

INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS– SANTA CATARINA

ANÁLISE INSTRUMENTAL 1

AIN 1

Prof. Marcel Piovezan

marcel.piovezan@ifsc.edu.br

Curso Técnico Integrado em Química

Unidade Curricular: Análise Instrumental I



CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS QUANTITATIVOS DE ANÁLISE

DE ACORDO COM A NATUREZA DA MEDIDA FINAL:

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

- # a **massa** do analito ou algum composto quimicamente relacionado ao analito é determinada

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- # o **volume** de uma solução contendo suficiente reagente para consumir o analito é medido

MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

- # envolvem a medida de **propriedades elétricas** como potencial, corrente, resistência e quantidade de eletricidade

MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

- # são baseados na medida da interação entre a **radiação eletromagnética** e átomos ou moléculas, ou na produção de radiação pelo analito

MISCELÂNEA: outras propriedades

- # razão massa carga, m/z , espectrometria de massas; decaimento radiativo; calor de reação; condutividade térmica; atividade óptica; índice de refração.



ETAPAS NUMA ANÁLISE QUANTITATIVA

SELECIONAR O MÉTODO

- # exatidão *versus* custo; número de amostras; complexidade e número de componentes da amostra; métodos oficiais

OBTER UMA AMOSTRA REPRESENTATIVA

- # heterogeneidade; toneladas

PREPARAR A AMOSTRA NO LABORATÓRIO

- # peneiramento; secagem; filtração; extração

DEFINIR O NÚMERO DE REPLICATAS

- # melhorar a qualidade dos resultados

DISSOLVER A AMOSTRA

- # aquecimento; testes com diferentes solventes, ácidos, agentes oxidantes

ELIMINAR INTERFERENTES

- # métodos de separação: específico (1 analito) *versus* seletivo (alguns analitos)



ETAPAS NUMA ANÁLISE QUANTITATIVA

MEDIR PROPRIEDADE DO ANALITO

- # propriedade físico-química do analito deve variar de forma conhecida e reprodutível com a concentração do analito

$$C_a = k \times P$$

k = constante de proporcionalidade
determinação de k; calibração

CALCULAR RESULTADOS

- # estequiometria

ESTIMAR CONFIABILIDADE DOS RESULTADOS

- # um resultado analítico sem uma estimativa de confiabilidade não tem valor

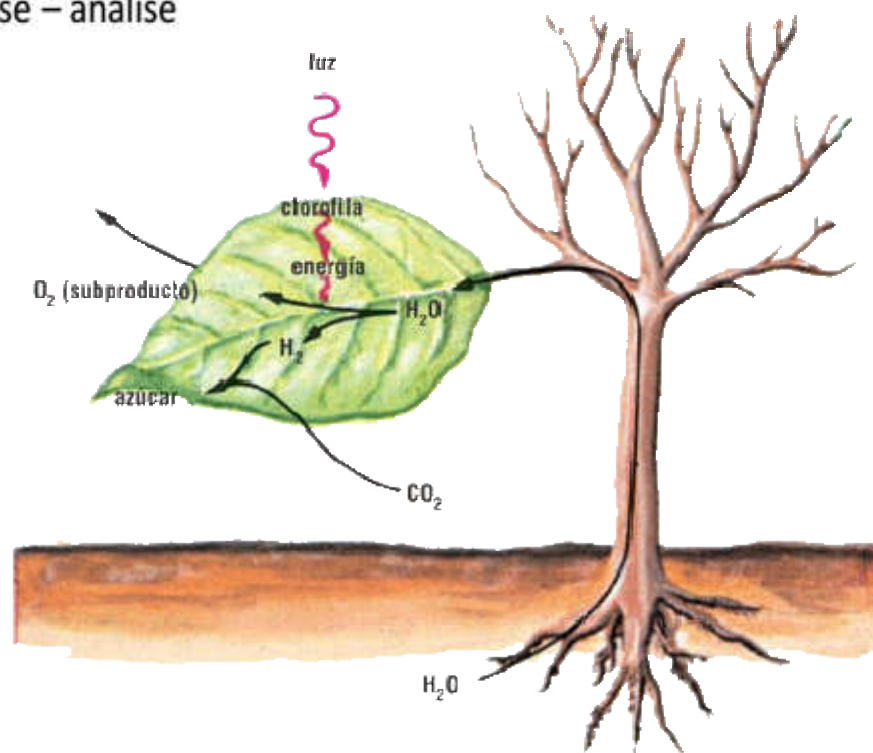
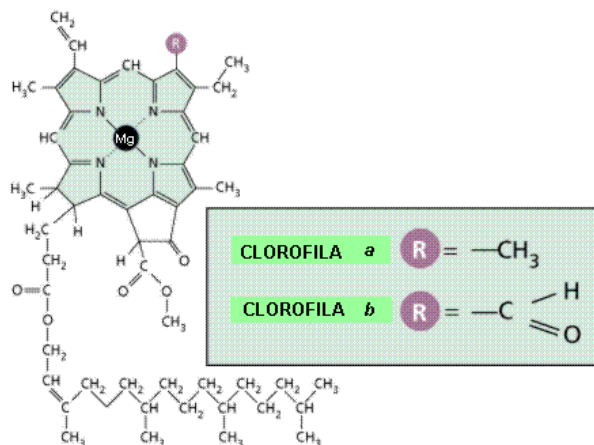


INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS ESPECTROQUÍMICOS

➤ **Espectroscopia:** interação/relação (transmissão, absorção ou reflexão) de uma espécie (molécula, átomo, complexo) com a **radiação eletromagnética** emitida por uma fonte de radiação

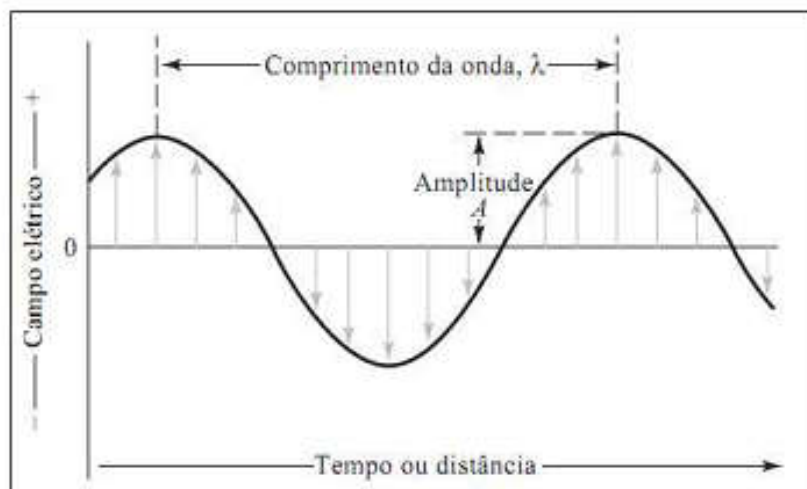
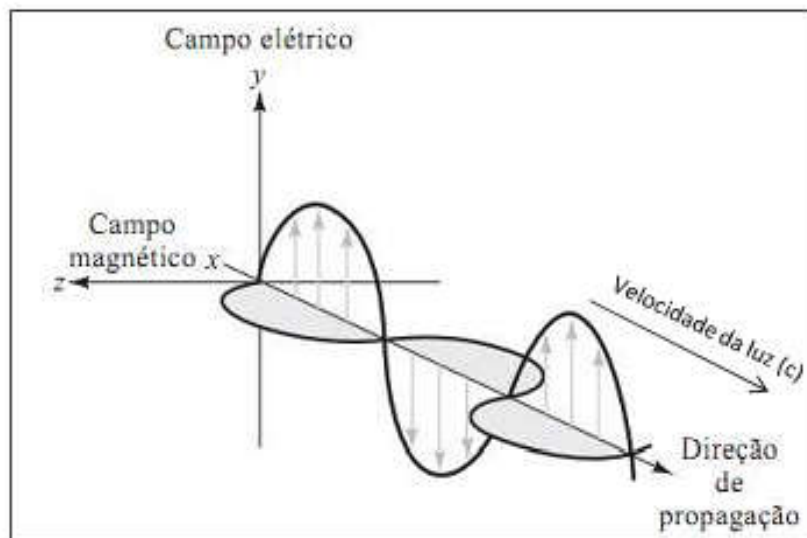
➤ **Métodos espectroscópicos de análise:** baseado na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida de uma espécie de interesse – análise quantitativa

➤ **Análise quantitativa** – análise química de alimentos





➤ Natureza ondulatória de um feixe de radiação com uma única frequência



Radiação eletromagnética pode ser tratada como **pacotes discretos de energia** ou **partículas** chamadas de fótons ou quanta (energia quantizada)

Radiação eletromagnética pode ser descrita como uma **onda** – que apresenta campo elétrico/**magnético** oscilatórios e perpendiculares entre si

Amplitude (A) – quantidade vetorial que fornece a medida da intensidade do campo elétrico ou magnético no máximo da onda

Frequência (v) – número de oscilações que ocorrem em 1 s (ou nº de oscilações do vetor campo elétrico por unidade de tempo)



Comprimento de onda (λ) – distância entre dois máximos



FSC

➤ **IMPORTANTE!!!**

➤ Podemos relacionar a **energia de um fóton** (E ; *pacote de energia*) com o **comprimento de onda** (λ) e a **frequência** (ν) (Teoria de Planck)

$$E = h \nu \quad h: \text{constante de Planck } (6,63 \times 10^{-34} \text{ J s})$$

$$\text{Sabendo que: } c = \lambda \nu \quad c: \text{velocidade da luz no vácuo } (3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})$$

$$\text{Isolando: } \nu = c / \lambda$$

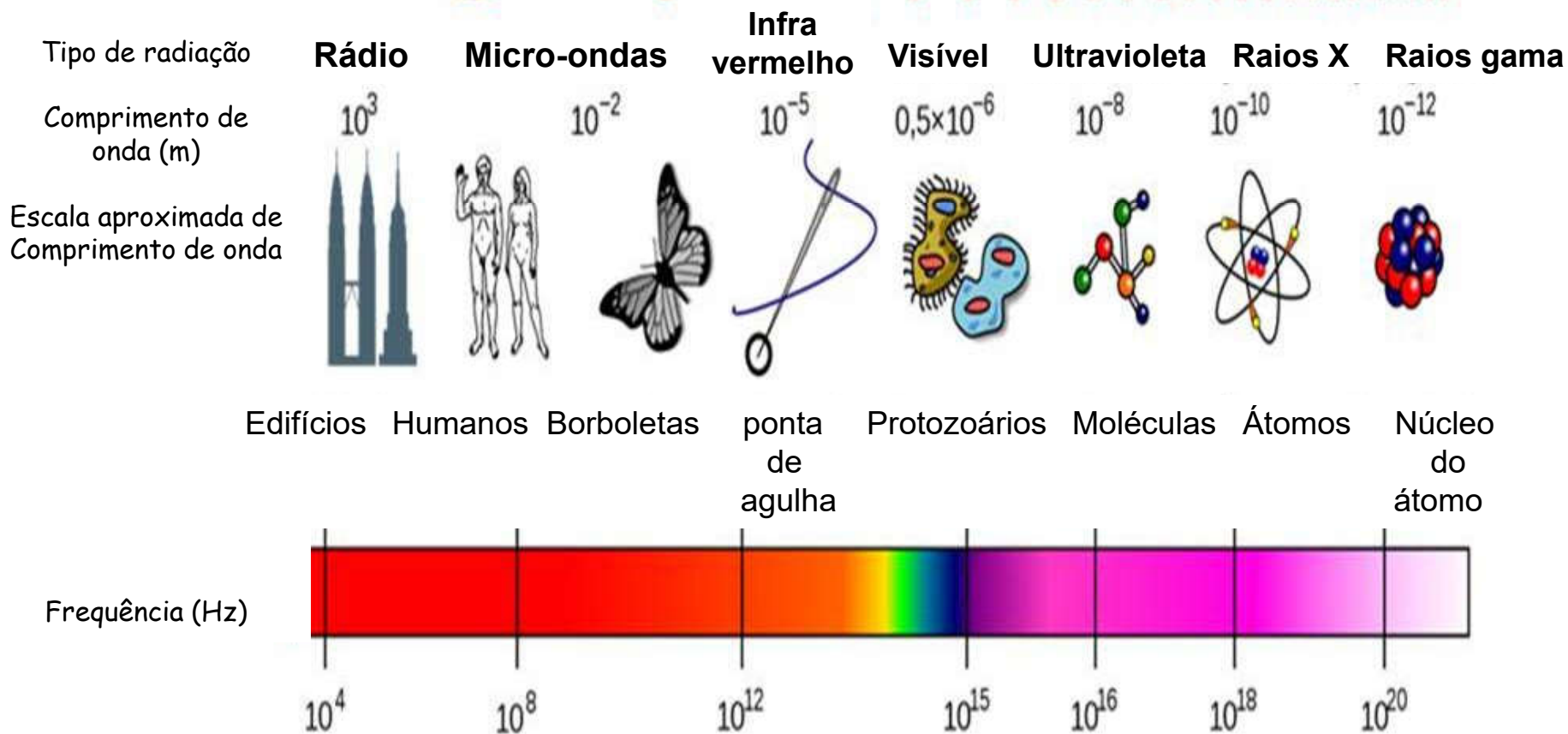
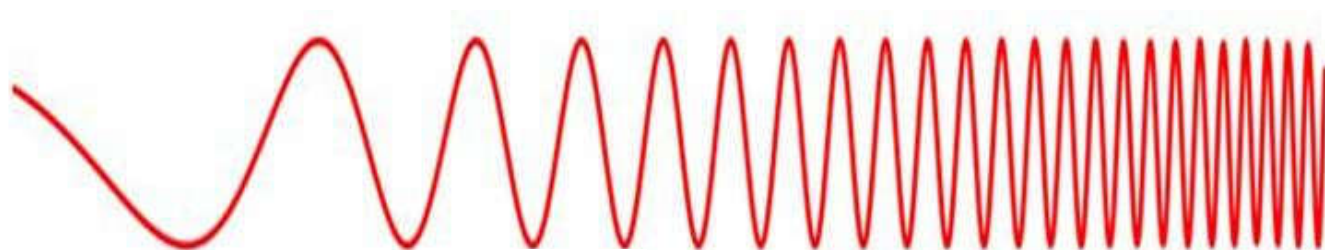
Substituindo na equação da energia:

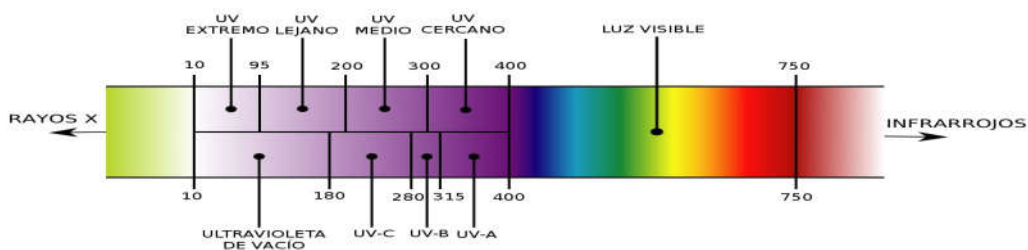
$$E = h c / \lambda$$

* **Energia de um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda**, ou, em comprimentos de onda menores a energia do fóton é maior.



ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO





➤ INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA: REGIÕES DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

Tipo de alteração quântica:	Transições entre níveis energéticos de espécies químicas						Alteração da configuração nuclear
	Alteração de <i>spin</i>	Alteração da orientação	Alteração da configuração	Alteração da distribuição eletrônica			
	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	10^8	Número de onda, cm^{-1}
	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1,000 nm	10 nm	Comprimento de onda
							100 pm
	3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	Frequência, Hz
	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	Energia, J mol^{-1}
Tipo de espectroscopia:	RMN	RSE	Microonda	Infravermelho	Visível e ultravioleta	Raios X	Raios γ

Vis
380 – 780 nm

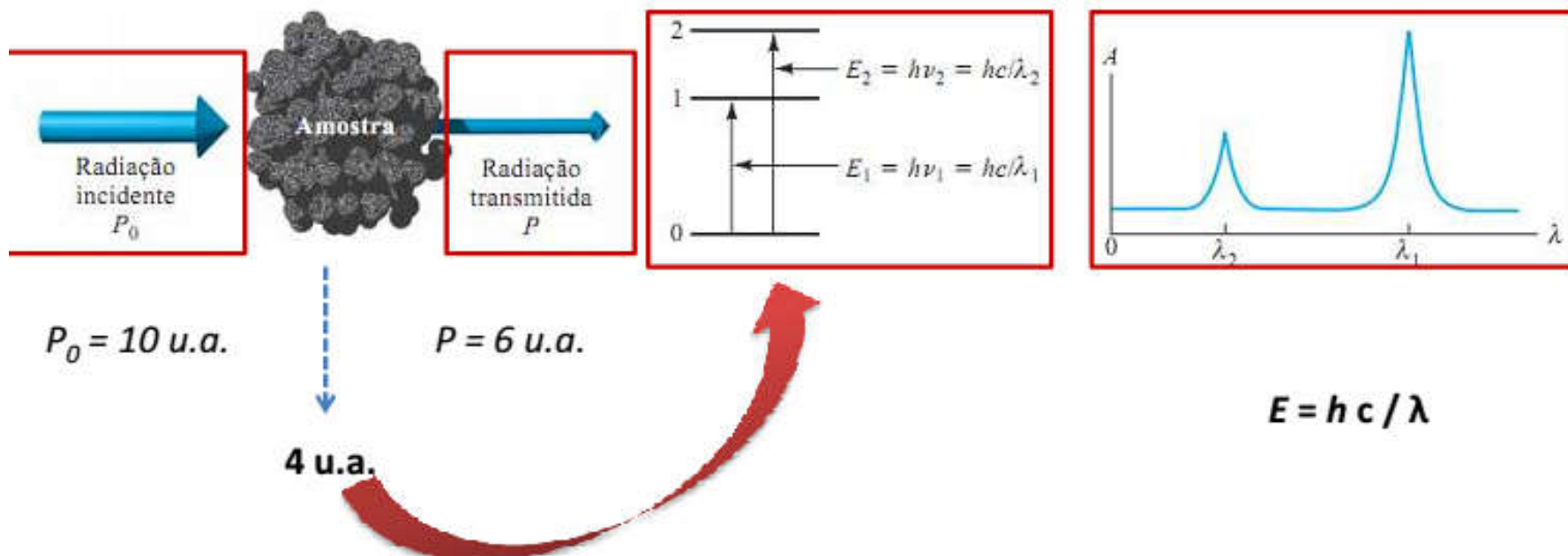
UV
180 – 380 nm



➤ MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

• Absorção da radiação:

- ❖ Absorção da radiação eletromagnética por moléculas/átomos predominantemente em seu estado de **energia mais baixo (estado fundamental)** provocando uma transição para um **estado de maior de energia (estado excitado)**

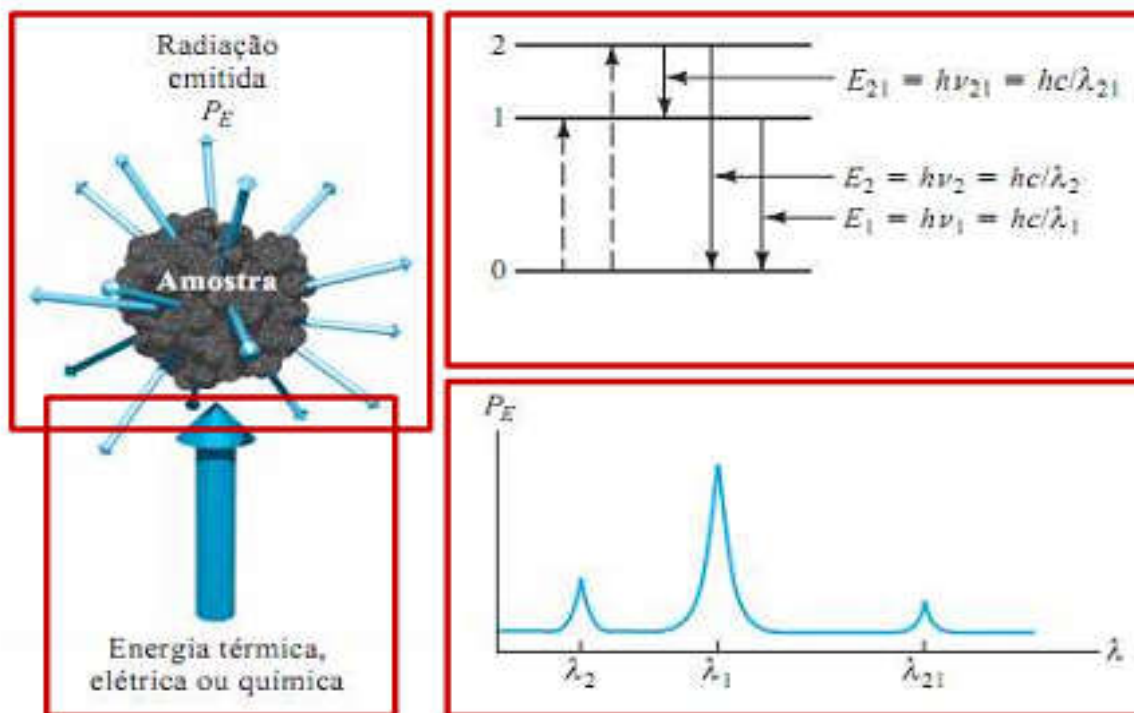




➤ MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

• Emissão de radiação:

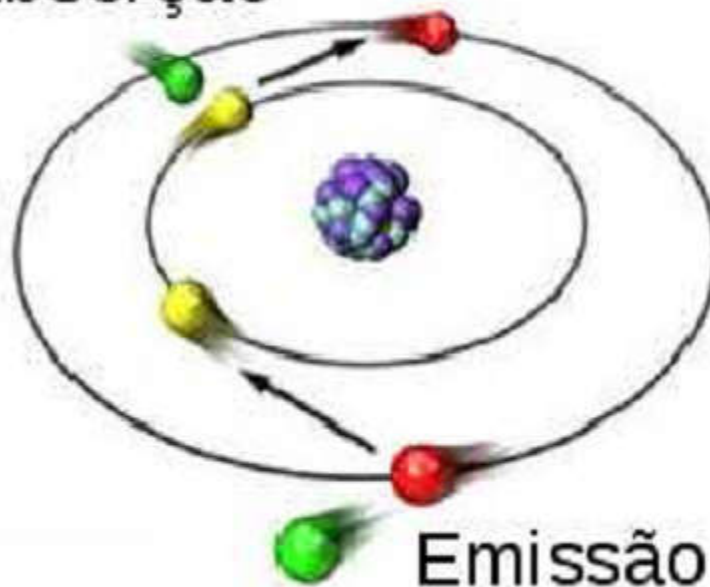
❖ Emissão da radiação eletromagnética por moléculas/átomos referente a transições eletrônicas de seus estados de energia mais elevados (estados excitados) para estados de menor energia





➤ MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS: **ABSORÇÃO E EMISSÃO**

Absorção



Emissão



➤ CARACTERÍSTICAS DO ESPECTRO CONTÍNUO, DE EMISSÃO E ABSORÇÃO

matéria densa e quente



grade de difração



espectro contínuo



gás quente



espectro de emissão



gás frio

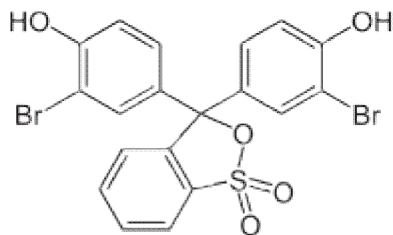
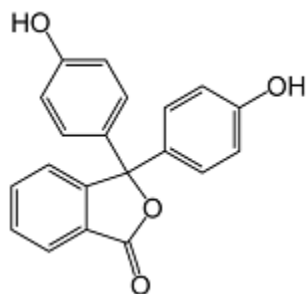
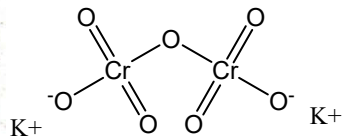


espectro de absorção

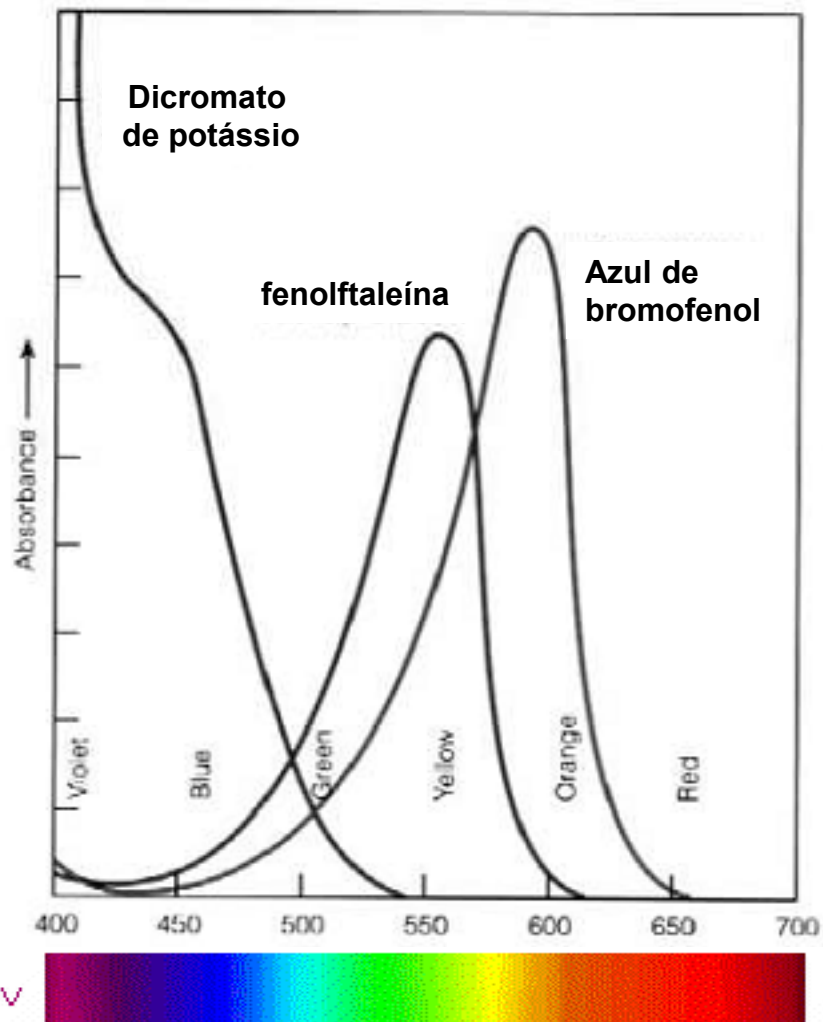




EXEMPLOS DE INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA



Espectro de absorção de diferentes substâncias



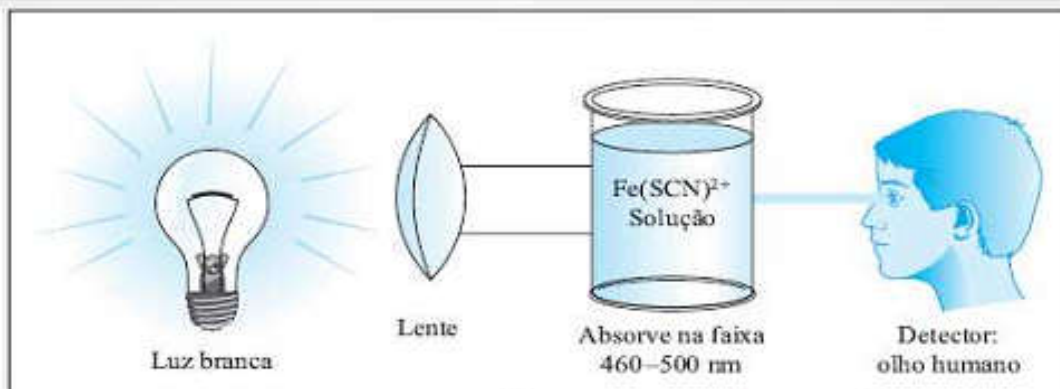
Cromóforo = parte da molécula responsável pela absorção



➤ O ESPECTRO DO **VISÍVEL: COR ABSORVIDA E COR TRANSMITIDA**

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

- Exemplo da solução de $\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2-}$ (solução de cor vermelha)



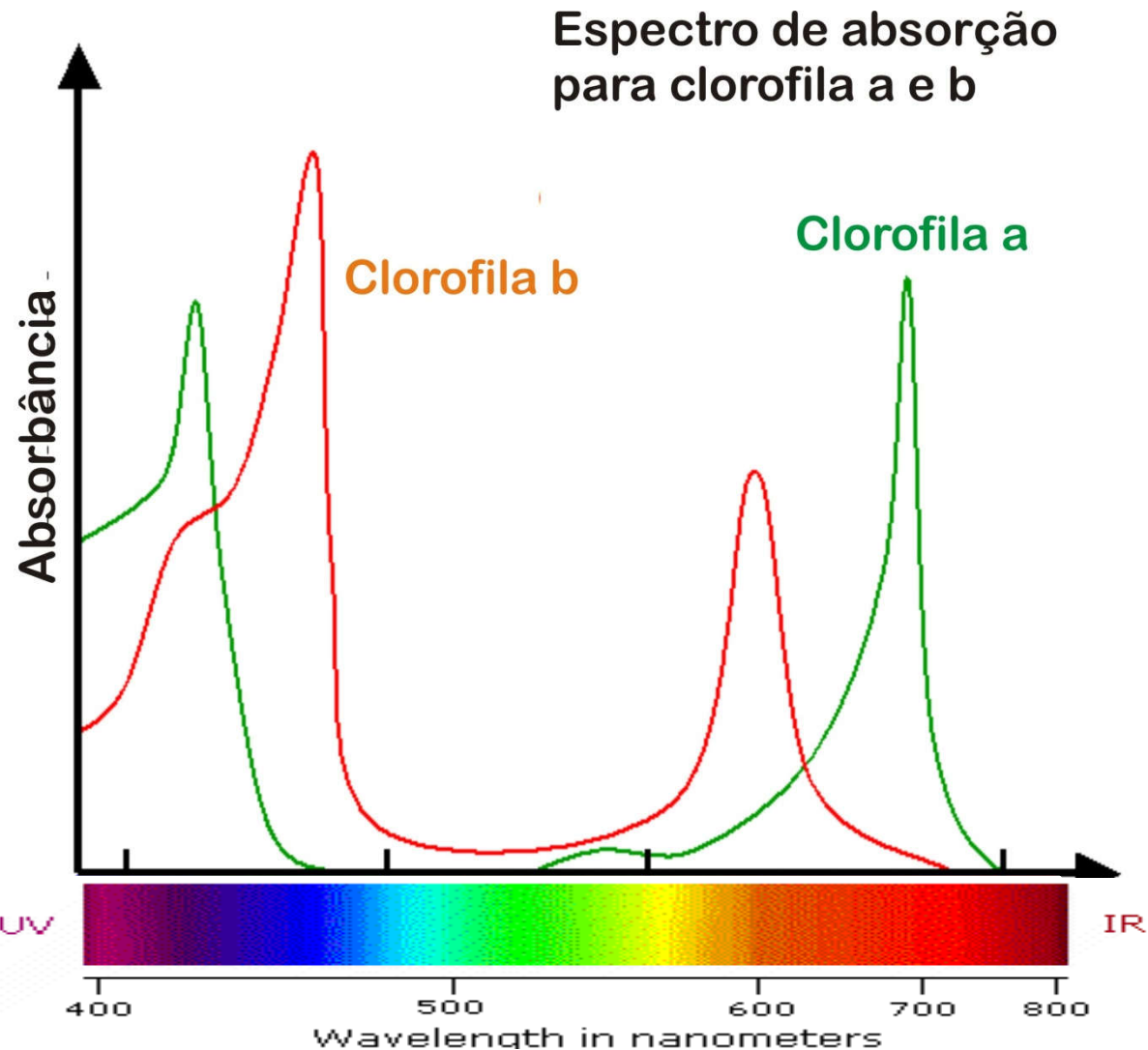
Fonte de energia

Absorve o **verde** e
transmite o **vermelho**

Detecta cor
vermelha



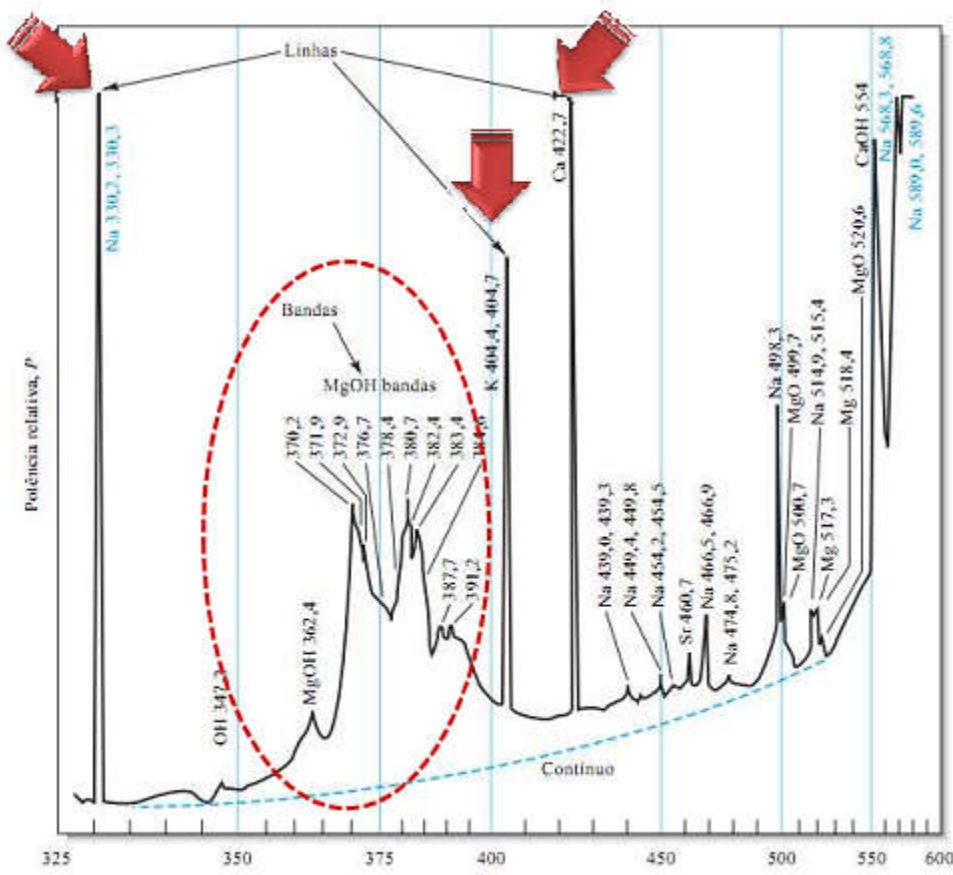
Exemplo de interação da radiação com a matéria





➤ EXEMPLOS DE INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

ESPECTRO DE EMISSÃO DE UMA AMOSTRA DE **SALMOURA** EM CHAMA DE HIDROGÊNIO-OXIGÊNIO.



☐ O espectro de emissão consiste em espectros sobrepostos de **linhas** (excitação de átomo isolados), de **bandas** (linhas próximas não resolvidas) e **contínuo** (emissão de fundo) dos constituintes da amostra.



☐ ASPECTOS QUANTITATIVOS

• Absorção da radiação:

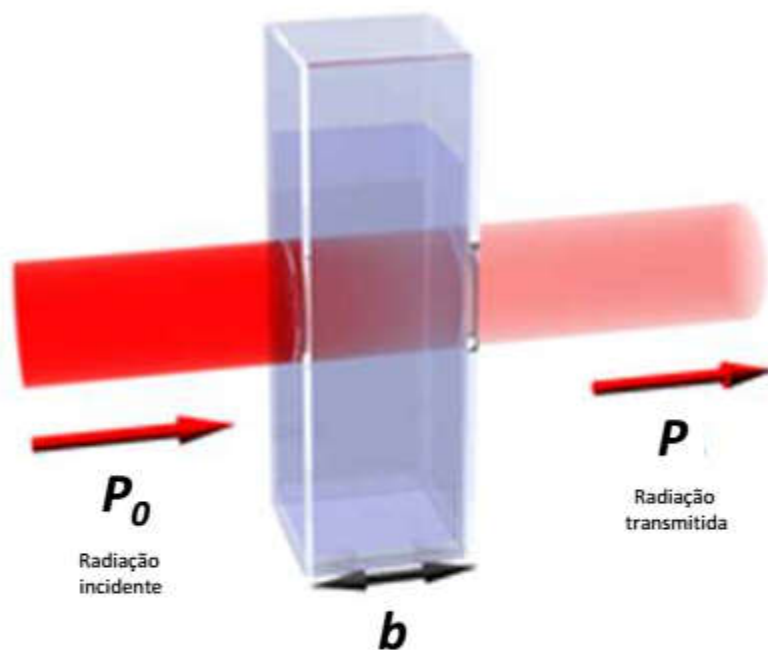
❖ Cada espécie molecular/atômica é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética, essa absorção da radiação atenua o feixe de acordo com a **Lei de Beer-Lambert**.

❖ Lei de Beer-Lambert

➤ relação quantitativa entre a **atenuação da radiação** e a concentração das **moléculas absorventes** – também depende da extensão do caminho sobre o qual a absorção ocorre



➤ Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente



- **decréscimo** de intensidade da radiação incidente na proporção que o analito é **excitado**
- quanto mais longo o **caminho óptico** – mais centros absorventes, maior será a atenuação
- para um **mesmo caminho óptico** – quanto maior for a concentração dos absorventes, mais forte será a atenuação



➤ **Equações que relacionam a absorção da radiação pela LEI de BEER-LAMBERT**

$$T = P/P_0$$

T – transmitância da solução (fração da radiação incidente transmitida pela solução)

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P}$$

A – absorvância da solução (relacionada com a transmitância de forma logarítmica – quando a absorvância aumenta, a transmitância diminui)

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}}$$

* Para contornar **efeitos de interferências** de componentes da solução e recipientes que contém a amostra (efeitos de absorção ou espalhamento de radiação) compara-se a **potência do feixe de uma célula contendo a solução do analito** com a **potência que atravessa uma célula idêntica contendo somente o solvente** ou branco dos reagentes

$$A = \log (P_0/P) = abc$$

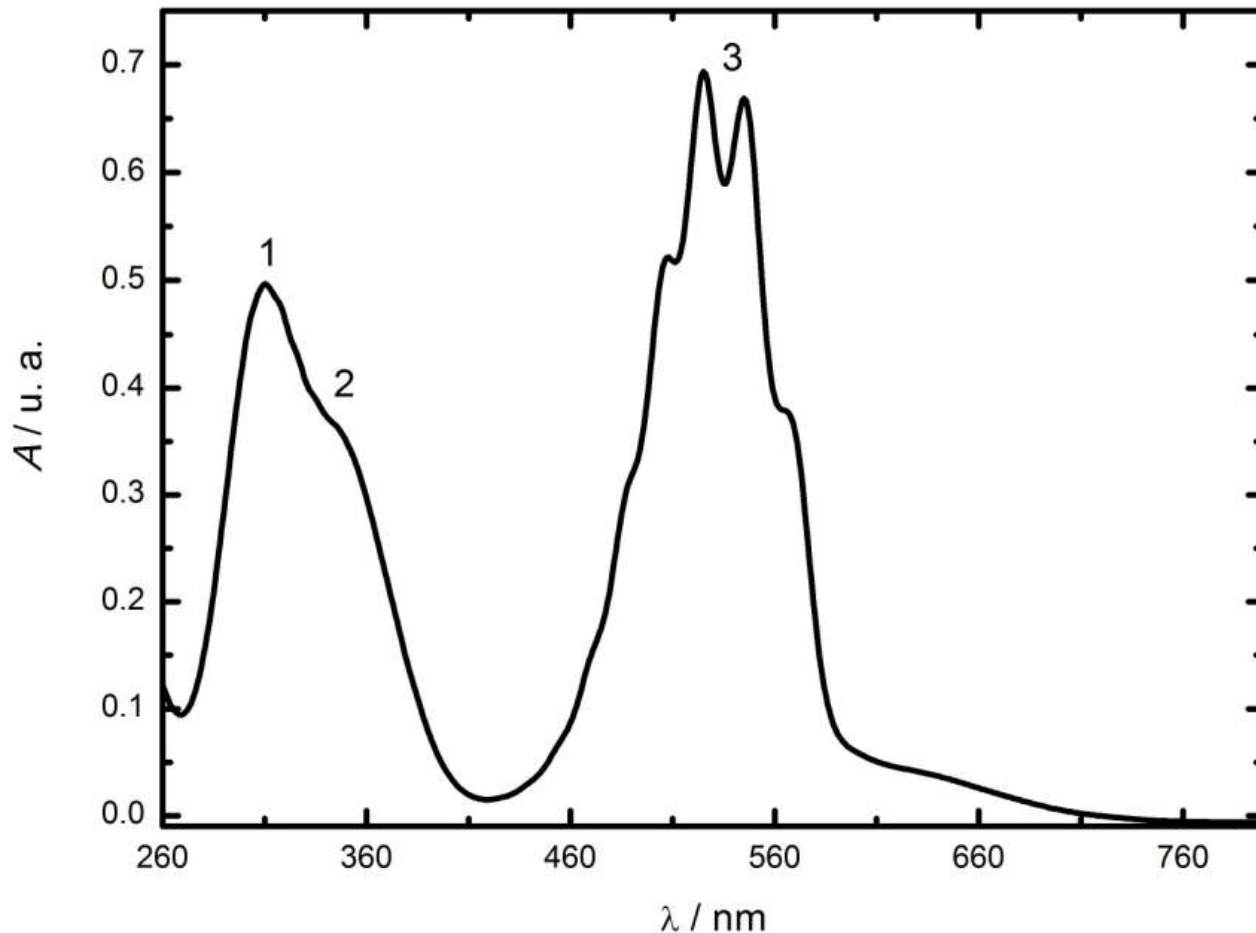
- a - constante de proporcionalidade denominada absorvividade
- b – caminho óptico
- c - concentração

$$A = \epsilon bc$$

* Quando a concentração é expressa em mol L⁻¹ e o caminho óptico em centímetros, a absorvividade é chamada de absorvividade molar – ϵ (cm⁻¹ mol⁻¹ L). Absorvância é medida em um λ fixo. Absorvividade molar é constante para um λ fixo.



Espectro UV-Vis do KMnO_4 em solução Aquosa.



a) Qual(is) o(s)
Comprimento(s)
de onda de máxima
absorção?

b) Para que serve saber?

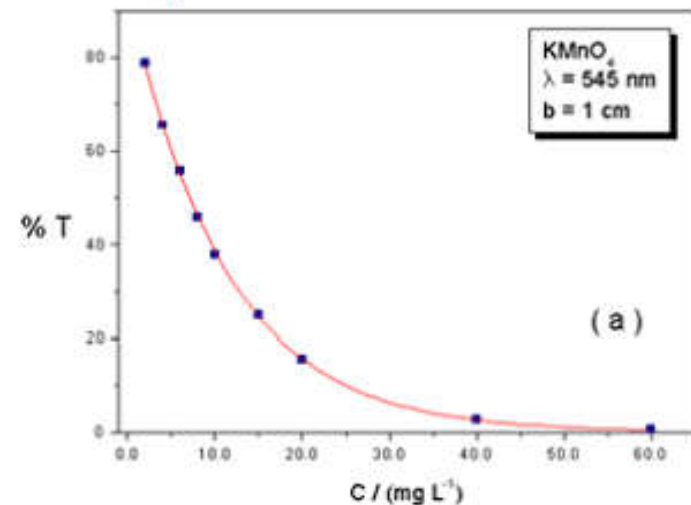
c) Selecciono o que quiser?

d) Como quantifico?

e) Como identifico?



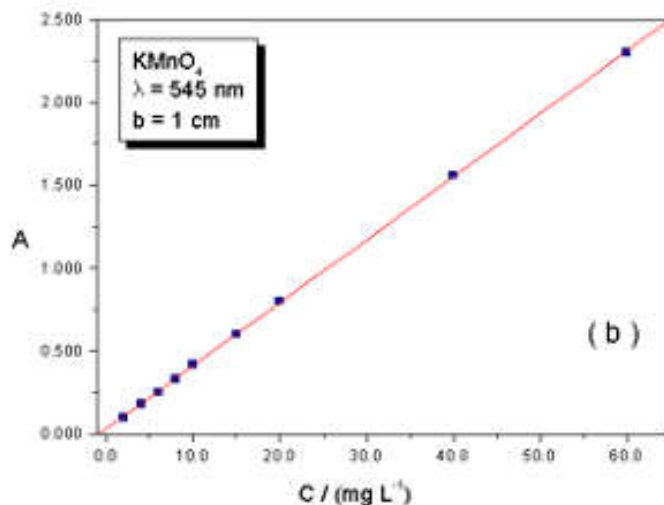
➤ Representação **gráfica da Lei de Beer-Lambert**, para soluções de **KMnO₄** em $\lambda = 545 \text{ nm}$ e um caminho óptico de 1 cm



a) Transmittância: %T *versus* c

$$T = P/P_0$$

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P}$$



b) Absorbância: A *versus* c

$$A = \epsilon bc$$



➤ Utilização da LEI de BEER-LAMBERT (diversas formas!)

1) Cálculo da absortividade molar das espécies sabendo a concentração de uma solução

EXEMPLO

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,

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

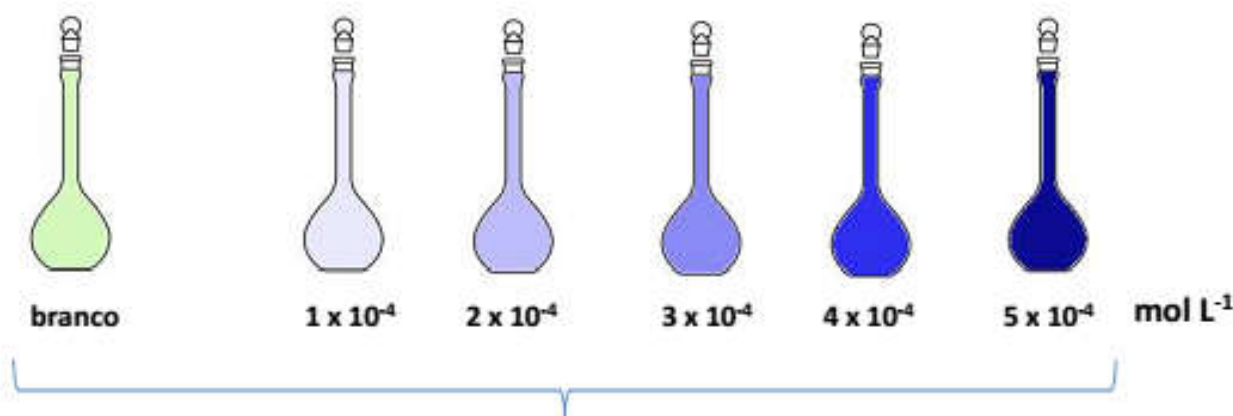
2) Calcular a concentração de um analito utilizando o valor de absorbância medido, sabendo o valor de absortividade e o caminho óptico

$$A = \epsilon bc$$



3) Curva de calibração ou curva de trabalho (absorbância *versus* concentração)

* muito utilizada devido a **variações na absorvidade** por causa do **tipo de solvente**, **composição da solução**, **temperatura**

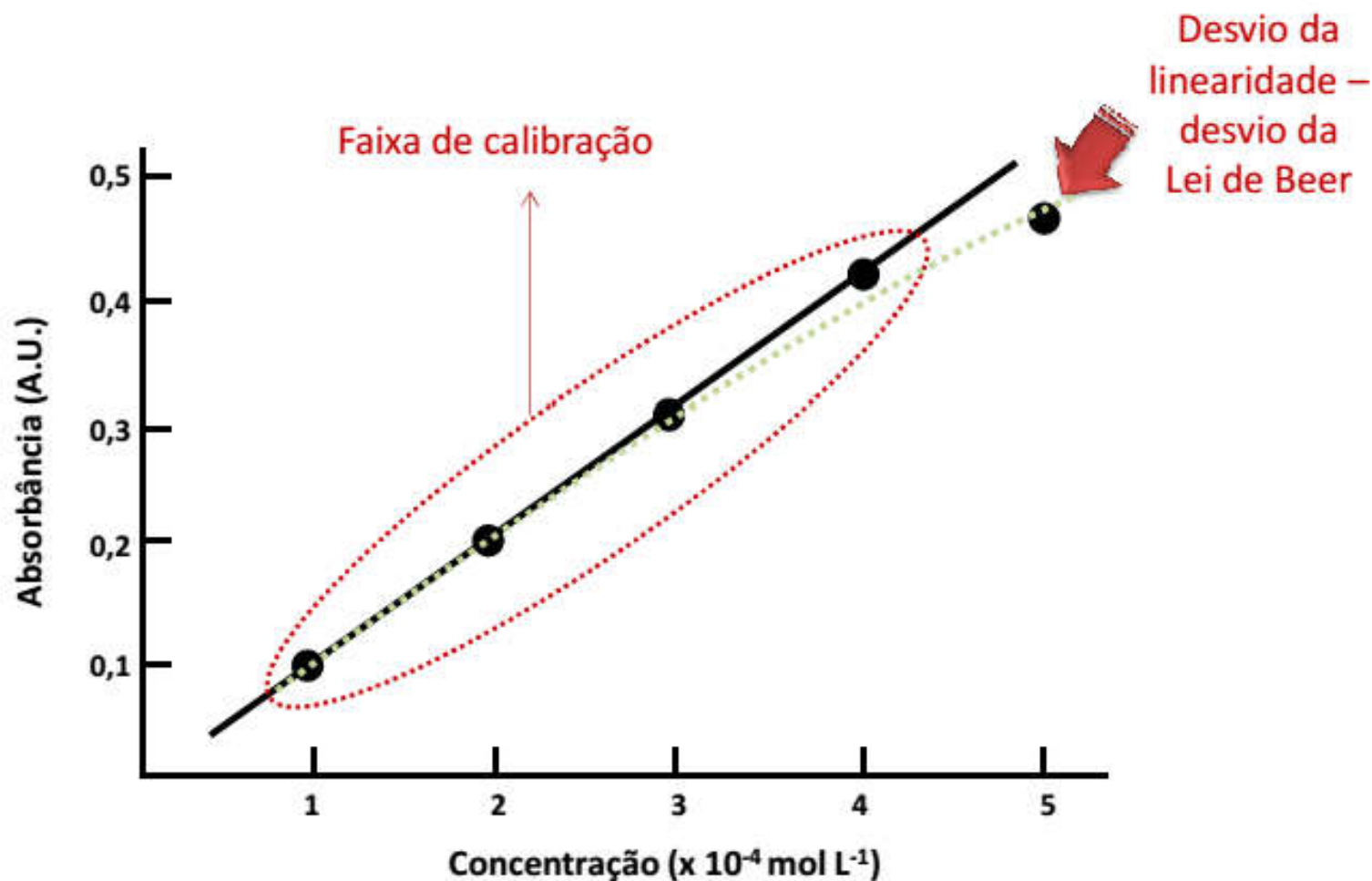


❖ série de soluções de padrões do analito de interesse em concentrações crescentes – faixa de trabalho

✓ Medir as absorbâncias dos padrões pela técnica selecionada (absorção molecular/atômica, etc) utilizando o branco para acertar o zero de absorbância, em comprimento de onda recomendado pela literatura ou obtido pelo espectro de absorção (ideal usar um dos λ máximo da região de absorbância – minimiza interferências por radiação policromática)

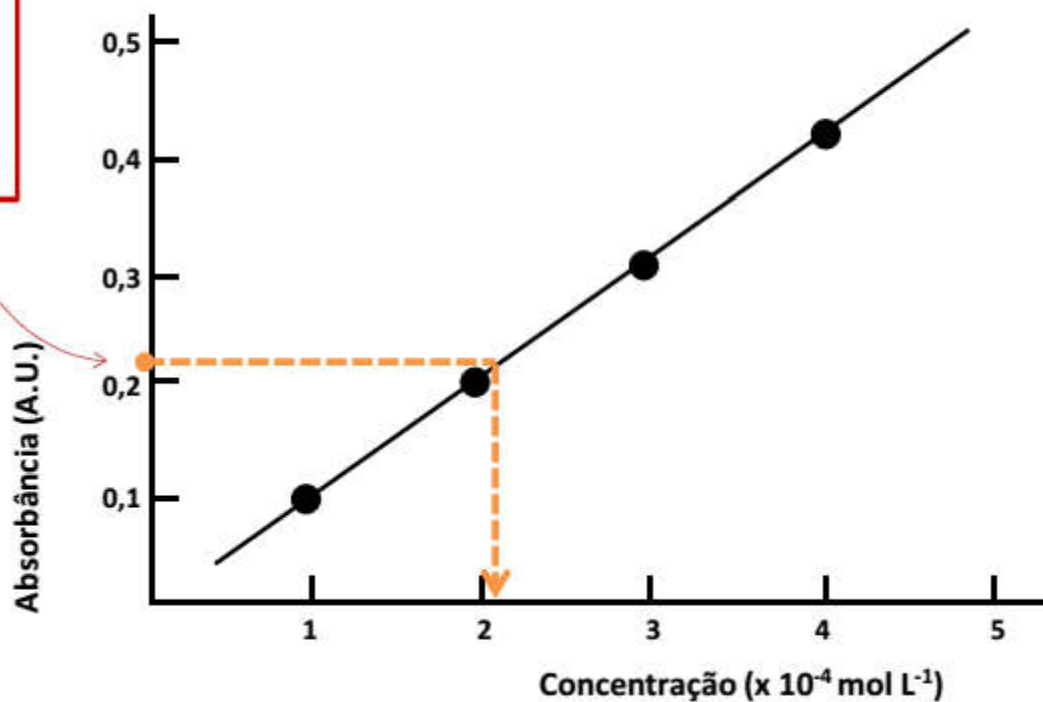
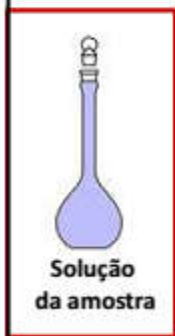


* Curva de calibração usando padrões (absorbância *versus* concentração)



* Obtenção de equação linear por regressão: $Y = a X + b$

* Usando a equação de linear é possível determinar a concentração de um determinado analito em uma amostra



$$Y = a X + b$$

$$A = \epsilon [c] + b$$

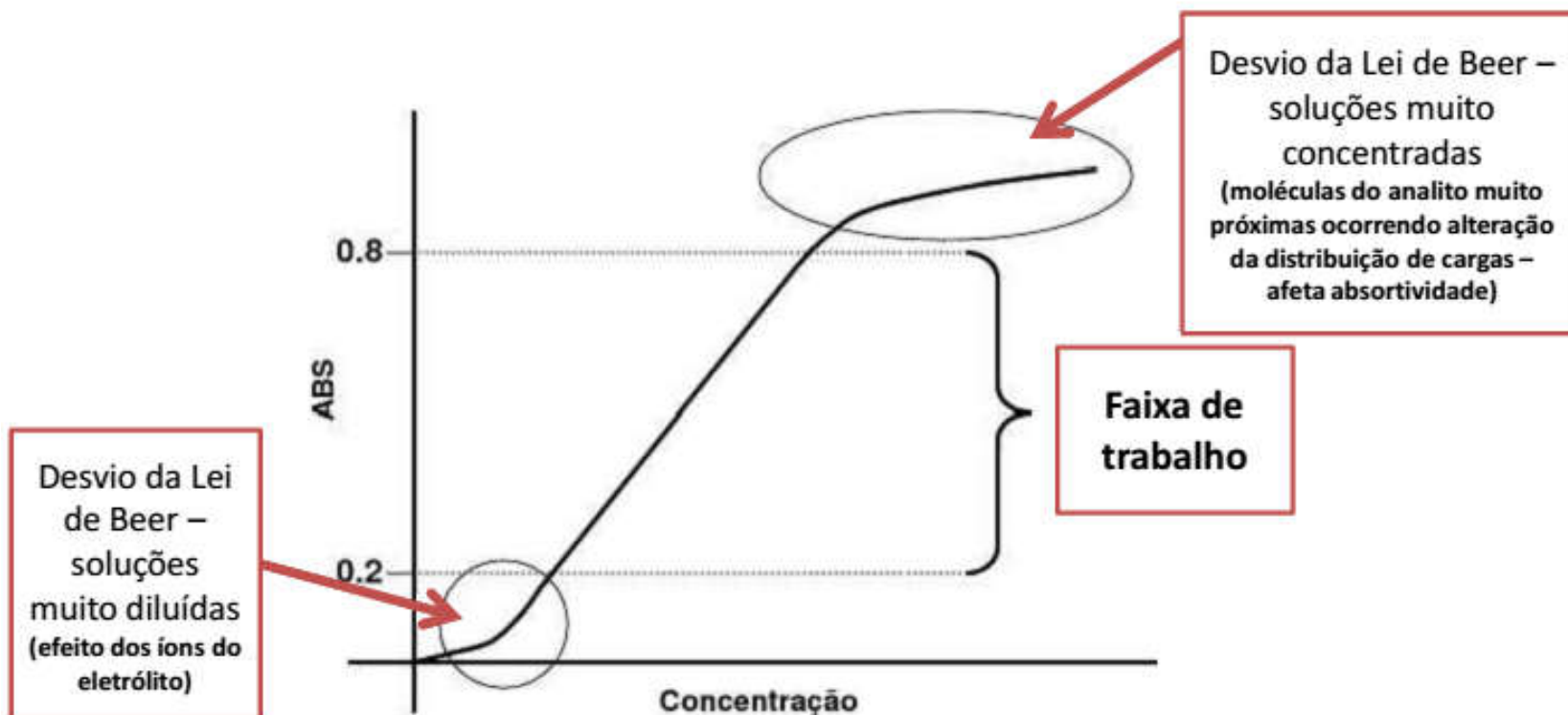
$$[c] = (A - b) / \epsilon$$



➤ LIMITES DA LEI DE BEER-LAMBERT

1) Limitações reais da Lei de Beer

- ❖ Relação **linear** de **absorbância** *versus* **concentração** apenas para **soluções diluídas** (concentrações até $0,010 \text{ mol L}^{-1}$)





2) Desvios Químicos

- ❖ Ocorrem quando a molécula absorvente sofre:
- **associação** (entre solvente e analito)
 - **dissociação** (equilíbrio ácido-base)
 - **reação** com o solvente para gerar produtos com absortividade diferente do analito

OBS: Podem ser previstos a partir através das absortividades molares e das constantes de equilíbrio envolvidas.



3) Desvios Instrumentais

- ❖ Radiação policromática (Lei de Beer se aplica somente quando as medidas forem feitas com a radiação monocromática (um valor de λ) – entretanto as medidas são realizadas em uma **faixa** estreita de λ , quanto possível)

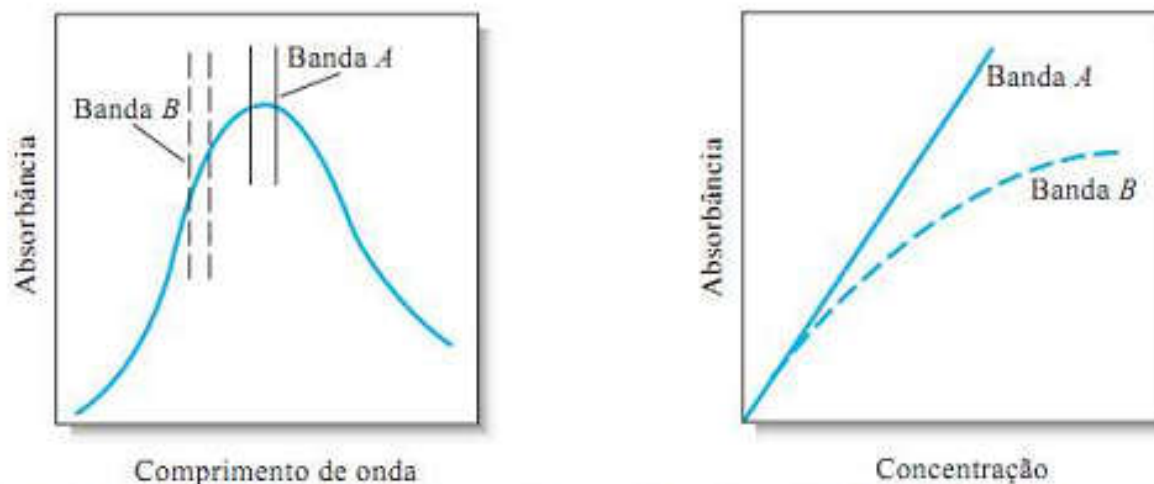


Figura 24-17 Efeito da radiação policromática sobre a lei de Beer. No espectro de absorção da figura acima, a absortividade do analito é praticamente constante sobre a banda A da fonte. Observe no gráfico da lei de Beer na figura acima que o uso da banda A estabelece uma relação linear. No espectro,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



3) **Desvios Instrumentais**

❖ Radiação espúria

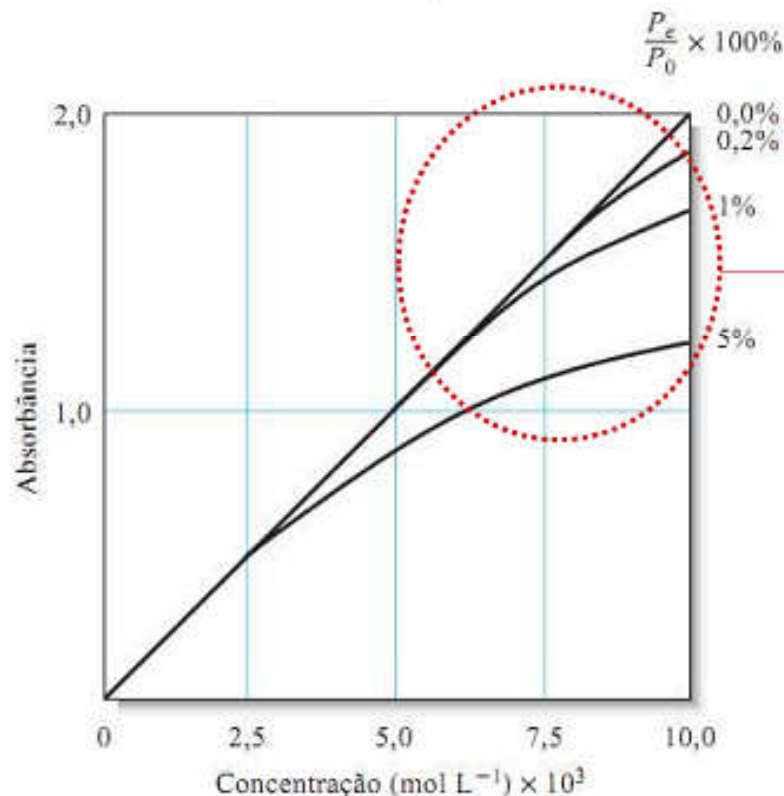
- ✓ Radiação emitida pela fonte de radiação, porém não absorvida pelo analito
 - Resulta do espalhamento e das reflexões das superfícies que compõe o instrumento: redes, lentes, espelhos, filtros, janelas.



3) Desvios Instrumentais

- ❖ Desvios da lei de Beer causados por vários níveis da radiação espúria

* Radiação espúria provoca uma diminuição na absorbância aparente em relação a absorbância verdadeira !



Efeitos mais pronunciados em valores altos de absorbância

OBS: Em instrumentos modernos a radiação espúria é controlada (minimizada), e também a realização de medidas em níveis de absorbâncias menores ($< 1,0$) previnem este efeito de interferência.

