

Actividade laboratorial (AL 1.5)

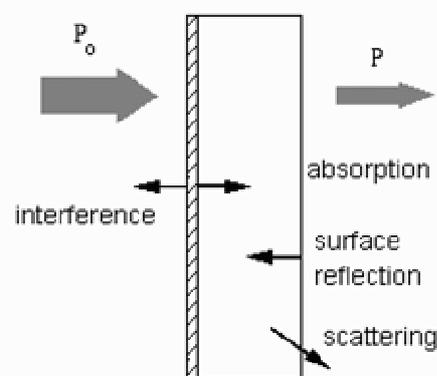
Como determinar a concentração de uma solução corada pela intensidade da sua cor?

1. Origem da cor das soluções:

Algumas substâncias têm capacidade para "absorver" "partes" do espectro electromagnético na região ultravioleta (UV) e/ou visível (Vis) e de "transmitir" as "restantes partes". A cor que vemos das substâncias resulta da combinação das "partes" que não foram absorvidas (no Vis). Muito sucintamente, esta absorção de radiação / cor resulta da presença de cromóforos, que podem ser:

- moléculas, em geral orgânicas, cujas estruturas têm componentes com capacidade de absorver "partes" da radiação visível;
- iões complexos de determinados metais de transição, cuja estrutura electrónica permite que se dêem, por exemplo, as chamadas "transições d-d", que, de um modo geral, correspondem a absorção na região Vis.

A Figura ao lado mostra um feixe de luz monocromática, de intensidade P_0 , dirigido a uma amostra em solução. Se houver absorção o feixe deixa a amostra com uma intensidade P (os processos de reflexão e de dispersão também contribuem para diminuir a intensidade da luz emergente P).



A quantidade de radiação absorvida pode medir-se de vários modos:

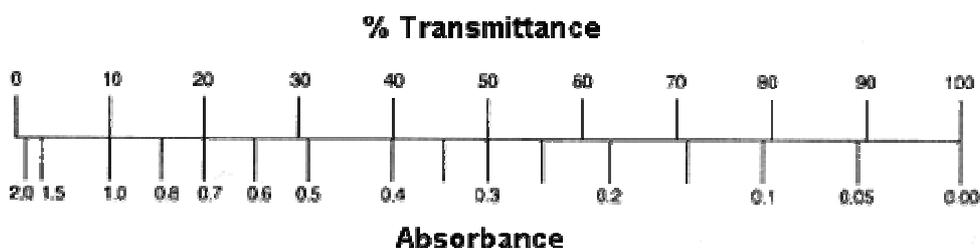
Transmitância : $T = P / P_0$

% Transmitância : $\%T = 100 T$

Absorvância: $A = \log_{10} P_0 / P$
 $A = \log_{10} 1 / T$
 $A = \log_{10} 100 / \%T$
 $A = 2 - \log_{10} \%T$

A equação $A = 2 - \log_{10} \%T$ permite calcular a absorvância a partir da transmitância.

O diagrama a seguir ilustra a relação entre absorvância e transmitância.



Se a radiação atravessa uma solução sem haver absorção, então a **absorvância** desta é **0** e a percentagem de **transmitância** é **100%**. Se toda a radiação é absorvida, a % de transmitância é **0** e a absorção é infinita [1].

2. Lei de Beer-Lambert

A relação entre a intensidade da cor de uma solução e a concentração dessa solução (isto é, a concentração da espécie absorvente na solução) é dada pela expressão:

$$A = \epsilon l c \quad A = \text{absorvância (sem unidades, pois } A = \log_{10} P_0 / P)$$

ϵ = coeficiente de absorvidade molar ($\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$)

l = percurso óptico - *ie*, a espessura da célula em que está contida a amostra (cm)

c = concentração do composto em solução (mol L^{-1})

P: Qual o significado desta Lei? **R:** A absorvância **A** da solução é directamente proporcional a cada um dos outros parâmetros ϵ , l e c (não tendo em conta os desvios a esta lei).

Notas: i) ϵ é referente a um comprimento de onda específico;
 ii) se a amostra contiver diversas espécies que absorvem radiação àquele comprimento de onda, a absorvância total, àquele comprimento de onda, é a soma de todas "as absorvâncias" [1].

Algumas questões [1].:

P: Porque é que, em geral, se expressa a Lei de Beer-Lambert "em absorvância" em vez de em "%T" ?

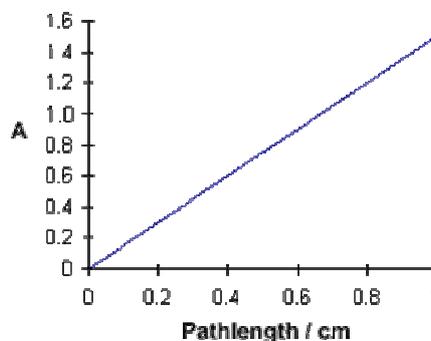
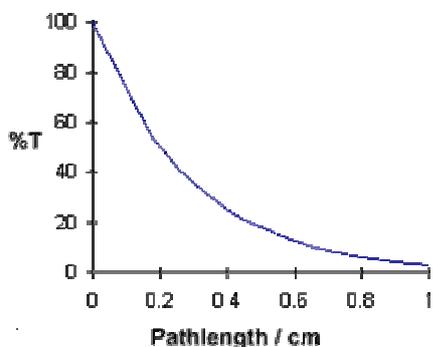
R: i) Tome-se em atenção as equações...

$$A = \epsilon l c$$

$$\%T = 100 P / P_0 = e^{-\epsilon l c}$$

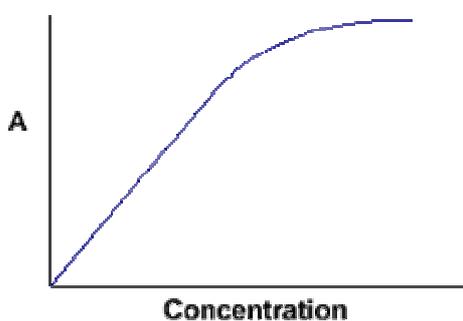
ii) Considere-se uma solução de sulfato de cobre(II), que tem cor azul, porque tem um máximo de absorção no visível a 600 nm. Como varia a intensidade da luz transmitida por uma solução deste composto com a espessura da célula?

Espessura da célula / cm	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
%T	100	50	25	12.5	6.25	3.125
Absorvância	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5



Representando os valores de absorvância medidos em função da espessura da célula temos uma recta que passa na origem (0,0) (com % T em função da espessura tínhamos uma curva - Figura acima). A 2ª representação, isto é, $A = f(\text{espessura})$, torna mais fácil racionalizar a interdependência entre estes dois factores considerados na Lei de Beer-Lambert.

Mais ainda, $A = \epsilon l c$ diz-nos também que a absorvância depende da quantidade total de composto absorvente (também directamente relacionada com a espessura da célula).



Nota: a Lei de Beer não é obedecida para concentrações elevadas da espécie absorvente.

A **linearidade** entre **absorvância e concentração**, equacionada na **Lei de Beer-Lambert**, é limitada por factores **químicos e instrumentais**. Algumas das causas da não linearidade são:

- *desvios nos de coeficientes de absorvidade molar para concentrações elevadas (>0.01M), devidos a interações electrostáticas entre moléculas "muito próximas";*
- *dispersão da radiação devido à presença de partículas na solução (turbidez);*
- *fluorescência ou fosforescência da amostra;*
- *alterações do índice de refração para concentrações elevadas de espécie absorvente;*
- *alterações de equilíbrio em função da concentração das diferentes espécies em solução;*
- *radiação não-monocromática; estes desvios podem ser minimizados usando absorção nos máximos de absorção das bandas dos espectros.*

P. Qual o significado da absorvidade molar, ϵ ?

R: Rearranjando a equação $A = \epsilon bc$: $\epsilon = A / lc$

" ϵ " é uma medida da quantidade de luz absorvida por unidade de concentração.

A **absorvidade molar** é uma constante para cada substância; se a concentração da solução passar para 1/2 do seu valor inicial o mesmo acontece à absorvância da solução, etc., etc.,.....

Ex: i) uma solução de um composto com **absorvidade molar** muito elevada, $100\,000\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$, numa célula de 1 cm de espessura tem uma absorvância de 1.

$$\epsilon = 1 / 1 \times c \quad c = 1 / 100\,000 = 1 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$$

ii) uma solução de outro composto com **absorvidade molar** muito baixa, $20\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$, numa célula de 1 cm de espessura tem uma absorvância de 1.

$$\epsilon = 1 / 1 \times c \dots\dots\dots c = 1 / 20 = 0.05\text{ mol L}^{-1}$$

- um composto com **absorvidade molar** elevada "é muito efectivo" a absorver luz, de determinado comprimento de onda, pois a absorvidade molar depende do comprimento de onda da radiação absorvida;
- **é possível detectar, facilmente, concentrações muito pequenas de compostos com absorvidade molar elevada** - o limite de detecção de um dado composto em solução depende da sua absorvidade molar!

P: Qual pensa que seja a absorvidade molar de iões Cu^{2+} em solução aquosa? 20 ou $100,000\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$?

R : Estará a pensar no valor correcto, porque as soluções de sulfato de cobre apresentam uma linda cor azul brilhante..... Contudo... o valor da absorvidade molar é $20\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$! A cor intensa é devida a uma concentração elevada da solução...

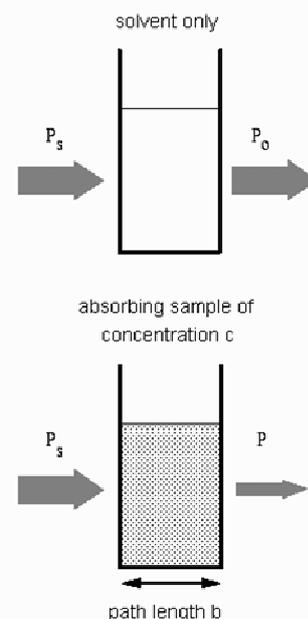
P: Qual pensa que seja a absorvidade molar do β -caroteno, composto orgânico encontrado em muitos vegetais, responsável pela cor das cenouras?

R: O β -caroteno existe nos vegetais em concentrações muitíssimo baixas. Por isso não será surpresa se o seu valor for de $100,000\text{ mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$!

3. A cor e a composição quantitativa de soluções

3.1- O "branco"

Em aplicações analíticas, na maioria das vezes, o que se pretende é medir a concentração de uma amostra (um analito), independentemente de efeitos da reflexão ou de outro tipo de interferências, **sem a "preocupação" com a absorção do próprio solvente** *. Na Figura ao lado mostram-se as duas medidas, de transmitância neste caso, que são necessárias para determinar a concentração de uma amostra em solução. Na 1ª parte da Figura considera-se apenas o solvente (P_o é a intensidade de radiação após atravessar o solvente e a célula contidora) e na 2ª parte já se considera também a amostra nesse mesmo solvente (P é a intensidade de radiação medida após atravessar a amostra dissolvida no solvente, o solvente e a célula contidora). P_s é a intensidade da radiação incidente na amostra. O método de "ter em conta" os dados referentes á 1ª leitura depende do tipo de equipamento, mas esses dados terão sempre de ser considerados, para que a intensidade da radiação transmitida que se mede possa ser atribuída apenas ao analito. Isto é, tem sempre de se considerar "um branco", ou seja a absorção de "tudo o que não é o analito" [2].



* Para além do solvente poderão também ter que ser considerados outros reagentes para além do que contém a espécie cuja concentração se quer determinar.

3.2- A recta de calibração (ou curva)

A concentração desconhecida de um analito pode ser determinada medindo a quantidade de radiação que a amostra absorve e aplicando a Lei de Beer-Lambert. E se o coeficiente de absorvidade não for conhecido, aquela concentração desconhecida pode ser determinada usando uma **recta** (também chamada **curva**) **de calibração**, isto é, uma recta construída a partir das absorvâncias, a um dado comprimento de onda, de várias soluções padrão, que contenham o analito absorvente, que represente a **relação linear** entre a **absorvância** e a **concentração**.

Nota:

Na **recta de calibração TEM** de se verificar a linearidade da Lei de Beer-Lambert. Se os valores de concentração se situarem fora da "zona de linearidade" haverá que diluir as soluções.

4- Determinação da concentração de uma solução aquosa de nitrato de níquel(II), usando uma recta de calibração

4.1- Objectivos:

1. Obter, na região do Vis, o espectro electrónico (em %T e em A) de uma solução aquosa de um sal de um metal de transição.
2. Conhecer a origem das bandas apresentadas pelos espectros electrónicos obtidos no ponto 1.
3. Relacionar os valores de absorvância com os de transmitância, nos pontos de máximos ou de mínimos de ambos os espectros.
4. Escolher o comprimento de onda adequado para medir a absorvância de várias soluções do mesmo composto com concentrações variadas.
5. Conhecer a finalidade de usar um "branco".
6. Construir uma recta de calibração.
7. Verificar a linearidade da Lei de Beer-Lambert.
8. Determinar a concentração desconhecida de uma solução do mesmo composto, a partir de uma recta de calibração.

4.2- Realização experimental

i) Obtenção do espectro electrónico de Ni²⁺(aq.)

- Obtenha os espectros electrónicos* de uma solução aquosa de nitrato de níquel(II), na região Vis, nos modos de:
 - transmitância;
 - absorvância.
- Relacione, nos dois espectros, os valores de absorvância com os de transmitância (nos pontos em que cada um deles é máximo ou mínimo).
- Identifique o(s) comprimentoo(s) de onda em que há absorvância máxima.

* - Não esquecer de calibrar o equipamento em relação a um branco (solvente - água).



ii). Construção de recta de calibração

- Escolha o comprimento de onda adequado para efectuar o trabalho experimental.
- Meça a absorvância, ao comprimento de onda escolhido, de várias soluções do mesmo composto com concentrações variadas.
- Represente graficamente os valores de A obtidos em função das concentrações das soluções usadas. Verifique a linearidade da Lei de Beer-Lambert.

4.3- Determinação da concentração, desconhecida de uma solução aquosa de nitrato de níquel(II), a partir de uma recta de calibração

Usando a recta de calibração "construída" no ponto 4.2-ii)-3, determine a concentração de Ni²⁺(aq.) numa solução de concentração desconhecida deste ião.

4.4- Registo e tratamento de resultados

Registo de dados / Recta de Calibração ($\lambda_{\text{máx}} =$ nm)

Solução nº...	Concentração (mol L ⁻¹)	Absorvância

Declive da recta $A = f(\text{concentração})$:

Cálculo da Absortividade molar (ϵ) $\epsilon =$

Para efectuar os cálculos pode usar o Microsoft Excel (Recta de Calibração no computador), procedendo segundo as instruções no Anexo fornecido [3].

Referências:

- <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chen/tutorials/molspec/beersl.htm> (8-11-2005)
- <http://www.chem.vt.edu/chen-ed/spec/beerslaw.html> (8-11-2005)
- 12Q, Victor Gil *et al*, pg. 133

