

Aula 2

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO UV–VIS

META

Apresentar a natureza da energia radiante e as regiões espectrais;
apresentar as medidas de transmitância e absorvância;
apresentar as fontes de radiação e monocromadores;
apresentar a lei de Beer – Lambert;
apresentar a instrumentação: espectrofotômetros e fotômetros;
apresentar as aplicações da espectrofotometria de absorção molecular no UV-VIS.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
reconhecer as regiões espectrais e seus respectivos comprimentos de onda;
diferenciar entre energia transmitida e absorvida;
interpretar a Lei de Beer – Lambert;
identificar a instrumentação analítica relacionada a Espectrofotometria;
aplicar a Espectrofotometria de Absorção Molecular no UV–VIS em análises qualitativas e quantitativas.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimentos em estrutura atômica e molecular.

Elisangela de Andrade Passos

INTRODUÇÃO

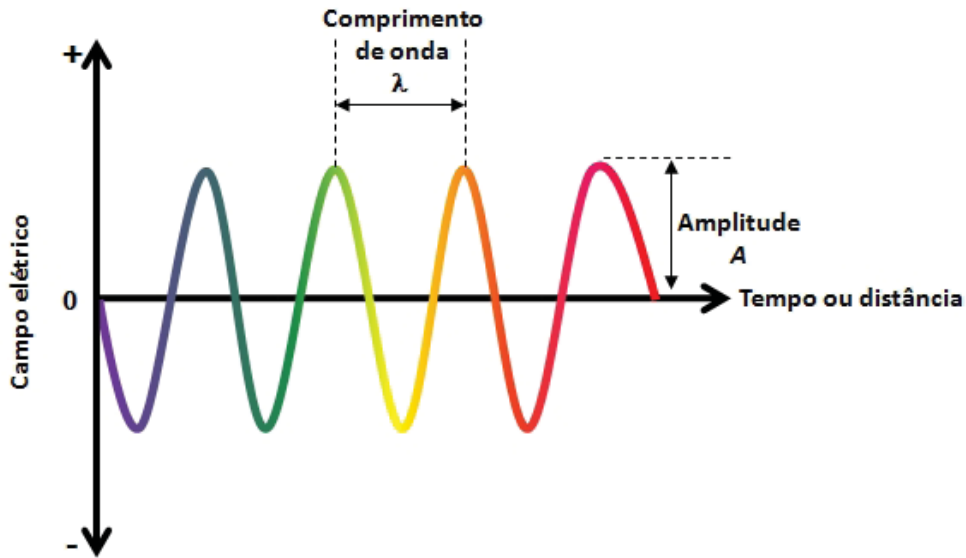
Na aula anterior foi introduzido o conceito sobre metodologias analíticas e instrumentações. Foi contextualizada a seleção de uma metodologia analítica, a instrumentação envolvida e o processo de calibração instrumental para aplicação da metodologia em um processo analítico quantitativo.

Nesta aula trataremos da Espectrofotometria de absorção molecular no Ultravioleta–Visível (UV–VIS), a qual utiliza as propriedades de interação da matéria com a radiação eletromagnética (luz) para se determinar características qualitativas e quantitativas de um analito. A toda técnica que empregue luz para determinar estas características de espécies químicas pode ser chamada de espectrofotometria. Das muitas interações (físicas e em alguns casos químicas) entre a matéria e a luz estudaremos a absorção e emissão.

NATUREZA DA RADIAÇÃO

A base da espectrofotometria foi a colorimetria. Inicialmente a cor de uma solução podia ser utilizada na identificação de uma espécie (análise qualitativa), enquanto que a intensidade da cor era utilizada na determinação da concentração desta espécie (análise quantitativa). Esta técnica foi empregada pela primeira vez para compreender a espectroscopia de absorção em análises químicas. A técnica está baseada na passagem de luz branca através de uma solução a qual, por exemplo, apresenta uma coloração vermelha. A luz branca que é composta por uma gama enorme de radiações, de diferentes comprimentos de onda, e conseqüentemente diferentes cores, tem as cores complementares ao vermelho, o amarelo e azul, absorvidas pela espécie em solução. Sendo assim, quanto maior a concentração da espécie em solução, mais amarelo e azul será absorvida e maior será a intensidade da coloração vermelha da solução.

A radiação eletromagnética pode ser descrita como uma onda (Fig. 1), com propriedades como comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude, a qual não requer suporte para propagar-se, sendo transmitida pelo espaço a velocidade superior a 1 milhão de vezes mais rápida que o som.



Representação da radiação eletromagnética em relação ao campo elétrico.

A frequência (ν), que representa o número de oscilações da onda por segundo, cuja unidade é o Hertz (Hz), pode ser relacionada com o comprimento de onda (λ) e a velocidade da luz no vácuo (c) ($2,99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) da seguinte forma:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (01)$$

A absorção de radiação eletromagnética pela matéria altera sua energia. Esta interação entre a matéria e a radiação eletromagnética é melhor compreendida se considerarmos que a radiação eletromagnética é composta por partículas energéticas, denominadas Fótons. Quando um fóton atinge a matéria, ele é destruído, e sua energia (E) é absorvida pela mesma. A energia de um fóton, e conseqüentemente da radiação, é proporcional a sua frequência, através da relação com a constante de Planck (h) ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$) como mostra a equação 02, com o comprimento de onda conforme equação 03, e com o número de onda ($\bar{\nu}$) conforme equação 04:

$$E = h\nu \quad (02)$$

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (03)$$

$$E = hc\bar{\nu} \quad (04)$$

O número de onda é outra forma de se descrever a radiação eletromagnética, e é definido como o número de ondas por centímetro (unidade cm^{-1}), o que equivale ao inverso do comprimento de onda, sendo comumente empregado para descrever a radiação na região do infravermelho.



ATIVIDADES

Exemplo envolvendo Energia dos Fótons: Uma solução contendo um analito é incidida com radiação eletromagnética com comprimento de onda de 254 nm. Qual será o ganho energético por mol de analito?

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

Sabemos que a energia de um fóton é dada por: $E = h \nu$; então:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = (6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \left[\frac{2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{(254 \text{ nm})(10^{-9} \text{ m nm}^{-1})} \right] = 7,82 \times 10^{-19} \text{ J molécula}^{-1}$$

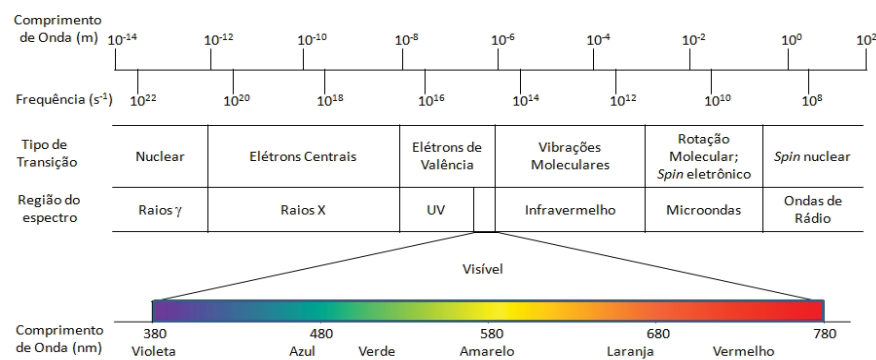
$$(7,82 \times 10^{-19} \text{ J molécula}^{-1})(6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}) = 470.966,58 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 471 \text{ kJ mol}^{-1}$$

REGIÕES ESPECTRAIS

Os olhos humanos podem enxergar apenas a luz visível (VIS), na qual a radiação apresenta um comprimento de onda de 780 a 380 nm. A outra faixa de radiação estudada, a Ultravioleta (UV), inicia em 380 nm e finaliza em 180 nm. Ambas as radiações possuem energia suficiente para excitar elétrons de valência de átomos e moléculas, e conseqüentemente estão envolvidas com excitações eletrônicas.

A esta faixa de radiações com diferentes energias (frequências), e, portanto, de comprimentos de ondas atribui-se o nome de espectro eletromagnético. O espectro eletromagnético (Fig. 2) engloba radiações de Ressonância Nuclear Magnética (RMN), com energia na ordem de $10^{-3} \text{ J mol}^{-1}$, passando por Ressonância de Spin Eletrônica (RSE), Microonda, Infravermelho, Visível e Ultravioleta, Raios X, chegando aos Raios γ , com energia na ordem de 10^9 J mol^{-1} .



Regiões do espectro eletromagnético.

FONTES DE RADIAÇÃO E LEI DE BEER – LAMBERT

As fontes mais comuns de radiação eletromagnética são as lâmpadas de H₂ e D₂ (160 – 380 nm), tungstênio (320 – 2400 nm) e xenônio (200 – 1000 nm). Fontes térmicas e químicas também são aplicadas em casos específicos.

Quando um analito está sem a ação de nenhum estímulo, ele encontra-se no seu estado fundamental. Quando ele é submetido a uma radiação eletromagnética e absorve um fóton, algumas das espécies do analito sofrem uma transição para um estado de maior energia ou estado excitado. Através deste processo obtemos informações sobre o analito medindo-se a radiação eletromagnética emitida quando ele retorna ao estado fundamental ou a quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação, sendo que a parte da molécula responsável pela absorção de luz chamada de cromóforo. Aos dois processos descritos chamamos de espectroscopia de fotoluminescência ou emissão e espectroscopia de absorção, respectivamente.

Na espectroscopia de absorção, a Absorbância (A) de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica (05).

$$A = -\log T \quad (05)$$

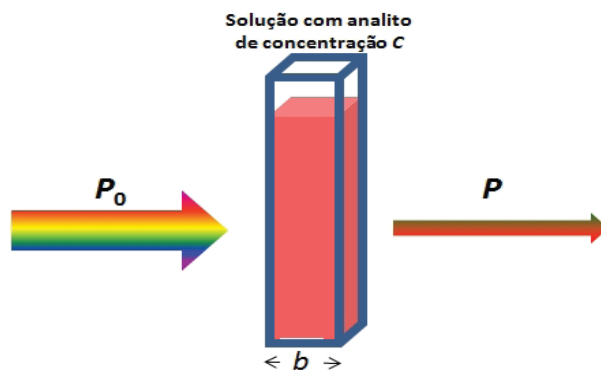
A transmitância é definida como a fração da luz original que passa pela amostra. Considere um feixe de radiação com potência inicial P₀ (Fig. 3), este ao atravessar uma solução contendo uma espécie, absorve fótons e a potência radiante decresce ao nível P. A transmitância será expressa como a equação 06, e a transmitância percentual (%T) conforme equação 07.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (06)$$

$$\%T = \frac{P}{P_0} 100 \quad (07)$$

Portanto a Absorbância pode ser reescrita da seguinte forma:

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad (08)$$



Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente.

Então, quando nenhuma luz é absorvida ($P = P_0$), A será igual a zero. Se 90 % da luz é absorvida, 10 % será transmitida e $P = P_0/10$. Para esta razão, $A = 1$. Assim, se apenas 1

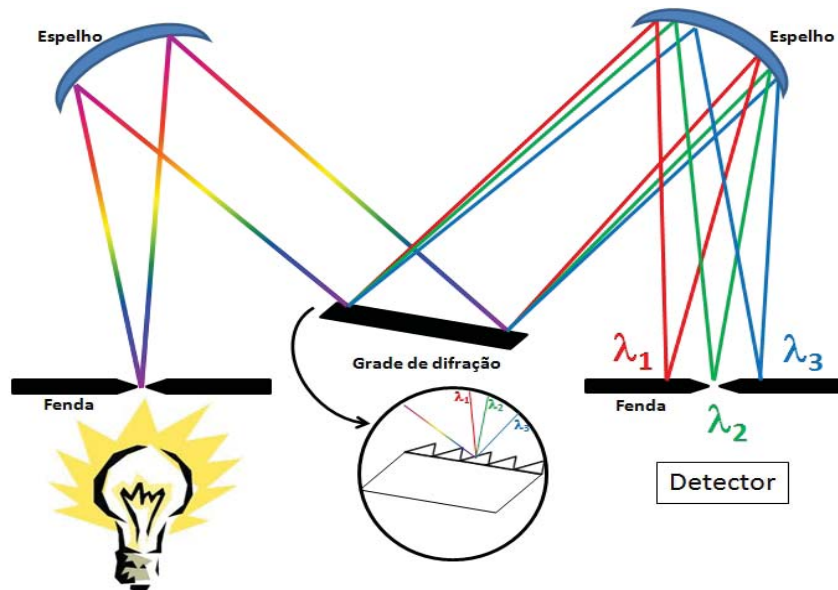
A este processo está atribuída a Lei de Absorção, também conhecida como Lei de Beer – Lambert. Esta lei nos diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes (C) e da extensão do caminho (b) sobre o qual ocorre a absorção. A Lei de Beer, como também é chamada, está representada a seguir:

$$A = \epsilon bC \quad (09)$$

A grandeza ϵ (epsílon) representa a absorvidade molar, e é expressa em $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o que torna a Absorbância adimensional. A absorvidade molar indica qual a quantidade de luz que é absorvida num determinado comprimento de onda. O caminho óptico (b) é expresso em cm, e a concentração (C) expressa em mol L^{-1} .

MONOCROMADOR

Como há a possibilidade de mais de um analito presente na amostra, contribuir para absorção de radiação dentro de uma larga faixa de comprimento de onda, por esta razão usualmente tentamos selecionar um comprimento de onda específico, onde o analito apresenta o maior valor de absorvidade molar e/ou que possa ser distinguido dentre os demais interferentes da solução. Para realizar esta seleção são mais comumente empregados os monocromadores. A vantagem dos monocromadores está na possibilidade de selecionar diferentes comprimentos de onda sem a necessidade de modificações físicas no instrumento, diferente dos filtros de absorção, além da melhor resolução e das limitações de comprimentos de ondas que os filtros podem apresentar. No monocromador (Fig. 4), a luz policromática é direcionada por espelho para uma grade de difração, a qual separa a luz nos seus diferentes comprimentos de onda, enviando a outro espelho que direcionará a fenda de saída. A seleção do comprimento de onda é feito através da rotação da grade de difração.



Esquema típico de monocromador com dispersão de radiação por grade de difração.

O primeiro detector em espectroscopia óptica foi o olho humano, que naturalmente possui precisão e sensibilidade limitada quanto à radiação eletromagnética. Modernos detectores usam sensíveis transdutores para converter sinais baseados em fótons em sinais elétricos, sendo os mais comuns os fototubos e os fotomultiplicadores.



ATIVIDADES

Exemplo envolvendo Absorbância, Transmitância e Lei de Beer: Determine o percentual de luz que emerge (%T) de uma solução 0,00240 mol L⁻¹ de uma substância com coeficiente de absorvidade molar de 313 L mol⁻¹ cm⁻¹ numa célula com 20 mm de caminho óptico.

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

Através da Lei de Beer será possível determinar a Absorbância da solução. Para isto precisamos da concentração molar da solução, da absorvidade molar e do caminho óptico. Todos em unidades que levem a um valor adimensional, como mostrado a seguir:

$$A = \epsilon b C = (313 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) (2 \text{ cm}) (0,00240 \text{ mol L}^{-1}) = 1,50$$

Sendo: $A = -\log T$; $T = 10^{-A} = 10^{-1,50} = 0,0316$

Então: $\%T = T \times 100 = 3,16 \%$

Apenas 3,16 % da luz incidente emergem da solução.

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 observamos os desvios da proporcionalidade direta entre a absorvância e a concentração, quando o caminho óptico b é mantido constante.

Limitações reais: A Lei de Beer descreve o comportamento da absorção somente para soluções diluídas. 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 das suas vizinhas, afetando diretamente na relação linear absorvância x concentração. Efeito similar pode ocorrer em soluções diluídas que apresentam altas concentrações de outras espécies, como por exemplo, eletrólitos.

Limitações aparentes:

Desvios químicos - aqueles que ocorrem devido à associação ou dissociação da espécie absorvente ou então o constituinte não é completamente convertido em uma única espécie absorvente;

Desvios Instrumentais - i) são desvios que ocorrem devido ao instrumento utilizado na medição da absorvância. ii) Largura finita da faixa espectral escolhida; iii) Radiação estranha refletida dentro do equipamento que alcançou o detector; iv) Variação da resposta do detector; v) Flutuação da intensidade da fonte.

ESPECTROFOTÔMETROS E FOTÔMETROS

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 (VIS) ou infravermelha (IV), por isso, ambos são reconhecidos como instrumentos ópticos.

Em geral os instrumentos ópticos que operam com UV-VIS e IV, apresentam 5 componentes básicos: 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; e 5) uma unidade de processamento e de leitura do sinal.

A Figura 5 apresenta um esquema para um espectrofotômetro de varredura com feixe duplo.

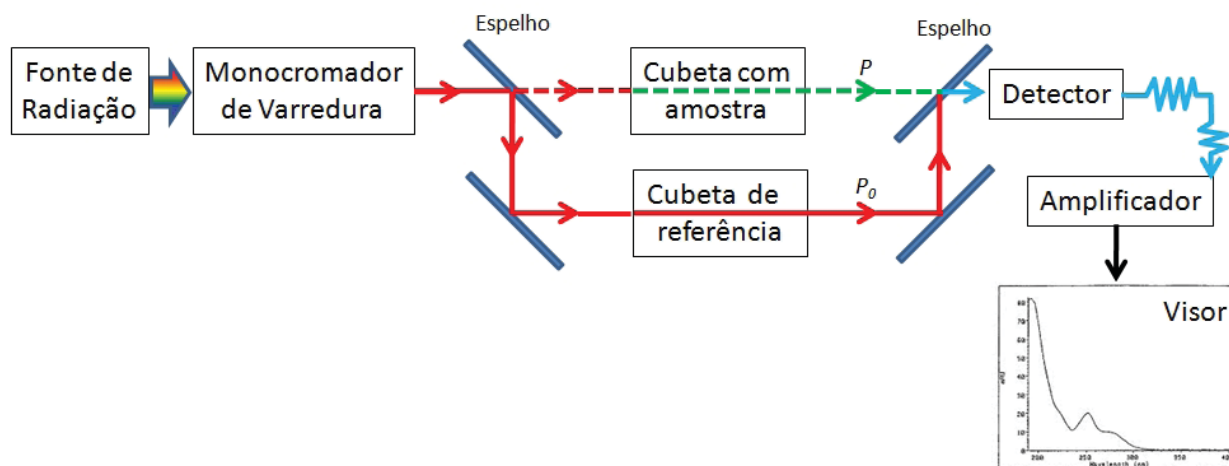
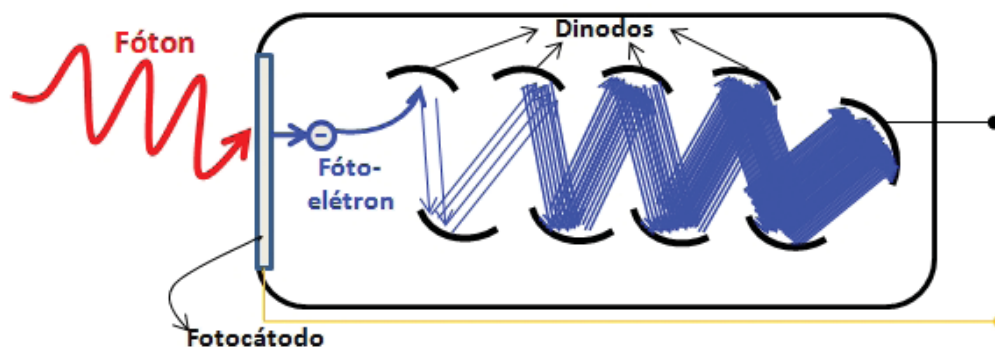


Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de varredura com feixe duplo.

As fontes contínuas de radiação já foram discutidas anteriormente, assim como o princípio de funcionamento do monocromador, que neste caso se diferencia por realizar a seleção unitária de comprimento de onda durante toda a extensão da região do UV-VIS, num determinado intervalo de tempo, fazendo com que a amostra seja submetida a análise em toda a extensão do espectro, o que é conhecido como modo Scan.

O recipiente que irá conter a amostra, a Cubeta, assim como as demais partes do instrumento que terão contato com a radiação, como lentes, espelhos, janelas e células, deve ser capaz de conduzi-la sem causar interferências ou que sejam interferências sistemáticas e controladas. As cubetas, por exemplo, para aplicações na região do visível, podem ser confeccionadas em vidro silicato comum, devido seu baixo custo. Já para aplicações na região do UV devem ser substituídas por quartzo, já que o vidro começa a absorver radiação com comprimento de onda inferior a 380 nm.

A função do detector é converter as informações espectroscópicas, como potência radiante transmitida, fluorescente ou emitida em uma quantidade mensurável. Os sistemas mais empregados são os detectores de fótons, como os fototubos, tubos fotomultiplicadores, fotodiodos de silício e o arranjo de fotodiodos. Nos dois primeiros, uma camada de material fotoemissor que está sobre a superfície côncava de um fotocátodo, emite elétrons quando irradiado com luz de energia apropriada. Estes fotoelétrons na presença de um eletrodo carregado positivamente produzem uma fotocorrente a qual pode ser amplificada e medida. Neste contexto, o tubo fotomultiplicador é mais sensível que o fototubo, por apresentar diversos eletrodos (dinodos) para captura dos fotoelétrons, como mostra a Figura 6.



Esquema de um tubo fotomultiplicador.

O Detector de Arranjo de Diodos, em função da sua estrutura compacta e miniaturizada, cerca de 1000 fotodiodos de silício podem ser fabricados lado a lado em uma única lâmina (chip) de silício, proporcionam quando um ou dois arranjos são colocados na extensão do plano focal do monocromador, analisar de forma simultânea todos os comprimentos de onda incidentes na amostra. Além dos sistemas mais usuais descritos acima, outros sistemas de detecção podem ser encontrados em espectrômetros.

Assim, um espectrômetro é um instrumento espectroscópico que utiliza um monocromador (ou policromador) juntamente com um transdutor (detector) 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 absorvância. Já os fotômetros empregam um filtro para a seleção do comprimento de onda ao invés do monocromador. Sua vantagem em relação ao espectrofotômetro é a simplicidade, robustez e baixo custo. A principal desvantagem é que o monocromador na espectrofotometria possibilita a alteração contínua do comprimento de onda sendo possível obter informações a cerca do espectro de absorção da amostra (Scan), diferente da limitação do filtro de absorção.

APLICAÇÕES DA ESPECTROFOTOMETRIA

Um fato importante antes de iniciarmos nossos estudos da aplicação desta técnica, é lembrarmos que a absorvância de uma solução em qualquer comprimento de onda, é a soma das absorvâncias de todas as espécies presentes em solução, logo, devemos tomar cuidado quando estamos tratando de uma solução contendo mistura de espécies moleculares que absorvem a radiação ultravioleta e visível.

A absorção da radiação ultravioleta e visível por moléculas geralmente ocorre em uma ou mais bandas de absorção eletrônicas, identificadas no espectro como as regiões de maior intensidade da absorvância. Cada uma das bandas é constituída de muitas linhas discretas, mas próxima umas das

outras, originadas pela transição de um elétron de um estado fundamental para um dos muitos estados vibracionais e rotacionais associados com cada estado excitado de energia eletrônica.

ABSORÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS

A absorção de radiação por moléculas orgânicas na região de comprimento de onda entre 180 e 780 nm resulta das interações entre fótons e elétrons que estão participando diretamente da formação de uma ligação química (e são, assim, associados a mais de um átomo) ou estão localizadas sobre átomos como os de oxigênio, enxofre, nitrogênio e halogênios.

O comprimento de onda no qual uma molécula orgânica absorve depende de quão fortemente seus elétrons estão ligados. Assim, a energia necessária para deslocar o elétron de seu estado fundamental para um excitado, está inversamente relacionada ao comprimento de onda, como já estudado.

Os elétrons compartilhados em ligações simples carbono-carbono e carbono-hidrogênio, estão tão fortemente ligados, que é necessária uma energia relacionada a radiação eletromagnética com comprimentos de ondas inferiores a 180 nm, por isso, não tem sido amplamente explorados para finalidades analíticas. Já os elétrons envolvidos em ligações duplas e triplas das moléculas orgânicas são mais facilmente excitados exibindo picos de absorção úteis. Os grupos orgânicos insaturados que absorvem nas regiões do ultravioleta e visível são conhecidos como cromóforos, sendo os mais comuns os alcenos, dienos, carbonila, aromáticos, azo, entre outros. As características de uma banda de absorção não são consequência das características de um cromóforo isolado, pois estes podem sofrer influência do solvente, bem como por outros detalhes estruturais da molécula, como por exemplo, a conjugação entre dois ou mais cromóforos, causando um deslocamento do máximo do pico.

ABSORÇÃO POR COMPOSTOS INORGÂNICOS

Em geral, os íons e os complexos dos elementos das primeiras duas séries de transição absorvem as bandas largas da radiação visível em pelo menos um de seus estados de oxidação e são como resultado, coloridos. Estas absorções estão relacionadas às transições eletrônicas entre os orbitais d preenchidos e não-preenchidos, com energias que dependem dos ligantes dos átomos metálicos.

APLICAÇÕES QUALITATIVAS

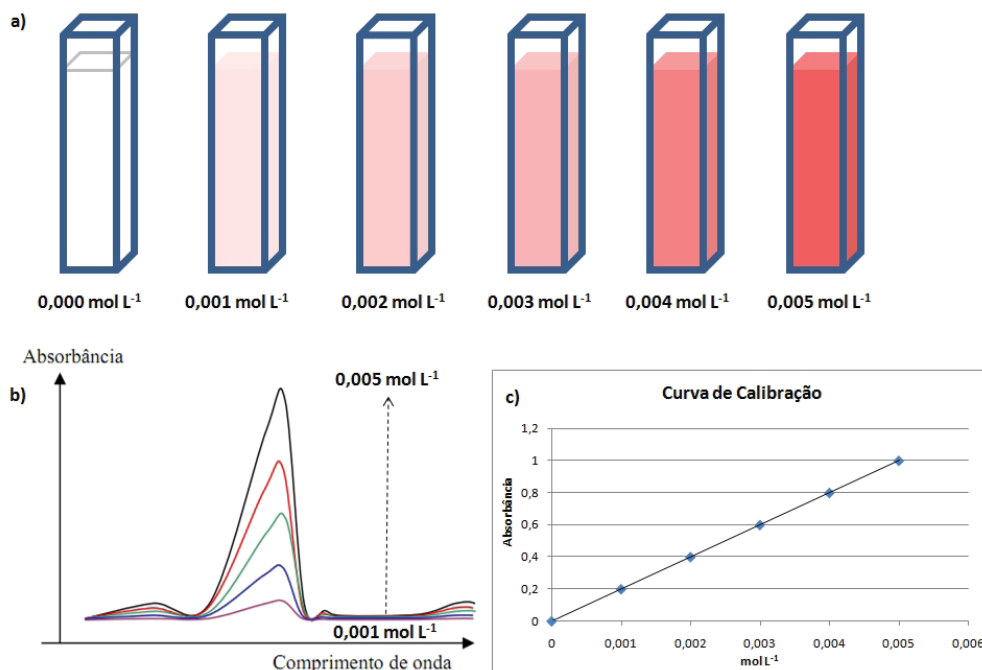
As medidas espectrofotométricas com a radiação ultravioleta e visível são úteis para identificar a presença dos grupamentos cromóforos já cita-

dos anteriormente, uma vez que a maior parte da estrutura das moléculas orgânicas não absorve nestas regiões. Picos na região de 200 a 400 nm indicam a presença de grupos insaturados ou átomos como o de enxofre ou dos halogênios. Através do espectro (Scan) do analito é possível ter uma idéia da estrutura química, em função dos grupos cromóforos identificados pelas relações entre as absorvâncias e os comprimentos de ondas, contudo, os espectros não apresentam informações suficientes para a identificação inequívoca da molécula, sendo necessário estar relacionada a outras técnicas complementares como, ressonância magnética nuclear, infravermelho, espectrometria de massas, entre outras.

APLICAÇÕES QUANTITATIVAS

A espectroscopia de absorção apresenta algumas características que a coloca como uma das técnicas mais úteis disponíveis ao químico para uma análise quantitativa. Dentre estas características podem ser citadas: Ampla aplicabilidade – um número enorme de compostos (orgânicos e inorgânicos) absorve na região do UV-VIS, e parte das não-absorventes podem ser convertidas em um derivado que absorve; Alta sensibilidade – a técnica é capaz de detectar concentrações da ordem de 10^{-5} mol L⁻¹, podem chegar a alguns casos até 10^{-7} mol L⁻¹; Seletividade – com frequência pode se trabalhar em um comprimento de onda específico ao seu analito, tornando assim, desnecessário qualquer método prévio de separação, ou ainda, caso ocorra à sobreposição de bandas, medidas adicionais podem eliminar estas interferências; Boa exatidão – os erros relativos relacionados a esta técnica estão na faixa de 1 % a 5 %, podendo ser frequentemente reduzidos a décimos por cento; Acessibilidade – as medidas espectrofotométricas são realizadas de forma fácil e rápida.

Uma primeira etapa em qualquer análise espectrofotométrica é o desenvolvimento de condições que produzam uma relação reprodutível (preferencialmente linear) entre a absorvância e a concentração do analito. Para isto, deve-se trabalhar na seleção do comprimento de onda característico ao analito e onde ocorra o máximo de absorvância, que pode ser obtido através de uma análise prévia de varredura, o que dará maior sensibilidade ao método. A determinação da relação entre a absorvância e a concentração, que estabelecerá a curva de calibração, deve abranger uma faixa razoável de concentração e englobar a composição da amostra. Deve-se ficar atento as variáveis que podem influenciar a absorvância, tais como, o pH, a temperatura, altas concentrações de eletrólitos e a presença de interferentes. A adição de padrão pode minimizar o efeito desta última. A Figura 7 apresenta um resumo desta aplicação.



a) cubetas contendo soluções padrão de diferentes concentrações; b) região do espectro escolhida para a análise quantitativa por apresentar as características necessárias; c) curva de calibração que relaciona a Absorbância x Concentração do analito nas soluções padrão.

Através da curva de calibração é possível obter uma equação da reta do tipo $y = ax + b$, onde y = absorbância; x = concentração do analito na solução; a = coeficiente angular da reta; e b = coeficiente linear da reta. De posse dos dados da equação da reta é possível submeter a amostra a análise nas mesmas condições, obtendo-se a absorbância da solução. Através do valor da absorbância pode-se aplicar na equação da reta e encontrar a concentração molar do analito na amostra analisada.

LEIA MAIS

Leiam o artigo intitulado “Espectroscopia molecular” que está disponível na plataforma. Em seguida, faça um resumo sucinto das principais idéias do texto.

PARA SABER MAIS

Se você se interessou pelo tema e deseja saber mais, consulte os capítulos 24 e 26 do livro Fundamentos de Química Analítica, 8a Edição, Editora Thomson, escrito pelos autores Skoog, West, Holler e Crouch.

CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentados os conceitos relacionados à base da espectrofotometria, suas características, instrumentação e aplicação.



RESUMO

A espectrofotometria está baseada na utilização da radiação eletromagnética (luz) para obter informações estruturais de compostos orgânicos e inorgânicos, análise qualitativa, e pode ser aplicada na determinação da concentração de um analito num determinado sistema, análise quantitativa. No modo qualitativo, a espectrofotometria de varredura (Scan), apresenta um espectro referente a absorbância do analito em toda a extensão da região do UV-VIS, sendo empregado na identificação de grupos cromóforos na estrutura da molécula, e funcionando como uma prévia da análise quantitativa para a seleção onde se encontra o máximo de absorbância num comprimento de onda específico para o analito. Na análise quantitativa, o foco está na seleção da melhor região do espectro que apresente uma relação absorbância x concentração, que tenha preferencialmente uma relação linear englobando uma ampla faixa de concentração que atenda a concentração do analito na solução problema. Para todas estas aplicações é importante conhecer a natureza da energia radiante, suas regiões e as energias envolvidas em cada comprimento de onda, uma vez que a técnica relaciona a energia absorvida ou emitida para a excitação de elétrons.



ATIVIDADES

1. Qual a energia por fóton da linha D do átomo de sódio ($\lambda = 589 \text{ nm}$)?
2. Uma amostra apresenta uma transmitância de 50 %. Qual será sua absorbância?
3. Uma solução $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de um analito foi colocada em um cubeta com caminho óptico igual a 1 cm. Quando submetido ao comprimento de onda de 490 nm, a solução do analito apresentou uma absorbância igual a 0,338. Qual é a absorvidade molar do analito neste comprimento de onda?
4. Sabendo que a curva de calibração, apresentada na Figura 7, representa a determinação de Ferro em água pelo método da o-Fenantrolina, e que a curva apresenta uma equação da reta do tipo $A = 200 M + 0$; determine a concentração molar de Ferro em uma amostra que foi analisada nas mesmas condições e apresentou absorbância igual a 0,665.

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Sabemos que a energia de um fóton é dada por: $E = h \nu$; então substituindo a frequência (ν) pela relação entre a velocidade da luz / comprimento de onda, temos:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = (6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \left[\frac{2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{(589 \text{ nm})(10^{-9} \text{ m nm}^{-1})} \right] = 3,37 \times 10^{-19} \text{ J molécula}^{-1}$$

Como sabemos este é o valor da energia referente a um fóton, caso queiramos extrapolar para um mol de moléculas devemos multiplicar pelo número de Avogadro, $6,02 \times 10^{23}$.

2. Vamos lembrar o como obtemos %T; O %T = T 100, logo a transmitância será:

$$50 = T 100; T = 50 / 100; T = 0,500$$

Sabendo que a relação entre transmitância e absorbância é dada por $A = -\log T$, a absorbância será:

$$A = -\log 0,500; A = 0,301$$

3. Através da Lei de Beer é possível relacionar a Absorbância da solução, a concentração da solução, o caminho óptico e a absortividade molar como mostrado a seguir:

$$A = \epsilon b C$$

Substituindo os valores que o enunciado fornece, temos:

$$A = \epsilon b C$$

$$0,338 = \epsilon (1 \text{ cm}) (5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})$$

$$\epsilon = 676 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

4. Como a equação da reta referente a curva de calibração já apresenta a relação Absorbância x Concentração, temos:

$$A = 200 M$$

$$M = A / 200 = 0,665 / 200 = 0,00332 \text{ mol L}^{-1} \text{ de Ferro na amostra}$$



AUTO-AVALIAÇÃO

- Consigo reconhecer as regiões espectrais e seus respectivos comprimentos de onda?
- Diferencio entre energia transmitida e absorvida?
- Sou capaz de interpretar a Lei de Beer – Lambert?
- Consigo identificar a instrumentação analítica relacionada a Espectrofotometria?
- Sinto-me capaz de aplicar a espectrofotometria de absorção molecular no UV–VIS em análises qualitativas e quantitativas?



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula iremos trabalhar a espectroscopia de absorção atômica na região do UV-VIS.

REFERÊNCIAS

- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7 ed. Tradução de Bordinão, J. [et al.]. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007.
- HARVEY, D. *Modern Analytical Chemistry*, 1st edition, McGraw Hill: Boston, 2000.
- ROBINSON, J.W.; FRAME, E.M.S; FRAME II, G.M. *Undergraduate Instrumental Analysis*, 6th edition, Marcel Dekker, New York, 2005.
- OLIVEIRA, L.F.C. Espectroscopia molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 4, 2001.