mostrado na Figura 28-14. A emissão atômica ou iônica do plasma é separada em seus comprimentos de onda constituintes por um dispositivo isolador de comprimentos de onda. Essa separação pode ocorrer em um **monocromador**, em um **policromador** ou em um **espectrógrafo**. O monocromador isola um só comprimento de onda por vez em uma única fenda

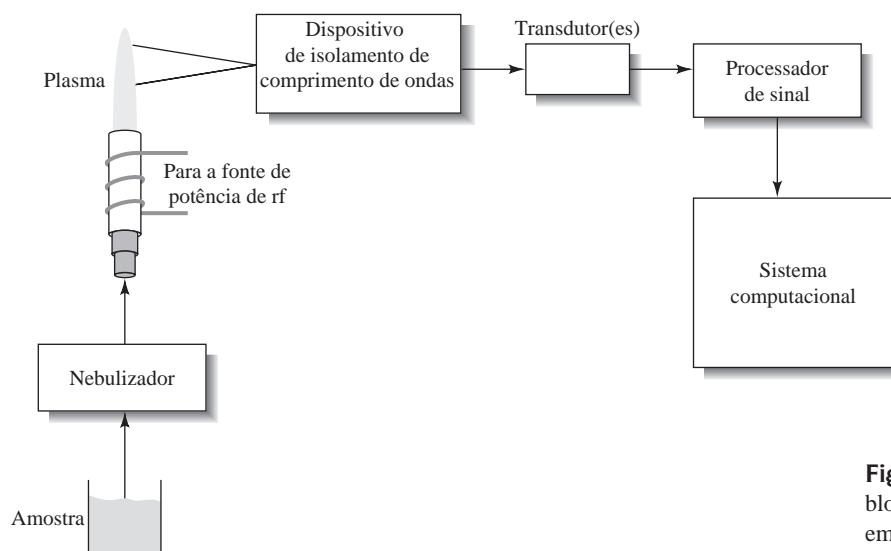


Figura 28-14 Diagrama de blocos de um espectrômetro típico de emissão de ICP.

de saída, enquanto um policromador isola vários comprimentos de onda simultaneamente em múltiplas fendas de saída. O espectrógrafo provê uma grande abertura na sua saída permitindo a saída de uma faixa de comprimentos de onda. A radiação isolada é convertida em sinais elétricos por um único transdutor, por múltiplos transdutores ou por um arranjo de detectores. Os sinais elétricos são então processados e supridos como entrada para o sistema computacional.

Os espectrômetros de emissão em chama e aqueles de emissão de DCP seguem o mesmo diagrama de blocos, exceto que a chama ou o DCP substitui o ICP como pode ser visto na Figura 28-14. Espectrômetros de chama freqüentemente isolam múltiplos comprimentos de onda com um policromador.

Isolamento do Comprimento de Onda

A espectrometria de emissão é normalmente utilizada em determinações mulielementares. Em geral, existem dois tipos de instrumentos disponíveis para esse propósito. O **espectrômetro seqüencial** usa um monocromador e varre diferentes linhas de emissão em seqüência. Geralmente, os comprimentos de onda a ser empregados são determinados pelo usuário em um programa computacional e o monocromador move-se rapidamente de um comprimento de onda para o próximo. Alternativamente, monocromadores podem varrer uma faixa de comprimentos de onda. Os **espectrômetros simultâneos** verdadeiros empregam policromadores ou espectrógrafos. O **espectrômetro de leitura direta** usa um policromador com até 64 detectores localizados em fendas de saída no plano focal. Diversos espectrômetros modernos utilizam os espectrógrafos e um ou mais arranjos de detectores para monitorar múltiplos comprimentos de onda simultaneamente. Alguns deles podem até combinar a função de varredura com a do espectrógrafo para projetar diferentes regiões de comprimento de onda no arranjo de detectores. Os dispositivos dispersores desses espectrômetros podem ser grades, combinações de grades e prismas ou grades tipo *echelle*. Os instrumentos simultâneos são mais caros que os sistemas seqüenciais.

Para as determinações de rotina de metais alcalinos e alcalinos terrosos por emissão em chama de fotômetros de filtro simples são freqüentemente suficientes. Uma chama de baixa temperatura é empregada para prevenir a excitação de muitos outros metais. Em conseqüência, o espectro é simples e os filtros de interferência podem ser usados para isolar as linhas de emissão desejadas. A emissão em chama foi amplamente utilizada nos laboratórios clínicos para a determinação de sódio e potássio. Esses métodos têm sido substituídos intensivamente por métodos que empregam eletrodos íon-seletivos (ver Seção 21D).

Transdutores de Radiação

Os instrumentos de um único comprimento de onda empregam quase exclusivamente os transdutores fotomultiplicadores, como os espectrômetros de leitura direta. O dispositivo de acoplamento de carga (DAC)

tem-se tornado muito popular atualmente em arranjos de detectores em espectrômetros simultâneos e em alguns seqüenciais. Esses dispositivos estão disponíveis contendo mais de 1 milhão de pixels para permitir uma cobertura ampla de comprimentos de onda. Um instrumento comercial usa um detector constituído por uma matriz segmentada de dispositivos de acoplamento de carga de forma a permitir que mais de uma região de comprimento de onda seja monitorada simultaneamente.

Sistemas Computacionais e Programas

Os espectrômetros comerciais vêm atualmente com computadores e programas potentes. A maioria dos novos sistemas de emissão de ICP provê programas que podem auxiliar na seleção dos comprimentos de onda, na calibração, na correção de fundo, na correção de efeitos interelementos, na deconvolução espectral, na calibração por meio da adição de padrão, na produção de gráficos de controle e na geração de relatórios.

28C-2 Fontes de Não-linearidade em Espectrometria de Emissão Atômica

Os resultados quantitativos em espectrometria de emissão atômica são baseados geralmente no método dos padrões externos (ver Seção 8C-2). Por muitas razões, desejamos que as curvas de calibração analíticas sejam lineares ou que, pelo menos, sigam uma relação preestabelecida. A altas concentrações, a maior causa da não-linearidade quando se emprega as transições de ressonância é a **auto-absorção**. Mesmo a altas concentrações, a maior parte dos átomos do analito está no estado fundamental, com apenas uma pequena fração sendo excitada. Quando o átomo excitado emite, os fótons emitidos podem ser absorvidos pelos átomos que estão no estado fundamental, uma vez que estes apresentam os níveis de energia apropriados para os absorver. Em um meio no qual a temperatura não é homogênea, as linhas de ressonância podem ser severamente alargadas e podem mesmo apresentar um pico negativo no centro devido ao fenômeno conhecido como **auto-reversão**. Em emissão em chama, a auto-absorção é geralmente observada para as soluções de concentração entre 10 e 100 $\mu\text{g/mL}$. Em plasmas, a auto-absorção freqüentemente não é observada até que as concentrações sejam altas, em razão do caminho óptico menor para a absorção.

Em concentrações baixas, a ionização do analito pode causar não-linearidade na curva de calibração. Nas fontes de ICP e de DCP, as altas concentrações de elétrons no plasma tendem a agir como um tampão contra as alterações na extensão da ionização do analito com a concentração. As linhas de emissão iônicas são com freqüência empregadas em ICP, sendo estas menos suscetíveis à ionização adicional. As alterações nas características do atomizador (tais como vazões, temperatura e eficiência) com a concentração do analito podem também ser a causa da não-linearidade.

Os métodos de emissão em chama mostram freqüentemente linearidade em faixas de concentração que se estendem por duas ou três décadas. As fontes de ICP e de DCP podem apresentar faixas lineares muito amplas, em geral entre quatro e cinco décadas de concentração.

28C-3 Interferências em Espectroscopia de Emissão Atômica em Plasma e em Chama

Muitos efeitos de interferência causados por concomitantes em emissão atômica em plasma ou em chama são similares. Algumas técnicas, contudo, podem estar sujeitas a certos tipos de interferência e livres de outros tipos. Os efeitos de interferência são convenientemente divididos em interferências do branco ou aditivas e interferências do analito ou multiplicativas.

Interferências do Branco

As **interferências espectrais** são exemplos de interferências do branco. Elas produzem um efeito independente da concentração do analito.

Uma **interferência do branco** ou **aditiva** produz um efeito que é independente da concentração do analito. Esses efeitos poderiam ser reduzidos ou eliminados se um branco perfeito pudesse ser preparado e analisado sob as mesmas condições. Um exemplo é a **interferência**

espectral. Em espectroscopia de emissão, qualquer elemento que não o analito que emita radiação na banda de passagem do dispositivo de seleção de comprimento de onda ou que cause o aparecimento de radiação espúria dentro da mesma banda de passagem causa uma interferência do branco.

Um exemplo de interferência do branco é o efeito da emissão de Na a 285,28 nm sobre a determinação de Mg a 285,21 nm. Em um espectrômetro de resolução moderada, qualquer quantidade de sódio presente na amostra vai gerar leituras mais altas para o magnésio, a menos que um branco com a quantidade correta de sódio seja subtraído. Essas interferências de linha podem, em princípio, ser reduzidas melhorando-se a resolução do espectrômetro. No entanto, o usuário raramente tem a possibilidade de alterar essa resolução. Nos espectrômetros multielementares, as medidas tomadas em múltiplos comprimentos de onda podem ser empregadas às vezes para se determinar os fatores de correção a ser aplicados para as espécies interferentes. Essas correções inter-elementos são comuns nos modernos espectrômetros de ICP controlados por computador.

A emissão de banda molecular pode também causar uma interferência do branco. Esse tipo de interferência é particularmente problemático em espectrometria de chama, em que a baixa temperatura e a atmosfera reativa apresentam maior probabilidade de produzir espécies moleculares. Por exemplo, uma alta concentração de Ca em uma amostra pode produzir uma banda de emissão de CaOH, a qual pode causar uma interferência do branco se esta ocorrer no comprimento de onda do analito. Geralmente, a melhoria da resolução do espectrômetro não reduz a emissão de banda, uma vez que as linhas estreitas do analito estão sobrepostas em uma banda de emissão molecular larga. A radiação de fundo em chama ou plasma é geralmente compensada com sucesso por meio de medidas de uma solução do branco.

Interferências do Analito

As interferências do analito alteram a grandeza do sinal do analito em si. Essas interferências não são normalmente de natureza espectral, mas de efeitos físicos ou químicos.

As **interferências físicas** podem alterar os processos de aspiração, de nebulização, de dessolvatação e de volatilização. As substâncias presentes na amostra e que alteram a viscosidade da solução, por exemplo, podem alterar a vazão e a eficiência do processo de nebulização. Os constituintes combustíveis, como solventes orgânicos, podem alterar a temperatura do atomizador e dessa forma afetar indiretamente a eficiência de atomização.

As **interferências químicas** são geralmente específicas a certos analitos. Elas ocorrem após a dessolvatação, na conversão das partículas sólidas ou fundidas em átomos ou íons elementares. Os constituintes que influenciam a volatilização das partículas do analito causam esse tipo de interferência e são denominados **interferências de volatilização do soluto**. Por exemplo, em alguns tipos de chama a presença de fosfato na amostra pode alterar a concentração atômica de cálcio na chama em decorrência da formação de complexos relativamente não-voláteis. Esses efeitos podem algumas vezes ser eliminados ou minimizados pelo uso de altas temperaturas. Alternativamente, os **agentes liberadores**, constituídos por espécies que reagem preferencialmente com o interferente e previnem sua interação com o analito, podem ser empregados. Por exemplo, a adição de excesso de Sr ou La minimiza a interferência do fosfato sobre o cálcio porque esses cátions formam compostos mais estáveis com o fosfato do que o Ca, liberando, dessa forma, o analito.

Os **agentes de proteção** previnem a interferência formando preferencialmente com o analito espécies estáveis, porém *voláteis*. Três reagentes comuns empregados para esse fim são o EDTA, 8-hidroxiquinolina e o APDC (sal amoniacal do ácido 1-pirrolidina carboditiótico). Por exemplo, a presença de EDTA é efetiva em minimizar ou eliminar a interferência de silicato, fosfato e sulfato na determinação de cálcio.

As substâncias que alteram a ionização do analito podem causar **interferências de ionização**. A presença de um elemento facilmente ionizável, como o K, pode alterar a extensão da ionização de um elemento menos ionizado, como o Ca. Em chamas, efeitos relativamente intensos podem ocorrer a menos que

As interferências químicas, físicas e de ionização são exemplos de **interferências do analito**. Estas influenciam a grandeza do sinal do analito em si mesmo.

Os **agentes liberadores** são cátions que reagem seletivamente com os ânions e previne-os de interferir na determinação de um analito catiônico.

Um **supressor de ionização** é uma espécie facilmente ionizável que produz uma alta concentração de elétrons em uma chama reprimindo a ionização do analito.

um elemento facilmente ionizável seja adicionado à amostra em uma quantidade relativamente alta. Esses **supressores de ionização** contêm elementos como K, Na, Li, Cs ou Rb. Quando ionizados na chama, esses elementos produzem elétrons, os quais deslocam o equilíbrio de ionização do analito favorecendo a formação de átomos neutros.

28C-4 Aplicações

O ICP tem-se tornado a fonte espectroscópica de emissão mais utilizada. Seu sucesso deriva de sua alta estabilidade, baixo ruído, baixa intensidade de emissão de fundo e imunidade a muitos tipos de interferências. Contudo, o ICP é relativamente caro para se adquirir e para operar. Os usuários necessitam de treinamento extensivo para operar e manter esse tipo de instrumento. Porém, os sistemas modernos computadorizados, com seus programas sofisticados, têm aliviado essa tarefa substancialmente.

O ICP é amplamente empregado na determinação de traços de metais em amostras ambientais, como em águas potáveis, efluentes e poços artesianos. O ICP é usado também na determinação de traços de metais em produtos de petróleo, em alimentos, em amostras geológicas, em materiais biológicos e no controle de qualidade industrial. O DCP tem encontrado um nicho considerável nas determinações de traços de metais em solo e amostras geológicas. A emissão em chama ainda é aplicada em alguns laboratórios clínicos para a determinação de Na e K.

As determinações simultâneas multielementares empregando fontes de plasma têm se tornado popular. Essas determinações tornam possível estabelecer correlações e obter conclusões que são impossíveis com a avaliação de um único elemento. Por exemplo, as determinações de traço de metais podem auxiliar a apontar a origem de produtos de petróleo encontrados em derramamentos de óleo ou a identificar fontes de poluição.

28D ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectroscopia de absorção atômica em chama (EAA) é correntemente o método atômico mais empregado entre aqueles listados na Tabela 28-1 em razão de sua simplicidade, efetividade e custo relativamente baixo. A técnica foi introduzida em 1955 por Walsh na Austrália e por Alkemade e Milatz na Holanda.⁶ O primeiro espectrômetro de absorção atômica (AA) comercial foi introduzido em 1959 e, depois disso, o uso da técnica cresceu de forma explosiva. Os métodos de absorção atômica não eram utilizados até aquela data por problemas criados pelas larguras muito estreitas das linhas de absorção atômica, como discutido na Seção 28A-1.

28D-1 Efeitos de Largura de Linha em Absorção Atômica

► As larguras das linhas de absorção são muito menores que as larguras de banda efetivas da maioria dos monocromadores.

Nenhum monocromador comum é capaz de produzir uma banda de radiação tão estreita como a largura de uma linha de absorção atômica (0,002 a 0,005 nm). Como resultado, o uso de radiação isolada de uma fonte contínua por um monocromador inevitavelmente causa desvios instrumentais da lei de Beer (ver a discussão sobre os desvios instrumentais da lei de Beer na Seção 24C-3). Além disso, uma vez que a fração de radiação absorvida desse feixe é pequena, o detector recebe um sinal pouco atenuado (isto é $P \rightarrow P_0$) e a sensibilidade da medida é reduzida. Esse efeito é ilustrado na curva que se encontra no gráfico logo abaixo Figura 24-17 (página 733).

O problema criado pelas linhas de absorção estreitas foi contornado pelo uso de fontes de radiação que emitem não somente uma *linha com o mesmo comprimento de onda* selecionado para a medida de

⁶A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 1955, n. 7, p. 108; C. Th. J. Alkemade e J. M. W. Milatz, *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, v. 45, p. 583.

absorção, mas também uma linha que é *mais estreita*. Por exemplo, uma lâmpada de vapor de mercúrio é empregada como fonte externa na determinação de mercúrio. Os átomos gasosos de mercúrio excitados eletricamente nessa lâmpada retornam para o estado fundamental *emitindo* radiação cujos comprimentos de onda são idênticos àqueles *absorvidos* pelos átomos de mercúrio presentes na chama. Uma vez que a lâmpada é operada a temperaturas e pressões menores que aquelas da chama, o alargamento Doppler e de pressão das linhas de emissão do mercúrio da lâmpada é menor que o alargamento correspondente das linhas de absorção do analito na chama quente que contém a amostra. As larguras de bandas efetivas das linhas emitidas pela lâmpada são, portanto, significativamente menores que as larguras de banda das linhas de absorção do analito na chama.

A Figura 28-15 ilustra a estratégia geralmente empregada para se medir a absorbância em métodos de absorção atômica. A Figura 28-15a mostra quatro linhas de *emissão* estreitas de uma fonte típica de absorção atômica. Também é mostrado como uma dessas linhas é isolada por meio de um filtro ou um monocromador. A Figura 28-15b apresenta o *espectro de absorção* do analito entre os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 ; observe que a largura da linha de absorção na chama é significativamente maior que a largura da linha de emissão da lâmpada. Como pode ser visto na Figura 28-15c, a potência radiante do feixe incidente P_0 decresceu para P após a passagem pela amostra. Uma vez que a largura de banda da linha de emissão da lâmpada é significativamente menor que a largura de banda da linha de absorção na chama, o $\log P_0/P$ provavelmente será linearmente correlacionado com a concentração.

28D-2 Instrumentação

A instrumentação para AA pode ser muito simples, como mostrado na Figura 28-16, para um espectrômetro de AA de feixe único.

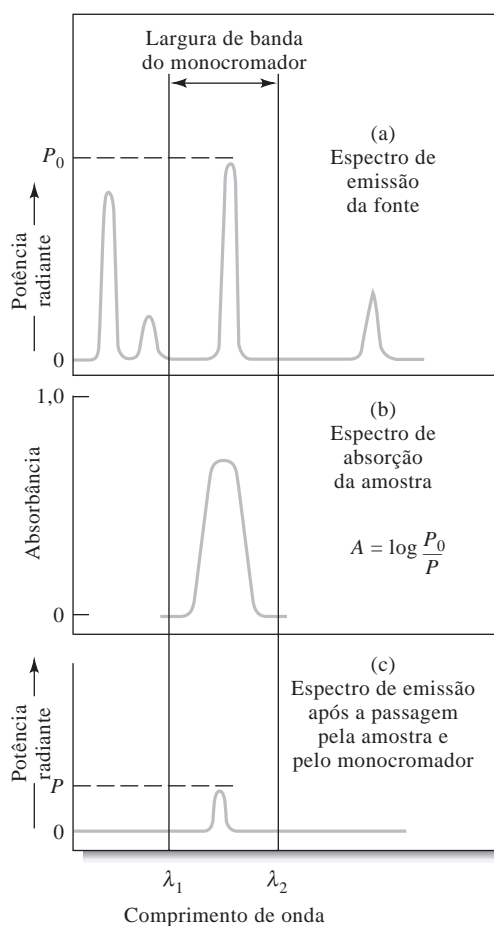
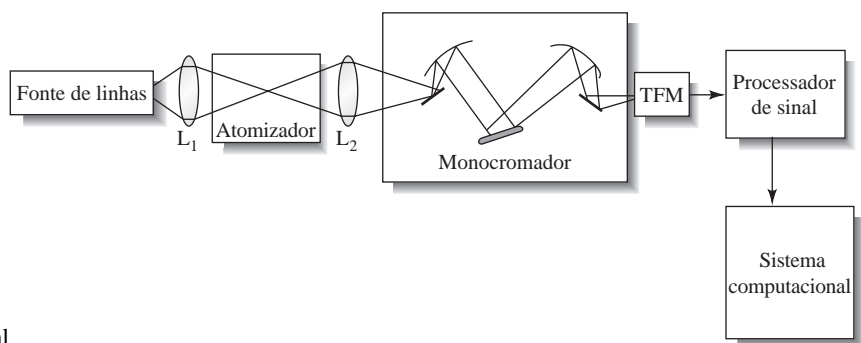


Figura 28-15 Absorção atômica de uma linha de emissão de uma fonte. A fonte de linhas em (a) é muito estreita. Uma linha é isolada pelo monocromador. A linha é absorvida pela linha de absorção mais larga do analito na chama (b) resultando na atenuação (c) da radiação da fonte. Uma vez que a maior parte da radiação da fonte ocorre no pico da linha de absorção, a lei de Beer é obedecida.

Figura 28-16 Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica de feixe único. A radiação de uma fonte de linhas é focada no vapor atômico em uma chama ou em um atomizador eletrotérmico. A radiação atenuada da fonte entra então em um monocromador, o qual isola a linha de interesse. Depois, a potência radiante da fonte, atenuada pela absorção, é medida pelo tubo fotomultiplicador (TFM). O sinal é então processado e dirigido para um sistema computacional para fornecer a saída.



Fontes de Linhas

A fonte de radiação mais útil para a espectroscopia de absorção atômica é a **lâmpada de cátodo oco**, mostrada esquematicamente na Figura 28-17. Esta consiste em um ânodo de tungstênio e de um cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro, contendo um gás inerte, como o argônio, a pressões de 1 a 5 torr. O cátodo é fabricado com o metal do analito ou serve de suporte para um recobrimento desse metal.

Aplicando-se cerca de 300 V através dos eletrodos produz-se a ionização do argônio e a geração de uma corrente de 5 a 10 mA quando os cátions e os elétrons migram para os eletrodos. Se o potencial é suficientemente alto, os cátions de argônio se chocam com o cátodo com energia suficiente para desalojar alguns átomos do metal e assim produzir uma nuvem atômica; esse processo é denominado **sputtering**.

Sputtering é um processo no qual átomos ou íons são ejetados de uma superfície por um feixe de partículas carregadas.

Alguns dos átomos metálicos removidos do cátodo encontram-se no estado excitado e emitem seus comprimentos de onda característicos quando retornam ao estado fundamental. É importante lembrar-se de que os átomos que produzem as linhas de emissão na lâmpada estão a uma temperatura e pressão significativamente mais baixas que os átomos do analito na chama. Assim, as linhas de emissão da lâmpada são menos largas que os picos de absorção na chama. Os átomos de metal removidos eventualmente difundem-se voltando para a superfície do cátodo ou indo para as paredes da lâmpada onde se depositam.

Lâmpadas de cátodo oco para cerca de 70 elementos estão disponíveis comercialmente. Para certos elementos, lâmpadas de alta intensidade estão disponíveis. Estas fornecem uma intensidade que é de cerca de uma ordem de grandeza maior que as lâmpadas normais. Algumas lâmpadas de cátodo oco apresentam um cátodo que contém mais de um elemento; essas lâmpadas fornecem linhas espectrais para a determinação de diversas espécies. O desenvolvimento da lâmpada de cátodo oco é considerado o mais importante evento na evolução da espectroscopia de absorção atômica.

► As lâmpadas de cátodo oco tornaram possível a espectroscopia de absorção atômica.

Além das lâmpadas de cátodo oco, as **lâmpadas de descarga sem eletrodos** são fontes úteis de espectros de linhas. Essas lâmpadas são na sua maioria uma ou duas ordens de grandeza mais intensas que as de cátodo oco. Uma lâmpada típica é construída com um tubo de quartzo

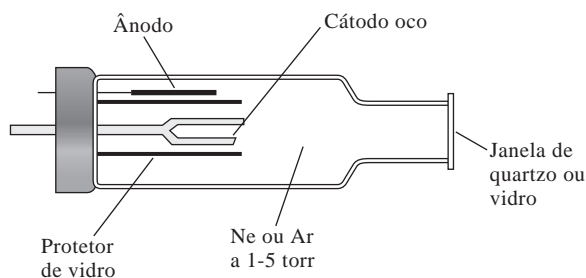


Figura 28-17 Diagrama de uma lâmpada de cátodo oco.

selado contendo um gás inerte, como argônio, a uma pressão de poucos torr e uma pequena quantidade do metal do analito (ou de seu sal). A lâmpada não apresenta nenhum eletrodo, sendo energizada por um campo intenso de radiofrequência ou radiação de microondas. O argônio ioniza-se nesse campo, e os íons são acelerados pelo componente de alta frequência do campo até que ganhem energia para excitar (por colisão) os átomos do metal cujo espectro é requerido.

As lâmpadas de descarga sem eletrodos estão disponíveis comercialmente para diversos elementos. Essas lâmpadas são particularmente úteis para os elementos como As, Se e Te, para os quais as lâmpadas de cátodo oco apresentam baixa sensibilidade.

Modulação da Fonte

Em uma medida de absorção atômica é necessário discriminar entre a radiação das lâmpadas de cátodo oco ou de descarga sem eletrodos e a radiação proveniente do atomizador. A maior parte dessa última é eliminada pelo monocromador, o qual está localizado sempre entre o atomizador e o detector. A excitação térmica de uma fração dos átomos do analito, contudo, produz a radiação do mesmo comprimento de onda para o qual o monocromador foi ajustado. Em virtude de esta radiação não ser removida, ela age como uma fonte de interferência potencial.

O efeito da emissão do analito é contornado pela **modulação** da saída da lâmpada de cátodo oco de forma que sua intensidade flutue com o tempo a uma frequência constante. Assim, o detector recebe um sinal alternado da lâmpada de cátodo oco e um sinal contínuo da chama e converte esses sinais em correntes elétricas de tipos correspondentes. Um sistema eletrônico relativamente simples elimina então o sinal de cc não modulado produzido pela chama e passa o sinal de ca da fonte para o amplificador e finalmente para o dispositivo de leitura.

A modulação pode ser conseguida interpondo-se um recortador de luz circular acionado por um motor *entre a fonte e a chama*, conforme mostrado na Figura 28-18. Os segmentos do disco do recortador foram removidos de forma que a radiação passe pelo dispositivo na metade do tempo, sendo refletida na outra metade. A rotação do recortador a uma velocidade constante determina que o feixe que atinge a chama tenha sua intensidade variada de zero a um máximo e então de volta ao zero. Alternativamente, a fonte de alimentação da lâmpada pode ser projetada para pulsar as fontes de cátodo oco de maneira alternada.

A **modulação** é definida como a alteração de alguma propriedade de uma onda portadora pelo sinal que se deseja monitorar, de forma que a onda portadora possa ser empregada para transportar informação sobre o sinal. As propriedades que são tipicamente alteradas são a frequência, a amplitude e o comprimento de onda. Na EAA, a fonte de radiação é modulada em amplitude, porém a radiação de fundo e a emissão do analito não o são, sendo então observados como sinais de cc.

Instrumentos de Absorção Atômica Completos

Um instrumento de absorção atômica contém os mesmos componentes básicos dos instrumentos projetados para as medidas de absorção molecular, como exposto na Figura 28-16, para um sistema de feixe único. Ambos os tipos de instrumentos, de feixe único e duplo feixe, são oferecidos por um grande número de fabricantes. A faixa de sofisticação e o custo (a partir de alguns poucos milhares de dólares) são ambos substanciais.

◀ A modulação da fonte pelo uso de um recortador de feixe ou pulsando-a eletronicamente é muito empregada para converter a radiação da fonte para a forma alternada.

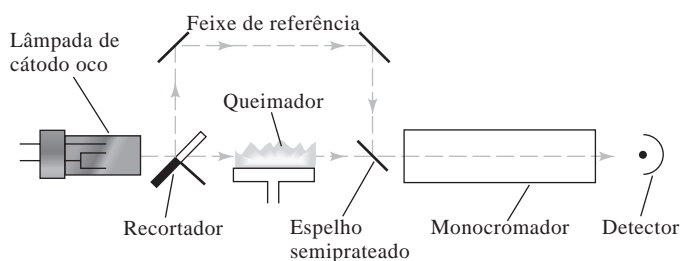


Figura 28-18 Caminhos ópticos em um espectrofotômetro de absorção atômica de duplo feixe.

Fotômetros No mínimo, um instrumento para espectroscopia de absorção atômica deve ser capaz de prover uma largura de banda suficientemente estreita para isolar a linha escolhida para a medida das outras linhas que possam interferir ou diminuir a sensibilidade do método. Um fotômetro equipado com uma fonte de cátodo oco e filtros é adequado para as medidas de concentração de metais alcalinos, os quais apresentam somente poucas linhas de ressonância bastante espaçadas entre si na região do visível. Um fotômetro mais versátil é vendido com filtros e lâmpadas que podem ser trocados rapidamente. Um filtro e uma lâmpada específicos são empregados para cada elemento. Alega-se que é possível a obtenção de resultados satisfatórios para a determinação de 22 metais.

Espectrofotômetros A maioria das medidas em EAA é feita com instrumentos equipados com um monocromador ultravioleta/visível de grade. A Figura 28-18 mostra um diagrama esquemático de um instrumento típico de duplo feixe. A radiação da lâmpada de cátodo oco é recortada e mecanicamente dividida em dois feixes, um deles passa através da chama; o outro, ao redor da chama. Um espelho semi-prateado dirige ambos os feixes para um mesmo caminho de forma que passem alternativamente através do monocromador, para o detector. O processador de sinal separa o sinal de ca gerado pela luz recortada do sinal de cc produzido pela chama. O logaritmo da razão entre os componentes de referência e da amostra do sinal de ca é então computado e enviado para um computador ou dispositivo de leitura que mostra a absorvância.

Correção de Fundo

A absorção pela chama atomizadora por si mesma e também por concomitantes introduzidos na chama ou atomizador eletrotérmico pode causar sérios problemas em absorção atômica. Raramente existem interferências causadas pela absorção da linha do analito por outros átomos, uma vez que as linhas de cátodo oco são muito estreitas. No entanto, as espécies moleculares podem absorver a radiação e causar erros em medidas de AA.

A absorvância total medida A_T em AA é a soma da absorvância do analito A_A mais a absorvância do fundo A_F :

$$A_T = A_A + A_F \quad (28-1)$$

A **correção de fundo com fonte contínua** emprega uma lâmpada de deutério para obter uma estimativa da absorvância de fundo.

Uma lâmpada de cátodo oco obtém a absorvância total. Então a absorvância corrigida é obtida calculando-se a diferença entre as duas.

Os esquemas de correção do fundo buscam medir a soma de A_F e A_T e obter a absorvância verdadeira do analito por subtração ($A_A = A_T - A_F$).

Correção de Fundo com Fonte Contínua Uma forma popular de se corrigir a absorção de fundo em espectrômetros de AA comerciais é a técnica da lâmpada contínua. Nesse caso, as radiações de uma lâmpada de deutério e do cátodo oco do analito são levadas a passar pelo atomizador em momentos distintos. A lâmpada de cátodo oco mede a absorvância total A_T , enquanto a lâmpada de deutério fornece uma estimativa da absorvância do fundo A_F . O sistema computacional ou a eletrônica de processamento calcula a diferença e determina a absorvância corrigida pelo fundo. Esse método apresenta limitações para os elementos com linhas na região do visível porque a intensidade da lâmpada de D_2 começa a tornar-se muito baixa nessa região.

A **correção de fundo com lâmpada de cátodo oco pulsada** utiliza uma única lâmpada de cátodo oco pulsada com, primeiramente, uma baixa corrente e, em seguida, com uma corrente alta. O modo em baixa corrente obtém a absorvância total, ao passo que a absorvância de fundo é estimada durante o pulso de corrente alta. Leia a entrevista do início da Parte V para saber mais sobre Gary Hieftje e seu trabalho.

Correção de Fundo com Lâmpada de Cátodo Oco Pulsada Nessa técnica, freqüentemente denominada correção de fundo de Smith-Hieftje, o cátodo oco do analito é pulsado a uma corrente baixa (5 a 20 mA) por intervalos típicos de 10 ms e então a uma corrente alta (100 a 500 mA) por 0,3 ms. Durante o pulso de corrente baixa, a absorvância

do analito mais a absorvância do fundo são medidas (A_T). Durante o pulso de corrente alta, a linha de emissão do cátodo oco torna-se mais larga. O centro da linha pode ser fortemente auto-absorvido de forma que a maior parte da intensidade no comprimento de onda de absorção do analito seja atenuada. Portanto, durante o pulso de corrente alta, é obtida uma boa estimativa da absorvância do fundo (A_F). O computador do instrumento calcula a diferença, que é uma estimativa de A_A , a absorção verdadeira do analito.

Correção de Fundo por meio do Efeito Zeeman A correção de fundo em atomizadores eletrotérmicos pode ser feita por meio do efeito Zeeman. Nesse caso, um campo magnético é empregado para separar as linhas espectrais normalmente degeneradas em componentes com diferentes características de polarização. A absorção do analito e do fundo pode ser diferenciada por causa dos seus comportamentos magnéticos e de polarização distintos.

28D-3 Absorção Atômica em Chama

A absorção atômica em chama fornece um meio sensível de determinar cerca de 60 a 70 elementos. Esse método é bastante adequado para as medidas de rotina feitas por operadores relativamente pouco treinados. A maior limitação da AA está na sua natureza monoelementar, ou seja, apenas um analito é avaliado a cada vez. Isso é determinado pelo fato de que se necessita de uma lâmpada diferente para cada elemento.

Região da Chama para Medidas Quantitativas

A Figura 28-19 exhibe a absorvância de três elementos em função da distância da extremidade do queimador. Para o magnésio e a prata, o aumento inicial da absorvância é consequência de uma exposição mais longa ao calor, o que leva a uma concentração de átomos maior no caminho da radiação. Para o magnésio, contudo, a absorvância atinge um máximo próximo ao centro da chama e então decresce à medida que a oxidação do elemento a óxido de magnésio começa a ocorrer. Esse efeito não é observado para a prata porque esse elemento é muito mais resistente à oxidação. Para o cromo, que forma óxidos muito estáveis, o máximo de absorvância ocorre imediatamente acima do queimador. Para esse elemento, a formação de óxido inicia-se assim que os átomos de cromo são formados.

Fica claro a partir da Figura 28-19 que a parte da chama a ser empregada em análises deve variar de elemento para elemento e que a posição da chama em relação à fonte deve ser mantida constante durante a calibração e a análise. Geralmente, a posição da chama é ajustada para obter-se um máximo de leitura de absorvância.

Análise Quantitativa

Freqüentemente, as análises quantitativas são baseadas em calibração com padrões externos (ver Seção 8C-2). Em absorção atômica, os desvios da linearidade são encontrados com maior freqüência do que em absorção molecular. Assim, as análises *nunca* devem ser baseadas na medida de um único padrão, presu-

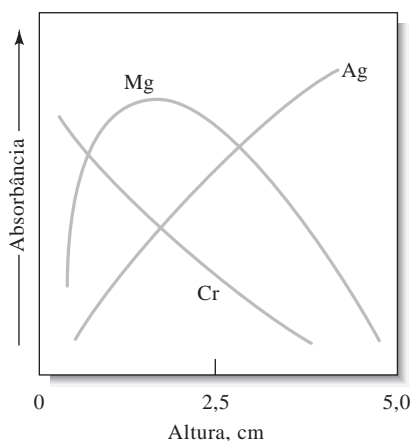


Figura 28-19 Absorvância *versus* altura acima do queimador para três elementos em EAA em chama.

mindendo-se que a lei de Beer esteja sendo obedecida. Além disso, a produção do vapor atômico envolve variáveis não controladas o suficiente para que se possa assegurar a necessidade de que uma medida de absorvância de pelo menos uma solução padrão seja feita cada vez que uma análise é realizada. Com frequência, dois padrões são empregados cujas absorvâncias definem uma faixa que incorpora a absorvância da amostra desconhecida. Qualquer desvio do padrão do seu valor original de calibração pode então ser aplicado como correção aos resultados analíticos.

Os métodos de adição de padrão, discutidos na Seção 8C-3, também são utilizados extensivamente em espectroscopia atômica com a finalidade de compensar as diferenças entre a composição dos padrões e das amostras.

Limites de Detecção e Exatidão

A coluna 2 da Tabela 28-4 mostra os limites de detecção para uma série de elementos comuns determinados por absorção atômica em chama e os compara com aqueles obtidos com outros métodos espectroscópicos atômicos. Sob condições usuais, o erro relativo de uma análise por absorção atômica em chama é da ordem de 1% a 2%. Com precauções especiais, essa figura pode ser reduzida a poucos décimos por cento. Observe que os limites de detecção para AA em chama são geralmente melhores que os limites de detecção para EA em chama, exceto para os metais alcalinos que são facilmente excitáveis.

28D-4 Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

Os atomizadores eletrotérmicos oferecem simultaneamente as vantagens de uma alta sensibilidade e de empregar pequenos volumes de amostra. Tipicamente, são utilizados os volumes de amostra entre 0,5 e 10 μL ; sob essas circunstâncias, os limites de detecção tipicamente estão na faixa de picogramas. Em geral, os limites de detecção da AA eletrotérmica são melhores para os elementos mais voláteis. Os limites de detecção para AA eletrotérmica variam consideravelmente de um fabricante para outro porque dependem do desenho do atomizador e das condições de atomização.

TABELA 28-4

Limites de Detecção (ng/mL) para Alguns Elementos em Espectrometria Atômica *					
Elemento	AA em Chama	AA Eletrotérmica [†]	Emissão em Chama	Emissão de ICP	ICP-MS
Ag	3	0,02	20	0,2	0,003
Al	30	0,2	5	0,2	0,06
Ba	20	0,5	2	0,01	0,002
Ca	1	0,5	0,1	0,0001	2
Cd	1	0,02	2.000	0,07	0,003
Cr	4	0,06	5	0,08	0,02
Cu	2	0,1	10	0,04	0,003
Fe	6	0,5	50	0,09	0,45
K	2	0,1	3	75	1
Mg	0,2	0,004	5	0,003	0,15
Mn	2	0,02	15	0,01	0,6
Mo	5	1	100	0,2	0,003
Na	0,2	0,04	0,1	0,1	0,05
Ni	3	1	600	0,2	0,005
Pb	5	0,2	200	1	0,007
Sn	15	10	300	1	0,02
V	25	2	200	8	0,005
Zn	1	0,01	200	0,1	0,008

*Valores obtidos de V. A. Fassel e R. N. Knisely, *Anal. Chem.*, 1974, v. 46, p. 111A; J. D. Ingle, Jr., e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988; C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*. Londres: The Chemical Society, 1977; *Ultrapure Water Specifications. Quantitative ICP-MS Detection Limits*. Fremont, CA: Balazs Analytical Services, 1993. Com permissão.

[†]Com base em uma amostra de 10 μL .

A precisão relativa dos métodos eletrotérmicos situa-se geralmente na faixa de 5% a 10%, comparada com aquela de 1%, ou melhor, que pode ser esperada para a atomização em chama ou plasma. Além disso, os métodos que empregam fornos são lentos e tipicamente requerem vários minutos por determinação de um elemento. Outra desvantagem ainda é que os efeitos de interferência química são freqüentemente mais severos na atomização eletrotérmica que na atomização em chama. Uma desvantagem final é que a faixa analítica é estreita, geralmente menor que duas ordens de grandeza. Conseqüentemente, a atomização eletrotérmica é aplicada somente quando a atomização por plasma ou por chama produz limites de detecção inadequados ou quando a quantidade da amostra é extremamente limitada.

Outro método de AA que se aplica a elementos voláteis é a técnica de vapor frio. O mercúrio é um metal volátil e pode ser determinado pelo método descrito no Destaque 28-1. Outros metais formam hidretos voláteis, que podem ser determinados também pela técnica de vapor frio.

DESTAQUE 28-1

Determinação de Mercúrio por Espectroscopia de Absorção Atômica de Vapor Frio

Nossa fascinação pelo mercúrio iniciou-se quando os habitantes pré-históricos das cavernas descobriram o mineral cinábrio (HgS) e o utilizaram como pigmento. Nosso primeiro registro escrito do elemento vem de Aristóteles, que o descreveu, no século IV a.C., como “prata líquida”. Hoje, há milhares de usos para o mercúrio e para seus compostos em medicina, metalurgia, agricultura e muitos outros campos. Em virtude do fato de ser um metal líquido à temperatura ambiente, é empregado para fabricar contatos elétricos flexíveis eficientes em aplicações científicas, industriais e domésticas. Os termostatos, os interruptores de luz silenciosos e as lâmpadas fluorescentes constituem apenas poucos exemplos de sua aplicação em eletricidade.

Uma propriedade útil do mercúrio metálico é que este forma amálgamas com outros metais, que apresentam uma grande quantidade de usos. Por exemplo, o sódio metálico é produzido como amálgama por eletrólise de cloreto de sódio fundido. Os dentistas empregam um amálgama a 50% com uma liga de prata para fazer obturações.

Os efeitos toxicológicos do mercúrio são conhecidos há muitos anos. O comportamento bizarro do Chapeleiro Maluco na obra *Alice no País das Maravilhas* de Lewis Carroll era um resultado dos efeitos do mercúrio e de seus compostos sobre o cérebro do Chapeleiro. O mercúrio absorvido através da pele e dos pulmões destrói as células do cérebro, as quais não podem ser regeneradas. Os chapeleiros do século XIX usavam

compostos de mercúrio no processamento das peles para confeccionar o feltro dos chapéus. Esses e outros trabalhadores de outras indústrias sofreram de sintomas debilitantes do mercurismo, tais como a perda dos dentes, tremores, espasmos musculares, alterações de personalidades, irritabilidade e nervosismo.

A toxicidade do mercúrio é complicada por causa da sua tendência a formar compostos orgânicos e inorgânicos. Pelo fato de o mercúrio inorgânico ser relativamente insolúvel nos tecidos e fluidos corporais, ele é expelido do corpo cerca de dez vezes mais rapidamente que o mercúrio orgânico. O mercúrio orgânico, geralmente na forma de compostos alquílicos, como o metilmercúrio, é mais solúvel em tecidos gordurosos como o fígado. O metilmercúrio acumula-se em níveis tóxicos e é expelido do corpo muito lentamente. Mesmo os cientistas experientes devem ser extremamente cautelosos ao manipular os compostos orgânicos de mercúrio. Em 1997, a Dra. Karen Wetterhahn do Colégio Dartmouth morreu em consequência de envenenamento por mercúrio apesar do fato de ser uma especialista líder em manipulação de metilmercúrio.

O mercúrio concentra-se no meio ambiente, como ilustrado na Figura 28D-1. O mercúrio inorgânico é convertido em mercúrio orgânico por bactérias anaeróbicas nos sedimentos depositados no fundo dos lagos, riachos e outros corpos d'água. Pequenos animais aquáticos consomem o mercúrio orgânico e, por sua vez, são comidos por

(continua)

formas de vida maiores. À medida que o elemento move-se para cima na cadeia alimentar desde os micróbios até o camarão e o peixe e, por último, para animais maiores como o peixe-espada, o mercúrio torna-se cada vez mais concentrado. Algumas espécies marinhas, como as ostras, podem concentrar o mercúrio por um fator de 100.000. No topo da cadeia alimentar, a concentração de mercúrio atinge níveis tão altos como 20 ppm. O Food and Drug Administration estabeleceu o limite legal de 1 ppm de mercúrio em peixe destinado ao consumo humano. Em consequência disso, os níveis de mercúrio em certas áreas ameaça as indústrias da pesca locais. A Environmental Protection Agency determinou o limite de 1 ppb de mercúrio em água potável e a Occupational Safety and Health Administration fixou um limite de $0,1 \text{ mg/m}^3$ no ar.

Os métodos analíticos para a determinação de mercúrio desempenham um importante papel no monitoramento da segurança dos suprimentos de alimentos e água. Um dos métodos mais úteis

é baseado na absorção atômica da radiação de $253,7 \text{ nm}$ pelo mercúrio. O encarte colorido 18 mostra a intensa absorção da luz ultravioleta pelo vapor de mercúrio que forma sobre o mercúrio líquido à temperatura ambiente. A Figura 28D-2 apresenta o aparelho que é empregado para determinar mercúrio através de absorção atômica à temperatura ambiente.⁷

Uma amostra suspeita de conter mercúrio é decomposta a quente em uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, a qual converte o mercúrio ao estado +2. Os compostos de Hg(II) são reduzidos ao metal com uma mistura de sulfato de hidroxilamina e sulfato de estanho(II). O ar é então bombeado através da solução para carregar o vapor resultante contendo mercúrio por um tubo de secagem e para a célula de medida. O vapor d'água é retido por Drierite em um tudo de secagem de forma que somente o mercúrio e o ar passam através da célula. O monocromador de um espectrofotômetro de absorção atômica é sintonizado em uma banda próxima a 254 nm . A radia-



Figura 28D-1 Concentração biológica do mercúrio no meio ambiente.

⁷W. R. Hatch e W. L. Ott, *Anal. Chem.*, 1968, v. 40, p. 2085.

ção da linha de uma lâmpada de cátodo oco de mercúrio de 253,7 nm passa através das janelas de quartzo da célula de medida, a qual é colocada no caminho óptico do instrumento. A absorbância é diretamente proporcional à concentração de mercúrio na célula, que por sua vez é proporcional à concentração de mercúrio na amostra. As soluções de concentrações conhecidas de mercúrio são tratadas de forma similar com a finalidade de ca-

libração do instrumento. Esse método depende da baixa solubilidade do mercúrio na mistura reacional e na sua pressão de vapor apreciável, a qual é de 2×10^{-3} torr a 25 °C. A sensibilidade do método é de cerca de 1 ppb e ele é empregado para se determinar mercúrio em alimentos, metais, minérios e amostras ambientais. Esse método apresenta as vantagens de sensibilidade, simplicidade e de operar à temperatura ambiente.

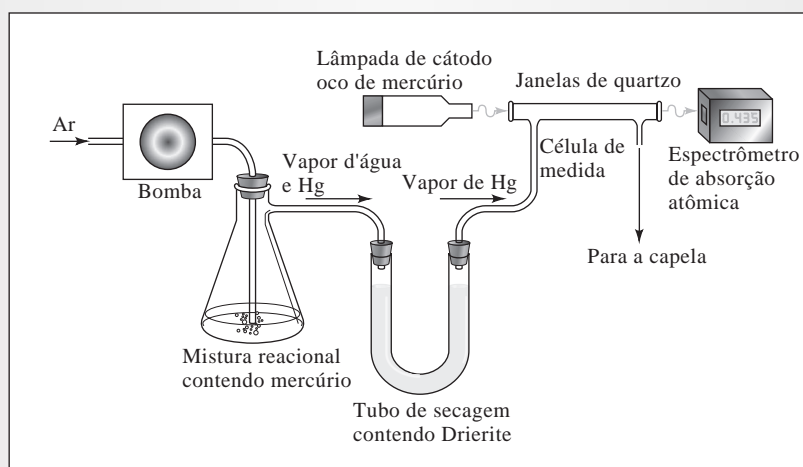


Figura 28D-2 Instrumentação para a determinação da absorção atômica de vapor frio de mercúrio.

28D-5 Interferências em Absorção Atômica

A absorção atômica em chama está sujeita a muitas das interferências encontradas em emissão atômica em chama (ver Seção 28C-2). As interferências espectrais por elementos que absorvem no comprimento de onda do analito são raras em AA. Contudo, os constituintes moleculares e o espalhamento da radiação podem causar interferências. Essas são geralmente corrigidas por meio de métodos de correção de fundo discutidos na Seção 28D-2. Em alguns casos, se a fonte de interferência for conhecida, um excesso de interferente poderá ser adicionado às amostras e aos padrões. A substância adicionada é denominada **tampão de radiação**.

Um **tampão de radiação** é uma substância que é adicionada em grande excesso às amostras e aos padrões para nivelar o efeito de espécies presentes na matriz, minimizando, assim, a interferência.

28E ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA

A espectrometria de fluorescência atômica (EFA) é o mais recente dos métodos espectroscópicos atômicos. Assim como em absorção atômica, uma fonte externa é utilizada para excitar o elemento de interesse. No entanto, em vez de medir-se a atenuação da fonte mede-se a radiação emitida resultante da absorção, freqüentemente a um ângulo reto para evitar-se a medida da radiação da fonte.

A fluorescência atômica que emprega fontes de cátodo oco convencionais ou descarga sem eletrodos não tem apresentado vantagens significativas sobre a absorção ou sobre a emissão atômica. Como conse-

quência, o desenvolvimento da instrumentação comercial para a fluorescência atômica tem sido muito lento. Contudo, as vantagens com relação à sensibilidade têm sido demonstradas para os elementos como Hg, Sb, As, Se e Te.

► Apesar de suas vantagens potenciais em relação à sensibilidade e à seletividade, a espectrometria de fluorescência atômica não tem obtido sucesso comercial. As dificuldades podem ser atribuídas parcialmente à falta de reprodutibilidade das fontes de alta intensidade necessárias e à sua natureza monoelementar.

A espectrometria de fluorescência atômica excitada por laser é capaz de obter limites de detecção extremamente baixos, particularmente quando combinada com a atomização eletrotérmica. Os limites de detecção na faixa de femtogramas (10^{-15} g) a atograma (10^{-18} g) têm sido demonstrados para muitos elementos. A instrumentação comercial para a EFA baseada em laser não tem sido desenvolvida, provavelmente por causa do custo e da natureza não rotineira dos lasers de potência. A fluorescência atômica apresenta a desvantagem de ser um método monoelementar, a menos que lasers sintonizáveis, com a sua complexidade inerente, sejam empregados.

28F ESPECTROMETRIA DE MASSAS ATÔMICAS⁸

A espectrometria de massas atômicas tem sido empregada por muitos anos, porém a introdução do plasma acoplado indutivamente nos anos 1970 e seu subsequente desenvolvimento para espectrometria de massas⁹ levou à sua comercialização bem-sucedida por muitas companhias de instrumentos. Atualmente, a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma técnica largamente utilizada na determinação simultânea de mais de 70 elementos em poucos minutos. Algumas outras fontes, como a de descarga radiante (*glow discharge*), são empregadas em espectrometria de massas atômicas. Contudo, pelo fato de que o uso do ICP predomina, a discussão aqui é focada em ICP-MS.

Um diagrama de blocos de um instrumento típico de ICP-MS está representado na Figura 28-20. Os íons formados no plasma são introduzidos no analisador de massas, no qual são selecionados de acordo com sua razão massa-carga e detectados. As soluções de amostras são introduzidas no plasma por meio de um nebulizador, como em emissão atômica com ICP. Os sólidos são dissolvidos ou introduzidos diretamente pelos métodos de ablação por laser. Os gases podem ser introduzidos diretamente.

28F-1 Interface para o Espectrômetro de Massas

Um grande problema surge na extração dos íons do plasma. Enquanto um ICP opera à pressão atmosférica, um espectrômetro de massas funciona em alto vácuo, tipicamente a menos de 10^{-6} torr. A região de interface entre o ICP e o espectrômetro de massa é, dessa forma, crítica para assegurar que uma fração substancial dos íons produzidos seja transportada para o analisador de massas. A interface geralmente consiste em dois cones metálicos, denominados **amostrador** (*sampler*) e **skimmer**. Cada cone possui um

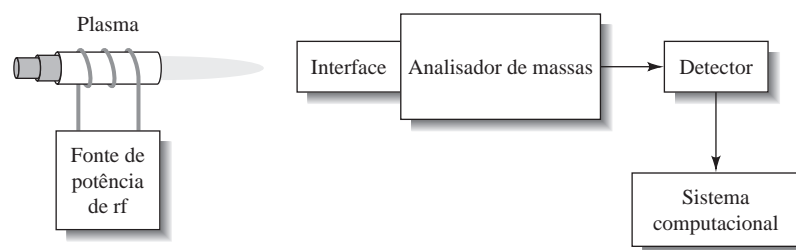


Figura 28-20 Diagrama de blocos de um sistema de espectrômetro de massas com ICP.

⁸Para informação adicional, ver D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed., Capítulo 11. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998.

⁹R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray e C. E. Taylor, *Anal. Chem.*, 1980, v. 52, p. 2283.

pequeno orifício (≈ 1 mm) para permitir que os íons passem pela óptica de íons, a qual os guia para o analisador de massas.¹⁰ O feixe introduzido no espectrômetro de massas apresenta aproximadamente a mesma composição iônica da região do plasma da qual foi extraído. Os íons de fundo (*background*) incluem Ar^+ , ArO^+ , ArH^+ , H_2O^+ , O^+ , O_2^+ e Ar_2^+ , bem como os adutos do argônio com metais. Além desses, encontra-se, nos espectros de massa com ICP, alguns íons poliatômicos que se formam a partir de constituintes da amostra. Esses íons de fundo podem interferir na determinação dos analitos.

28F-2 Analisadores de Massas

Os analisadores de massas mais populares para ICP-MS têm sido os quadrupolares, os de setor magnético e os analisadores de duplo foco, embora os analisadores de tempo de voo sejam também utilizados. Esses analisadores variam em resolução, rendimento e tempo de varredura. A resolução de um analisador de massas é definida como:

$$R = m/\Delta m \quad (28-2)$$

em que m é a massa nominal e Δm , a diferença de massa que pode ser minimamente resolvida. Uma resolução de 100 significa que uma unidade de massa (1 Da) pode ser distinguida em uma massa nominal de 100.

O analisador de massas quadrupolar consiste em quatro hastes cilíndricas, como ilustrado na Figura 28-21. Os analisadores quadrupolares são basicamente filtros de massa que permitem apenas a passagem de íons com uma certa razão massa-carga (m/z). O movimento dos íons em um campo elétrico forma a base para a separação. As hastes opostas entre si são conectadas a voltagens de cc e de radiofrequência (rf). Ajustando-se apropriadamente as voltagens, uma trajetória estável é criada para que os íons de uma certa razão m/z passem através do analisador até o detector. Os analisadores quadrupolares apresentam um rendimento relativamente alto, mas perdem em resolução. A resolução típica de um analisador quadrupolar é de uma unidade de massa (1 Da). Essa resolução baixa é frequentemente inadequada para separar as espécies monoatômicas de íons poliatômicos com valores similares de m/z .

Os instrumentos com setores magnéticos são também empregados em ICP-MS. Nesse caso, a separação é baseada na deflexão dos íons em um campo magnético. As trajetórias que os íons percorrem dependem de seus valores de m/z . Tipicamente, o campo magnético é varrido de forma a levar os íons de diferentes valores de m/z ao detector. Os instrumentos de duplo foco estão também disponíveis comercialmente para ICP-MS. Assim, um setor elétrico precede o setor magnético. O campo eletrostático serve para focar um feixe de íons que apresentam uma faixa estreita de energia cinética em uma fenda que leva ao setor magnético.

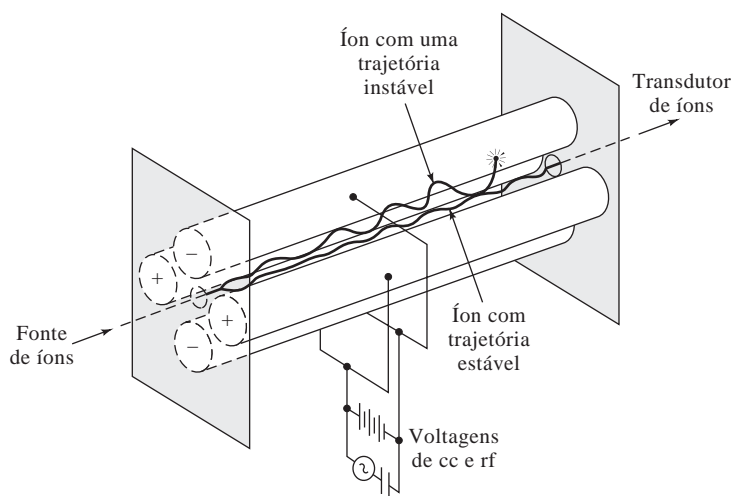


Figura 28-21 Analisador de massas quadrupolar.

¹⁰Para mais informações, ver R. S. Houk, *Acc. Chem. Res.*, 1994, v. 27, p. 333.

Esses instrumentos podem apresentar uma resolução tão alta como 10.000. Alguns instrumentos comerciais permitem a operação em modo de baixa resolução ($R \approx 300$), em modo de resolução média ($R \approx 4.000$) e em modo de alta resolução ($R \approx 10.000$). Os instrumentos de alta resolução são significativamente mais caros que os instrumentos quadrupolares. No entanto, eles geralmente permitem uma separação muito melhor dos íons de interesse dos íons de fundo e apresentam limites de detecção superiores.

Outra abordagem consiste na espectrometria de massas por tempo de voo (TOF, do inglês *time-of-flight*). Nesse caso, um pacote de íons é amostrado rapidamente; os íons entram em uma região livre de campo com energias cinéticas praticamente iguais. O tempo requerido para que os íons atinjam o detector é inversamente proporcional à sua massa. Isto é, os íons com baixas m/z chegam ao detector mais rapidamente que aqueles com maiores valores de m/z . Cada valor de m/z é então detectado seqüencialmente. Mesmo assim, os tempos de análise são tipicamente da ordem de microssegundos.

28F-3 Transdutores

Os transdutores mais comuns em ICP-MS são os multiplicadores de elétrons. O dinodo discreto multiplicador de elétrons opera de forma similar a um transdutor fotomultiplicador para a radiação ultravioleta/visível, como discutido na Seção 25A-4. Os elétrons atingem um cátodo, no qual os elétrons secundários são emitidos. Estes são atraídos para os dinodos que são mantidos a potenciais positivos sucessivamente maiores. Multiplicadores de elétrons com até 20 dinodos estão disponíveis. Esses dispositivos podem multiplicar a intensidade do sinal por um fator de até 10^7 .

Os multiplicadores de elétrons de dinodo contínuo são também populares. Esses dispositivos têm a forma de trompas e são feitos de vidro altamente dopado com chumbo. Um potencial de 1,8 a 2 kV é imposto entre as extremidades do dispositivo. Os íons que atingem sua superfície ejetam elétrons que se movem ao longo da superfície interna, ejetando mais elétrons a cada impacto.

28F-4 Interferências em Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente

As interferências em ICP-MS pertencem a duas classes: as interferências espectroscópicas e os efeitos de matriz. As interferências de matriz ocorrem quando as espécies iônicas no plasma têm o mesmo valor m/z do íon do analito. A maior parte dessas interferências é causada por íons poliatômicos, por elementos que têm isótopos essencialmente com a mesma massa, por íons duplamente carregados e por íons de óxidos refratários.¹¹ Os espectrômetros de alta resolução podem reduzir ou eliminar muitas dessas interferências.

► Os analisadores de massa de alta resolução, como os analisadores de duplo foco, podem reduzir ou eliminar a maioria das interferências espectrais em ICP-MS.

Os efeitos de matriz tornam-se detectáveis para concentrações de concomitantes maiores que cerca de 500 a 1.000 $\mu\text{g/mL}$. Geralmente esses efeitos causam a redução do sinal do analito, embora algumas vezes observe-se um aumento do sinal. Normalmente esses efeitos podem ser minimizados diluindo-se a amostra, alterando-se o procedimento de introdução ou por meio da remoção das espécies interferentes.

28F-5 Aplicações da Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente

A técnica de ICP-MS adequa-se muito bem às análises multielementares e às determinações como as de razões isotópicas. A técnica apresenta uma ampla faixa dinâmica, tipicamente de quatro ordens de grandeza, e produz espectros que são, geralmente, mais simples e fáceis de serem interpretados que os espectros de emissão óptica. O ICP-MS tem encontrado uso amplo nas indústrias de semicondutores e

¹¹Para uma discussão adicional sobre as interferências em ICP-MS, ver K. E. Jarvis, A. L. Gray e R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Capítulo 5. Nova York: Blackie, 1992; G. Horlick e Y. Shao, in *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2. ed., A. Montaser e D. W. Golightly, Eds., p. 571-596. Nova York: VCH-Wiley, 1992.

eletrônica, em geoquímica, nas análises ambientais, em pesquisas médica e biológica e em muitas outras áreas.

Os limites de detecção para ICP-MS estão listados na Tabela 28-4, na qual são comparados com aqueles de diversos outros métodos espectrométricos atômicos. A maioria dos elementos podem ser detectada em níveis abaixo de partes por bilhão. Os instrumentos quadrupolares permitem, tipicamente, a detecção em nível de ppb em toda a sua faixa de massas. Os instrumentos de alta resolução podem atingir limites de detecção rotineiros de subpartes por trilhão pelo fato de os níveis de fundo nesses instrumentos serem extremamente baixos.

A análise quantitativa normalmente é realizada por meio da preparação de curvas de calibração empregando-se padrões externos. Para compensar os desvios instrumentais, as instabilidades e os efeitos de matriz, um padrão interno é comumente adicionado aos padrões e à amostra. Os padrões internos múltiplos são empregados às vezes para otimizar a semelhança das características dos padrões com aquelas dos vários analitos.

Para as soluções simples nas quais a composição é conhecida ou a matriz das amostras e dos padrões pode ser igualada, a exatidão pode ser melhor do que 2% para concentrações do analito de 50 vezes o limite de detecção. Para as soluções de composição desconhecida, consegue-se uma exatidão típica de 5%.

EXERCÍCIOS NA WEB

Faça uma busca empregando o Google para encontrar o Laboratory for Spectrochemistry na Indiana University. Encontre uma lista de projetos de pesquisa que abordam a espectrometria de massas por tempo de voo. Descreva em detalhes o objetivo do projeto, a instrumentação empregada e os resultados obtidos.

XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

- *28-1. Descreva as diferenças básicas entre a espectroscopia de absorção e de emissão atômicas.
- 28-2. Defina
- *(a) atomização.
 - (b) alargamento por pressão.
 - *(c) alargamento Doppler.
 - (d) nebulizador.
 - *(e) plasma.
 - (f) lâmpada de cátodo oco.
 - *(g) *sputtering*.
 - (h) supressor de ionização.
 - *(i) interferência espectral.
 - (j) interferência química.
 - *(k) tampão de radiação.
 - (l) agente liberador.
 - *(m) filtro de massas quadrupolar.
 - (n) multiplicador de elétrons.
- *28-3. Por que a emissão atômica é mais sensível à instabilidade da chama que absorção e à fluorescência atômica?
- 28-4. Por que as interferências de ionização não são geralmente tão severas em ICP como o são em chamas?
- *28-5. Por que os monocromadores com melhores resoluções são encontrados em espectrômetros de emissão atômica com ICP e não nos espectrômetros de absorção atômica?
- 28-6. Por que se emprega a modulação da fonte em espectroscopia de absorção atômica?
- *28-7. Em AA com uma chama de hidrogênio/oxigênio, a absorvância do ferro decresce na presença de uma grande concentração de íons sulfato.
- (a) Sugira uma explicação para essa observação.
 - (b) Sugira três métodos possíveis de contornar a interferência potencial do sulfato em uma determinação quantitativa de ferro.
- 28-8. Por que as linhas de uma lâmpada de cátodo oco são em geral mais estreitas que as linhas emitidas pelos átomos em uma chama?
- *28-9. Enumere quatro características dos plasmas acoplados indutivamente que os tornam adequados para a espectrometria de emissão e de massa atômicas.

28-10. Por que um ICP raramente é empregado em medidas de absorção atômica?

*28-11. Por que os limites de detecção em ICP-MS são geralmente menores com o uso de espectrômetros de duplo foco que com os espectrômetros de massas quadrupolares?

28-12. Discuta as diferenças que resultam na emissão atômica em ICP e em ICP-MS quando o plasma é observado axialmente em vez de radialmente.

*28-13. Na determinação de urânio por absorção atômica, uma relação linear é obtida entre a absorbância a 351,5 nm e a concentração na faixa de 500 a 2.000 ppm de U. A concentrações mais baixas, a relação torna-se não-linear a menos que cerca de 2.000 ppm de um sal de metal alcalino sejam adicionados. Explique.

28-14. Qual é o objetivo do uso de um padrão interno em ICP-MS?

*28-15. 5,00 mL de uma amostra de sangue foi tratada com ácido tricloroacético para precipitar as proteínas. Após centrifugação, a solução resultante foi levada a pH 3 e extraída com duas porções de 5 mL de metil-isobutil-cetona contendo o agente complexante de chumbo APCD. O extrato foi aspirado diretamente em uma chama de ar/acetileno e rendeu uma absorbância de 0,502 a 283,3 nm. Alíquotas de 5 mililitros de soluções padrão contendo 0,400 e 0,600 ppm de chumbo foram tratadas da mesma forma e forneceram absorbâncias de 0,396 e 0,599. Encontre a concentração em ppm de chumbo na amostra presumindo que a lei de Beer seja obedecida.

28-16. O cromo em uma série de amostras de aços foi determinado por espectroscopia de emissão em ICP. O espectrômetro foi calibrado com uma série de padrões contendo 0; 2,0; 4,0; 6,0; e 8,0 μg de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por mililitro. As leituras do instrumento para essas soluções foram 3,1; 21,5; 40,9; 57,1; e 77,3, respectivamente, em unidades arbitrárias.

- Faça um gráfico dos dados.
- Encontre a equação para a reta de regressão.
- Calcule os desvios padrão para a inclinação e para o intercepto da linha em (b).
- Os seguintes dados foram obtidos para as replicatas de amostras de 1,00 g de cimento dissolvidos em HCl e diluídos a 100,0 mL após neutralização.

	Leituras de Emissão			
	Branco	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Replicata 1	5,1	28,6	40,7	73,1
Replicata 2	4,8	28,2	41,2	72,1
Replicata 3	4,9	28,9	40,2	derramada

Calcule a porcentagem de Cr_2O_3 em cada amostra. Quais são os desvios padrão absolutos e relativos para a média de cada determinação?

28-17. O cobre em uma amostra aquosa foi determinado por espectrometria de absorção em chama. Primeiramente, 10,0 mL de uma solução da amostra foram pipetados em cada um de cinco balões volumétricos de 50,0 mL. Vários volumes de um padrão contendo 12,2 ppm de Cu foram adicionados aos balões e seus volumes completados.

Amostra, mL	Padrão, mL	Absorbância
10,0	0,0	0,201
10,0	10,0	0,292
10,0	20,0	0,378
10,0	30,0	0,467
10,0	40,0	0,554

- Construa um gráfico da absorbância em função do volume de padrão.
- Derive uma expressão que relacione a absorbância com as concentrações dos padrões e a amostra (c_p e c_x) e os volumes dos padrões e da amostra (V_p e V_x) assim como com os volumes para o qual as soluções foram diluídas (V_t).
- Derive as expressões para a inclinação e para o intercepto da linha reta obtida em (a) em termos das variáveis listadas em (b).
- Mostre que a concentração do analito é dada pela relação $c_x = bc_p/mV_x$, em que m e b são a inclinação e o intercepto da reta em (a).
- Determine os valores de m e b pelo método dos mínimos quadrados.
- Calcule o desvio padrão para a inclinação e para o intercepto em (e).
- Calcule a concentração de cobre em ppm do metal na amostra utilizando a relação dada em (d).

28-18. **Problema Desafiador.** Amostras de água do mar foram examinadas por ICP-MS em um estudo multielementar. O vanádio foi um dos elementos determinados. As soluções padrão em uma matriz de água do mar sintética foram preparadas e determinadas por

ICP-MS. Foram obtidos os seguintes resultados:

Concentração, pg/mL	Intensidade, Unidades Arbitrárias
0,0	2,1
2,0	5,0
4,0	9,2
6,0	12,5
8,0	17,4
10,0	20,9
12,0	24,7

- (a) Determine a reta de regressão por quadrados mínimos.
- (b) Estabeleça os desvios padrão da inclinação e do intercepto.
- (c) Teste a hipótese de que a inclinação é igual a 2,00.
- (d) Teste a hipótese de que o intercepto é igual a 2,00.
- (e) Três soluções de água do mar forneceram leituras para V de 3,5; 10,7; e 15,9. Avalie suas concentrações e seus desvios padrão.
- (f) Determine os limites de 95% de confiança para as três amostras na parte (e).
- (g) Estime o limite de detecção para a determinação de V em água do mar a partir dos dados (ver Seção 8D-1). Use um valor de k igual a 3 em sua estimativa do limite de detecção.
- (h) A segunda amostra de água com uma leitura de 10,7 unidades era um padrão de referência certificado com uma concentração conhecida de 5,0 pg/mL. Qual foi o erro absoluto na sua determinação?
- (i) Teste a hipótese de que o valor determinado na parte (e) para a segunda amostra de água do mar (leitura de 10,7) é idêntico à concentração certificada de 5,0 pg/mL.

PARTE VI

Cinética e Separações

Capítulo 29

Métodos Cinéticos de Análise

Capítulo 30

Introdução às Separações
Analíticas

Capítulo 31

Cromatografia Gasosa

Capítulo 32

Cromatografia Líquida de Alta
Eficiência

Capítulo 33

Outros Métodos de Separação

A primeira vista, a história de Isiah M. Warner é parecida com aquelas de qualquer outro químico acadêmico. Ele se interessou cedo pela ciência e escolheu graduar-se em química. O que distingue a carreira de Warner é que ele sempre esteve em escolas – fundamental, colegial e universidade – que eram segregadas. Obteve seu bacharelado em química da Southern University, uma universidade historicamente de negros, então trabalhou para Battelle Labs durante a guerra do Vietnã. Após cinco anos, seu desejo de ser uma pessoa que tivesse suas próprias idéias o levou à pós-graduação na University of Washington, e daí para as posições no corpo docente nas Texas A&M University e Emory University, em Atlanta. Atualmente, ocupa uma cadeira de química e é o vice-chanceler para Iniciativas Estratégicas na Louisiana State University (LSU). Entre seus muitos prêmios e honrarias estão o Prêmio da Presidência pela Excelência como mentor em ciência, matemática e engenharia (1997) e o Prêmio AAAS pela longa dedicação como mentor.

A pesquisa de Warner envolve os estudos fundamentais em química analítica, bem como o desenvolvimento e aplicação de novos métodos – químicos, instrumentais e matemáticos – em medidas analíticas. Sua meta é produzir melhores metodologias para a análise de sistemas complexos. Embora seus interesses englobem a química analítica em geral, muitos de seus estudos estão focados em análises ambientais.

P: Qual foi a sua primeira experiência analítica?

R: Eu tinha um interesse inato pela ciência. Nós usávamos lâmpadas a querosene e quando eu tinha dois anos, estava curioso em saber qual composto químico era responsável pelo brilho daquela luz. Abri o armário no qual o querosene estava guardado e o provei. Essa foi a minha primeira experiência analítica! Eu fiquei em um hospital por muitos dias enquanto tentavam bombear o querosene para fora de mim.

P: Tendo crescido no sul, você teve experiências com relação à segregação?

R: Aqui na Louisiana, as escolas eram segregadas, assim como em quase todo o sul. Nossos livros eram de segunda mão, vindos das escolas dos brancos, e tínhamos equipamentos muito pobres. Isso era uma desvantagem em termos de conteúdo, mas a minha vantagem era que meus professores acreditavam em mim. Eles me disseram que eu era excepcional, que não havia limites. Esse tipo de mentor encorajou-me a ir além dos livros-textos. Eu tinha um apetite voraz por material de fora da sala de aula. E não deixei que as minhas circunstâncias me detivessem.

P: Como você decidiu estudar química?

R: Eu ganhei uma bolsa para a Southern University e minha professora de inglês do colégio me falou sobre o programa de verão em química daquela escola. Com base em suas recomendações, ingressei. Eu me saí muito bem e no final da sessão o diretor da química disse-me que, se eu me formasse nessa área, não precisaria do curso ministrado aos ingressantes. Pensei que isso era um bom negócio, portanto, dessa forma, escolhi meu curso. Como graduando, fiz pesquisa em química orgânica. A partir desse momento, fui fisgado pela pesquisa.

P: Você também teve alguma experiência na indústria?

R: O trabalho na indústria teve muito a ver com o que acontecia naquela época. Era o auge da guerra do Vietnã e as dispensas do serviço militar não estavam mais sendo dadas aos estudantes. Uma grande proporção de afro-americanos havia sido recrutada e minha junta de recrutamento em Louisiana me dissera que iriam me recrutar de qualquer maneira. No Battelle Labs em Hanford, Washington, fui contratado para a Comissão de Energia Atômica e isso me deu um adiamento para o recrutamento. Nunca tinha vivido no norte e aquela foi a minha primeira vez em um ambiente integrado. Foi uma grande adaptação. Eu fazia o trabalho de técnico em química analítica, mas como um técnico você não tem a oportunidade de pensar por si mesmo. Após cinco anos no Battelle, eu tinha a necessidade de obter o meu doutorado. Eu queria ser igual àqueles que estão lá em cima tendo as idéias.

P: Onde você realizou seu trabalho de pós-graduação?

R: A melhor escola na área era a University of Washington. Minha sogra havia se mudado para o estado de Washington e, a partir daí, fui para a pós-graduação. Minha esposa e eu tínhamos um filho e uma sobrinha vivendo conosco. Foi muito importante ter uma família para nos ajudar. Na pós-graduação, eu era um dos dois estudantes afro-americanos em química, mas tive poucos problemas. Eu possuía uma vantagem, pois já tinha trabalhado na indústria e era mais maduro que muitos estudantes.

P: Agora, você está de volta à LSU. Você sente que a instituição mudou com o passar dos anos?