



# Espectrofotometria

Fernando Garcia



## 1 Introdução

Espectrofotometria é uma técnica muito importante e bastante usada em práticas práticas de laboratório, além de ser bastante cobrada em olimpíadas nacionais e internacionais. Com essa técnica, teremos a possibilidade de determinar o andar de reações químicas, concentração de soluções e muito mais! Assim, espero que esse material seja bastante esclarecedor e ajude nos seus estudos.

## 2 Bases da espectrofotometria

Para iniciar nossa saga lendária no mundo da espectrofotometria, temos que esclarecer no que esse método analítico se baseia fundamentalmente. Basicamente o princípio desse método é a capacidade das soluções (ou líquidos puros) de absorverem ou transmitirem a luz incidida sobre eles. Note que, substâncias puras em geral, também podem apresentar tais características. Assim, solutos e líquidos puros serão nosso objeto de estudo principal.

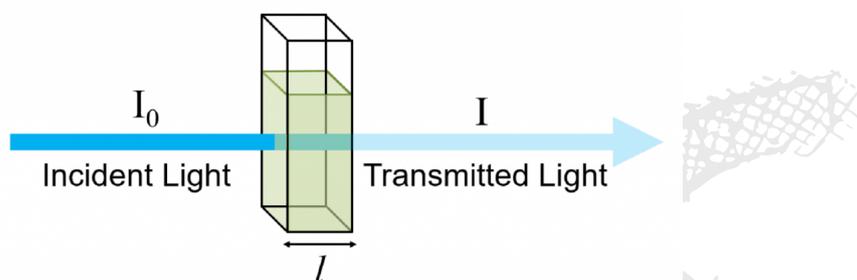


Figura 1: Exemplo base de uma espectrofotometria

Tendo em mente que nosso objeto de análise são solutos de soluções em geral e líquidos puros, ao prepararmos uma solução, podemos realizar um experimento com essa amostra. Pegamos uma quantidade pequena da solução preparada e adicionamos ela numa cubeta, tal qual a mostrada na imagem, e a botamos no aparelho apropriado para a realização da medição em questão. Dentro desse aparelho (espectrofotômetro), temos a incidência de raios de luz com um comprimento de onda  $\lambda$  específico sobre essa solução.

Dessa maneira, o aparelho consegue medir com precisão a intensidade dos raios de luz que foram originalmente incididos sobre a solução ( $I_0$ ) e a intensidade dos que saíram da solução ( $I$ ), ambos os dois com o mesmo  $\lambda$ . Com esses dados, podemos obter diversas informações que, ao serem relacionadas de uma maneira certa, se tornam geniais. Dois dados importantes que podemos obter são:

### Transmitância:

A transmitância ( $T$ ) é dada pela equação:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

### Absorbância:

A absorbância ( $A$ ) é dada pela equação:

$$A = -\log(T) \quad (2)$$

Note que essas duas “grandezas” que acabamos de definir são adimensionais (não possuem nenhuma unidade). Veja também que as duas estão totalmente correlacionadas. A transmitância dá a ideia de quanto da luz incidida conseguiu ser transmitida pela solução até o sensor do aparelho. Analogamente, quando falamos de absorvância, nos referimos a ideia de quanto da luz incidida ficou retida na solução.

### 3 Aparelhagem para a espectrofotometria

Temos como aparelhagem principal o espectrofotômetro e a cubeta, que já foram abordados neste material. Nesta sessão discutiremos mais sobre essas duas peças chave da espectrofotometria.

#### 3.1 A cubeta

Como dito anteriormente, a cubeta é onde a nossa solução fica armazenada dentro do espectrofotômetro. Ela é como se fosse um pequeno paralelepípedo com espaço para adição de solução. Sua composição é variável, mas geralmente ela é feita de vidro, quartzo ou plástico, ambos esses materiais transparentes.

Uma coisa que vale a pena ser ressaltada em uma cubeta é a existência de lados com superfícies diferentes. Em uma cubeta tradicional temos quatro lados transparentes, dos quais dois desses têm superfície lisa, e outros dois têm superfície áspera. Isso serve justamente para sabermos onde segurar na hora de pôr a cubeta no espectrofotômetro. O procedimento consiste em segurar com dois dedos nos lados ásperos e colocá-la no aparelho de tal forma que os lados lisos fiquem virados para o emissor de luz e para o sensor.



Figura 2: Uma cubeta padrão

#### 3.2 O espectrofotômetro

O aparelho fundamental e que torna todo o processo possível é o espectrofotômetro. Ele é o que faz as leituras, tanto de absorvância, quanto de transmitância. Basicamente ele é uma máquina que

contém uma câmara escura, onde é colocada a cubeta com a solução problema e é onde temos os sensores e as fontes de luz.



Figura 3: Um espectrofotômetro padrão

Para realizar as medições necessárias temos que primeiramente colocar a cubeta no lugar certo com a orientação correta, como comentado anteriormente. Depois, ajustamos o comprimento de onda para aquele que usaremos na medição. Iniciamos o processo e obtemos os dados direto em absorbância, ou em transmitância, rapidamente no leitor do aparelho.

Um adendo importante é que, para o uso de um espectrofotômetro, devemos garantir que a solução presente na cubeta seja diluída. Isso ocorre pois o sensor tem um limite mínimo de leitura. Assim, caso a solução esteja muito concentrada, pouquíssima luz vai ser transmitida e consequentemente quase nada chega ao sensor, o que ele não consegue detectar. Logo, o aparelho não nos diz a absorbância real da amostra.

## 4 Lei de Beer

Na sessão anterior foi dito que essas duas propriedades comentadas acima podiam ser relacionadas de forma genial. Bem, essa forma genial é justamente a chamada lei de Beer. Contudo, antes de entrar nos detalhes e expressão dessa lei, vamos rever alguns conceitos de unidades de concentração.

### 4.1 Unidades de concentração

É muito importante ter o conceito de unidade de concentração muito fresco na memória antes de partir para a lei de Beer. Primeiro, vamos relembrar o que é uma unidade de concentração. Unidade de concentração tem, por definição, a finalidade de expressar quantidade de disperso (seja em unidades de massa, mol, volume e etc.) em um solvente (também podendo ter unidades de massa, volume e etc.).

Temos quase infinitas unidades de concentração diferentes na química, contudo, temos algumas que são bastante importantes e podem ser abordadas mais recorrentemente em questões, são elas:

### **Molaridade:**



Essa unidade é dada pela expressão abaixo, onde  $n$  é o número de mols do soluto e  $V$  é o volume da solução em Litros. Esse detalhe do volume em litros é importante pois  $M$  é dado em  $Mol/L$  ou  $Mol \cdot L^{-1}$ .

$$M = \frac{n}{V} \quad (3)$$

A molaridade é a unidade de concentração mais importante nas questões sobre lei de Beer, justamente por ser a mais comum.

## Gramas por litro:

Essa unidade, como o próprio nome sugere, é dada em gramas de soluto ( $m$ ) por volume de solução em litros ( $V$ ). Segue a expressão:

$$(g/L) = \frac{m}{V} \quad (4)$$

## 4.2 A expressão da lei de Beer

A história por trás dessa expressão tem início quando os químicos começaram a perceber que a absorvância era diretamente proporcional à concentração da solução analisada e à largura da cubeta de vidro usada para fazer a medição (usualmente referido como passo óptico). Contudo, isso vale apenas em soluções diluídas, haja visto que em concentrações maiores ocorre um desvio na relação entre absorvância e concentração, fazendo a lei inválida.

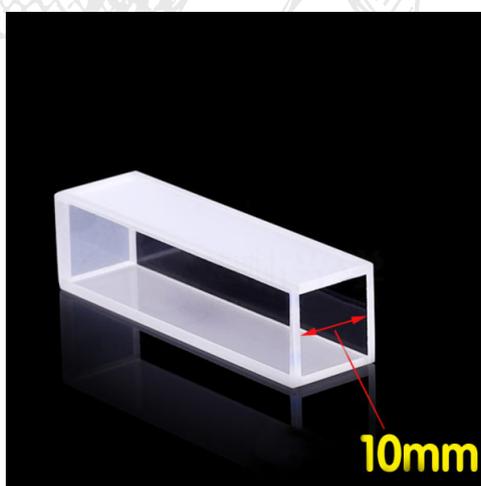


Figura 4: Exemplo de passo óptico

Assim basta introduzirmos uma constante de proporcionalidade para relacionar a absorvância com o passo óptico e a concentração de uma solução. Após isso, temos a forma geral da lei de Beer:

$$A = K \cdot c \cdot l \quad (5)$$

$K$  é uma constante cuja a unidade depende da unidade concentração usada e da unidade métrica do  $l$ . Vale ressaltar também que, esse  $K$ , é uma constante específica de cada substância e de cada comprimento de onda. Por exemplo, um valor de  $K$  para o  $MnO_4^-$  em um comprimento de onda de



500 nm é diferente do K para essa mesma substância em um comprimento de onda de 600 nm. O K é chamado de coeficiente de extinção.

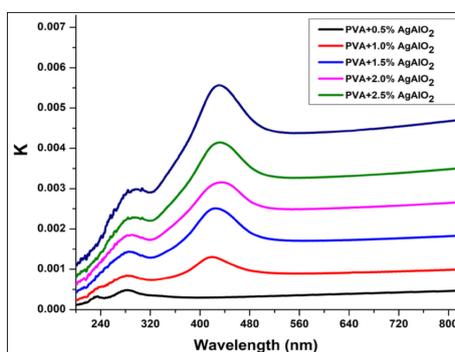


Figura 5: Gráfico de variação do K com o comprimento de onda

Quando ocorre de termos uma concentração em  $Mol \cdot L^{-1}$  e um passo óptico dado em  $cm$ , a unidade do nosso K fica  $L \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Ao termos o K expresso nessas unidades específicas, passamos a chamá-lo de absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Assim, a lei de Beer pode ser reescrita como:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (6)$$

Não esqueça que nesse formato de lei de Beer a concentração é a molaridade e o passo óptico é em centímetros. Essa é a forma mais comum, e mais abordada em provas, da lei de Beer. Com as informações apresentadas até agora podemos facilmente, a partir de um valor de absorvância e de passo óptico, achar a concentração do soluto na solução analisada.

## 5 Observações para problemas com lei de Beer

Primeiramente, você deve ter conhecimento sobre um tipo de medição especial que é feita no espectrofotômetro antes da determinação da absorvância de algo. Após isso, devemos saber como relacionar as diversas absorvâncias medidas para determinar a de seu interesse. Isso é o que discutiremos nesta sessão.

### 5.1 O branco

No início desse material foi dito que, para a realização da medida da absorvância pelo espectrofotômetro, tínhamos que pôr a solução em uma cubeta. Como o objeto de estudo é o soluto dessa solução, devemos descartar todo tipo de interferência na medida da absorvância desse soluto. Contudo como o solvente e o material do qual a cubeta foi feita são substâncias como qualquer outra, pode ser que elas absorvam (ou seja, apresentem um valor de absorvância) naquele comprimento de onda específico que foi realizada a medição.

Esse valor, se não levado em conta, pode acarretar em um erro na absorvância final, ou seja, uma imprecisão considerável no experimento. Para evitar esse tipo de erro, realizamos uma espectrofotometria apenas com a cubeta cheia de solvente. Esse é o famoso branco. O valor encontrado para a absorvância é então descontado do valor final encontrado na medição com a solução. Dessa maneira podemos obter resultados mais precisos em relação ao soluto.



Note que, um fator muito importante na efetuação do branco, é que ele seja feito usando o mesmo  $\lambda$ , e cubeta, que foi, ou será usado, na medição da solução problema. Apenas assim podemos garantir que esse branco é de fato válido.

## 5.2 Relacionando absorvâncias

Imagine que queremos determinar a absorvância de uma solução de  $MnO_4^-$ . O primeiro passo para isso é realizar o branco. Efetuado o branco, obtemos um valor  $A_1$  de absorvância. Após isso, realizamos a medição com a solução propriamente dita de  $MnO_4^-$ , obtendo uma absorvância  $A_2$ . Sabemos, pelo discutido na subseção acima, que o  $A_2$  não é a absorvância real do  $MnO_4^-$  em solução ( $A_3$ ), na realidade ela é dada por:

$$A_3 = A_2 - A_1 \quad (7)$$

Analogamente, a partir da equação (7), podemos chegar facilmente à conclusão de que o  $A_2$  (ou seja, a absorvância total da solução) é dado por:

$$A_2 = A_3 + A_1 \quad (8)$$

Assim, podemos ver claramente como funciona a associação de absorvâncias em uma solução. Caso eu tenha na solução mais de uma substância que absorve no  $\lambda$  que foi feita a medição, elas se somam para dar o valor mostrado no espectrofotômetro. Agora, se eu quiser a absorvância de uma substância em específico, devo descontar o valor da soma das absorvâncias das outras da absorvância total. Portanto, elas têm uma relação de soma, ou subtração, à depender do que você queira analisar.

## 6 Conclusão

Chegamos no final desse material e vimos muitas coisas sobre espectrofotometria. Vimos os conceitos base, aparelhagem, a lei de Beer e ainda alguns bicos para resolução de exercícios. Creio que a partir de agora você tem capacidade de realizar vários problemas de espectrofotometria. Bons estudos!