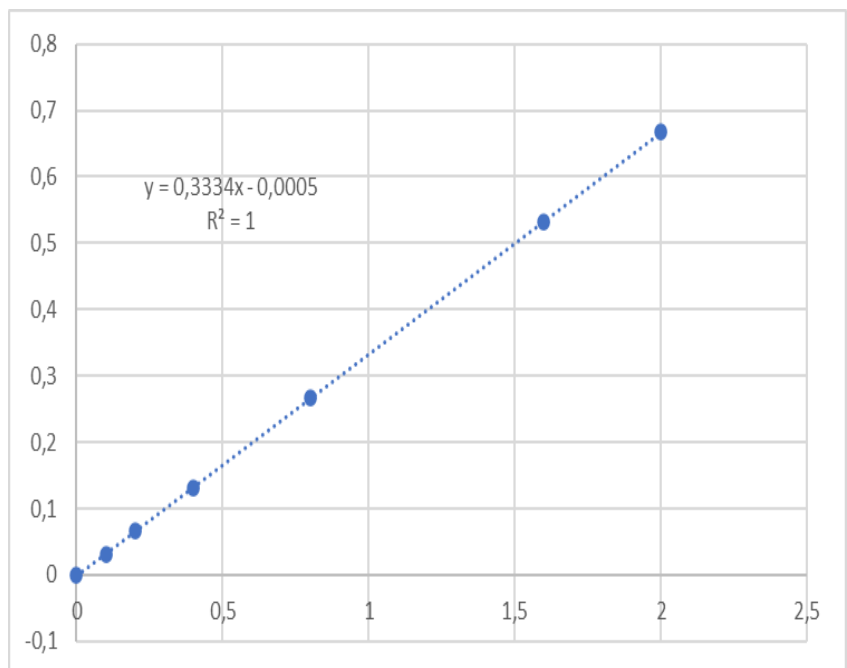


QUI221 - 2ª PROVA - 30 PONTOS - 03/06/2013

Nome: _____

1) (14 pontos) A quantidade de hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, deverá ser determinada pelo método espectrofotométrico em uma amostra de um medicamento antiácido. O laboratório dispõe de um espectrofotômetro UV-VIS e dos seguintes reagentes: 8-hidroxiquinolina e morim. O complexo de alumínio com o ligante 8-hidroxiquinolina possui coeficiente de absorção molar igual a $4,9 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\lambda = 405 \text{ nm}$) e $80 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\lambda = 260 \text{ nm}$). Para o complexo de alumínio com morim a absorvidade molar vale $18 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($\lambda = 415 \text{ nm}$). Sabendo que existiriam outros cátions que também formariam complexos com os dois ligantes e que ocorreriam interferências espectrais no comprimento de onda de 260 nm, o analista fez a escolha do complexante e do comprimento de onda mais adequado. Usou uma solução padrão $25,00 \text{ mg/L}$ de Al^{3+} , balões de $50,00 \text{ mL}$ e cubetas de quartzo de $0,5 \text{ cm}$ para obter os dados da curva analítica mostrados na tabela abaixo.

Volume da solução padrão de Al^{3+} (mL)	$[\text{Al}^{3+}]$ (mg/L)	Abs
0	0	0
0,200	0,1	0,032
0,400	0,2	0,067
0,800	0,4	0,132
1,60	0,8	0,267
3,20	1,6	0,532
4,00	2	0,667
Amostra - replicata 1		0,182
Amostra - replicata 2		0,184
Amostra - replicata 3		0,183



a) (2 pontos) Levando em conta que o analista possui o conhecimento necessário para realização do ensaio nas melhores condições de análise, qual foi o complexante e qual foi o comprimento de onda escolhido por ele? **Explique.**

Já que existe interferência espectral no comprimento de onda de 260 nm, o complexante utilizado foi Morin e o comprimento de onda escolhido foi 415nm. Não foi escolhido a 8-hdroxiquinolina porque a absorvidade molar em 405 nm é muito menor que a absorvidade molar do Morin em 415 nm e dessa forma obtém-se uma sensibilidade maior com o Morin.

b) (1 ponto) Uma vez que todos os pontos da curva analítica estão dentro da F.L.T., obtenha o valor do coeficiente de absorvidade a partir dos dados experimentais. **Mostre seus cálculos.**

A absorvidade molar experimental é obtida pela equação da reta: $A = \epsilon bc$, ou seja, é a inclinação da reta multiplicada pelo caminho óptico. Assim, como o caminho óptico é $0,5 \text{ cm}$ e a massa molar do Al é $26,9815 \text{ g/mol}$, teremos:

$$\epsilon = 0,3334 \times 1000 \text{ mg/g} \times 26,98 \text{ g/mol} / 0,5 \text{ cm} = 17990,26 \cong 18 \times 10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

c) (1 ponto) Foi utilizada no experimento uma cubeta de quartzo. Ela poderia ter sido substituída por uma de vidro sem problemas? **Explique.**

Sim, poderia ser substituída pela cubeta de vidro, uma vez que o comprimento de onda utilizado na análise está na região do visível (415 nm) e o vidro somente absorve radiação UV abaixo de 350nm, sendo, portanto, apenas inadequado para a região UV.

d) (1 ponto) Ainda com respeito à cubeta, o que aconteceria com o sinal analítico se ela fosse substituída por uma com o dobro do caminho óptico? **Explique.**

Se a cubeta fosse trocada por uma de caminho óptico duas vezes maior, o sinal analítico também seria duas vezes maior.

e) (9 pontos) **Determine** a massa de Al(OH)_3 ($M = 78,01 \text{ g/mol}$) em um comprimido antiácido, sabendo que ele foi dissolvido completamente em 100 mL de uma solução de HCl e transferido quantitativamente para um balão de 1000,0 mL, do qual uma alíquota de 1,00 mL foi misturada ao complexante e diluída em um balão de 250,0 mL, para posteriormente ser lida no espectrofotômetro nas condições apropriadas. A bula do medicamento informa ter 400 mg de Al(OH)_3 e 400 mg de Mg(OH)_2 por comprimido. Represente o resultado estatisticamente.

Dados: $M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ g/mol}$; IC: $\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ $t_{(95\%, n=3)} = 4,30$

$$0,182 = 0,3334x - 0,0005 \Rightarrow x = 0,5477 \text{ mg/L} \Rightarrow \text{FD} = 250 \Rightarrow 136,93 \text{ mg/L}$$

$$0,184 = 0,3334x - 0,0005 \Rightarrow x = 0,5537 \text{ mg/L} \Rightarrow \text{FD} = 250 \Rightarrow 138,43 \text{ mg/L}$$

$$0,183 = 0,3334x - 0,0005 \Rightarrow x = 0,5507 \text{ mg/L} \Rightarrow \text{FD} = 250 \Rightarrow 137,68 \text{ mg/L}$$

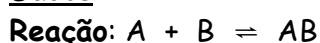
Como o comprimido foi dissolvido e avolumado em 1000 mL, as massas encontradas já são de Al^{3+} no comprimido. Portanto, basta fazer a conversão de massa de Al para massa de Al(OH)_3 .

26,98 g	----	78,01 g		
136,93 mg	----	x	x = 395,92 mg	média: 398,09
26,98 g	----	78,01 g		s: 2,167
138,43 mg	----	x	x = 400,25 mg	
26,98 g	----	78,01 g		IC: 398,1 ± 5,4 mg
137,68 mg	----	x	x = 398,09 mg	

2) (3 pontos) Considere a reação entre A e B produzindo AB. A é amarelo, B é incolor e AB é vermelho. **Faça**, no espaço abaixo, o **traçado da curva teórica** da titulação espectrofotométrica de 5,00 mL de A com B (titulante), ambos 0,0100 mol/L, medindo-se a absorvância no λ_{max} do reagente A em uma célula de 1 cm de caminho óptico.

(Obs.: Calcule a absorvância para fazer o traçado, mas não é necessário mais que 2 ou 3 pontos para traçar a curva.)

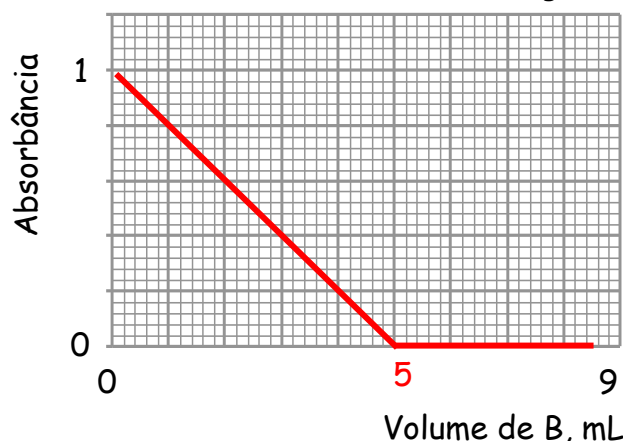
Dados:



A: $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm} \rightarrow \epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 10^2 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

AB: $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm} \rightarrow \epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$A = \epsilon bc$ $A_{\text{corrigida}} = A_{\text{lida}} \left(\frac{V_{\text{inicial}} + V_{\text{adicionado}}}{V_{\text{inicial}}} \right)$

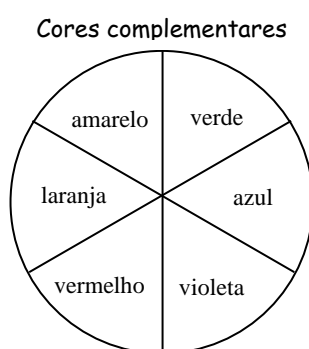


3) (2 pontos) Na espectrometria de absorção molecular, é necessário que a absorbância seja medida no λ_{\max} de cada analito para se ter a obediência da lei de Lambert-Beer $A = \epsilon bc$. **Por quê? Explique.**

A lei de Beer é estritamente válida para radiações monocromáticas. Como os equipamentos, mais especificamente os monocromadores, não conseguem selecionar apenas um comprimento de onda, uma faixa de comprimentos de onda passa e atinge a amostra. Como no λ_{\max} temos um platô onde não há variação da absorvidade molar, ou seja, ϵ é constante, é como se apenas um comprimento de onda atingisse a amostra, o que faz com que a lei de Beer seja obedecida.

4) (4 pontos) O texto dos dois itens a seguir são falsos. Localize no texto a palavra ou trecho que é responsável por tornar o texto falso e explique por que o que está escrito não é verdadeiro.

a) Uma solução-amostra, constituída de um analito incolor e outros constituintes coloridos, foi analisada por absorção molecular em 470 nm (λ_{\max}) graças à formação de um **complexo de cor azul** com o analito. Como branco foi utilizada a própria solução-amostra, porém sem adicionar o agente complexante.



Cor	λ (nm)
Ultravioleta	< 380
Violeta	380 – 420
Violeta – azul	420 – 440
Azul	440 – 470
Azul – verde	470 – 500
Verde	500 – 520
Verde – amarelo	520 – 550
Amarelo	550 – 580
Amarelo – laranja	580 – 600
Laranja	600 – 620
Laranja – vermelho	620 – 640
Vermelho	640 – 680
Púrpura	680 – 780

Se o comprimento de onda selecionado foi 470 nm, que corresponde a radiação de cor azul, não haverá absorção da radiação, pois o complexo é de cor azul. Assim sendo, haverá absorção de radiação na cor complementar, ou seja, na região da cor laranja, entre 580 e 620 nm. Assim ou o comprimento de onda está errado ou a cor do complexo não é azul.

b) Determinados alimentos são coloridas por causa dos carotenos. A cor que vemos corresponde aos comprimentos de onda que são refletidos, os quais são complementares aos absorvidos. Quanto maior a extensão da conjugação das ligações π dos carotenos, menor a energia entre os estados eletrônicos, fundamental e excitado. Assim, os carotenos predominantes nas **cenouras comuns (laranjas) possuem um menor número de ligações π conjugadas** que os carotenos da cenoura amarela.

Quanto maior a conjugação de ligações π , menor a energia do sistema. Cenouras comuns (laranjas) absorvem na região do azul, enquanto as cenouras amarelas absorvem na região do violeta. Como a radiação violeta é mais energética que a radiação azul, as cenouras amarelas possuem carotenos com menos ligações conjugadas.

5) (4 pontos) Com respeito à fotoluminescência molecular, **discuta as seguintes afirmações:**

- O comprimento de onda emitido por uma molécula sempre será menor que o comprimento de onda absorvido porque sempre haverá uma perda de energia no processo de desativação do estado excitado.

Incorreto. O comprimento de onda emitido será sempre **MAIOR** que o absorvido, pois quanto maior o comprimento de onda, menor é a energia da radiação. O comprimento de onda emitido é maior que o absorvido porque a molécula dissipa um pouco da energia por processos internos.

- Colisões moleculares, quer sejam entre moléculas excitadas ou destas com moléculas do solvente ou de solutos, não levam à desativação total da fluorescência ou fosforescência, somente causam desvios de linearidade.

Incorreto. As colisões moleculares sempre dissipam energia o que **DESATIVARÁ** os processos ativados, podendo reduzir ou mesmo extinguir por completo a fluorescência ou a fosforescência.

6) (6 pontos) Comparando-se as técnicas de absorção molecular com a de fotoluminescência molecular (espectrofluorimetria), observamos que esta última é caracterizada por possuir sensibilidade e seletividade muito superiores à primeira. Explique como são conferidas a maior sensibilidade e a maior seletividade para a fotoluminescência.

A absorção molecular se dá através da medida da diferença entre a intensidade da radiação incidente e a radiação transmitida. A transmitância é $T = I/I_0$ e a absorbância é $A = -\log T = -\log (I/I_0) = \log I_0 - \log I$.

Dessa forma, nas medidas de absorção molecular é muito mais difícil para o sistema de detecção conseguir mensurar o "desaparecimento" de uma pequena quantidade de luz de um ambiente "extremamente iluminado", ou seja, havendo uma concentração muito pequena da espécie absorvente, o sinal diminuirá muito pouco, ficando difícil de se detectar essa diminuição.

Já na emissão molecular, como a medida se dá em um comprimento de onda onde não havia sinal algum, já que a excitação é realizada em um comprimento de onda diferente (menor), o sistema de detecção é capaz de mensurar uma pequena quantidade de luz que "apareceu" onde era "escuro", conferindo, então, uma maior sensibilidade às medidas de emissão.