

# **ANÁLISE INSTRUMENTAL**

## **ESPECTROSCOPIA**

- **DOCENTES**
  - **Prof. Dr. Antônio Aarão Serra**
  - **Profa. Dra. Jayne Carlos de Souza Barboza**

# **EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis**

## **EXERCÍCIOS E RESPOSTAS SOBRE UV-Vis**

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 1. Defina:**
- a) Transmittância:
- b) Absorbância:
- c) Absortividade molar:

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 1. Defina: Resposta**
- **a) Transmitância:** é a fração da luz incidente que é transmitida por uma amostra, ou seja, é a razão entre a intensidade transmitida  $I_t$  e a intensidade da luz incidente  $I_0$  ( $I_t/I_0$ ).
- **b) Absorbância:** é a relação logarítmica razão entre a intensidade transmitida  $I_t$  e a intensidade da luz incidente  $I_0$  ( $I_t/I_0$ ), dada por  $A = -\log(I_t/I_0)$
- **c) Absortividade molar:** é a característica de uma substância que nos indica a quantidade de luz absorvida num determinado comprimento de onda. Pela lei de Beer e tem unidade de  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 2.**
- Qual a faixa de comprimento de onda da luz visível?  
E da luz ultravioleta?

# LEI DE LAMBERT BEER

- **Resposta - Exercício 2.**
- Qual a faixa de comprimento de onda da luz visível? E da luz ultravioleta?
- *A faixa de comprimentos de onda da luz visível está aproximadamente entre 400 e 700 nm, enquanto a da luz ultravioleta está compreendida entre aproximadamente 190 e 400 nm.*

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 3.**
- O que é um espectro de absorção?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Resposta - Exercício 3**
- O que é um espectro de absorção?
- *É um gráfico que relaciona como a absorbância ou absorbância molar ( $\epsilon$ ) varia com o comprimento de onda ( $\lambda$ ).*

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 4.**
- Calcule a absorbância sabendo-se que a transmitância é:
- Sabendo-se que:  $A = -\log T$
- a) 3,15%
- b) 0,0290
- c) 1,15%
- d) 0,001

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Respostas - Exercício 4**
- Calcule a absorbância sabendo-se que a transmitância é:
- Sabendo-se que  $A = -\log T$
- a) 3,15%  $A = 1,50$
- b) 0,0290  $A = 1,54$
- c) 1,15%  $A = 1,94$
- d) 0,001  $A = 3,00$

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 5**
- Calcule a transmitância (%) partindo-se dos seguintes valores de absorbância:
- Sabendo-se que  $T = 10^{-A}$
- a) 0,912
- b) 0,027
- c) 0,556
- d) 0,400

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Respostas - Exercício 5**
- Calcule a transmitância (%) partindo-se dos seguintes valores de absorbância:
- Sabendo-se que  $T = 10^{-A}$
- a) 0,912                      **T = 12,25%**
- b) 0,027                      **T = 93,97%**
- c) 0,556                      **T = 27.80%**
- d) 0,400                      **T = 39,81%**

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 6.**
- Encontre a **absorbância** e a **transmitância** de uma solução  $0,00240 \text{ mol L}^{-1}$  de uma substância com coeficiente de absorvidade molar de  $313 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  numa cubeta de  $2,00 \text{ cm}$  de caminho óptico.
- $A = \epsilon bc$
- Lembrando  $A = -\log T$

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Respostas - Exercício 6**
- Encontre a **absorbância** e a **transmitância** de uma solução  $0,00240 \text{ mol L}^{-1}$  de uma substância com coeficiente de absorvidade molar de  $313 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  numa cubeta de  $2,00 \text{ cm}$  de caminho óptico.
- **$A = \epsilon bc$**
- **$A = 313 \times 2 \times 0,00240$**
- **$A = 1,50$**
- **Se  $A = -\log T$**
- **$T = 3,14\%$**

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 7.**
- A absorvância de uma solução  $2,31 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de um composto é de 0,822, no comprimento de onda de 266 nm, numa cubeta de 1 cm de caminho óptico. Calcule a **absortividade molar** do composto em 266 nm.
- Sabendo que  $\epsilon = A/bc$

# ANÁLISE INSTRUMENTAL

- **Resposta - Exercício 7**
- A absorbância de uma solução  $2,31 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de um composto é de 0,822, no comprimento de onda de 266 nm, numa cubeta de 1 cm de caminho óptico. Calcule a **absortividade molar** do composto em 266 nm.
- Sabendo que  $\epsilon = A/bc$
- $\epsilon = 3,57 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 8.**
- Por que é mais exato medir a absorbância na faixa entre 0,2 e 0,9?

# ANÁLISE INSTRUMENTAL

- **Resposta - Exercício 8**
- Por que é mais exato medir a absorvância na faixa entre 0,2 e 0,9?
- *Pois geralmente nesta faixa de absorvância a maioria das substâncias apresentam uma relação linear entre a absorvância e a concentração, sendo portanto possível a aplicação da Lei de Beer.*

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 9.**
- Se uma amostra para análise espectrofotométrica for colocada numa célula de 10 cm, a absorbância será 10 vezes maior do que a absorbância numa célula de 1 cm. A absorbância da “solução branco” também aumentará em um fator de 10?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Resposta - Exercício 9**
- Se uma amostra para análise espectrofotométrica for colocada numa célula de 10 cm, a absorvância será 10 vezes maior do que a absorvância numa célula de 1 cm. A absorvância da “solução branco” também aumentará em um fator de 10?
- *Sim será, pois a lei de Beer prevê uma relação linear entre a absorvância e a concentração. Portanto, aumento a concentração por um fator de 10 a absorvância também será alterada por este fator.*

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 10.**
- Imagine que você foi enviado para a Índia para investigar a ocorrência de bócio atribuída à deficiência de iodo. Como parte de sua investigação, você deve fazer medidas de campo de traços de iodeto ( $I^-$ ) nos lençóis d'água. O procedimento é oxidar o  $I^-$  a  $I_2$  e converter o  $I_2$  num complexo intensamente colorido com pigmento verde brilhante em tolueno.
- **10.a)** Uma solução  $3,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  do complexo colorido apresentou uma absorvância de 0,267 a 635 nm em uma cubeta de 1 cm. Uma solução branco feita de água destilada no lugar do lençol d'água teve absorvância de 0,019. Determine a absorvância molar do complexo colorido.
- **10.b)** A absorvância de uma solução desconhecida preparada do lençol d'água foi de 0,175. Encontre a concentração da solução desconhecida.

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 10 - Resposta**
- Imagine que você foi enviado para a Índia para investigar a ocorrência de bócio atribuída à deficiência de iodo. Como parte de sua investigação, você deve fazer medidas de campo de traços de iodeto ( $I^-$ ) nos lençóis d'água. O procedimento é oxidar o  $I^-$  a  $I_2$  e converter o  $I_2$  num complexo intensamente colorido com pigmento verde brilhante em tolueno.
- **10.a)** Uma solução  $3,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  do complexo colorido apresentou uma absorvância de 0,267 a 635 nm em uma cubeta de 1 cm. Uma solução branco feita de água destilada no lugar do lençol d'água teve absorvância de 0,019. Determine a absorvância molar do complexo colorido.
- **Resposta:**  $A = 0,267 - 0,019 = 0,248$
- $\epsilon = A/bc$                        $\epsilon = 7,87 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 10 - Resposta**
- Imagine que você foi enviado para a Índia para investigar a ocorrência de bócio atribuída à deficiência de iodo. Como parte de sua investigação, você deve fazer medidas de campo de traços de iodeto ( $I^-$ ) nos lençóis d'água. O procedimento é oxidar o  $I^-$  a  $I_2$  e converter o  $I_2$  num complexo intensamente colorido com pigmento verde brilhante em tolueno.
- **10.b)** A absorvância de uma solução desconhecida preparada do lençol d'água foi de 0,175. Encontre a concentração da solução desconhecida.
- **Resposta:**
- $c = A / \epsilon b$   $c = 1,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 11.**
- Considere os dados espectrofotométricos da tabela abaixo para um determinado composto.

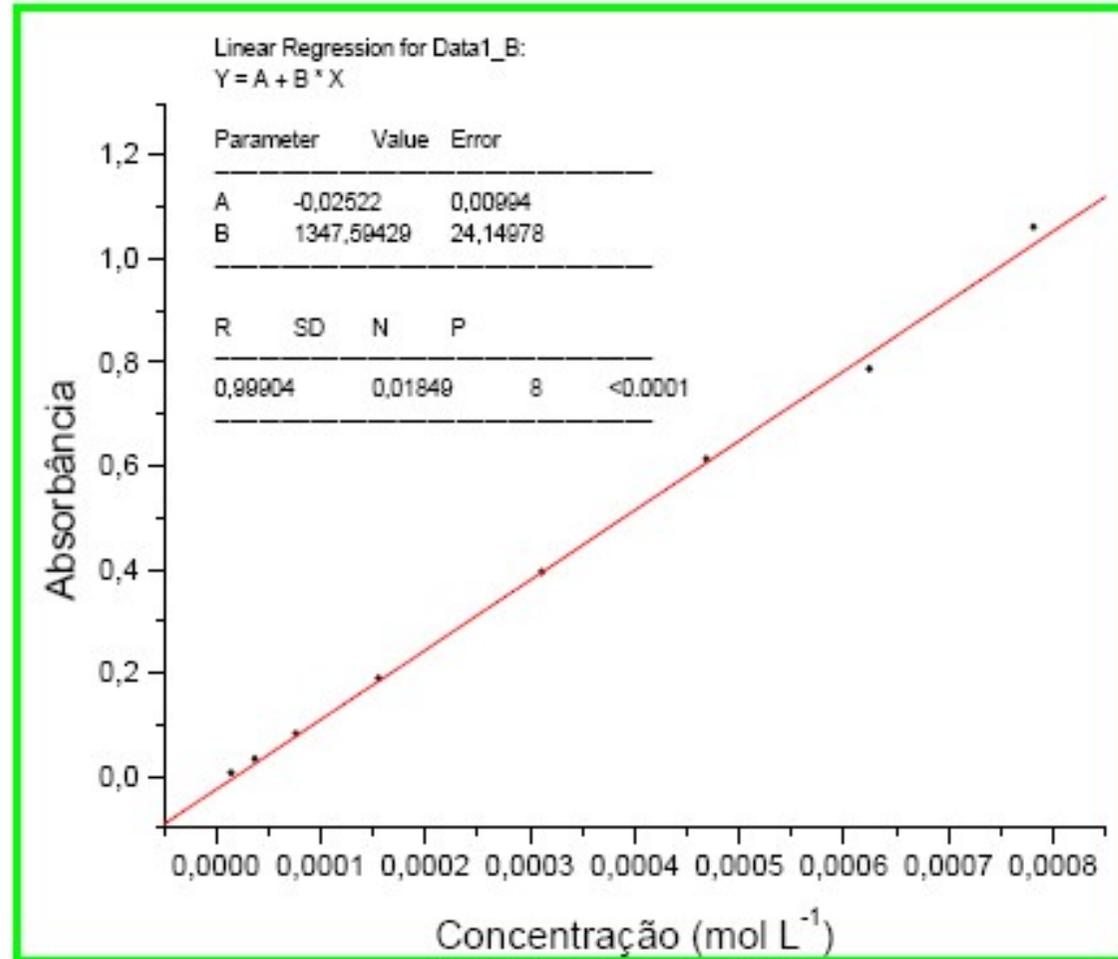
Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Absorbância
• 0,000016	0,003
• 0,000039	0,031
• 0,0078	0,079
• 0,000157	0,186
• 0,000313	0,392
• 0,000470	0,610
• 0,000626	0,784
• 0,000783	1,058

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- 11.a) Construa o gráfico de Absorbância versus concentração.
- 11.b) A lei de Lambert-Beer pode ser aplicada em toda a faixa de concentração?
- 11.c) Determine o coeficiente de absorvidade molar do composto, sabendo-se que os dados foram obtidos a 440 nm utilizando uma cubeta de 1,00 cm.

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS UV-Vis

- 11.a) Construa o gráfico de Absorbância versus concentração.
- **Resposta:**



# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS UV-Vis

- 11.b) A lei de Lambert-Beer pode ser aplicada em toda a faixa de concentração?
- **Exercício 11b - Resposta:**
- *Neste caso sim, pois existe uma relação linear entre a absorbância e a concentração em toda extensão da curva. o coeficiente de correlação linear  $r$  neste caso foi de 0,999, sendo portanto, muito próximo de 1.*

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS UV-Vis

- 11.c) Determine o coeficiente de absorvidade molar do composto, sabendo-se que os dados foram obtidos a 440 nm utilizando uma cubeta de 1,00 cm.
- **Exercício 11c - Resposta**
- O coeficiente de absorvidade molar é dado pelo coeficiente angular da reta ( $y = ax + b$ ) onde  $a$  é o coeficiente angular da reta. Assim, pelos dados da regressão linear podemos determinar o valor do  $\epsilon$  que é  $1347,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 12.**
- Um composto de massa molecular de 292,16 g/mol foi dissolvido em um balão volumétrico de 5 mL. Foi retirada uma alíquota de 1,00 mL, colocada num balão volumétrico de 10 mL e diluída até a marca. A absorbância a 340 nm foi de 0,427 numa cubeta de 1 cm. A absortividade molar para este composto em 340 nm é:  $\epsilon_{340} = 6.130 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
- 12.a) Calcule a concentração do composto na cubeta.
- 12.b) Qual era a concentração do composto no balão de 5 mL?
- 12.c) Quantos miligramas do composto foram usados para se preparar os 5 mL da solução?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS UV-Vis

- **Respostas - Exercício 12**
- 12.a) Calcule a concentração do composto na cubeta.
- **Resposta:**
- $c = A / \epsilon b$
- $c = 6,97 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS UV-Vis

- **Respostas - Exercício 12**
- 12.b) Qual era a concentração do composto no balão de 5 mL?
- **Resposta:**
- $6,97 \times 10^{-5}$  mols -----1000 mL
- $x$  mols ----- 10 mL
- $x = 6,97 \times 10^{-7}$  mols (em 1 mL)
- em 5 mL:  $3,48 \times 10^{-6}$  mols
- 
- $3,48 \times 10^{-6}$  mols -----5 mL
- $x$  mols ----- 1000 mL
- $c = 6,97 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS UV-Vis

- Respostas - Exercício 12
- 12.c) Quantos miligramas do composto foram usados para se preparar os 5 mL da solução?

- Resposta:

$$M = \frac{m}{MM \cdot V(l)}$$

- Sabemos que:

$$m = M \cdot V \cdot MM$$

- Então  $m = 1,02 \text{ mg.}$

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 13:** O que é absorvidade molar?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 13 - Resposta:**
- **-Absortividade molar** é a característica de uma substância que nos indica a quantidade de luz absorvida num determinado comprimento de onda. Pela lei de Beer e tem unidade de  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
- -Quando a caracterização da espécie absorvente esta expressa em mols por litro e a largura da cela em centímetros, a absortividade é chamada de absortividade molar é representada por  $\epsilon$ . Cuja fórmula é ( **$A = \epsilon bc$** )

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

**Exercício 14:** Uma solução do analito ( $\epsilon = 676\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ) tem uma absorvância de 0,228 numa célula de amostra de 1,00 cm. Qual é a concentração do analito?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

**Exercício 14 - Resposta:** (Harris, 2008, Cap. 10, p. 588/664)

Fazendo substituições apropriadas na lei de Bee fica:

- 

- $$A = \epsilon bC$$

$$C = \frac{0,228}{(676\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1})(1\text{cm})} = 3,37 \times 10^{-4} \text{M}$$

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 15:** A lei de Lambert-Beer pode ser aplicada em toda a faixa de concentração? Porque sim ou Porque não?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 15 – Resposta:**
- Não a lei de Lambert-Beer pode ser aplicada somente para baixas concentrações. Porque em alta concentrações há desvios da linearidade da curva (Desviando da lei de Beer).

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 16: O que é a lei de Beer?**

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 16 - Resposta:**
- - A lei de **Beer-Lambert**, também conhecida como lei de **Beer** é uma relação empírica que relaciona a absorção de luz com as propriedades do material atravessado por esta.
- - Para radiações monocromática, a absorbância (**A**) é diretamente proporcional ao comprimento do caminho óptico (**b**) através do meio e a concentração (**c**) das espécies absorventes. A constante de proporcionalidade, chamada de absortividade molar ( $\epsilon$ ).
- **(Sua fórmula é:  $A = \epsilon bc$ )**

## **EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis**

- **Exercício 17:** O que é eletrodo indicador? De dois exemplos?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 17 - Resposta:**
- **Eletrodo indicador** – eletrodo cujo potencial se mede, e a sua resposta depende da concentração do analito. O seu potencial é proporcional ao logaritmo da concentração do analito.
- **Três exemplos:**
  - - Eletrodo de Calomelanos
  - - Eletrodo Metálicos
  - - Eletrodo de Íons seletivos

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 18:** Durante o experimentos de titulação potenciométrica e condutimétrica qual utiliza o fator de correção do volume e porque?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 18 - Resposta:**
- A titulação potenciométrica **não emprega correção de volume** porque durante a titulação a diluição não altera o ponto de equivalência, somente altera o valor do pH inicial (Para cima e para baixo).
- A titulação condutométrica **emprega o fator de correção do volume** porque a condutância é função da concentração (volume).

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

**Exercício 19:** Encontre a absorvância e a transmitância de uma solução  $0,00240 \text{ mol L}^{-1}$  de uma substância com coeficiente de absorvância molar de  $313 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  numa cubeta de  $2,00 \text{ cm}$  de caminho óptico.

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

**Exercício 19:** Encontre a absorvância e a transmitância de uma solução  $0,00240 \text{ mol L}^{-1}$  de uma substância com coeficiente de absorvância molar de  $313 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  numa cubeta de  $2,00 \text{ cm}$  de caminho óptico.

**RESPOSTA:**

- $A = \epsilon bc$
- $A = 313 \times 2 \times 0,00240$
- $A = 1,50$
- Se  $A = -\log T$
- $T = 3,14\%$

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 20:** Analise as 4 assertivas a seguir:
- I. Em métodos clássicos de dissolução de amostras e digestão feita em sistemas abertos pode-se comprometer a determinação dos analitos por contaminação, perdas de amostra, além da liberação de gases e/ou produtos tóxicos.
- II. A preparação da amostra visa a obtenção do melhor resultado, no menor tempo, com mínima contaminação, baixo consumo de reagentes e geração de pouco resíduo e efluentes.
- III. A fusão é um dos procedimentos utilizados no preparo de amostras, por via úmida, onde há uma reação heterogênea, realizada em altas temperaturas, entre um fundente e o material da amostra.

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 20:** Analise as 4 assertivas a seguir:
- IV. A decomposição de amostras voláteis no frasco de Carius não é adequada, visto que esses elementos podem ser volatilizados durante o procedimento.
- São corretas as afirmações:
- a) I e III
- b) II e III
- c) I e II
- d) I e IV
- e) III e IV
-

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 20 – Resposta:**
- A alternativa Correta é C
- **Feedback** - Fusão é método de preparo de amostra por **via seca**. O frasco de Carius é **adequado** para amostras voláteis, por ser um sistema fechado

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 21:** No experimento de espectrometria (UV-Vis) porque utilizou-se o cobre livre e cobre complexado?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 21 - Resposta:**
- Com o cobre livre não tem uma boa absorção foi necessário complexa-lo com amônia para ter uma boa absorção no visível. Podemos verificar essa necessidade pela inclinação das curvas padrões, quanto mais inclinada melhor a sensibilidade do método.

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 22:** Quais os principais desvios da lei de Beer?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 22 - Resposta:**
- Os principais desvios são
  - Desvios Reais (Índice de refração) e
  - Desvios aparentes (químicos e instrumentais)

## EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 23:** O que é eletrodo de referência? De 2 exemplos?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 23 - Resposta:**
- **Eletrodo de referência** – eletrodo em relação ao qual se mede o potencial do eletrodo indicador. O seu potencial é conhecido, constante e completamente independente da composição da solução de analito.
- **Três exemplos:**
  - -Eletrodo Padrão de Hidrogênio
  - -Eletrodo Ag/AgCl
  - -Eletrodo de íons seletivos

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 24:** O controle dos teores de enxofre, fósforo e halogênios em carvão, tem sido sistematicamente, exigido por órgãos reguladores, uma vez que a emissão destes elementos no meio ambiente, em especial por usinas termoelétricas, pode causar uma série de problemas ambientais. Entretanto, é sabido que o carvão é uma amostra de difícil decomposição, necessitando de condições drásticas para a eliminação da matéria orgânica. Atualmente, os sistemas fechados assistidos por microondas têm sido amplamente utilizados. Quais as vantagens em uma decomposição de amostras envolvendo um sistema fechado e microondas?

# EXERCÍCIOS E RESPOSTAS - UV-Vis

- **Exercício 24 - Resposta:**

- O uso de recipientes fechados para decomposições com microondas tem sido inevitavelmente recomendado em casos em que é preciso aproveitar o efeito de altas temperaturas para dissolver amostras de “difícil” decomposição, nas quais se pretende determinar componentes voláteis. Em geral, as vantagens preconizadas para decomposições assistidas por radiação microondas em frascos de decomposição fechados são:
  - - Maior eficiência na decomposição em altas temperaturas
  - - Risco reduzido de perdas do analito por volatilização
  - - Risco reduzido de contaminações devidas ao ambiente de trabalho
  - - Menor consumo de reagentes de alta pureza
  -

**ANÁLISE INSTRUMENTAL**

**ATÉ A PRÓXIMA AULA**