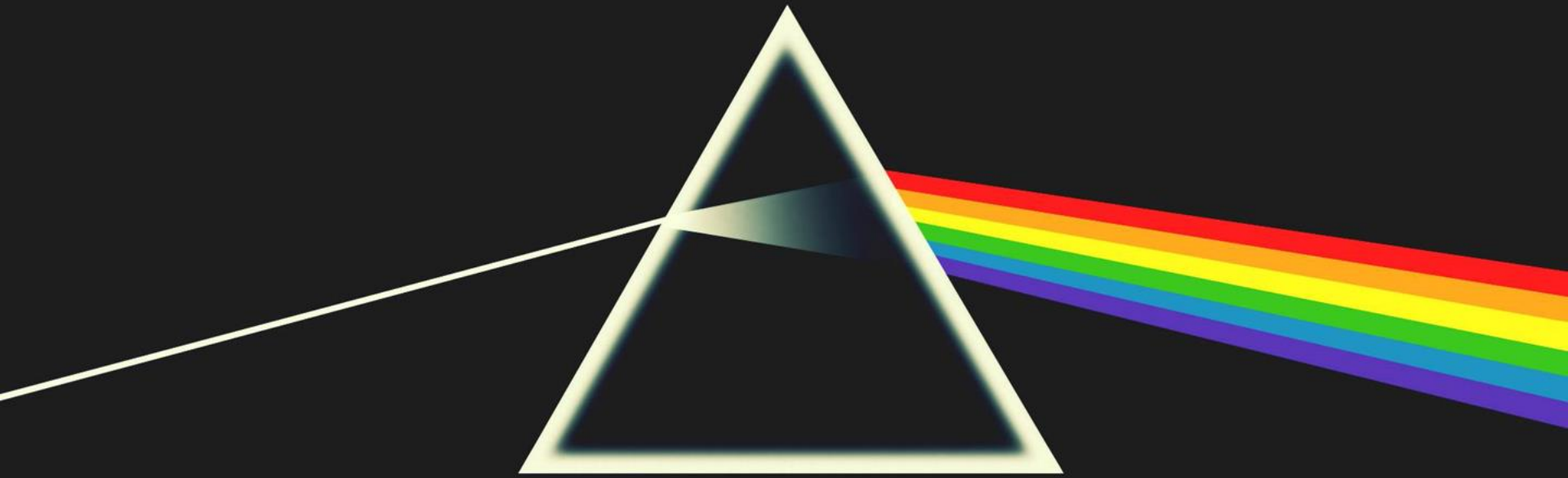


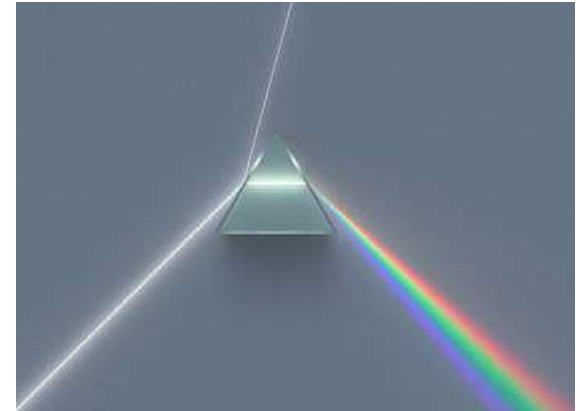


Espectroscopia: uma breve introdução

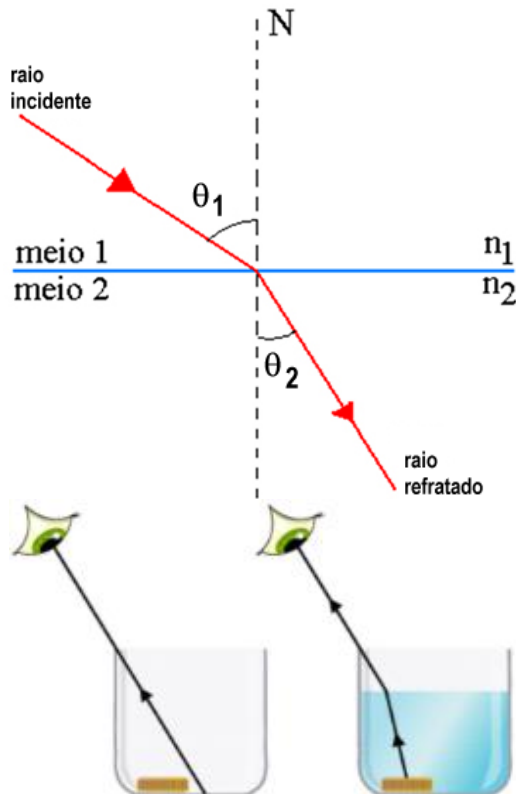
J.R.Kaschny (2014)

Introdução

Talvez o início de tudo se deu com a observação (Newton) do arco-íris, ou mesmo quando se fez incidir um feixe de luz do sol sobre um prisma de vidro. Em ambos os casos observamos a decomposição da luz “branca” em “cores componentes”.



De fato, tal fenômeno ocorre devido ao fato do índice de refração do material, que compõem o prisma, depender da frequência, ou comprimento de onda, da luz.



De uma forma geral temos:

$$n_1 \cdot \sin(\theta_1) = n_2 \cdot \sin(\theta_2)$$

onde define-se:

$$n = c/v \quad \text{com} \quad n = n(\lambda) \quad \text{ou} \quad n = n(v)$$

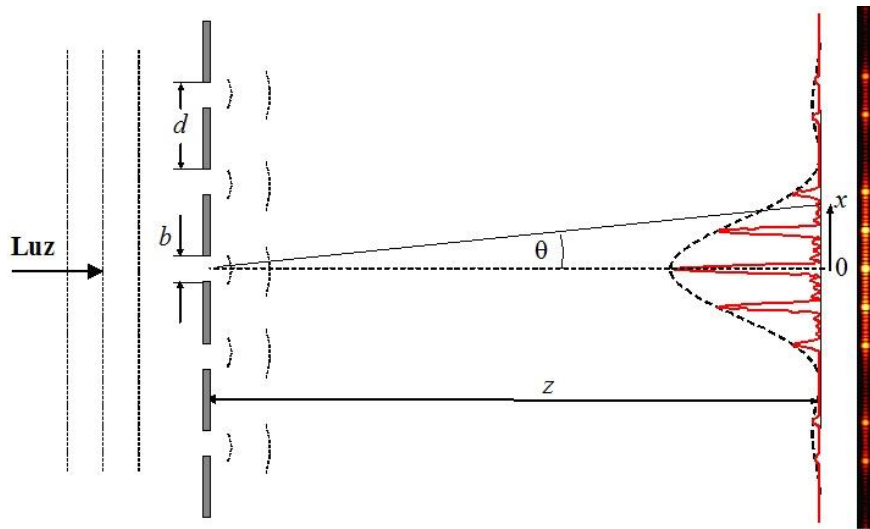
sendo ainda:

$$v = v \cdot \lambda, \quad E = h \cdot v \quad (h = \text{Const. de Planck}),$$

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu \epsilon}}$$

$$e \quad c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} = 2.99792 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (\text{p/ vácuo})$$

Modernamente, obtemos a decomposição da luz por redes de difração. Podemos comprovar tal efeito ao colocarmos um fio de cabelo na frente de um apontador laser, ou mesmo, usando um CD ou DVD. A difração consiste em um fenômeno ondulatório, que acontece quando uma onda encontra um obstáculo.



A intensidade da luz difratada terá máximos sempre quando:

$$d \cdot \sin(\theta) = m \cdot \lambda \quad (\text{para múltiplas fendas})$$

onde $m=0,1,2,3,4, \dots$ e mínimos quando:

$$b \cdot \sin(\theta) = h \cdot \lambda \quad (\text{para uma única fenda})$$

onde $h=1,2,3,4, \dots$ sendo m e h a ordem do máximo ou mínimo, respectivamente.

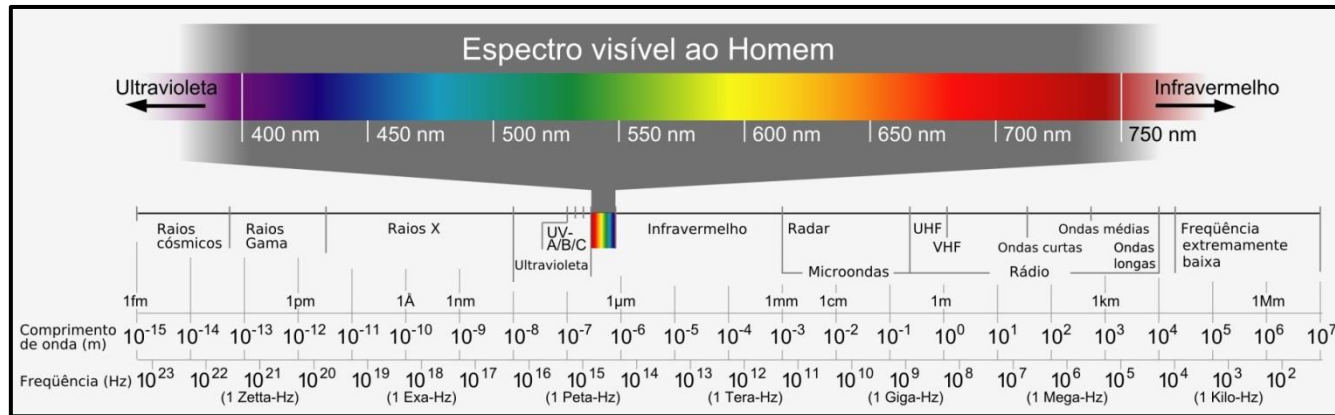
Como nessas expressões temos uma dependência no comprimento de onda, claramente se obtém uma decomposição similar ao obtido com um prisma.

Algo que é imediato concluído é que a “luz branca” é composta por diversos λ s, ou seja, tal como se fala corriqueiramente, ela é uma mistura de cores.

Algo que rapidamente se comprova é que diferentes fontes de luz apresentam uma decomposição distinta, ou seja, cada fonte de luz tem “qualidades” que dependem de sua estrutura e, portanto, do processo com que a luz é produzida.

Cria-se o termo “**espectro**”, originário do latim spectrum que significa imagem ou aparição.

No âmbito científico atual um espectro é entendido como uma representação das amplitudes ou intensidades dos componentes de um sistema, quando discriminadas uma das outras em função de suas respectivas frequências, comprimentos de onda (λ), número de onda $k = 1/\lambda$, energia, massa, etc Particularmente em química, o sentido mais comum de espectro se refere a representação da intensidade de luz transmitida ou absorvida por uma dada substância, tabulada como função da frequência, comprimento ou número de onda de onda. Em tais casos é muito comum denominarmos esses espectros de “**espectros óticos**”. De fato isso pode ser feito também em outras faixas do chamado “**espectro eletromagnético**”.



Espectroscopia refere-se, portanto, ao processo de medida ou obtenção de um espectro. O termo **espectrofotometria** é em geral reservado para a faixa da luz visível ou seu entorno.

Salienta-se que há outros tipos de técnicas ditas “**espectroscópicas**” além da chamada espectroscopia ótica. Por exemplo temos a **espectroscopia de massa**, o **RBS**, etc. Nesses casos, onde a variável independente é uma grandeza distinta de ν , λ , k ou E , ou ainda a grandeza medida é algo diferente de uma “intensidade”, chamamos a técnica de **spectrometria**.

O Espectro Eletromagnético

Detalhando um pouco o espectro eletromagnético temos:

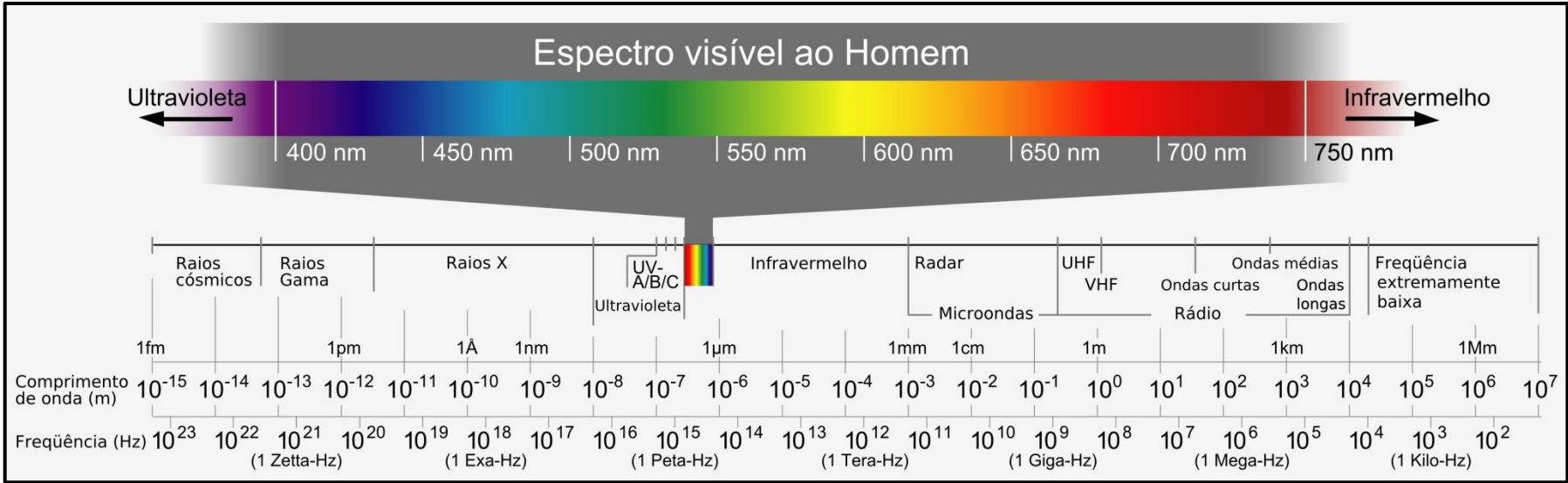


Tabela 1 - Espectro electromagnético

Designação		Frequência (Hz)			Comprimento de onda		
Ondas de rádio		Inferior	a	3×10^{11}	Superior	a	0,3 m
Microondas		10^9 Hz	a	3×10^{11}	0,3 m	a	1 mm
Infravermelho		3×10^{11} Hz	a	$3,8 \times 10^{14}$	1 mm	a	789 nm
Visível	Vermelho	$3,8 \times 10^{14}$ Hz	a	$4,8 \times 10^{14}$	789 nm	a	625 nm
	Laranja	$4,8 \times 10^{14}$ Hz	a	5×10^{14}	625 nm	a	600 nm
	Amarelo	5×10^{14} Hz	a	$5,2 \times 10^{14}$	600 nm	a	577 nm
	Verde	$5,2 \times 10^{14}$ Hz	a	$6,1 \times 10^{14}$	577 nm	a	491 nm
	Azul	$6,1 \times 10^{14}$ Hz	a	$6,59 \times 10^{14}$	491 nm	a	455 nm
		Violeta	$6,59 \times 10^{14}$ Hz	a	8×10^{14}	a	390 nm
Ultravioleta		8×10^{14} Hz	a	$2,4 \times 10^{16}$	390 nm	a	8,82 nm
Raios X		$2,4 \times 10^{16}$ Hz	a	5×10^{19}	8,82 nm	a	6 pm
Raios gama		Superior	a	5×10^{19}	Inferior	a	6 pm

Para o Infravermelho e o Ultravioleta, temos ainda:

Tabela 01 - Regiões espectrais do Infravermelho.

Região	Intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Região em comprimento de onda (λ), nm	Região de frequência (ν), Hz
Próximo (NIR)	12.800 a 4.000	780 a 2.500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	4.000 a 200	2.500 a 5.000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FIR)	200 a 10	5.000 a 100.000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Nome	Intervalo Espectral (nm)	Características
UVC	100 - 280	Completamente absorvida pelo O_2 e O_3 estratosférico e, portanto, não atinge a superfície terrestre. É utilizada na esterilização de água e materiais cirúrgicos.
UVB	280 - 320	Fortemente absorvida pelo O_3 estratosférico. É importante para sintetizar a vitamina D no organismo. Porém é prejudicial a saúde humana podendo causar queimaduras e, a longo prazo, câncer de pele.
UVA	320 - 400	Sofre pouca absorção pelo O_3 estratosférico. O excesso de exposição pode causar queimaduras e, a longo prazo, causa o envelhecimento precoce.

Emissão e Absorção

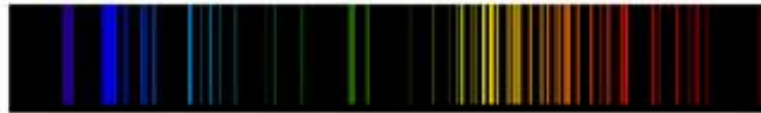
No caso de gases em baixas pressões excitados, por exemplo, via descargas elétricas, obtemos os chamados espectros de raias típicos dos elementos que compõem o gás:



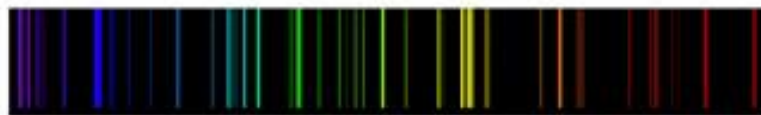
Hidrogênio



Hélio

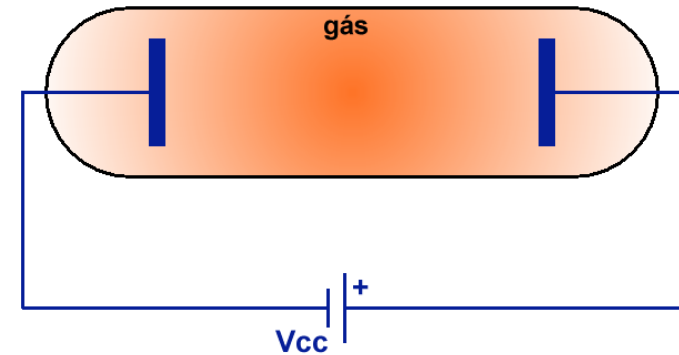


Neônio

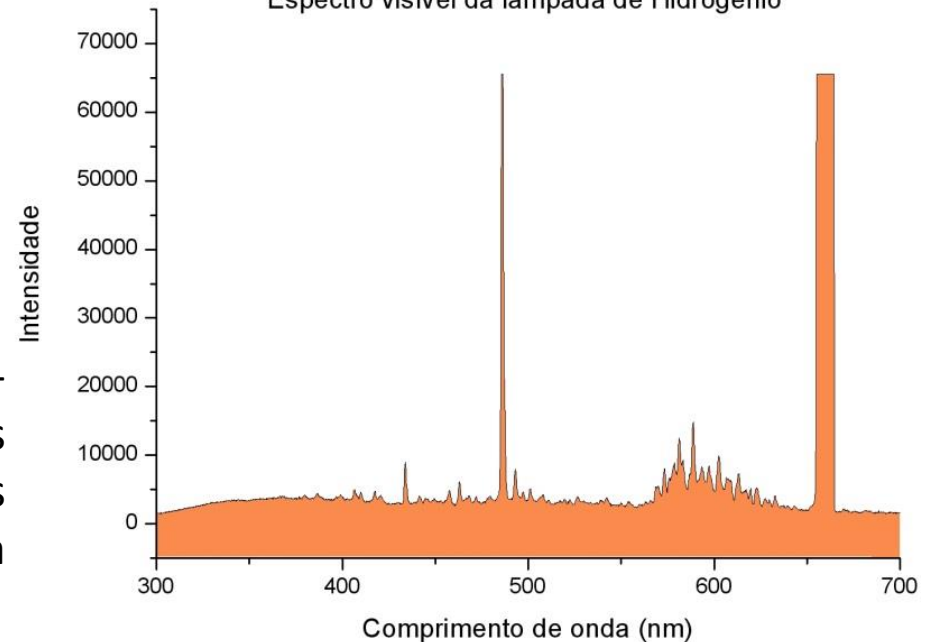


Mercúrio

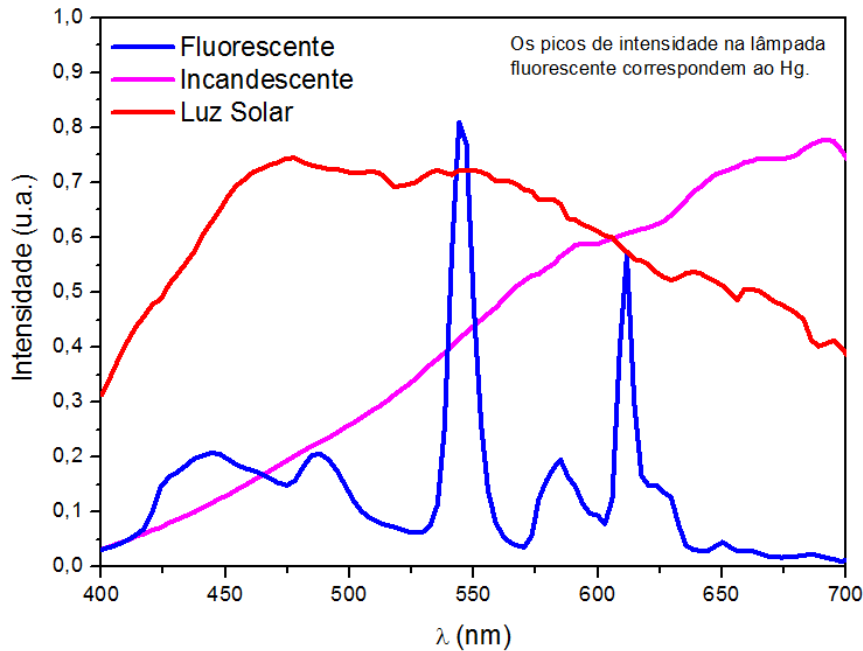
Os espectros de raias estão diretamente conectados às transições dos elétrons nos átomos. Sendo assim tais raias são, portanto, uma consequência direta da estrutura eletrônica desses.



Espectro visível da lâmpada de Hidrogênio



De fato, um espectro de emissão é uma “impressão digital” da estrutura interna da fonte.



Em termos gerais:

- Raias → efeitos individuais (discretos).
- Bandas → efeitos coletivos (contínuos).

ou ainda:

- Raias → átomos individuais.
- Bandas → grupos de átomos (moléculas).

Temos também uma correspondência com espectro devido a absorção de luz, por exemplo ao se fazer luz policromática (ex. luz “branca”) passar por um meio gasoso. Isso também está ligado as transições eletrônicas, mas agora absorvendo energia e não emitindo.

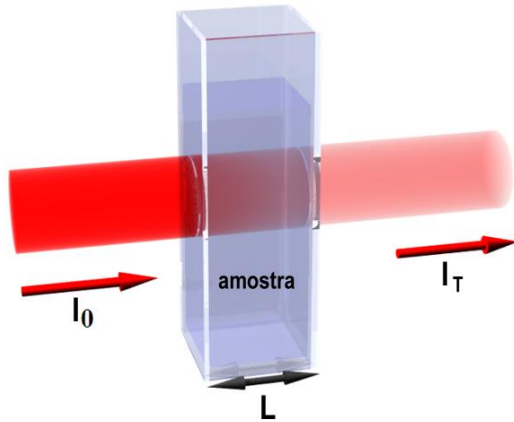


absorção fótons

emissão fótons

Transmitância, Absorbância e Refletância

Considerando a situação esquematizada abaixo, define-se:



Transmitância: $T(\lambda) = I_T(\lambda) / I_0(\lambda)$

observando a lei de Beer-Lambert: $T(\lambda) = e^{-N \cdot L \cdot \sigma(\lambda)}$

com N = concentração e σ = coeficiente de absorção. Assim, a Absorbância é definida como:

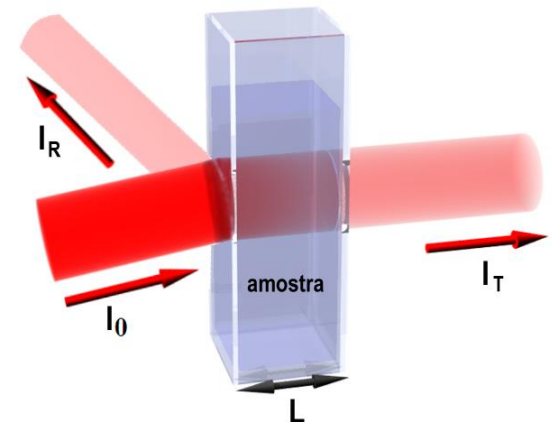
$$A(\lambda) = -\log_{10}(T(\lambda)) = -\log_{10}(I_T(\lambda) / I_0(\lambda))$$

Portanto, caso ocorra alguma absorção de luz teremos $T < 1$ e $A > 0$. Se o meio (amostra) for completamente transparente obtemos $T = 1$, ou ainda $A = 0$. Caso o meio for inteiramente opaco $T = 0$ e $A = +\infty$.

No caso de luz refletida, define-se a Refletância como:

$$R(\lambda) = I_R(\lambda) / I_0(\lambda)$$

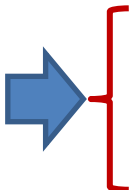
Portanto, caso ocorra alguma absorção de luz na superfície da amostra obteremos $R < 1$. Somente no caso em que estivermos tratando de um espelho perfeito teremos $R = 1$.



Métodos Espectroscópicos

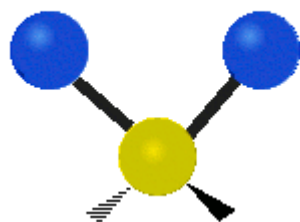
Existem diversos métodos de análises espectroscópicas, tanto molecular quanto atômica. Para cada um deles os instrumentos de medida sofrem variações. Os métodos mais comuns na química são a **Espectroscopia na faixa do Infravermelho** e **Espectroscopia nas faixas do Ultravioleta/Visível**.

Na verdade, cada faixa de comprimentos de onda, evidencia-se distintos tipos de interações da radiação eletromagnética com a matéria, fornecendo assim diferentes informações sobre a amostra sob análise. Os casos mais típicos são:

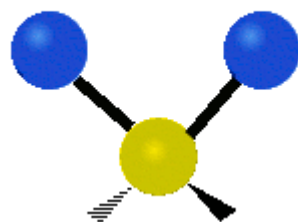


Região do Espectro	Principais Interações com a Matéria
Radio	Oscilações coletivas de partículas (oscilação plasma). Um exemplo seria a oscilação de elétrons em uma antena.
Microondas	Oscilação plasma, rotação molecular
Infravermelho	Vibração molecular, oscilação plasma (apenas em metais)
Visível	Excitação de elétron molecular, oscilação plasma (apenas em metais)
Ultravioleta	Excitação molecular e de elétrons de valência, incluindo ejeções de elétrons (efeito fotoelétrico)
Raio-x	Excitação e ejeção de elétrons, Efeito Compton (para números atômicos baixos)
Raios gama	Ejeção energética de elétrons do átomo, Efeito Compton (para todos os números atômicos), excitação do átomo do núcleo, incluindo dissociação do núcleo
Raios gama de alta energia	Criação de pares de partícula-antipartícula. Um único foton de alta energia pode criar várias partículas de alta energia e antipartículas através da interação com a matéria

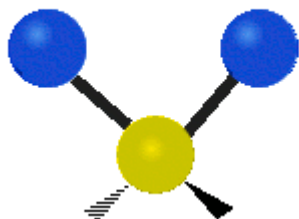
Para melhor ilustrar os modos de vibração em uma molécula, algo típico em **Espectroscopia no Infravermelho** temos:



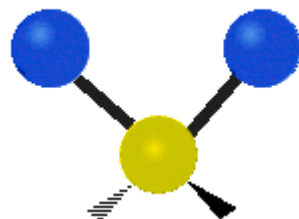
estiramento
assimétrico



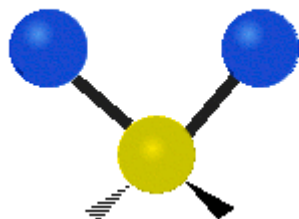
estiramento
simétrico



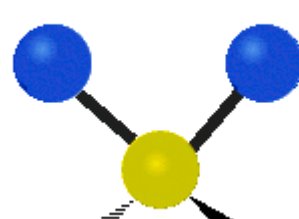
rotação



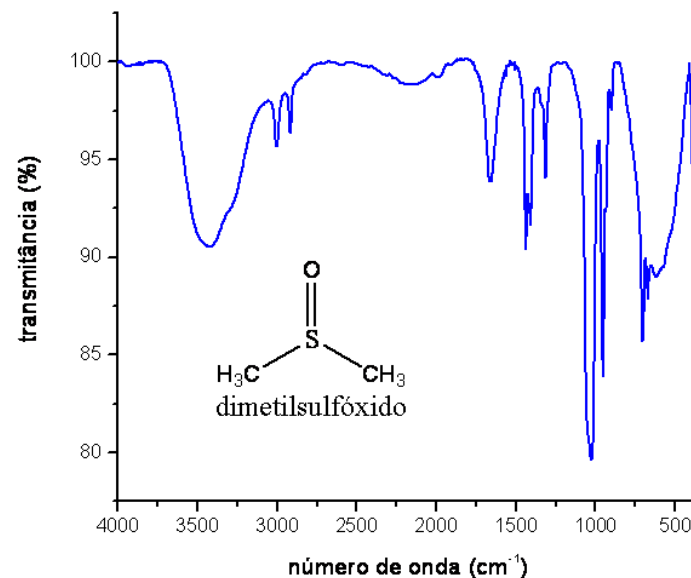
torção



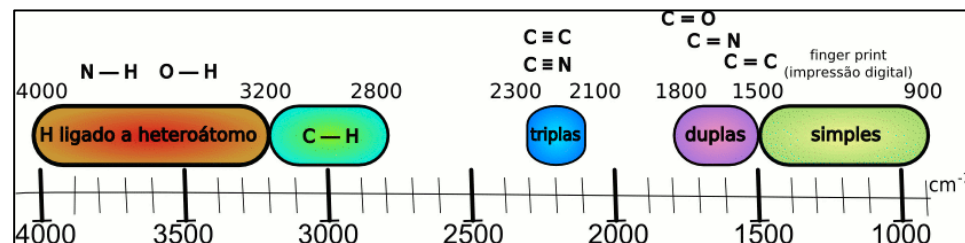
balanço



tesoura



As bandas e raias (ou bandas estreitas) de absorções são em geral muito bem documentadas na literatura!



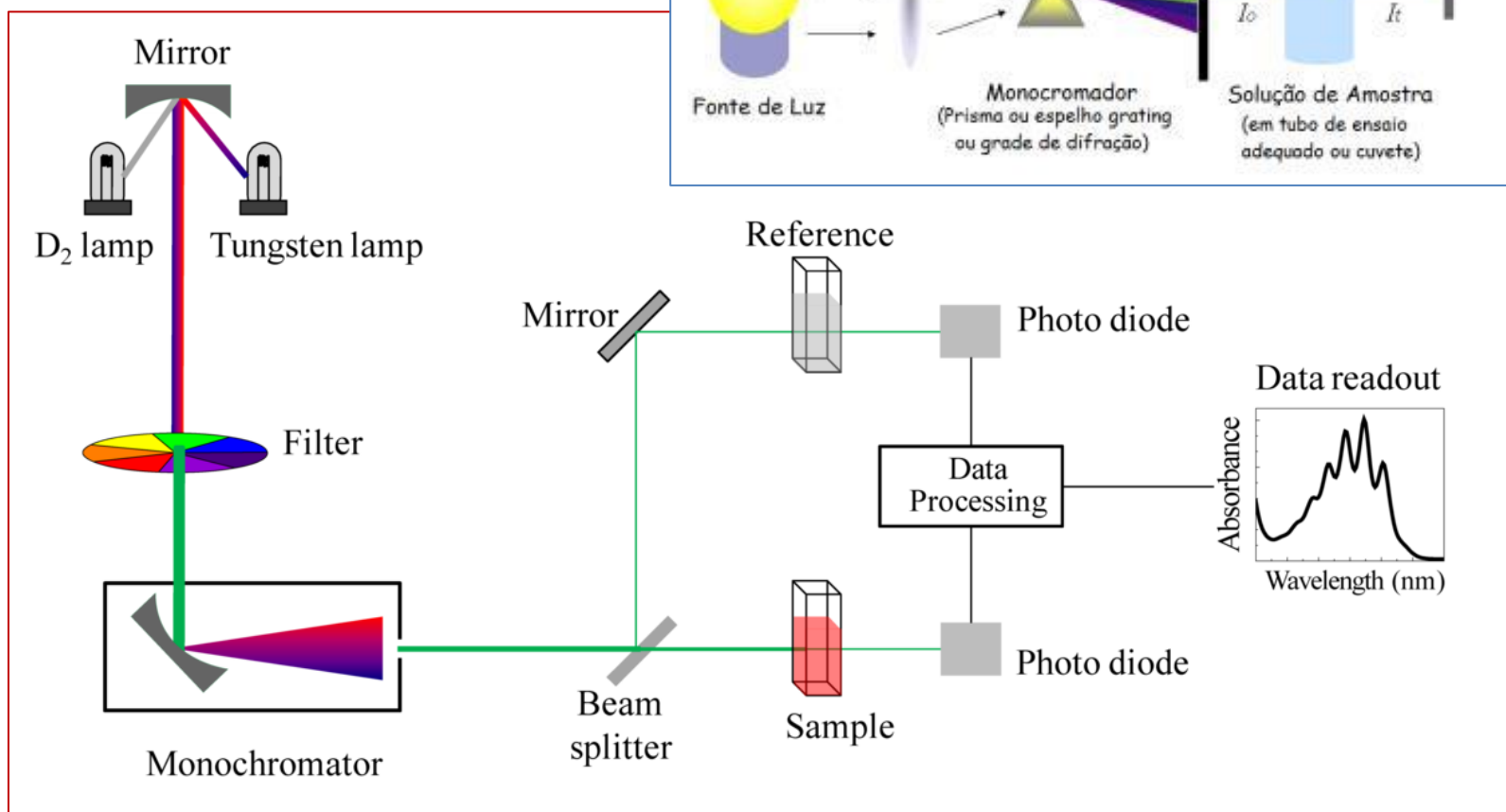
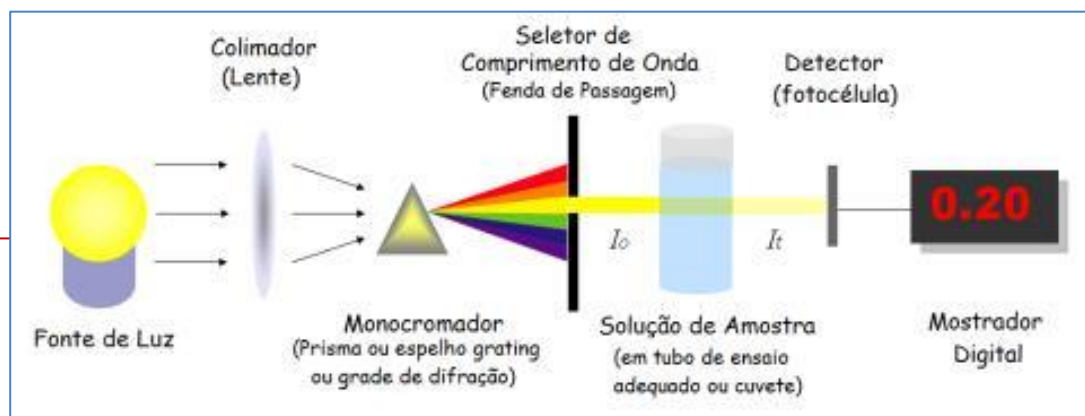
OBSERVAÇÃO: É muito comum uma técnica chamada FTIR. Contudo, ela é basicamente o mesmo que a espectroscopia no infravermelho utilizando métodos mais elaborados!

NOTA: para visualizar a animação veja o arquivo modosvib.avi

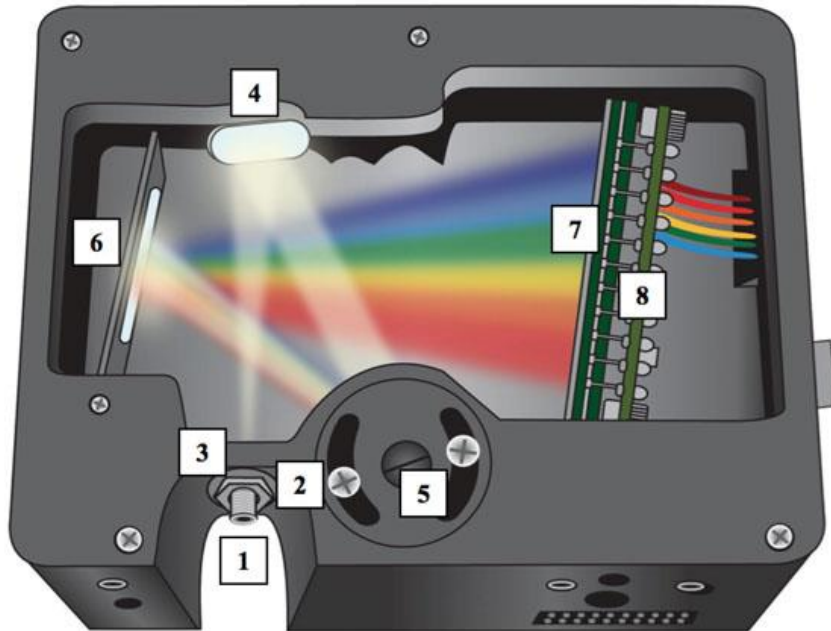
Espectrômetros

Os instrumentos de medida se apresentam de diversos modos, dependendo da técnica, fabricante, faixa de operação, etc. Alguns esquemas gerais de espectrômetros são:

Neste caso, antes de efetuarmos uma dada análise, temos que tomar um espectro base $I_0(\lambda)$ para caracterizar o sistema fonte de luz + cubeta



Nos dias atuais há até mesmo instrumentos portáteis:

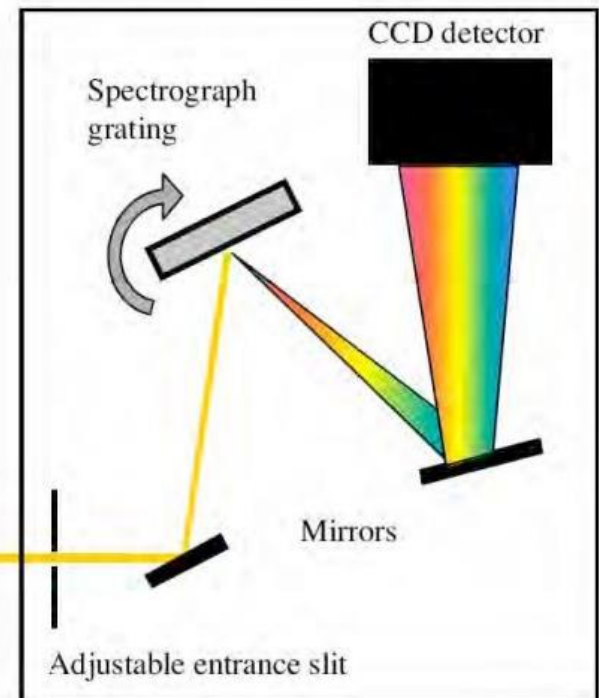


Diode-array spectrometer (Ocean Optics USB4000): Light enters the spectrometer (1) from a fiber optic cable connected to a probe. The amount of entering light is controlled with an adjustable slit (2) and a filter (3) restricts the wavelength range. The filtered light then encounters a collimating mirror (4) that focuses the beam on a diffraction grating (5). Like a prism, this grating scatters the different wavelengths onto a focusing mirror (6) that directs the light via a collector lens (7) onto the detector (CCD or CMOS) (8). The detector converts the optical signal to digital format that can be processed by a personal computer.



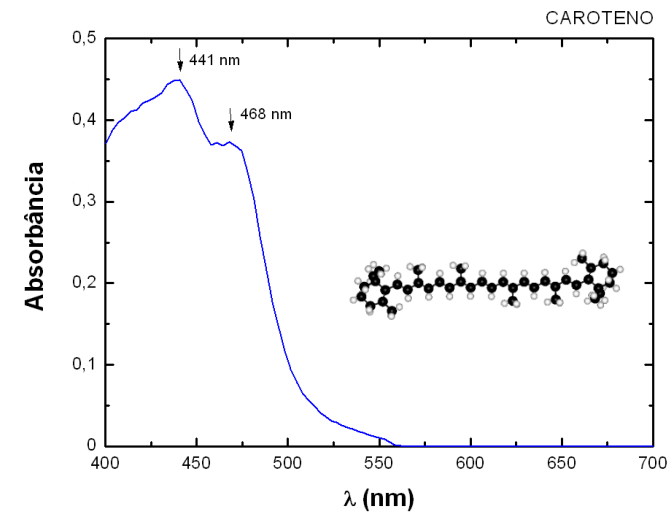
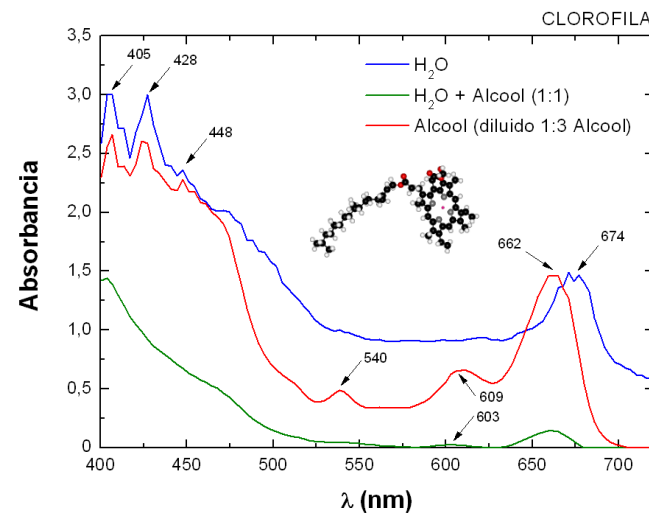
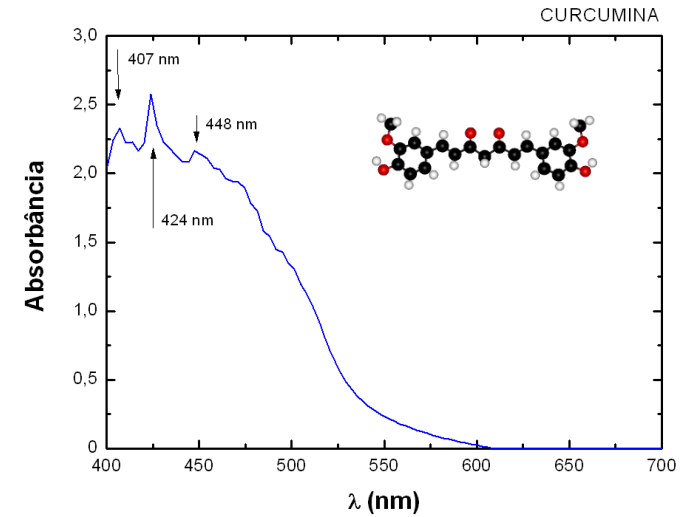
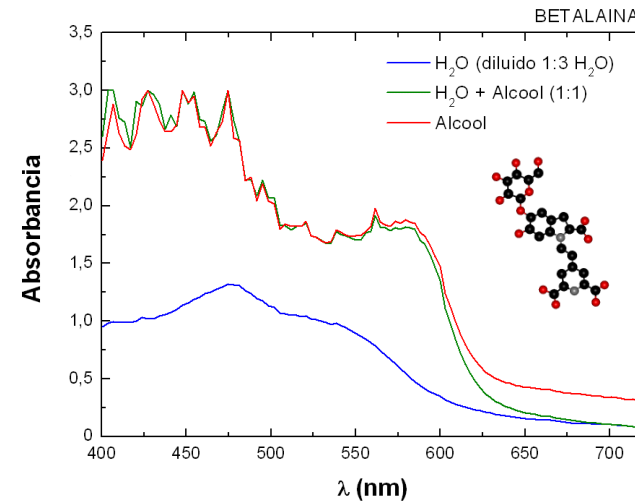
fonte
de luz

amostra



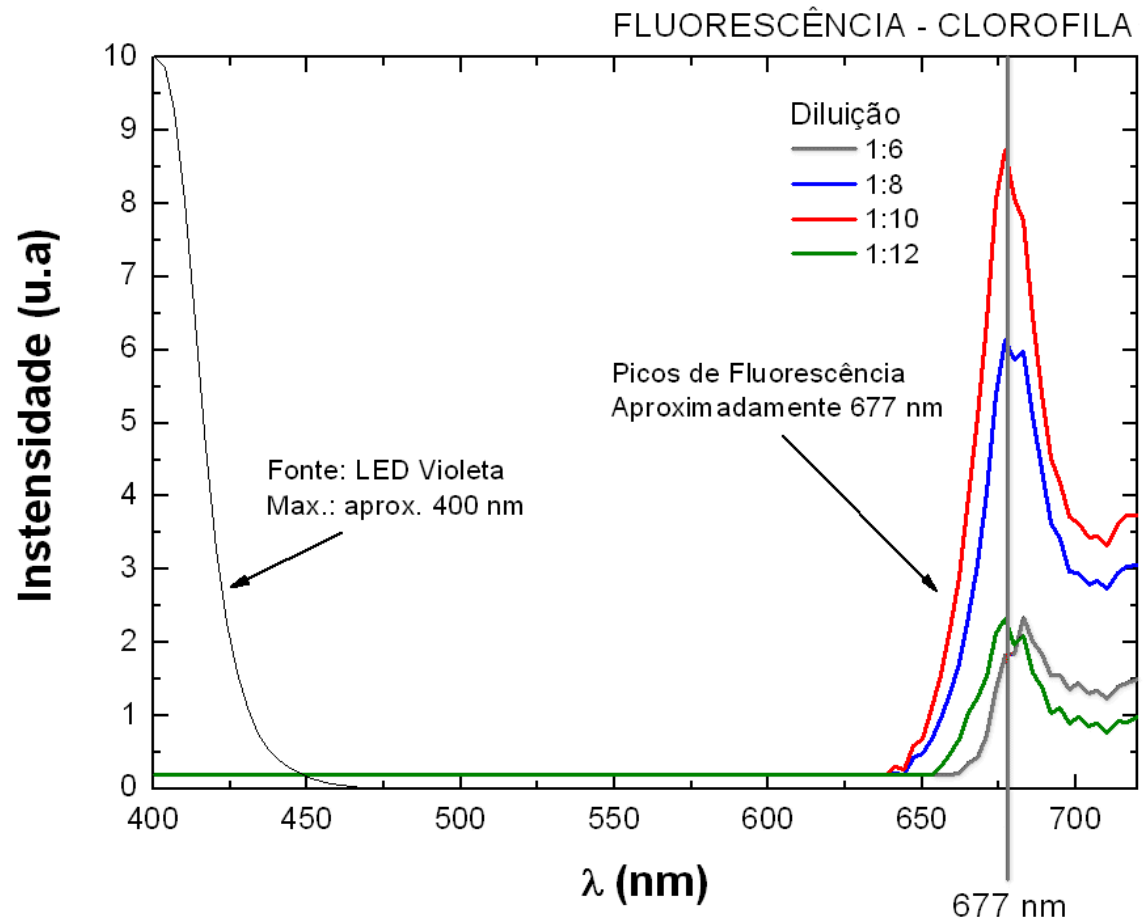
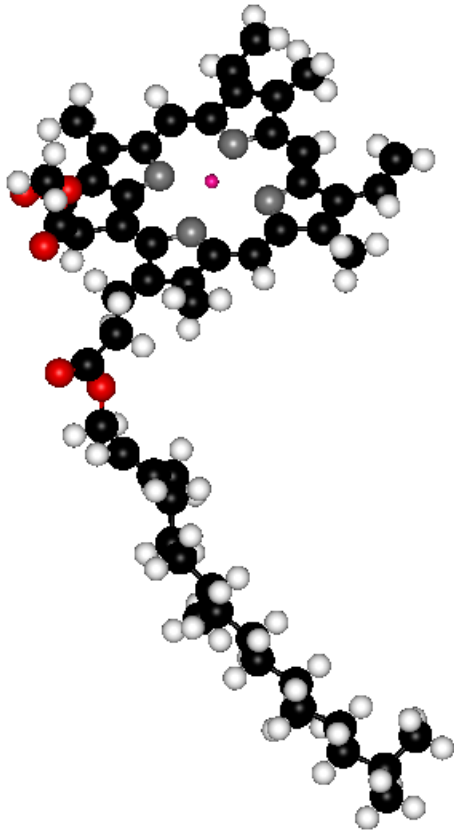
Alguns Exemplos no Visível

Um ótimo exemplo do uso da espectroscopia no visível é a análise de corantes.



Um Exemplo de Fluorescência

Fluorescência consiste em excitarmos um material com um dado comprimento de onda e ele responder emitindo luz em um comprimento diferente (geralmente maior e menos energético). Um exemplo disso é a clorofila.



Alguns Espectrômetros Comerciais



NOTA: Esta apresentação tem finalidade exclusivamente didática sem intenções comerciais, contendo diversas ilustrações retiradas de páginas da internet, bem como informações e dados dessa fonte.