Estratégia Concursos

Aula 00

MAPA (Auditor Fiscal Federal Agropecuário - Químico) Conhecimentos Específicos - 2022 (Pré-Edital)

Autor:
Diego Souza

23 de Março de 2022

Sumário

Técnicas espectroscópicas (parte 1) 7

1 Considerações Iniciais 7

2 Fundamentos da espectroscopia 8

2.1- Propriedades da radiação eletromagnética 9

3 Interação luz matéria na região UV-VIS 14

3.1- Absorção atômica e absorção molecular no UV-VIS 18

3.2- Emissão atômica e emissão molecular no UV-VIS 36

Questões Comentadas 43

Lista de Questões 71

Gabarito 84

Principais Pontos da Aula 85

APRESENTAÇÃO DO CURSO

Olá, Químicas e Químicos, futuros Auditores fiscais federais do MAPA!

Meu nome é **Diego Souza**, Perito Criminal e Professor de Química, e logo mais dedicarei um espaço para uma breve apresentação. Foi com muita satisfação e entusiasmo que aceitei o convite do Estratégia para lançar o **curso de Química p/ Auditor Fiscal Federal Agropecuário** do **MAPA**.

Vale lembrar que **a disponibilidade e a escolha dos materiais são fatores limitantes na preparação para concursos públicos**. Se considerarmos a diversidade de conteúdos e a contextualização nas provas deste cargo, notamos que as informações relevantes para uma boa preparação estão espalhadas em diferentes livros. Nosso curso supera essa dificuldade, pois foi estruturado **seguindo exatamente o seu edital**, com aprofundamento na medida certa, focalizando o seu tempo de estudo e sua energia naquilo que é estritamente necessário. Apresento esquemas, tabelas e resumos que abreviam o seu tempo de aprendizagem e, principalmente, de REVISÃO. Tudo isso para POTENCIALIZAR SEU APRENDIZADO e ABREVIAR SUA JORNADA ATÉ A APROVAÇÃO.

O nosso curso consistirá de:

a) **Curso escrito (em PDF) composto por 28 aulas**, além dessa aula demonstrativa, nas quais abordarei a teoria e as aplicações de cada tema previsto no edital, além de cerca de 850 resoluções de questões comentadas;
b) **Fórum de dúvidas**: um importante canal de comunicação entre os estudantes e os professores. Por ele, passarei explicações detalhadas a respeito das dúvidas que surgirem.
c) **Videoaulas dos principais conteúdos** com explicações teóricas, ilustrações e resolução de exercícios que ajudam na fixação do conteúdo.

> **Atenção! Este curso é completo em PDF e contará com VIDEO AULAS para os principais tópicos do cronograma**. À medida que for possível gravar os tópicos mais específicos, essas aulas também serão disponibilizadas no curso.
>
> **O conteúdo do curso não contempla os seguintes tópicos do edital:** Análises de agrotóxicos e afins. Análises de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. Análises de resíduos e contaminantes. Análises de bebidas e vinagres. Análises de alimentos para animais. Análises de alimentos de origem animal.

Lembro ainda que você poderá aproveitar seus estudos para concorrer em outras futuras oportunidades. De certo, você já deu uma pesquisada em oportunidades na área, mas listo abaixo uma série de órgãos, agências reguladoras e empresas públicas que têm vagas para **profissionais da Química**:

- Agências Reguladoras (ANVSISA, ANA, ANP, ANM);
- Companhias Estaduais e Municipais de SANEAMENTO;
- Empresas públicas ou institutos de pesquisa (EMBRAPA, FIOCRUZ, INMETRO, INPI);
- Órgãos ambientais (IBAMA, ICMBIO, MMA);
- Polícias civis e científicas para os cargos de Perito Criminal e Papiloscopista;

- Secretarias municipais de meio ambiente;
- Universidades e institutos federais para vagas de técnico em química, químico e professor de química;
- Secretarias estaduais e municipais de educação para professor;
- Dentre várias outras oportunidades.

Como se vê, são muitas e excelentes oportunidades, não é verdade? Por fim, se você está começando do zero o estudo da química ou não estuda química há muitos anos ou tem dificuldade em se organizar, seguem algumas DICAS DE ESTUDO iniciais e gerais para sua preparação:

- **Não estude na ordem do edital!** O conteúdo programático do edital não foi estruturado em uma ordem de complexidade e pré-requisitos. Embora nossas duas primeiras aulas fujam um pouco dessa lógica por motivos propagandístico, nosso curso foi estruturado em uma ordem de complexidade, iniciando com aspectos mais introdutórios que vão ajudando a construir todo o conhecimento necessário durante as aulas, de forma mais natural, didática e tranquila.
- **Se você está começando do ZERO, estude pelo menos 2 apostilas de química por semana**: separe tempo suficiente para o estudo de 2 apostilas por semana, com qualidade, e mais algumas horas para revisão dos conteúdos já estudados.
- **Ciclos de estudos:** considere organizar seus estudos por meio dos ciclos em que você vai alternando entre as outras disciplinas (português, raciocínio lógico, direitos, etc) e as diferentes áreas da química. Depoimentos de vários aprovados em concursos de alto nível têm consolidado essa estratégia de estudo. Recomendo que estude até no máximo 3 horas e já mude de disciplina, estimulando o cérebro e evitando seu cansaço.
- **Utilize ferramentas de revisão rápida:** esquemas, tabelas, resumos e mapas mentais. Essas ferramentas estão disponíveis em nosso curso completo. Não deixe de produzir os seus também.
- Para otimizar seu tempo: **resolva mais exercícios dos tópicos mais aplicados** e, se seu cronograma estiver muito apertado, resolva menos exercícios dos tópicos mais conceituais.

APRESENTAÇÃO PESSOAL

Por fim, resta uma breve apresentação pessoal. Como já adiantei, meu nome é **Diego Souza**! Sou Doutor em Química pela Universidade Federal de Goiás, atuo como professor de Química no Estratégia Concursos e exerço o cargo de Perito Criminal da Polícia Civil do Distrito Federal (PCDF).

Além da minha esposa Nayara, irmãos, sobrinhos e pais, outra **grande paixão** minha é lecionar aqui no **Estratégia Concursos**, o que perceberão pela dedicação e pela preocupação com seu aprendizado depositadas em cada aula. Por isso, contem comigo sempre que precisarem, seja pelo fórum dos cursos ou pelas redes sociais. Será um prazer respondê-los e ajudá-los.

Estou envolvido com concursos públicos há cerca de 11 anos, conciliei os dois últimos anos de faculdade com meu primeiro cargo público de assistente administrativo. Fui aprovado em concursos na área administrativa e nos seguintes concursos na área de química: Técnico em Química da EMBRAPA (2º colocado), Analista Químico da EMBRAPA (1º), Especialista em Recursos Minerais/Química da ANM (1º) e Perito Criminal/Química da PCDF (2º).

Quanto à atividade de professor, leciono exclusivamente Química para concursos. Você perceberá que trago muito da minha experiência de laboratório para as apostilas, pois muito desse conhecimento prático pode ser cobrado de você em prova. Desde que fui convidado para compor a equipe do Estratégia Concursos, em maio de 2018, já fui responsável por mais de 210 cursos na área de Química.

Deixarei abaixo meus contatos para quaisquer dúvidas ou sugestões. Pelo Instagram e Facebook divulgo dicas, novidades, mapas mentais e dicas sobre química. Por lá e também pelo fórum, terei enorme prazer em orientá-los da melhor forma possível até sua aprovação.

Instagram: Prof.DiegoSouza
Nosso Telegram: t.me/profdiegosouza
YouTube: Prof. Diego Souza

CRONOGRAMA DE AULAS

Vejamos a distribuição das aulas:

Aulas	Auditor Fiscal Federal Agropecuário - Químico (MAPA)	Data de entrega
Aula 00 (demo)	Química analítica: fundamentos de espectroscopia.	23/03/2022
Aula 01	Química analítica: técnicas espectroscópicas (espectroscopia de absorção atômica e molecular, emissão atômica e molecular).	30/03/2022
Aula 02	Química geral e inorgânica: Teoria Atômico-Molecular e Ligações químicas.	06/04/2022
Aula 03	Química geral e inorgânica: Teoria Atômico-Molecular e Ligações químicas (parte 2)	13/04/2022
Aula 04	Tabela periódica e propriedades periódicas.	20/04/2022
Aula 05	Ácidos, bases, sais e óxidos.	27/04/2022
Aula 06	Físico-química: Equilíbrio químico (parte 01).	04/05/2022
Aula 07	Físico-química: Equilíbrio químico (parte 02).	11/05/2022
Aula 08	Físico-química: Termodinâmica (parte 01).	18/05/2022
Aula 09	Físico-química: Termodinâmica (parte 02).	25/05/2022
Aula 10	Físico-química: Cinética Química.	01/06/2022
Aula 11	Química orgânica: correlação entre estrutura e propriedades químicas e físicas dos compostos orgânicos. Grupos funcionais e suas propriedades (parte 01)	08/06/2022
Aula 12	Química orgânica: correlação entre estrutura e propriedades químicas e físicas dos compostos orgânicos. Grupos funcionais e suas propriedades (parte 02)	15/06/2022
Aula 13	Química orgânica: correlação entre estrutura e propriedades químicas e físicas dos compostos orgânicos. Grupos funcionais e suas propriedades (parte 03)	22/06/2022
Aula 14	Química orgânica: estereoquímica.	29/06/2022
Aula 15	Química orgânica: Reações orgânicas (parte 01)	06/07/2022
Aula 16	Química orgânica: Reações orgânicas (parte 02)	13/07/2022
Aula 17	Química analítica: química analítica qualitativa.	20/07/2022
Aula 18	Química analítica: química analítica quantitativa, análise volumétrica.	27/07/2022
Aula 19	Química analítica: química analítica quantitativa, análise gravimétrica	03/08/2022
Aula 20	Química analítica: técnicas espectroscópicas (espectroscopia de infravermelho) e espectrometria de massas.	10/08/2022
Aula 21	Química analítica: técnicas espectroscópicas (ressonância magnética nuclear).	17/08/2022

Aula 22	Química analítica: fundamentos da cromatografia e técnicas cromatográficas (cromatografia em camada delgada, cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência).	24/08/2022
Aula 23	Química analítica: técnicas cromatográficas (cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência).	31/08/2022
Aula 24	Química analítica: tratamento estatístico de dados.	07/09/2022
Aula 25	Validação de métodos de análise.	14/09/2022
Aula 26	Sistemas de gestão da qualidade.	21/09/2022
Aula 27	Química ambiental	28/09/2022
Aula 28	Química de coordenação.	05/10/2022

Essa é a distribuição dos assuntos ao longo do curso. Eventuais ajustes poderão ocorrer, especialmente por questões didáticas ou para melhor atendê-los em relação a data de prova.

TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS (PARTE 1)

1 Considerações Iniciais

Olá, pessoal, tudo joia?

Pessoal, antes do início da aula, abro um pequeno parêntese porque muitos candidatos subestimam a importância de se estudar os fundamentos de determinados assuntos da química. Isso acontece porque tendemos a pensar que a química vem sendo cobrada predominantemente de maneira mais aplicada. Sim, isso é verdade. No entanto, conceitos fundamentais nos ajudam no entendimento das técnicas aplicadas, a exemplo do que acontece na espectroscopia. Nesse sentido, os fundamentos da espectroscopia vêm sendo cobrados em prova, inclusive, em alguns casos, de forma isolada como aconteceu no recente concurso da Polícia Federal – 2018, veja:

(CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A fosforescência é um processo fotofísico lento, pois envolve uma transição radioativa entre estados de mesma multiplicidade.

(CESPE - Papiloscopista - PF - 2018) Na fluorescência molecular, a radiação emitida por uma amostra exposta à radiação ultravioleta continua a ocorrer, mesmo após a remoção da fonte de radiação.

(CESPE - Perito Criminal Federal/Área 14 - PF - 2018) Com base na Lei de Beer-Lambert, a absorvância de uma amostra cresce exponencialmente com a concentração molar da solução.

(CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A absorção de energia por uma molécula ocorrerá somente se as distâncias internucleares nos seus estados fundamental e excitado forem iguais.

Obviamente, nas provas da PF-2018, haviam outros exercícios nos quais cobrava-se espectroscopia de forma aplicada, bem como sua parte instrumental. Se você ficou com alguma dúvida nas questões acima, não se preocupe, pois, ao final desta aula, você estará plenamente capaz de responder todas elas e qualquer outra que aborde os fundamentos da espectroscopia no UV-VIS. É claro que resolveremos e discutiremos essas questões e várias outras no decorrer da aula.

Desejo-lhe uma boa aula e lembre-se de me procurar pelo fórum caso fique com alguma dúvida. Bons estudos!

Instagram: Prof.DiegoSouza
Facebook:Prof. Diego Souza
YouTube: Prof. Diego Souza

2 Fundamentos da espectroscopia

Neste e na próxima aula, abordaremos um dos temas mais recorrentes em provas da área de Química: **métodos espectroscópicos de análise na região do ultravioleta e visível**. Esse tema se divide em dois grandes seguimentos: espectroscopia atômica e espectroscopia molecular. Embora esses dois seguimentos sejam geralmente separados nos livros em diferentes capítulos, decidi abordá-los em uma única aula. Desta forma, poderemos estabelecer um paralelo entre a espectroscopia molecular e a espectroscopia atômica, e isso nos ajudará na resolução de muitos exercícios que misturam os dois assuntos.

Costumo lembrar que a espectroscopia pode ser observada em fenômenos corriqueiros do nosso dia-a-dia. Você está dirigindo seu carro em direção ao trabalho em um dia ensolarado. Parte dos raios (**radiação** eletromagnética) solares é absorvida pelo vidro fumê, que é constituído de diferentes espécies químicas (**matéria**). Durante o expediente, o seu carro fica estacionado sob o sol e continua absorvendo radiação solar. Você percebe, ao sair para almoçar, que a temperatura no interior do seu veículo aumentou. Nesse exemplo, observamos um dos fenômenos espectroscópicos: a absorção de radiação. O fornecimento de **energia**, que nesse caso foi oriunda dos raios solares, é condição fundamental para o aquecimento de um material. Com esse exemplo, chamo a atenção para que você, ao se deparar com o termo espectroscopia, lembre-se de três palavras chaves: **radiação, matéria** e **energia**.

Outro importante fenômeno espectroscópico é a reflexão. Ela explica o porquê de enxergamos as diferentes cores dos objetos. Quando incidimos luz branca, mistura das três cores primárias (vermelho, azul e amarelo), sobre um objeto vermelho, ele absorverá todas as cores na faixa do azul e amarelo, e refletirá apenas a cor vermelha. Ou seja, a cor de um objeto é a faixa (cor) da luz branca refletida por ele. Desta forma, um objeto branco refletirá toda luz incidida, ao passo que um objeto preto absorverá toda ela e não refletirá parte alguma da luz.

O funcionamento da lâmpada incandescente é mais um exemplo da espectroscopia no nosso cotidiano. O filamento de tungstênio é um material (**matéria**) que fornece certa resistência à passagem da corrente elétrica, e por isso é aquecido a uma alta temperatura quando a lâmpada é ligada. Alguns materiais, dentre eles o Tungstênio, emitem **radiação** eletromagnética quando aquecidos. Esse fenômeno espectroscópico é chamado de emissão atômica.

Nos três exemplos, percebemos que a interação entre a radiação e a matéria pode acontecer de diferentes formas como a absorção, a reflexão e a emissão.

Embora não seja necessário memorizá-la, apresento abaixo uma definição de espectroscopia.

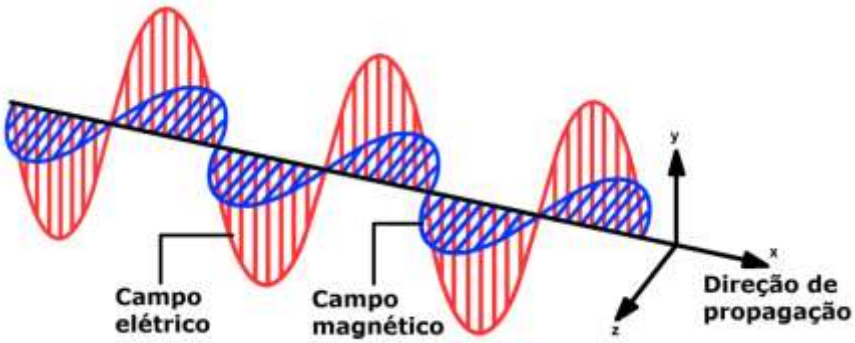
> A **espectroscopia** é o conjunto de técnicas que permite o levantamento de dados físico-químicos de amostras (átomos, moléculas ou compostos) a partir da interação dessas amostras com a radiação eletromagnética.

A aplicação da espectroscopia em análises químicas será o foco principal da nossa aula. Entretanto, antes de iniciarmos esse assunto, é necessário estudarmos as propriedades da radiação eletromagnética. Vamos lá?

2.1- Propriedades da radiação eletromagnética

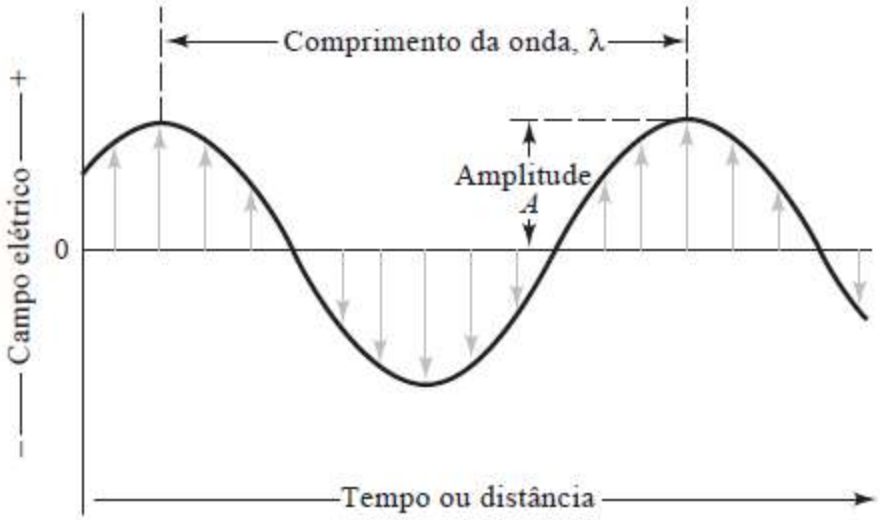
A **radiação eletromagnética** pode ser representada como um **campo elétrico** e um **campo magnético** que são **perpendiculares entre si** (formam ângulo de 90º entre si, um "em pé" e o outro "deitado"). Esses campos possuem uma **direção de propagação** e um **movimento ondulatório** ("sobe e desce") conforme a **função seno** (oscilando senoidalmente). Como se vê, o termo **radiação eletromagnética** é bem intuitivo, não é mesmo?

A figura abaixo o ajudará a visualizar e a memorizar essas características.



No estudo da espectroscopia, vamos considerar apenas o **campo elétrico** da **radiação eletromagnética**. Será suficiente para discutirmos os principais fenômenos espectroscópicos de interesse da química: absorção, emissão, transmissão, reflexão, refração.

Vamos agora estudar os parâmetros da **onda eletromagnética** sob a óptica do MODELO ONDULATÓRIO. Observe atentamente a figura abaixo e faça um link com as definições subsequentes.



Fonte: Skoog, 2006

Comprimento de onda (λ): é a distância entre um ponto de uma onda e o ponto equivalente da próxima onda. Por exemplo, pode ser a distância entre dois pontos máximos (cristas) consecutivos (ilustrado na figura acima), ou dois pontos mínimos consecutivos (cavas). Na região do ultravioleta e visível, o λ é normalmente apresentado na unidade *nm* (nanômetro = 10^{-9}m).

Frequência (ν): é o número de vezes que a luz percorre a distância do seu comprimento de onda em um segundo ou também o número de oscilações em um segundo. É normalmente expressa em Hz (s^{-1}). Por exemplo, uma onda com frequência de 50 Hz pecorre 50 vezes seu comprimento de onda em 1 segundo.

Período (P): é o tempo que a onda leva para passar entre dois pontos máximos sucessivos (cristas) ou dois pontos mínimos (cavas). Normalmente é expresso em segundos.

Amplitude (A): é o comprimento entre o eixo x e o ponto máximo da onda. Pode ser calculada entre o eixo x e o ponto mínimo, mas seu valor será sempre positivo. *Um macete: lembre-se que a **A**mplitude é a "**A**ltura" da onda*.

Número de onda ($\tilde{\nu}$): é o inverso do comprimento de onda ($1/\lambda$). Normalmente apresentado na unidade cm^{-1}.

Energia (E): quantidade de energia transportada pelas **partículas discretas chamadas fótons** que compõe a radiação eletromagnética.

Esclarecendo um ponto duvidoso: Dualidade partícula-onda

O **modelo ondulatório** é útil ao explicar muitos fenômenos de interesse da química. Entretanto, ele falha na explicação, por exemplo, dos fenômenos de absorção e emissão de energia. Surgiu, portanto, um novo modelo, **modelo de partículas**, demonstrando que a radiação eletromagnética é constituída por partículas discretas (fótons) que funcionam como pacotes de energia. Hoje, o modelo mais aceito é uma junção dos dois modelos chamada de **dualidade partícula-onda**, em que a radiação eletromagnética guarda características tanto de onda quanto de partícula.

Agora vamos estudar algumas equações que correlacionam algumas propriedades da luz. Recomendo que memorize para sua prova.

Relações das propriedades da luz

Relação entre frequência e comprimento de onda	$$\nu\lambda = c$$ em que c é a velocidade da luz no vácuo 2,9998.10^{8}m/s.
Relação entre energia e frequência	$$E = h\nu$$ em que h é a constante de Planck 6,626.10^{-34}J.s (Joule.segundos).
Relação entre energia e o número de onda	$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$ essa equação pode ser obtida isolando ν na primeira equação e substituindo na segunda.

Como se vê na tabela acima, a energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda. Ou seja, quanto maior a frequência e menor o comprimento de onda, maior será a energia transmitida ou absorvida.

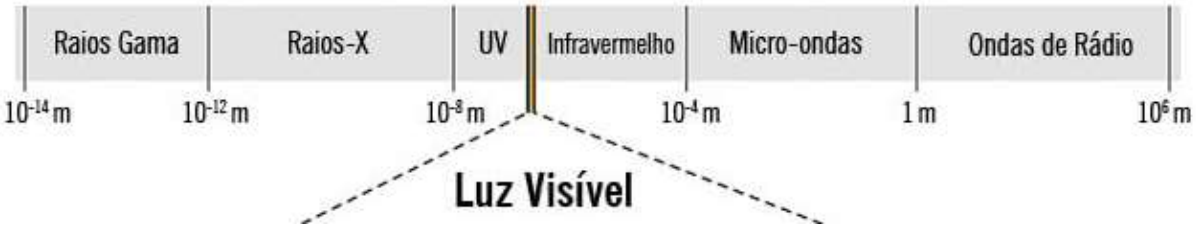
A faixa de comprimento de onda entre 400 e 800 nm (nanômetros) é considerada a região visível (VIS – que nossos olhos enxergam). Já a faixa de 200 a 400 nm é a região do ultravioleta (UV).

Pergunto a você, qual faixa, VIS ou UV, apresenta radiação com maior energia?

Se os comprimentos de onda na faixa UV são menores, então nessa região os raios apresentarão energias mais elevadas. É por isso que o seu protetor solar te protege dos raios UV. Afinal, quanto maior a energia de um tipo de radiação, mais danosa será para os organismos vivos.

Aproveito esse momento da discussão para esclarecer a diferença entre os termos "luz" e "radiação eletromagnética". Em muitas situações eles são utilizados como sinônimos, embora não sejam exatamente a mesma coisa. A luz é o tipo de radiação eletromagnética que é visível aos nossos olhos, região denominada visível (VIS). O termo radiação eletromagnética é mais amplo e abrange outras regiões além da VIS, a exemplo da UV, infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio.

Observe as várias regiões do **espectro eletromagnético** na figura abaixo. Nesta aula será abordada apenas a aplicação das regiões UV e VIS.



Espectro eletromagnético[1]

As ondas eletromagnéticas conseguem se propagar no **vácuo** a uma **velocidade de 3.10^8m/s** (*essa velocidade é idêntica para as diferentes faixas de onda eletromagnética*). Em meios materiais como a água, a velocidade de propagação é um pouco menor.

[1] Fonte: Espectro eletromagnético. Disponível em: https://www.todamateria.com.br/espectro-eletromagnetico/. Acessado em 20 nov. 2018

(AOCP - Engenheiro Clínico - EBSERH - 2016)Em uma velocidade de propagação constante de duas ondas eletromagnéticas com comprimento de ondas diferentes, é correto afirmar que o comprimento de onda é

a) inversamente proporcional à potência.

b) inversamente proporcional à frequência.

c) diretamente proporcional à amplitude.

d) diretamente proporcional à frequência.

e) inversamente proporcional à amplitude.

Comentários

Para resolução da questão, é necessário lembrarmos da equação que relaciona comprimento de onda (λ) e frequênica (ν).

$$\nu\lambda = c$$

Letra A: errada. Embora não seja assunto da espectroscopia em química, a potência se relaciona com a realização de trabalho.

Letra B: correta. Na equação descrita acima, passando o comprimento de onda (λ) para o segundo lado da igualdade, teremos a frequênica (ν) no numerador e λ no denominador. Essas posições indicam que as propriedades são inversamente proporcionais.

Letra C: errada. A amplitude se relaciona com intensidade (fraca ou forte) da onda e não com o comprimento de onda.

Letra D: errada. Como vimos na Letra B, λ e ν são inversamente proporcionais.

Letra E: errada. Conforme discutido na letra C.

(IBFC - Perito Criminal do RJ - 2013) As determinações espectrofotométricas são fundamentadas na teoria ondulatória, que relaciona a energia da radiação eletromagnética, sua frequência e seu comprimento de onda. Sobre estas grandezas é correto afirmar que:

a) O comprimento de onda e a frequência são diretamente proporcionais.

b) A energia é diretamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.

c) A energia é inversamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.

d) A energia é inversamente proporcional à frequência e diretamente proporcional ao comprimento de onda.

e) A energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda.

Comentários

Para resolução da questão, é necessário lembrar das três fórmulas que relacionam as propriedades da radiação eletromagnética.

1ª: $\nu\lambda = c$ 2ª: $E = h\nu$ 3ª: $E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$

Letra A: errada. Na 1ª equação, passando o comprimento de onda (λ) para o segundo lado da igualdade, teremos a frequênica (ν) no numerador e λ no denominador. Essas posições indicam que as propriedades são inversamente proporcionais, já que a velocidade da luz no vácuo (c) é uma constante.

Letra B: errada. Na 2ª equação, passando ν para o primeiro lado da igualdade, teremos a Energia (E) no numerador e ν no denominador. Essas posições indicam que as propriedades são diretamente proporcionais, já que a *constante de Planck (h), como o nome já diz, é uma constante*. No entanto, manipulando de forma análoga a 3ª equação, percebemos que E e λ são inversamente proporcionais.

Letra C: errada. A relação entre E e ν é diretamente proporcional.

Letra D: errada. A relação entre E e ν é diretamente proporcional e a relação entre E e λ é inversamente proporcional.

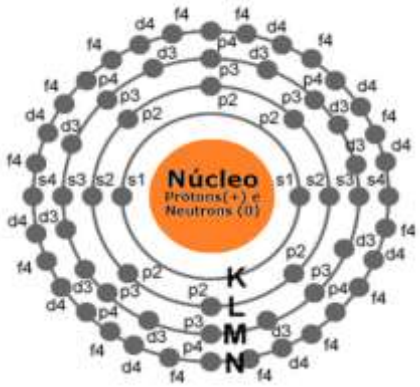
Letra E: correta. A afirmação está de acordo com as relações das 2ª e 3ª equações.

3 Interação luz matéria na região UV-VIS

Pessoal, vamos agora entender mais de perto como ocorre a **interação** entre a **radiação eletromagnética** e a **matéria**. Peço a vocês uma atenção especial para o que for ensinado daqui até o final da aula, pois são assuntos recorrentemente cobrados em provas para Perito Criminal.

Vamos relembrar rapidamente a estrutura atômica clássica representada na figura abaixo. O átomo apresenta um núcleo positivo que é constituído de partículas positivas (prótons) e partículas neutras (nêutrons). Os elétrons (partículas negativas) estão em constante movimento na eletrosfera (região em torno do núcleo). Esses elétrons estão situados em orbitais eletrônicos (s, p, d e f) das camadas eletrônicas denominadas K, L, M, N, O, P e Q. A estabilização dos átomos é possível pela contraposição de forças de repulsão e atração. As forças de repulsão ocorrem entre partículas de mesmo sinal e as de atração entre partículas de sinais diferentes.

Representação geral do átomo



Mais adiante em nosso curso, nós estudaremos melhor a estrutura atômica na abordagem do modelo atômico. Para essa aula, é suficiente o entendimento mais superficial da estrutura atômica. É importante notar que elétrons nas camadas mais externas serão menos fortemente atraídos pelo núcleo que é positivo.

Sabemos, no entanto, que muitas vezes os átomos não se apresentam isoladamente na natureza, mas sim como constituintes de moléculas, compostos iônicos, e complexos. Ou seja, os átomos estão na forma ligada a outros átomos. Um exemplo simples: a molécula de oxigênio (O_2) é constituída por dois átomos de oxigênio (O) ligados entre si. Dessa ligação surgem os **orbitais moleculares (OM)** que é a soma dos **orbitais atômicos (OA)**:

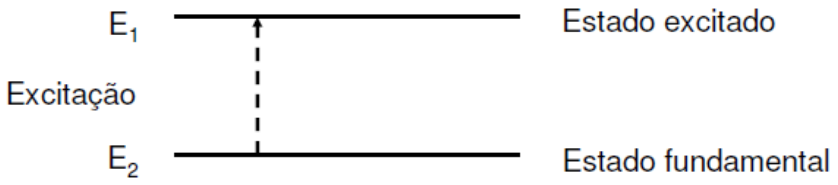
O: distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6$ → 3 OA

O_2: OM = 3 + 3 = 6

Podemos afirmar, portanto, que **o número de OM** em moléculas, em complexos e em compostos iônicos **é maior que o número de OA** de seus átomos individuais. Lembre-se dessa informação, pois isso nos ajudará a entender algumas diferenças entre a espectroscopia atômica e a espectroscopia molecular.

Uma questão importante: Afinal, o que acontece a nível microscópico quando a luz interage com a matéria?

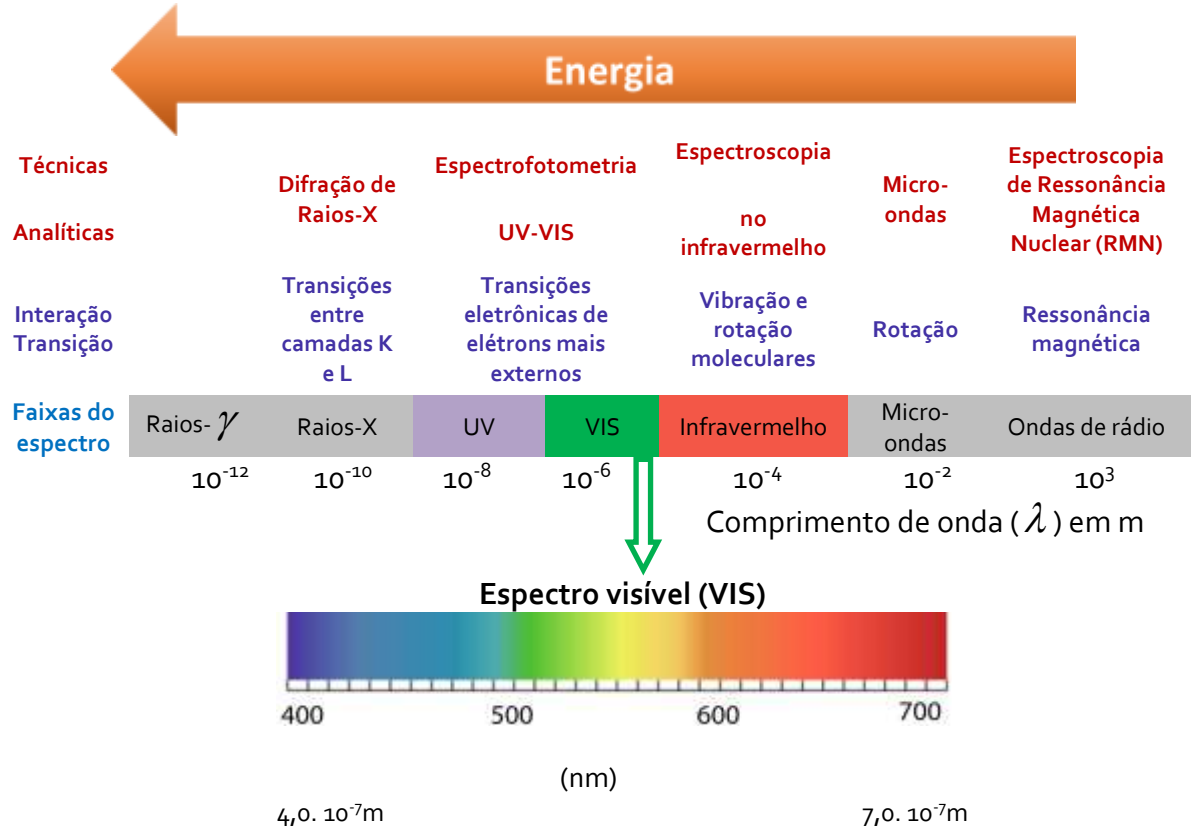
Quando a luz atravessa um material sólido, líquido ou gasoso, a interação ocorre no âmbito atômico e/ou molecular. O átomo ou a molécula é promovido (a) a um **estado excitado** quando absorve a energia de um **fóton** (partícula da luz dotada de energia). Esse fenômeno é denominado **absorção**. O estado de menor de energia para átomos ou moléculas é denominado **estado fundamental**.



Por outro lado, a espécie química pode sair de seu **estado excitado** e retornar ao seu **estado fundamental**, diminuindo sua energia (E) e emitindo um **fóton** (luz). Esse fenômeno é denominado **emissão**. Tanto a **absorção**, quanto a **emissão** podem ser **atômica** ou **molecular**. Ou seja, são quatro fenômenos diferentes, mas que se baseiam nos mesmos princípios. Vamos adotar o termo **transição** para nos referirmos à migração de um estado para outro.

As radiações de diferentes regiões do **espectro eletromagnético** provocam diferentes tipos de **interações/transições** nos átomos e moléculas conforme esquema abaixo. Por exemplo, na região do visível (VIS), a luz provoca a transição eletrônica em espécies químicas. Ou seja, a energia absorvida é responsável por elevar um elétron a um orbital de mais alta energia (mais afastado do núcleo). A região do UV também pode promover transições eletrônicas. Os raios X e a região UV com os menores comprimentos de onda podem provocar transições eletrônicas; "quebra" de ligações químicas; e **ionização (retirada de elétron de forma permanente)** de moléculas.

Espectro eletromagnético



Além disso, a existência das diferentes formas de interação entre a luz e a matéria viabilizou o desenvolvimento de **diferentes técnicas analíticas** (listadas no esquema acima) e de equipamentos utilizados em variadas análises químicas.

Não se preocupe em memorizar todas essas faixas e técnicas analíticas, pois ao final do nosso curso, você lembrará (naturalmente) das mais importantes. Por enquanto, **memorize**:

Faixa do VIS: 380nm < λ <780nm

Faixa do UV: λ < 380 nm

(IADES - Perito Criminal/Química da PCDF - 2016) Quanto à espectroscopia UV/Vis, é correto afirmar que essa técnica utiliza:

a) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 780 nm.

b) luz com comprimentos de onda entre 440 nm e 780 nm.

c) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 380 nm.

d) luz com comprimentos de onda entre 890 nm e 3.100 nm.

e) apenas o espectro magnético.

Comentários

O UV corresponde à faixa menor que 380 nm, **mas os comprimentos de onda (λ) < 150nm não são aproveitáveis experimentalmente para espectroscopia**. A faixa de 380 nm a 780 nm corresponde à faixa VIS. Portanto, somando as faixas do UV aproveitável e do VIS, obtemos luz com comprimentos de onda entre 150 nm e 780 nm. *Não se preocupe com os valores limiares, por exemplo, 150nm ou 160nm, pois existem pequenas variações entre diferentes literaturas.*

(NUCEPE – Professor/Química - SEDUC-PI - 2015) Qual das seguintes é a radiação eletromagnética de menor comprimento de onda?

a) Rádio.

b) Microondas.

c) Ultravioleta.

d) Luz azul visível.

e) Infravermelho.

Comentários

Geralmente, é mais fácil ranquear as regiões do espectro eletromagnético pelas suas energias. Discutimos que a região do UV é mais energética que a VIS, podendo produzir "quebra" de ligações químicas em alguns casos. Além disso, microondas, infravermelho, e ondas de rádio são regiões de menor energia. Desta forma, considerando que a região UV possui maior energia entre as regiões apresentadas, considerando ainda que energia (E) e comprimento de onda (λ) são inversamente proporcionais, então a região UV é a radiação de menor comprimento de onda.

3.1- Absorção atômica e absorção molecular no UV-VIS

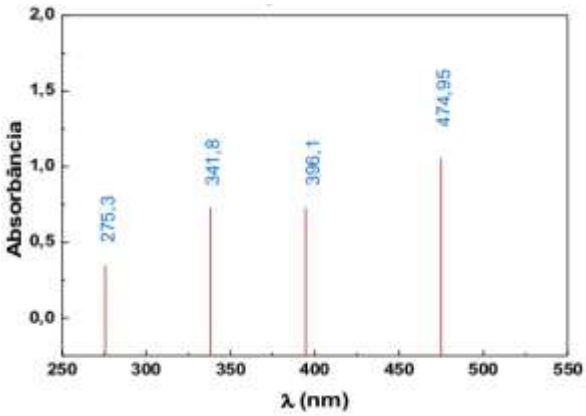
Vamos passar para um estudo mais detalhado dos processos de absorção atômica e absorção molecular. Nesta seção, algumas informações importantes são de fácil compreensão lógica. Já outras necessitam ser memorizadas. E há aquelas que decorrem de um conhecimento prático.

Caso você tenha pouca ou nenhuma experiência nessa área, não se preocupe! Vou abordar a teoria e repassar vivências/conhecimentos práticos, destacando e esquematizando o que é necessário memorizar.

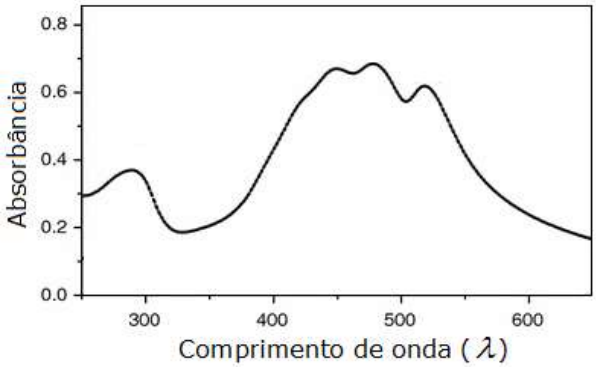
Sem mais delongas, vamos entender mais intimamente o que acontece quando uma espécie química (átomo ou molécula) absorve radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS, também chamada apenas de região UV-VIS.

Muitos dos atuais equipamentos de absorção espectroscópica são capazes de realizar **varredura espectral** da amostra analisada. A **varredura espectral** é um processo em que o equipamento varia o comprimento de onda (λ) da luz incidente na amostra. Desta forma, o sinal do equipamento (absorbância ou transmitância) indica que a absorção de luz pela espécie, varia de acordo com a os diferentes λ, possibilitando assim, a construção de um gráfico chamado de **"varredura espectral"** ou **"espectro de absorção"**. Cada espécie química possui um espectro de absorção característico, por isso, este pode ser utilizado para auxiliar na identificação de substâncias moleculares ou átomos.

Observe abaixo os exemplos de **espectros de absorção** de uma espécie atômica (à esquerda) e de uma molécula (à direita).



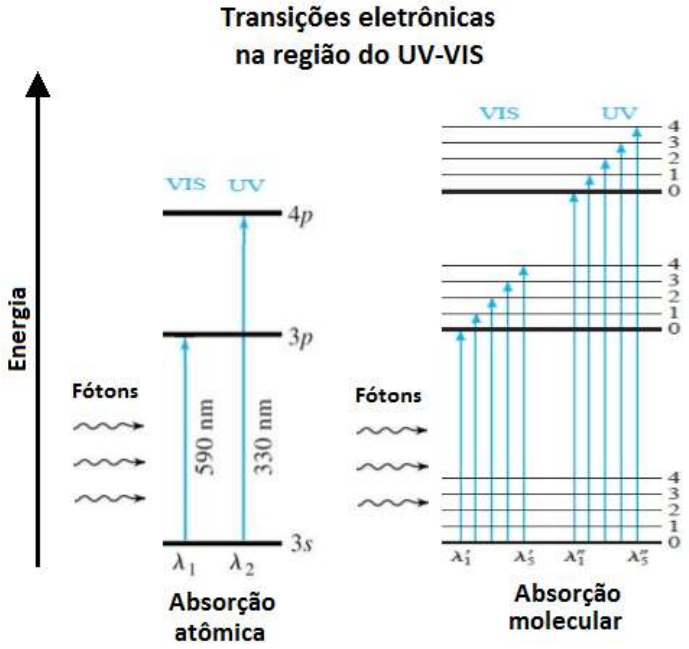
Espectro de absorção atômica: formado por linhas finas (raias) devido às transições eletrônicas entre diferentes subníveis energéticos (orbitais)



Espectro de absorção de uma molécula: formado pela sobreposição de várias bandas de absorção associadas a diferentes transições eletrônicas

Os dois gráficos são muito diferentes, não é mesmo? Por que o comportamento da absorção atômica é tão diferente da absorção molecular?

Vamos retomar a informação de que **o número de OM (orbitais moleculares)** em moléculas, em complexos e em compostos iônicos **é a soma dos OA (orbitais atômicos)** de seus átomos individuais. Extrapolem esse raciocínio para uma molécula maior que contenha dezenas de átomos ligados. Nesse caso, poderá haver centenas de **OM**. Ora, se a absorção de luz no UV-VIS provoca transições eletrônicas (promoção de elétrons mais externos a orbitais de maior energia), então é de se esperar que haja um número muito maior de possibilidades de transições eletrônicas em moléculas, já que seu número de níveis energéticos é maior quando comparado aos **átomos isolados**. Veja a ilustração abaixo que evidencia esse maior número de possibilidades de transições eletrônicas para as espécies moleculares.



(Adaptado de Skoog, 2006)

O maior número de possibilidades de transições eletrônicas em moléculas produz um número elevado de linhas de absorção que, por estarem muito próximas entre si, acabam formando unidades maiores chamadas **bandas de absorção** (regiões de absorção de fótons pela molécula associadas a um elevado número de transições eletrônicas). Muitas dessas bandas de absorção molecular também se apresentam próximas umas das outras, ocorrendo, por isso, sobreposição de bandas, o que resulta em bandas mais alargadas. Esse processo de formação e sobreposição de bandas de absorção é um dos motivos para que o espectro de absorção molecular seja diferente do espectro de absorção atômico. Vale reforçar que as possibilidades de transições são menores nos átomos, por isso seu espectro é formado por raias (linhas de absorção) bem definidas e separadas entre si.

Há outros motivos para que as bandas de absorção de moléculas, compostos iônicos e complexos sejam alargadas. Vamos entendê-los?

Que a luz provoca transições eletrônicas nas moléculas, já sabemos. Acontece que, além disso, as moléculas e os compostos químicos apresentam outros dois tipos de transições quando interagem com a radiação: **transições vibracionais** e **transições rotacionais**.

Na aula sobre espectroscopia de infravermelho, discutiremos melhor as transições vibracionais. Para essa nossa aula, é suficiente entender que as ligações presentes em uma molécula vibram, ou seja, funcionam como molas. Portanto, as **transições vibracionais** são o aumento ou diminuição da vibração das ligações entre os átomos de uma molécula.

Mais adiante, em nosso curso, vamos conversar sobre rotações de moléculas no espaço. Por enquanto, entendam que as moléculas apresentam certa liberdade de rotacionar no espaço e que o aumento ou diminuição das suas rotações configuram as **transições rotacionais**.

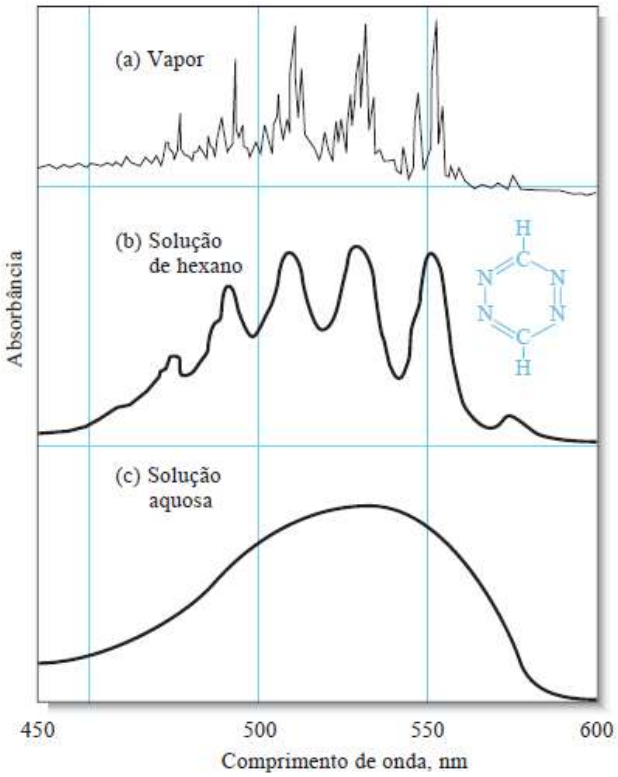
Desta forma, ao interagir com a luz, a molécula aumentará sua energia. Esse ganho energético poderá ser convertido em 3 tipos de transições. Devido a todas as possibilidades de transição, a energia total (***E***) de uma molécula é:

$$E = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional}$$

E você deve estar se perguntando, qual a relação desses outros tipos de transições com o alargamento das bandas de absorção dos espectros moleculares?

É que as transições rotacionais e vibracionais também podem aparecer nos espectros UV-VIS como acontece no espectro (a) abaixo. No estado de vapor, as moléculas estão suficientemente separadas para terem liberdade de girar e vibrar sem interferências externas, apresentando, portanto, bandas melhor separadas. Essas transições se somam às transações eletrônicas, aumentando ainda mais o número de raias próximas e consequentemente resultando em bandas de absorção mais largas que as dos espectros atômicos.

Quando em solução, situações dos espectros (b) e (c), a molécula absorvente se choca com moléculas do solvente e se submete a atrações de forças intermoleculares. Há, portanto, uma menor liberdade para as moléculas rotacionarem e vibrarem. Por isso, esse complexo sistema de interações com espécies vizinhas, em um meio líquido, promove: (*i*) atenuações das bandas relacionadas à rotação e vibração; (*ii*) modificação considerável das bandas associadas às transições eletrônicas, pois os choques causam desdobramentos das bandas de absorção, resultando em bandas mais largas, suavizadas e contínuas. Vale lembrar que as forças intermoleculares são mais fortes em um solvente polar, e, por isso, o alargamento e a suavização das bandas serão mais significativos nesse tipo solvente.



Espectros de absorção na região UV-VIS do composto 1,2,4,5-tetrazina. No espectro (a), da fase gasosa, há muitas linhas em razão de transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais que estão distinguíveis. Já no espectro (b), da substância em um solvente apolar (hexano), as transições eletrônicas ainda estão distinguíveis, mas as transições vibracionais e rotacionais são perdidas. Finalmente, no espectro (c), em um solvente polar, as forças intermoleculares fortes entre soluto (1,2,4,5-tetrazina) e solvente faz as transições eletrônicas se fundirem como uma única banda de absorção contínua (SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006. Skoog, DA, p.688).

Vamos fazer uma breve pausa na discussão teórica para que eu faça uma contextualização prática sobre as implicações da largura das bandas de absorção.

Trabalhei alguns anos em um laboratório de análise química de solo e tecido vegetal. Nesse tipo de laboratório, as determinações (análises quantitativas) solicitadas são bem variadas e a sua grande maioria baseia-se nas técnicas de espectroscopia de absorção atômica e de absorção molecular. Por exemplo, Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Mn são normalmente analisados por **espectroscopia de absorção atômica em chama ar/acetileno**. P-PO_4^{3-} (leia-se: fósforo na forma de fosfato), N-NO_3^-, N-NH_4^+ e matéria orgânica do solo são geralmente analisados por **espectroscopia de absorção molecular na região VIS** (**espectrotofometria VIS**). Ambas as técnicas analíticas requerem amostras no estado líquido, por isso são analisados extratos aquosos de solo e digeridos dos tecidos vegetais.

A implantação de um novo método espectrofotométrico VIS é muito mais difícil do que implantar um novo método baseado em espectroscopia de absorção atômica. <u>O que dificulta a implantação dos métodos espectrofotométricos é justamente a largura das bandas de absorção molecular</u>. Vamos entender isso melhor?

Geralmente os métodos espectrofotométricos na região do VIS, também chamados de **métodos colorimétricos**, apresentam os seguintes passos:

1. Retira-se uma pequena alíquota da amostra líquida, geralmente um volume entre 4 e 10 mL;
2. Adicionam-se dois reagentes colorimétricos sobre a amostra;
3. Agita-se a solução e, em seguida, aguarda-se um tempo de ~30min até a reação atingir o equilíbrio. O produto da reação apresentará uma cor característica do método;
4. Liga-se o equipamento, aguarda cerca de 30 min para estabilização da lâmpada. É inserida, então, a cubeta, no equipamento, contendo apenas o solvente e, em seguida, "zera" a absorbância (100% de transmitância);
5. Transfere-se parte do líquido colorido (amostra após reagir) para uma cubeta de vidro ou quartzo;
6. Realiza-se leitura da solução em espectrofotômetro em um λ na região de absorção do produto colorido. Existe uma correlação entre a absorção de luz pela espécie colorida e o analito (espécie química de interesse que está contido na amostra), permitindo, assim, sua determinação. Essa correlação poderá ser positiva (diretamente proporcional) ou negativa (inversamente proporcional).

> **Observação:** é necessária a análise de uma **prova em branco ou** simplesmente **branco** e seu resultado deve ser debitado das amostras. O branco é obtido por meio da realização do procedimento analítico com todos reagentes e vidrarias utilizadas sem a adição de amostra alguma. A utilização da prova em branco tem o objetivo de se encontrar o valor acrescido ao resultado de cada amostra devido à presença de interferentes ou contaminantes oriundos dos reagentes utilizados.

Tomemos como exemplo a determinação colorimétrica de P-PO_4^{3-} em digeridos de tecido vegetal. Para esse tipo de amostra, normalmente é utilizado o método conhecido como "amarelo de vanadato". A reação entre o PO_4^{3-} da amostra e os reagentes colorimétricos (molibdato e metavanadato), em meio ácido, produz um composto de cor amarela. Após a reação, é realizada a determinação espectrofotométrica a 420 nm. A absorbância aumenta com a intensificação da cor, o que corresponde a maiores concentrações de fósforo. Nesse caso, a correlação é positiva.

A dificuldade de se implantar um método colorimétrico está na possibilidade de interferentes. Isso porque, como já vimos, as bandas de absorção molecular são muito largas e diferentes espécies químicas podem ter sobreposição de bandas nas regiões UV e VIS. No exemplo da análise de P em tecido vegetal, imagine que a amostra digerida apresentasse uma cor amarelada antes da adição dos reagentes colorimétricos. A cor amarelada promoverá absorção de luz no λ específico do método de análise. Essa absorção interferente será somada à absorção do analito (composto contendo P de cor amarela), causando um erro de valor positivo. Ou seja, o teor de P será superestimado.

Por isso, na etapa de implantação de um método baseado em espectroscopia molecular, são necessários vários testes com possíveis interferentes. Caso haja interferência, precisam ser adotadas alternativas para eliminá-la ou minimizá-la para um nível aceitável. Por exemplo, no caso do digerido vegetal, a cor amarelada pode indicar a presença de substâncias orgânicas na amostra líquida. Duas estratégias podem ser testadas para tentar eliminar a cor do digerido: (i) adição de carvão ativado que tem a capacidade de adsorver as substâncias orgânicas; (ii) adição de peróxido de hidrogênio que apresenta a capacidade de promover a oxidação de substâncias orgânicas. Ainda nessa aula, falaremos mais sobre interferências no tópico *aplicações analíticas da espectroscopia*.

Já os métodos baseados em **espectroscopia de absorção atômica** apresentam, normalmente, apenas um passo: leitura da amostra líquida em espectrômetro de absorção atômica a um λ específico. Além disso, quase não há interferentes, pois a bandas de absorção atômica são extremamente finas, o que torna muito difícil a possibilidade de sobreposição de bandas de diferentes elementos.

Portanto, dessa nossa discussão prática, podemos chegar à seguinte conclusão:

> A principal vantagem da espectroscopia atômica, em relação à molecular (tanto nos processos de absorção quanto nos de emissão), é a largura das bandas, constituídas por linhas finas. **Enquanto na espectroscopia molecular têm-se bandas na ordem de 100 nm, na espectroscopia atômica, a largura poder ser de apenas 0,001 nm**. Com linhas espectrais finas, praticamente não existe superposições de sinal de elementos diferentes. Isso possibilita que alguns instrumentos quantifiquem até 60 elementos simultaneamente.

(CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2011) Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética na região do visível, provoca transições

a) vibracionais apenas.

b) rotacionais apenas

c) vibracionais e rotacionais, mas não as eletrônicas.

d) que modificam no núcleo do átomo.

e) eletrônicas com promoção de elétrons de valência para orbitais de maior energia.

Comentários

Questão simples, mas que demonstra a importância de se ter uma noção geral da relação entre as faixas do espectro e os tipos de transição. Transições vibracionais ocorrem na região do infravermelho. Transições rotacionais estão associadas à faixa do micro-ondas. Transições eletrônicas de elétrons mais externos (de valência) ocorrem na faixa UV-VIS. (*Dica: revise a figura esquemática sobre faixas do espectro e respectivos tipos de transições*)

(CESPE - Perito Criminal/Química do AC - 2008) As aplicações forenses da espectroscopia UV-VIS incluem a análise de narcóticos e os testes para drogas. No teste do bafômetro, por exemplo, a quantidade de álcool no sangue pode ser determinada borbulhando-se o ar da respiração em uma solução acidificada de $K_2Cr_2O_7$. O etanol presente na respiração é oxidado pelo dicromato, produzindo ácido acético e Cr^{3+}. A concentração de etanol na amostra de respiração é determinada com base na diminuição da concentração do íon dicromato na solução que pode ser monitorada pela diminuição da absorvância a 440 nm.

O texto permite inferir que a banda de absorção do íon dicromato ocorre a 440 nm.

Comentários

O íon dicromato é um típico agente oxidante e apresenta cor alaranjada. No bafômetro, ocorre uma reação de oxi-redução entre o álcool (agente redutor) e o íon dicromato. Desse modo, à medida que a reação se desenvolve, o íon de dicromato é consumido e a intensidade de sua coloração diminui. Segundo a parte do texto em destaque, o monitoramento da cor alaranjada é realizado na região do visível, o que indica que o íon dicromato apresenta banda de absorção a 440 nm.

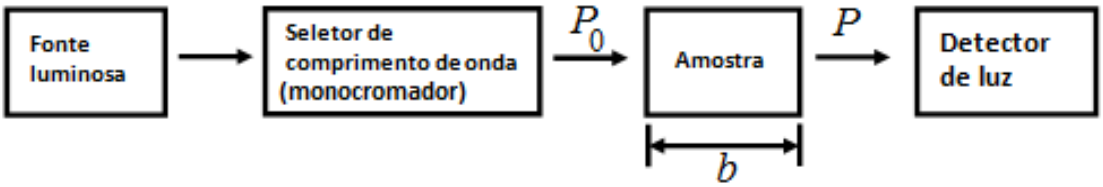
Assim, a afirmativa está certa.

Lei de Lambert Beer ou simplesmente Lei de Beer

A **Lei de Lambert-Beer** é utilizada praticamente em todas as análises quantitativas baseadas em espectroscopia de absorção atômica e molecular. Ela quase sempre é cobrada, direta ou indiretamente, em concursos para químico.

A respeito da Lei de Beer, você necessita memorizar e entender sua **fórmula** e suas **limitações**; e também conhecer as condições experimentais que provocam **desvios da Lei de Beer**. Separei esses três pontos em **tópicos (a), (b) e (c)**.

Abaixo segue um esquema genérico das medidas espectroscópicas de absorção em instrumentos analíticos. Uma fonte luz policromática (por exemplo, luz branca) emite energia radiante (radiação eletromagnética) que se torna monocromática ao passar por um **monocromador**. A luz com um só comprimento de onda (λ) é denominada **luz monocromática** (de uma única cor). Uma parte da energia do feixe de luz monocromático, P_0, é absorvida pela amostra, de modo que o feixe de luz que sai do outro lado, P, apresenta uma energia menor. Ou seja, $P \leq P_0$.



a) Fórmula

Definiu-se a transmitância, T, como a fração entre a luz residual ("luz que sobrou"), P, e a luz incidente, P_0, na amostra:

Transmitância. Assume valores entre 0 e 1. Será 0 quando toda a luz for absorvida pela amostra. Será 1 quando nenhuma luz for absorvida, ou seja, amostra totalmente transparente à radiação incidente.

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Transmitância (%): A transmitância pode ser expressa em percentual. Seu valor estará entre 0% e 100%.

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

A **Lei de Lambert-Beer** estabelece que o $-\log(T)$ é proporcional à concentração do analito, C, e à espessura da **cubeta** (compartimento transparente em que está contida a amostra), b:

$$-\log(T) \propto bC$$

Para se estabelecer uma igualdade, incluiu-se uma constante de proporcionalidade denominada **absortividade,** a:

$$-\log(T) = abC$$

Embora todos os equipamentos para análises espectroscópicas meçam T, é pouco conveniente utilizar gráficos e equações logarítmicas para determinar a concentração de um analito. Por isso, foi convencionada uma nova variável chamada **absorbância,** Abs:

$$Abs = -\log(T)$$

A absorbância é um parâmetro que indica a quantidade de luz absorvida.

Tem-se que a Abs é diretamente proporcional à concentração, C, à espessura da cubeta, b, e à absortividade, a. Se fixarmos a e b, então a relação abaixo pode ser entendida como uma equação de reta:

$$Abs = abC$$

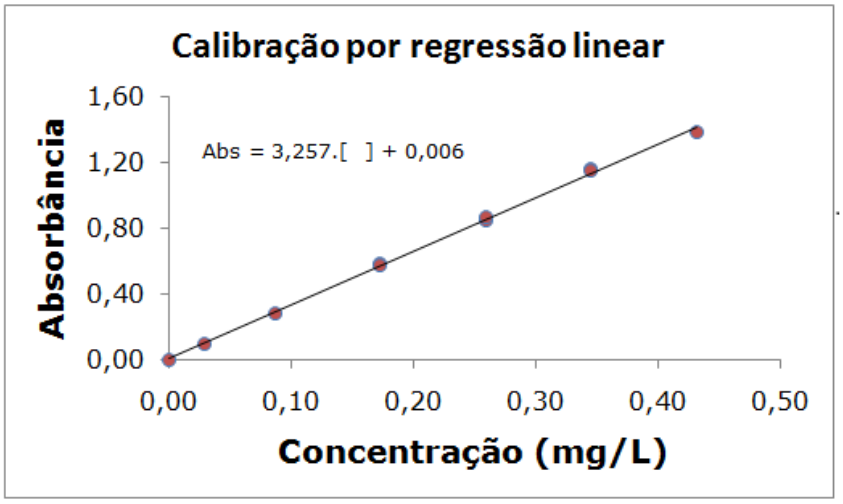
Essa é a maneira mais comum de se expressar a **Lei de Lambert-Beer**. Dela podemos concluir que existe uma correlação linear entre concentração e absorbância. Saliente-se que a concentração, muitas vezes, é expressa também como [ ]. Então você poderá se deparar com a seguinte fórmula para Lei de Beer:

$$Abs = ab[\ \ ]$$

Vale lembrar que Abs é adimensional. E que a **absortividade**, a, é um parâmetro intrínseco de cada analito e que indica a capacidade desse analito em absorver a radiação eletromagnética em um λ específico. A absortividade deve apresentar unidade de medida que cancele as unidades de b e c

(*observaremos isso melhor na resolução de exercícios*). Além disso, a variável ε (épsilon) é conhecida como **absortividade molar**, apresenta unidade L·mol^{-1}·cm^{-1}, e é utilizada em substituição à a quando c está em molaridade (mol·L^{-1}). Assim, podemos reescrever a Lei de Beer como $Abs = \varepsilon bC$.

A absortividade de uma espécie química é variável com o tipo de solvente e temperatura. Por isso não é aconselhável a utilização de valores de absortividades da literatura para se determinar a concentração de uma amostra. O mais prudente é realizar leitura de soluções padrão de concentração conhecida do analito. Os valores de absorbâncias das soluções padrão são correlacionados com suas concentrações para construir uma **curva de calibração**, o que equivale a obter uma **equação de reta** por **regressão**. Feito isso, aplica-se a absorbância das amostras nessa equação para determinar suas concentrações correspondentes. Veja na figura abaixo um exemplo de curva de calibração.



Em uma situação ideal, a reta da calibração acima passaria pela origem do gráfico, ponto (0,0), obedecendo a $Abs = \varepsilon bC$. Entretanto isso não acontece, pois pela equação do gráfico, quando c = 0, a Abs = 0,006. Esse tipo de desvio é muito comum experimentalmente.

b) Limitações da lei de Lambert-Beer

São três principais limitações da Lei de Lambert-Beer que você deve entender ou memorizar:

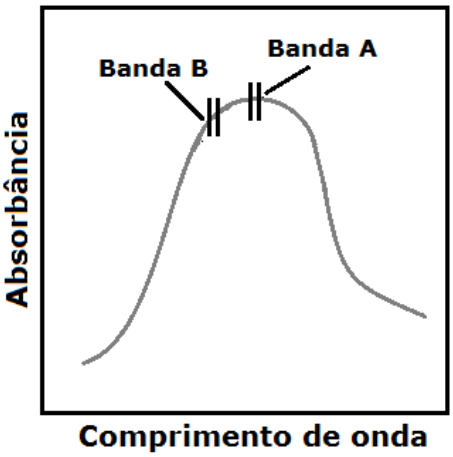
1ª Limitação: o feixe de luz incidente na amostra deve ser monocromático;

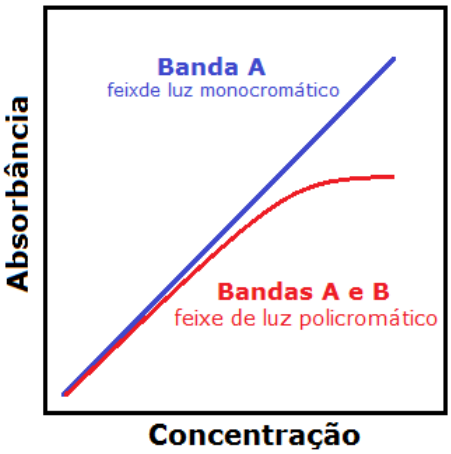
2ª Limitação: as soluções analisadas necessitam ser de baixa concentração (diluídas, C ≤ 0,01 mol.L^{-1}). Quando a concentração é alta, as moléculas do soluto ficam muito próximas, de modo que as interações aumentam entre elas, influenciando em sua absortividade. Os solventes também podem interagir com o soluto, modificando sua absortividade.

3ª Limitação: a molécula ou composto absorvente não pode participar de um equilíbrio que depende da concentração. Caso isso ocorra, a absortividade, que deveria ser constante, passará a variar de acordo com a concentração. Por exemplo, um ácido fraco em uma solução concentrada estará predominantemente na sua forma não dissociada HA. Na medida em que essa solução é diluída, o grau de dissociação aumenta e a forma dissociada A^- passa a predominar. Caso as absortividades de HA e A^- sejam diferentes, então haverá um desvio da Lei de Lambert-Beer.

c) Condições experimentais que provocam desvios da Lei de Lambert-Beer

Feixe de luz policromático: imaginemos que foi incidida luz com dois comprimentos de ondas (λ_A e λ_B) sobre determinada amostra, resultando em duas bandas de absorção (A e B), conforme figura da esquerda abaixo. Como se vê, a absortividade na banda A é maior que na banda B. O resultado é o desvio da linearidade conforme figura da direita. Na prática, muitas vezes, é utilizada uma regressão quadrática para se obter uma equação de segunda ordem ($Abs = \beta_0.C^2 + \beta_1.C + \beta_2$) que correlaciona Absorbância e concentração do analito quando há algum desvio da Lei de Lambert-Beer.





Luz espúria: é a radiação fora do comprimento de onda escolhido para análise. Essa radiação indesejada é oriunda de reflexões dos componentes ópticos do equipamento (redes de difração, lentes, espelhos, filtros ou janelas). Se a luz espúria, que é um interferente, estiver presente, então chegará mais luz no detector, provocando uma diminuição na absorbância. Ou seja, a absorbância aparente (observada) será menor que a absorbância real.

Células de leitura (cubetas) desiguais: a utilização de cubetas desiguais provocará variação da Absorbância não relacionada com a concentração do analito, o que é indesejável. A utilização de uma única cubeta é suficiente para eliminar esse desvio da lei, pois o caminho óptico (b) permanecerá constante para todas as amostras. Porém, essa é uma alternativa pouco operacional quando há muitas amostras a serem analisadas. Outra saída seria a utilização de cubetas individualizadas por amostra, desde que todas as cubetas sejam adquiridas de um mesmo fabricante, diminuindo, deste modo, a variação de suas dimensões.

(CESPE - Papiloscopista - PF - 2018)Com base na Lei de Beer-Lambert, a absorvância de uma amostra cresce exponencialmente com a concentração molar da solução.

Comentários

Segundo a Lei de Beer-Lambert, a absorbância (*Abs*) é diretamente proporcional à concentração (*c*) segundo a Lei de Lambert-Beer (*Abs=a.b.c*). Essa equação pode ser entendida como uma equação de reta, em que a *Abs* é a variável *y* e *c* é a variável *x*. Portanto, ao contrário do que afirma o item, podemos dizer que absorbância de uma amostra cresce LINEARMENTE com a concentração molar.

(IADES – Perito Criminal/Química - PCDF - 2016) A espectrofotometria é uma técnica analítica utilizada para determinação de espécies químicas usando a luz. Essa técnica utiliza-se dos princípios propostos por Lambert-Beer (1852). No que se refere aos conhecimentos a respeito dessa técnica, e considerando a Lei de Lambert-Beer, assinale a alternativa correta.

a) A Lei de Beer é muito bem-aceita para soluções concentradas.

b) A absorbância é inversamente proporcional à concentração de uma espécie.

c) A absorbância de luz por uma espécie é diretamente proporcional à sua concentração.

d) A Lei de Beer independe do comprimento do caminho óptico.

e) Não é possível analisar espécies não absorventes.

Comentários

Letra A: incorreta. Uma das limitações da Lei de Lambert-Beer é que as soluções analisadas necessitam ser de baixa concentração (diluídas, $C \leq 0{,}01\ mol.L^{-1}$).

Letra B: incorreta. A absorbância (Abs) é diretamente proporcional à concentração (c) segundo a Lei de Lamber-Beer ($Abs = abc$).

Letra C: correta. Conforme discutido na letra B.

Letra D: incorreta. A absortividade de uma molécula absorvente e, consequentemente, sua absorbância variam de acordo com o comprimento de onda. Esse comportamento é notável na varredura espectral de qualquer substância.

Letra E: incorreta. Grande parte das análises colorimétricas (espectrofotométricas na região Visível) depende de uma reação prévia entre analito e reagentes colorimétricos para a produção de um composto colorido (absorvente na região visível). Ou seja, nesses casos, o analito por si só não é uma espécie absorvente, mas isso não o impede de ser analisado.

(Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal/Química da PC/PI - 2008) Uma solução contendo 4,48 $mg \cdot L^{-1}$ de $KMnO_4$, apresenta uma absorbância de 0,510, no comprimento de onda de 520 nm, em uma célula de 1,0 cm. Calcule a absortividade molar, em $L\ cm^{-1} mol^{-1}$, da solução de $KMnO_4$ e assinale a alternativa que contém a resposta correta.

Dados: Massa Molar de $KMnO_4$: 158,0 g mol^{-1}

a) $1{,}8 \times 10^4$

b) $5,6 \times 10^{-5}$

c) $2,3 \times 10^{-3}$

d) $1,1 \times 10^{2}$

e) $8,8 \times 10^{-3}$

Comentários

É uma questão sobre aplicação da Lei de Lambert-Beer. Antes de aplicá-la, será necessário converter a unidade da concentração de $mg \cdot L^{-1}$ para $mol.L^{-1}$. Essa transformação é necessária porque o enunciado solicita o cálculo da absortividade em $L \cdot cm^{-1} \cdot \mathbf{mol^{-1}}$. Para tanto, usaremos três fórmulas corriqueiras em preparo de soluções:

1ª Concentração comum (C)	2ª Concentração molar (M)	3ª Relação entre n e M
$C = m/V$ em que m é a massa e V o volume	$M = n/V$ em que n é o número de mols	$n = m/MM$ em que MM é a massa molar

Substituindo n da 2ª equação pela relação da 3ª equação, encontramos:

$$M = \frac{m}{V.MM}$$

A fração em destaque corresponde à concentração comum (1ª equação). Fazendo a devida substituição, obtemos:

$$M = \frac{C}{MM}$$

Aplicando os valores fornecidos de C e MM, temos:

$$M = \frac{4,48.10^{-3}(g.L^{-1})}{158(g.mol^{-1})}$$

$$M \cong 2,8.10^{-5}(mol.L^{-1})$$

Obs:. o prefixo milli (m) corresponde a 10^{-3}. Portanto, mg é 10^{-3}g.

Finalmente, aplicando na equação da Lei de Lambert-Beer a concentração molar (M) obtida, a Absorbância (Abs) e o caminho óptico (b) fornecidos, temos:

$$Abs = \varepsilon bC$$

$$0,510 = \varepsilon.1,0(cm).2,8.10^{-5}(mol.L^{-1})$$

$$\varepsilon \cong 1,8.10^{4}\, L.cm^{-1}.mol^{-1}$$

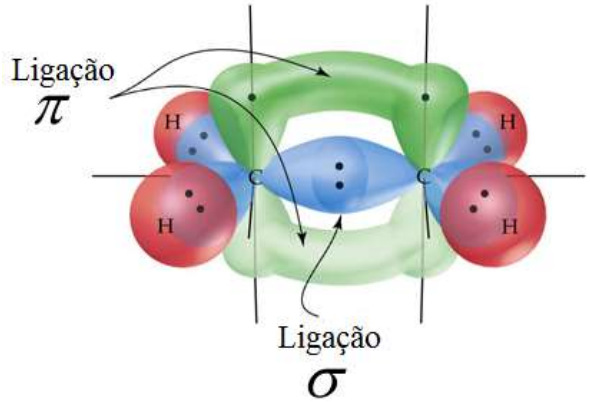
DICA: *nesse tipo de exercício, mantenha as variáveis durante todos os cálculos, fazendo as simplificações necessárias, para você se certificar de que, ao final, obteve o resultado na unidade de medida solicitada.*

3.1.1- Espécies orgânicas absorventes na região do UV-VIS

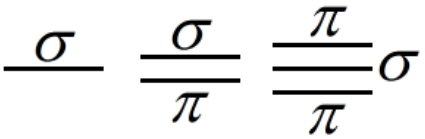
Nesta seção, estudaremos qual(is) "parte(s)" (grupos) das moléculas orgânicas são responsáveis pela absorção de radiação nas regiões UV e VIS. Aqui você precisará memorizar algumas faixas de comprimento de onda e suas respectivas transições eletrônicas. Farei uma abordagem qualitativa da energia dos elétrons envolvidos nessas transições para lhe ajudar na memorização.

A maioria das ligações em compostos orgânicos é covalente, em que há compartilhamento de elétrons entre os dois átomos envolvidos. Estudaremos melhor o assunto em Química Orgânica, mas, por ora, um entendimento mais superficial das ligações é suficiente. Considere que o orbital é uma região em torno do núcleo do átomo onde é mais provável de se encontrar os elétrons. E que a ligação covalente é uma sobreposição de orbitais de dois átomos, resultando no compartilhamento de elétrons.

As ligações covalentes podem ser do tipo σ em que a sobreposição dos orbitais é frontal, e do tipo π em que a sobreposição é lateral. Observe a ilustração desses dois tipos de ligações na figura (a) abaixo.



(a) Sobreposição frontal da ligação σ e sobreposição lateral da ligação π



(b) Ligações: simples, dupla e tripla

Uma maior sobreposição dos orbitais produz uma maior estabilização da ligação, diminuindo, portanto, a sua energia. Por isso, a ligação σ apresenta menor energia que a ligação π. **A aproximação entre dois átomos permite apenas 1 sobreposição frontal de seus orbitais**. De tal modo que a ligação simples será σ, e nas ligações duplas e triplas, haverá uma ligação σ e as demais serão π conforme ilustra a figura (b) acima. Em orgânica, a presença de ligações duplas ou triplas entre carbonos é chamada de **insaturação**. E **heteroátomo** é qualquer átomo diferente de carbono que esteja entre carbonos, por exemplo: H_3C-O-CH_3. A cadeia é dita **heterogênea** quando contém um heteroátomo. **CUIDADO!** *Caso o átomo esteja ligado a um só carbono, não será heteroátomo, por exemplo: H_3C-CH_2-OH.*

Antes de falarmos dos tipos de transições em compostos orgânicos, apresento dois conceitos importantes para sua prova:

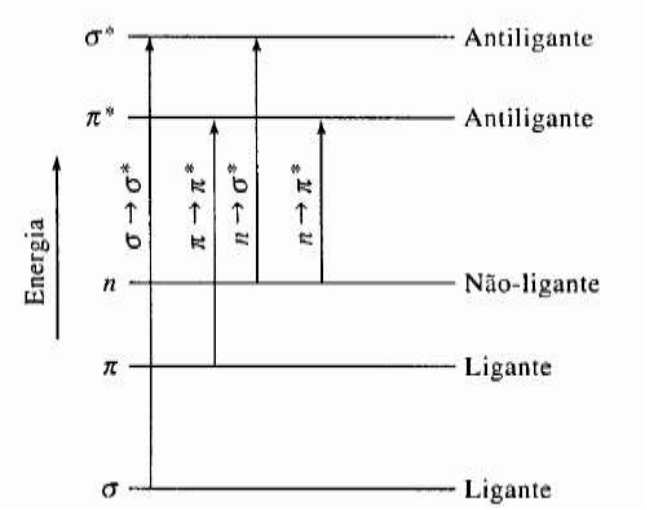
a) Cromóforos: são os grupos orgânicos, geralmente insaturados (ex: C=C, C=O, $-NO_2$), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS.

b) Auxocromo: são grupos que quando ligados ao cromóforo, alteram a intensidade e comprimento de onda de absorção (Ex: -COOH, -OH, $-SO_3H$, -NHR, $-NR_2$, $-NH_2$). A mudança do comprimento de onda é chamado de deslocamento da banda.

Obs:. Vale lembrar que o solvente utilizado também pode resultar em deloscamento de bandas de absorção, para comprimentos de onda maiores ou menores, ou seja, energia menores ou maiores, a depender da estrutura química do solvente, a presença de ligações de hidrogênio e também da natureza da própria espécie absorvente. Nunca vi, em provas passadas, ser cobrado maiores detalhes sobre o efeito do solvente no deslocamento de bandas.

Já estudamos que a absorção de luz por espécies químicas promove a **excitação de elétrons** para níveis mais energéticos. Considerando ainda que os elétrons da ligação σ apresentam menor energia em relação aos elétrons da ligação π. Por isso, será necessária uma maior energia (E) para a excitação de elétrons da ligação σ e, consequentemente, menores comprimentos de onda (λ), já que E e λ são inversamente proporcionais.

Alguns átomos apresentarão pares de elétrons não ligantes (aqueles que não participam das ligações), representados por n, que possuem energia superior aos elétrons das ligações σ e π. Observe, na figura abaixo, o posicionamento energético de cada orbital e as transições. O tamanho da "seta" indica a quantidade de energia requerida para cada excitação eletrônica.



(Fonte: Skoog, 2006)

Há um orbital antiligante (π^*, σ^*) correspondente a cada orbital ligante (π, σ). As excitações eletrônicas em ordem crescente de energia são: $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Memorize que a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ exige λ < 150nm, já que essa transição exige a maior E e, portanto, o menor λ. A partir desse valor, poderá lembrar-se das outras faixas presentes na tabela abaixo, já que quanto menor a E requerida, maior será o λ.

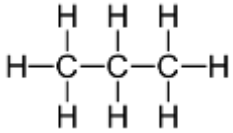
Tipos de transição, faixas e cromóforos		
Transições	**Faixa de λ**	**Considerações**
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	**Abaixo de 150 nm**	Transição de pouquíssima importância para espectroscopia molecular devido aos baixos comprimentos de onda requerido. Essa faixa de λ normalmente não é utilizada por não existir células de leitura (cubetas) transparentes para essa região. Exemplos de ligações que apresentam esse tipo de transição: ligação simples carbono-carbono, e carbono-hidrogênio.
$n \rightarrow \sigma^*$	**150nm a 250nm**	**Ocorre em compostos saturados que contenham átomos com pares de elétrons não ligantes (n).** Exemplos de cromóforos são as substâncias orgânicas com heteroátomos (O, N, S), e os haletos.
$\pi \rightarrow \pi^*$	**150nm a 250nm**	**Correspondem à maioria das transições eletrônicas aplicadas a métodos espectroscópicos na região UV-VIS** exatamente porque a faixa 200-700nm é mais interessante experimentalmente. Alguns exemplos de substâncias orgânicas que apresentam cromóforos para essas transições são aromáticos, alcenos, alcinos, carbonila, amidas, azocompostos e nitrocompostos.
$n \rightarrow \pi^*$	**200nm a 700nm**	

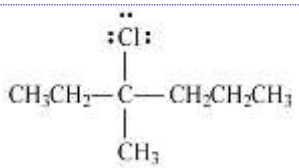
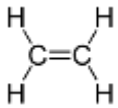
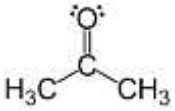
Já que os cromóforos (grupos absorventes) constituem as moléculas, pode-se dizer que a **molécula é promovida a um estado excitado ao absorver luz**. Ou seja, a transição pode ser atribuída tanto a um fenômeno eletrônico como a um fenômeno molecular. Lembre-se de que uma única molécula pode conter vários cromóforos, o que pode resultar em diferentes bandas de absorção para uma mesma molécula.

Com a memorização das faixas apresentadas na tabela somada ao conhecimento básico em química orgânica sobre estruturas de moléculas, você acertará todas as questões que abordarem cromóforos e respectivas faixas de transição.

Bizu para você acertar o tipo de **transição eletrônica**

i) **Escreva a estrutura química da molécula;**
ii) **Identifique instaurações e pares de elétrons não ligantes; e**
iii) **Enquadre na tabela abaixo para descobrir o tipo de transição mais provável.**

A substância possui		Tipo de transição mais provável	Exemplo:	Outros exemplos:
Elétrons não ligantes (n)?	**Ligações π ?**			
Não	**Não**	$\sigma \rightarrow \sigma^*$		Ligações simples carbono-carbono e carbono-hidrogênio.

Sim	Não	$n \rightarrow \sigma^*$		Substânicas orgânicas com heteroátomos (O, N, S), e haletos
Não	Sim	$\pi \rightarrow \pi^*$		Alcenos e alcinos
Sim	Sim	$n \rightarrow \pi^*$		Carbonila, amidas, azocompostos e nitrocompostos

A literatura disponibiliza valores de bandas características para vários cromóforos de diferentes substâncias. Você não precisa memorizá-los. É importante saber que esses dados devem ser utilizados apenas como orientação em estudos de identificação, pois vários fatores podem deslocar a posição e intensidade dessas bandas: estrutura da molécula, tipo de solvente, e conjugação de cromóforos. Além disso, já sabemos que transições vibracionais e rotacionais alargam as bandas de absorção molecular nas regiões UV e VIS, o que pode provocar sobreposições de bandas.

Efeito da conjugação de duplas ligações

Um tema raramente cobrado, mas que já apareceu em provas de concurso, pelo menos uma vez nos últimos anos, é o **efeito das ligações conjugadas sobre as bandas de absorção na região do visível e do ultravioleta**.

O que precisa saber?

Quanto maior o número de ligações duplas conjugadas (simples e duplas alternadas), maior será o comprimento de onda da transição, ou seja, menor a energia necessária para a transição.

E por que isso acontece?

A explicação não é trivial porque envolve conceitos relacionados à Teoria do Orbital Molecular, que não estudamos ainda e talvez nem estudaremos, a depender do conteúdo programático do seu edital. No entanto, é suficiente que você saiba que, na prática, com a ressonância de elétrons (efeito intensificado com a presença de duplas ligações conjugadas) ocorre uma aproximação do orbital preenchido de maior energia e o não preenchido de mais baixa energia. E é justamente entre esses dois orbitais que ocorre a transição eletrônica. Se esses dois orbitais estão mais próximos, em termos de energia, então a energia necessária para transição eletrônica será menor e o comprimento de onda maior (mais longo, deslocamento batocrômico). Vale lembrar que, além de deslocar, a conjugação de duplas também intensifica a intensidade da banda.

Obs: deslocamento para maiores comprimentos de onda é chamado batocrômico ou deslocamento para o vermelho. Deslocamento para menores comprimentos de onda (maiores energias) é chamado de hispocrômico ou deslocamento para o azul. Felizmente nunca vi essas nomenclaturas serem cobradas em prova.

Como esse efeito pode ser útil?

Caso você possua um analito cuja absorção se encontra na região não útil do ultravioleta, abaixo de 150 nm, por exemplo. Então, quando possível, você pode modificar quimicamente essa molécula (por meio de reação específica ou adição de um ligante à molécula), de tal forma que o número de duplas conjugadas aumente. Esse aumento do sistema conjugado pode aumentar (deslocar) o comprimento de onda de absorção do cromóforo para uma região do espectro que seja útil, acima de 150nm, nas quais os espectrofotômetros conseguem realizar boas leituras.

(IBFC - Perito Criminal/Química - PCRJ - 2013) A espectroscopia molecular baseada na radiação ultravioleta, visível e infravermelha é amplamente empregada para a identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas.

Indique a alternativa que apresenta a correta definição para cromóforo.

a) Cromóforos são solventes utilizados nas análises espectroscópicas moleculares para identificar analitos em uma amostra.

b) Cromóforos são detectores acoplados nas análises espectroscópicas moleculares para absorção de radiação na região do infravermelho.

c) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos e inorgânicos insaturados que absorvem na região do infravermelho, ultravioleta ou visível.

d) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos insaturados que absorvem na região do ultravioleta ou visível

e) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos saturados que absorvem na região do visível.

Comentários

Estudamos que cromóforos são os grupos orgânicos, geralmente insaturados (ex: C=C, C=O, $-NO_2$), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS. Conforme descrito na alternativa D.

(UFG – Analista Técnico Químico - CELG - 2014) Dois importantes cromóforos que apresentam bandas de absorção nos espectros visível e ultravioleta são as ligações C=O e C=C, cujas transições características são, respectivamente,

a) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$

b) $\pi^* \rightarrow \pi$ e $\pi^* \rightarrow n$

c) $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

d) $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$

e) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

Comentários

A carbonila C=O apresenta elétrons não ligantes (n) no átomo de oxigênio, então a transição associada a esse grupo será $n \rightarrow \pi^*$. Já o cromóforo C=C não apresenta elétrons não ligantes e a transição é, portanto, do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

3.1.2- Espécies inorgânicas absorventes na região do UV-VIS

As espécies metálicas na forma de compostos e complexos inorgânicos apresentam bandas de absorções largas, o que faz com que a literatura classifique o fenômeno como um tipo de **espectroscopia de absorção molecular**. Parece estranho, já que muitos compostos iônicos e complexos inorgânicos não são considerados moléculas.

Uma questão que pode gerar confusão: **Como diferenciar a absorção atômica da absorção molecular para espécies inorgânicas?**

Para não confundir, lembre-se de que, em geral, o fenômeno será classificado como espectroscopia de absorção molecular se houver ligações químicas entre os átomos (Ex: ligações covalentes, ligações iônicas, e ligações coordenadas para os complexos) envolvidas na absorção de luz. Caso os átomos estejam afastados entre si e no estado

gasoso, no momento da absorção de radiação, então será classificado como espectroscopia de absorção atômica.

Esquematizo abaixo dois tipos de transições para espécies inorgânicas metálicas. Não localizei provas em que foram cobradas essas transições. Entretanto, sugiro a leitura da tabela abaixo para que você tenha uma noção geral de como os metais participam de fenômenos espectroscópicos de absorção molecular e, desta forma, não seja surpreendido na prova.

Tipos de transição, faixas e cromóforos		
Transições	**Características das bandas**	**Metais absorventes**
Entre orbitais *d* preenchido e não preenchidos (semipreenchidos).	Depende da posição do metal na tabela, do seu nox (nº de oxidação), e da natureza dos ligantes. Os complexos apresentam bandas largas de absorção e são coloridos em pelo menos 1 dos nox (nº de oxidação) do metal.	**Metais das duas primeiras séries de transição** (corresponde aos períodos 4 e 5 dos metais de transição da tabela periódica) na forma de complexos inrogânicos. Exs: Cr, Fe, Mn, Co, dentre outros. *Não se preocupe em memorizá-los, apenas se lembre dos períodos e consulte na tabela periódica que será fornecida na última página de sua prova.*
Excitação de elétrons dos orbitais 4f e 5f. **Esses elétrons são blindados e, por isso, facilmente excitados.**	Sofre pouca influência dos ligantes. Bandas estreitas de absorção.	Séries de transição dos **Lantanídeos e Actinídeos**.

Outro tipo de absorção por metais está associado a um fenômeno denominado transferência de carga que viabiliza análises quantitativas com alta sensibilidade devido às altas absortividades associadas.

Quando um **complexo de transferência de carga** absorve radiação, um elétron de um grupo doador é transferido para o orbital de um grupo receptor. Ocorre, portanto, uma espécie de oxirredução interna. Em geral, o metal atua como receptor de elétron e os ligantes como doadores de elétrons.

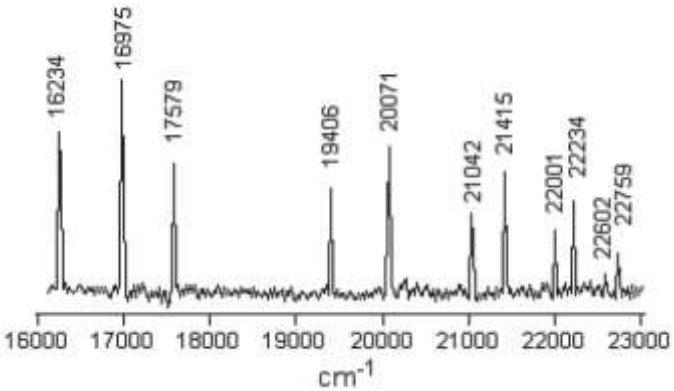
Alguns exemplos de complexos de transferência de carga são mais conhecidos, tais como 1,10-fenantrolina com ferro (II) e ferrocianeto (azul-da-prússia).

3.2- Emissão atômica e emissão molecular no UV-VIS

Após essa nossa discussão sobre os fenômenos de absorção, ficará fácil o entendimento da emissão. As espécies químicas tendem a voltar para seu **estado fundamental** (estado de menor energia). Por isso, após uma espécie atingir um **estado excitado**, ela perderá energia e retornará ao seu **estado fundamental**. Uma das formas da espécie química perder essa energia é emitindo radiação eletromagnética (luz), o que configura o fenômeno espectroscópico chamado de **emissão**. Altas temperaturas ou absorção de luz podem promover uma espécie a um dos seus estados excitados.

Na emissão, ocorre a migração de um elétron (**transição eletrônica**) de um estado mais energético para um estado de menor energia. Quando isso acontece, a espécie química libera energia na forma de um **fóton**. A detecção desses fótons emitidos é o fundamento das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia de emissão.

Os espectros (varreduras espectrais) de absorção atômica (*que já estudamos*) e de **emissão atômica** guardam muitas semelhanças entre si. As **varreduras espectrais de emissão atômica** são compostas por raias (linhas) muito estreitas, o que reduz consideravelmente a possibilidade de interferências e permite a determinação multielementar (análise de vários elementos simultaneamente). Na figura abaixo segue o exemplo da varredura espectral de emissão atômica do sódio. O eixo das coordenadas está em cm^{-1} e por isso representa o número de onda. Você deve se lembrar que o número de onda ($\tilde{\nu}$) é o inverso do comprimento de onda ($1/\lambda$). Fazendo a devida transformação, os valores 16000 cm^{-1} e 23000 cm^{-1} correspondem, respectivamente, a 625 nm e 435 nm (uma faixa da região VIS). A base do espectro é ruidosa devido a flutuações normais dos equipamentos.



Espectro de emissão atômica do sódio[2]

Já as **varreduras espectrais de emissão molecular** são compostas por bandas largas, o que aumenta as chances de interferentes. Assim como acontece nos espectros de absorção molecular, nos espectros de emissão molecular, vários fatores podem deslocar a posição e intensidade dessas bandas: estrutura da molécula, tipo de solvente, e conjugação de cromóforos.

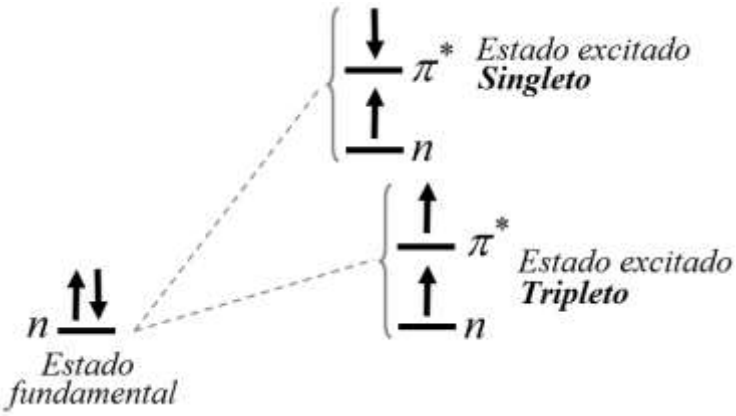
A emissão de luz por uma molécula que se encontra em um estado excitado é denominada **luminescência.** Dois exemplos de luminescência são particularmente importantes para sua prova: **fluorescência** e a **fosforescência**. *Vamos entendê-los melhor?*

[2]SALA, Oswaldo. Uma introdução à espectroscopia atômica. II-O espectro do Sódio. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2057, 2007

Fluorescência e fosforescência

Imagine que pedissem a você que localizasse um vagalume em plena Avenida Paulista, onde há muitas luzes dos comércios, dos prédios, e dos carros com faróis acesos. Você certamente teria dificuldade. Por outro lado, se você estivesse em um acampamento à noite, sem nenhuma luz acesa, certamente você localizaria com grande facilidade a luz de um vagalume. Ou seja, uma pequena luz é muito mais notável em um fundo escuro. E é exatamente isso que acontece na luminescência. Espécies químicas "brilham" (emitem luz) em uma direção que não há outra fonte de luz. Por isso, as técnicas baseadas em luminescência são muito mais sensíveis que as técnicas de absorção.

Suponha que uma dada molécula possui um par de elétrons não ligantes (n) e é excitada por meio de uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Um elétron ocupará o orbital n e outro ocupará o orbital π^*. Nessa situação de dois orbitais incompletos, a molécula poderá se apresentar num estado singleto ou em um estado tripleto conforme figura abaixo. Caso os dois elétrons apresentem spins paralelos (de mesmo sinal), chama-se de estado tripleto. Caso contrário, estado singleto no qual os dois elétrons apresentam spins opostos. Lembrando que elétrons podem apresentar spin +1/2 e -1/2. A regra de Hund ou Princípio da Máxima Multiplicidade estabelece que menor será a energia de um estado, quanto maior for o seu número de elétrons com spins paralelos em orbitais incompletos (um só elétron onde cabem dois). Dessa regra, deduzimos que, em geral, o estado tripleto apresentará menor energia que o estado singleto.



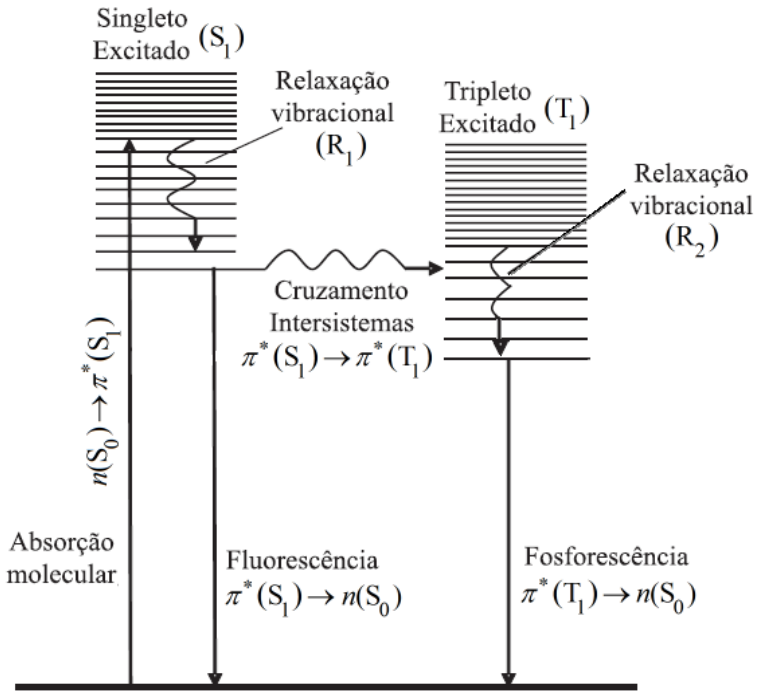
Representação esquemática dos estados excitados singleto e tripleto associados à transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$

Os estados excitados com menor energia singletos e tripletos são referenciados como S_1 e T_1, respectivamente. E o estado fundamental singleto como S_0. S_1 e T_1 apresentam vários níveis rotacionais e vibracionais, que resultam em vários patamares energéticos muito próximos. Já estudamos nessa aula, mas vale relembrar que a energia total (*E*) de uma molécula é dada por:

$$E = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional}$$

Agora já possuímos toda bagagem necessária para discutirmos e entendermos os fenômenos **fluorescência** e **fosforescência**.

Acompanhe a discussão na figura abaixo. A molécula absorve um fóton e é excitada para o estado singleto S_1 por meio de uma transição eletrônica $n(S_0) \rightarrow \pi^*(S_1)$. Em geral, após a absorção, ocorrerá uma **relaxação vibracional** (R_1), também chamada de **decaimento energético**, para um nível de menor energia de S_1. A transição R_1 é não radioativa (não emite ou absorve luz) e, por isso, a energia é transferida para as moléculas vizinhas por meio de colisões, promovendo a elevação da temperatura. Após essa etapa, a molécula poderá retornar ao seu estado fundamental por dois caminhos diferentes.



Transições eletrônicas radioativas e não radioativas que explicam os fenômenos fluorescência e fosforescência[3]

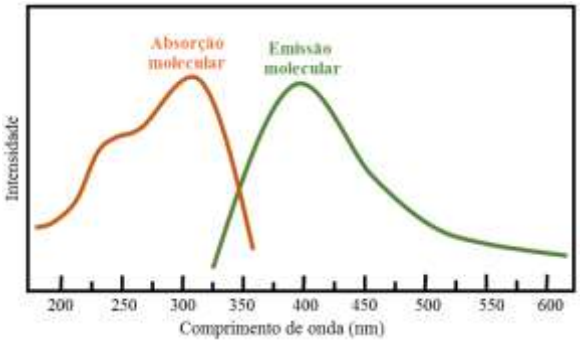
O primeiro caminho é chamado **fluorescência**. A molécula excitada poderá retornar de S_1 diretamente para S_0, emitindo um fóton. Essa é uma transição entre estados com o mesmo número quântico, uma vez que ambos são singletos. Já que uma parte da energia inicial foi perdida em uma relaxação vibracional (R_1) não radioativa, então o fóton emitido na fluorescência apresentará energia menor que o fóton absorvido. Como já estudamos, a energia menor corresponde a uma menor frequência, e maiores comprimentos de onda.

[3]Adaptado de GOUVÊA, Marcos M. et al. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras. Quimica Nova, v. 37, n. 2, p. 337-343, 2014.

Por isso, é bem comum moléculas absorverem radiação UV (região mais energética) e emitirem luz (na forma de fluorescência) na região do visível.

O segundo caminho resultará na **fosforescência**. A molécula poderá migrar de S_1 para T_1 (mudança de número quântico) por meio de um processo não radioativo denominado **cruzamento intersistemas**. Em seguida, ocorrerá uma nova relaxação vibracional (R_2) ou decaimento energético, aumentando a temperatura do meio. Finalmente, acontecerá a **fosforescência**, em que a molécula emitirá um fóton retornando de um dos estados de T_1 para S_0. Na fosforescência, a transição ocorre entre estados com diferentes números quânticos, já que envolve um estado tripleto e um singleto. Na fosforescência, o fóton emitido terá energia menor que o fóton absorvido como acontece na fluorescência.

O formato das bandas de emissão molecular por fluorescência e fosforescência se aproxima de uma imagem especular das bandas de absorção como ilustra a figura abaixo.



Embora sejam fenômenos pouco comuns, a fluorescência e fosforescência têm sido bastante explorados para análises de identificação e quantificação. Uma diferença prática significativa entre esses dois processos é o **tempo de vida**. Enquanto a fluorescência apresenta tempos de vida curtos (10^{-8} a 10^{-4} s), o tempo de vida da fosforescência é significativamente mais longo (10^{-4} a 100 s). Esse tempo mais elevado está relacionado à mudança do número quântico ocorrida no **cruzamento intersistemas** (de S_1 para T_1), pois esse é uma transição improvável.

Em resumo, destaco algumas diferenças principais:

Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência			
	Transição	**Probabilidade**	**Tempo de vida**
Fluorescência	$\pi^*(S_1) \rightarrow n(S_0)$	Provável	Curto 10^{-8} a 10^{-4} s
Fosforescência	$\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$	Improvável	Longo 10^{-4} a 100 s

(CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A fosforescência é um processo fotofísico lento, pois envolve uma transição radioativa entre estados de mesma multiplicidade.

Comentários

É correto afirmar que a fosforescência e a fluorescência são processos fotofísicos. Entretanto, na fluorescência, após a excitação da espécie química (átomo ou molécula), ocorre um cruzamento intersistemas de um estado singleto excitado (S_1) para um estado tripleto excitado (T_1). Por fim, na transição radioativa em que a espécie retorna ao estado fundamental, a espécie parte do referido estado tripleto excitado (T_1) para um estado singleto fundamental, ou seja, estados de diferente multiplicidades (S_0). Assim, a afirmativa está errada.

(PUCPR - QUÍMICO - Instituto de Tecnologia do Paraná - 2014) Após a separação cromatográfica, os componentes da amostra precisam ser detectados para que possam ser identificados e quantificados. Em relação aos detectores de fluorescência, assinale a alternativa CORRETA.

a) A espectroscopia de fluorescência pode ser usada como um método de detecção seletivo, sendo o detector de maior detectabilidade para compostos que fluorescem. Esses detectores apresentam baixa sensibilidade.

b) Os detectores de fluorescência permitem uma ampla liberdade de escolha da fase móvel, visto que a intensidade de emissão independe do meio em que a amostra se encontra.

c) Estes detectores são baseados no princípio de que alguns compostos químicos possuem a propriedade de absorver a luz e reemiti-la em um comprimento de onda maior, sendo este o fenômeno da fluorescência.

d) Uma das limitações ao uso de detectores de fluorescência é a impossibilidade de desenvolver fluorescência em compostos não fluorescentes através de reações realizadas pré ou pós-colunas.

e) A presença de oxigênio no meio de análise é fundamental para a emissão do sinal de fluorescência.

Comentários

Embora a questão mencione a análise cromatográfica (assunto que estudaremos em outra aula) e detectores (assunto da próxima aula), a resolução do exercício exige apenas o conhecimento sobre a fluorescência e suas principais características.

Letra A: incorreta. O quesito erra ao afirmar que detectores para fluorescência apresentam baixa sensibilidade. Estudamos que as técnicas baseadas em luminescência (ex: fluorescência e fosforescência) são muito mais sensíveis que as técnicas de absorção molecular.

Letra B: incorreta. Estudamos que da mesma forma que acontece nos espectros de absorção molecular, nos espectros de emissão molecular (inclusive os de fluorescência), vários fatores podem deslocar a posição e intensidade dessas bandas: estrutura da molécula, tipo de solvente, e conjugação de cromóforos. Ou seja, a intensidade da emissão depende do meio no qual a amostra se encontra.

Letra C: correta. O fóton emitido na fluorescência apresenta energia menor que o fóton absorvido. Assim, o fóton (luz) emitido deve apresentar comprimento de onda (λ) maior, pois λ e energia são inversamente proporcionais. Portanto, a alternativa descreve corretamente o fenômeno fluorescência.

Letra D: incorreta. Várias moléculas não fluorescentes podem ser analisadas por fluorescência por meio da adição à sua estrutura de uma substância fluorescente como a **fluoresceína**. Portanto, não há impossibilidade de se desenvolver fluorescência em compostos não fluorescentes.

Letra E: incorreta. A presença de oxigênio não é requisito para a emissão do sinal de fluorescência.

(UFPel - Químico - CGIC - 2012) A fluorescência molecular envolve a energia liberada na transição eletrônica de um estado _____ para um estado _____; a fosforescência molecular envolve a energia liberada na transição de um estado _____ para um estado _____.

Os termos que completam, de forma correta, as afirmações anteriores são, respectivamente,

a) excitado tripleto; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto.

b) excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto; fundamental singleto.

c) fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto.

d) excitado tripleto; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental tripleto.

e) fundamental tripleto; excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto.

Comentários

Vamos relembrar a tabela "Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência"

Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência			
	Transição	**Probabilidade**	**Tempo de vida**
Fluorescência	$\pi^*(S_1) \rightarrow n(S_0)$	Provável	Curto 10^{-8} a 10^{-4} s
Fosforescência	$\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$	Improvável	Longo 10^{-4} a 100 s

Como se vê, a fluorescência exibe transição do **estado excitado singleto** para o **estado fundamental singleto**. Enquanto que a fosforescência, do **estado excitado tripleto** para o **fundamental singleto**.

Terminamos uma extensa e importante parte sobre a espectroscopia na região do UV VIS. Por isso, é hora de revisar e treinar, resolvendo mais exercícios.

QUESTÕES COMENTADAS

1. (AOCP - Engenheiro Clínico - EBSERH - 2016) Em uma velocidade de propagação constante de duas ondas eletromagnéticas com comprimento de ondas diferentes, é correto afirmar que o comprimento de onda é

a) inversamente proporcional à potência.

b) inversamente proporcional à frequência.

c) diretamente proporcional à amplitude.

d) diretamente proporcional à frequência.

e) inversamente proporcional à amplitude.

Comentários

Para resolução da questão, é necessário lembrarmos da equação que relaciona comprimento de onda (λ) e frequênica (ν).

$$\nu\lambda = c$$

Letra A: errada. Embora não seja assunto da espectroscopia em química, a potência se relaciona com a realização de trabalho.

Letra B: correta. Na equação descrita acima, passando o comprimento de onda (λ) para o segundo lado da igualdade, teremos a frequênica (ν) no numerador e λ no denominador. Essas posições indicam que as propriedades são inversamente proporcionais.

Letra C: errada. A amplitude se relaciona com intensidade (fraca ou forte) da onda e não com o comprimento de onda.

Letra D: errada. Como vimos na Letra B, λ e ν são inversamente proporcionais.

Letra E: errada. Conforme discutido na letra C.

2. (IBFC - Perito Criminal do RJ - 2013) As determinações espectrofotométricas são fundamentadas na teoria ondulatória, que relaciona a energia da radiação eletromagnética, sua frequência e seu comprimento de onda. Sobre estas grandezas é correto afirmar que:

a) O comprimento de onda e a frequência são diretamente proporcionais.

b) A energia é diretamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.

c) A energia é inversamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.

d) A energia é inversamente proporcional à frequência e diretamente proporcional ao comprimento de onda.

e) A energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda.

Comentários

Para resolução da questão, é necessário lembrar das três fórmulas que relacionam as propriedades da radiação eletromagnética.

1ª: $\nu\lambda = c$ 2ª: $E = h\nu$ 3ª: $E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$

Letra A: errada. Na 1ª equação, passando o comprimento de onda (λ) para o segundo lado da igualdade, teremos a frequênica (ν) no numerador e λ no denominador. Essas posições indicam que as propriedades são inversamente proporcionais, já que a velocidade da luz no vácuo (c) é uma constante.

Letra B: errada. Na 2ª equação, passando ν para o primeiro lado da igualdade, teremos a Energia (E) no numerador e ν no denominador. Essas posições indicam que as propriedades são diretamente proporcionais, já que a *constante de Planck (h), como o nome já diz, é uma constante*. No entanto, manipulando de forma análoga a 3ª equação, percebemos que E e λ são inversamente proporcionais.

Letra C: errada. A relação entre E e ν é diretamente proporcional.

Letra D: errada. A relação entre E e ν é diretamente proporcional e a relação entre E e λ é inversamente proporcional.

Letra E: correta. A afirmação está de acordo com as relações das 2ª e 3ª equações.

3. (IADES - Perito Criminal/Química da PCDF - 2016) Quanto à espectroscopia UV/Vis, é correto afirmar que essa técnica utiliza:

a) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 780 nm.

b) luz com comprimentos de onda entre 440 nm e 780 nm.

c) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 380 nm.

d) luz com comprimentos de onda entre 890 nm e 3.100 nm.

e) apenas o espectro magnético.

Comentários

O UV corresponde à faixa menor que 380 nm, mas os comprimentos de onda (λ) < 150nm não são aproveitáveis experimentalmente para espectroscopia. A faixa de 380 nm a 780 nm corresponde à faixa VIS. Portanto, somando as faixas do UV aproveitável e do VIS, obtemos luz com comprimentos de onda entre 150 nm e 780 nm. *Não se preocupe com os valores limiares, por exemplo, 150nm ou 160nm, pois existem pequenas variações entre diferentes literaturas.*

4. (NUCEPE – Professor/Química - SEDUC-PI - 2015) Qual das seguintes é a radiação eletromagnética de menor comprimento de onda?

a) Rádio.

b) Microondas.

c) Ultravioleta.

d) Luz azul visível.

e) Infravermelho.

Comentários

Geralmente, é mais fácil ranquear as regiões do espectro eletromagnético pelas suas energias. Discutimos que a região do UV é mais energética que a VIS, podendo produzir "quebra" de ligações químicas em alguns casos. Além disso, microondas, infravermelho, e ondas de rádio são regiões de menor energia. Desta forma, considerando que a região UV possui maior energia entre as regiões apresentadas, considerando ainda que energia (E) e comprimento de onda (λ) são inversamente proporcionais, então a região UV é a radiação de menor comprimento de onda.

5. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2011) Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética na região do visível, provoca transições

a) vibracionais apenas.

b) rotacionais apenas

c) vibracionais e rotacionais, mas não as eletrônicas.

d) que modificam no núcleo do átomo.

e) eletrônicas com promoção de elétrons de valência para orbitais de maior energia.

Comentários

Questão simples, mas que demonstra a importância de se ter uma noção geral da relação entre as faixas do espectro e os tipos de transição. Transições vibracionais ocorrem na região do infravermelho. Transições rotacionais estão associadas à faixa do micro-ondas. Transições eletrônicas de elétrons mais externos (de valência) ocorrem na faixa UV-VIS. (*Dica: revise a figura esquemática sobre faixas do espectro e respectivos tipos de transições*)

6. (CESPE - Perito Criminal/Química do AC - 2008) As aplicações forenses da espectroscopia UV-VIS incluem a análise de narcóticos e os testes para drogas. No teste do bafômetro, por exemplo, a quantidade de álcool no sangue pode ser determinada borbulhando-se o ar da respiração em uma solução acidificada de $K_2Cr_2O_7$. O etanol presente na respiração é oxidado pelo dicromato, produzindo ácido acético e Cr^{3+}. A concentração de etanol na amostra de respiração é determinada com base na diminuição da concentração do íon dicromato na solução que pode ser monitorada pela diminuição da absorvância a 440 nm.

O texto permite inferir que a banda de absorção do íon dicromato ocorre a 440 nm.

Comentários

O íon dicromato é um típico agente oxidante e apresenta cor alaranjada. No bafômetro, ocorre uma reação de oxi-redução entre o álcool (agente redutor) e o íon dicromato. Desse modo, à medida que a reação se desenvolve, o íon de dicromato é consumido e a intensidade de sua coloração diminui. Segundo a parte do texto em destaque, o monitoramento da cor alaranjada é realizado na região do visível, o que indica que o íon dicromato apresenta banda de absorção a 440 nm.

Assim, a afirmativa está certa.

7. (CESPE - Papiloscopista - PF - 2018)Com base na Lei de Beer-Lambert, a absorvância de uma amostra cresce exponencialmente com a concentração molar da solução.

Comentários

Segundo a Lei de Beer-Lambert, a absorbância (*Abs*) é diretamente proporcional à concentração (*c*) segundo a Lei de Lambert-Beer (*Abs=a.b.c*). Essa equação pode ser entendida como uma equação de reta, em que a *Abs* é a variável *y* e *c* é a variável *x*. Portanto, ao contrário do que afirma o item, podemos dizer que absorbância de uma amostra cresce LINEARMENTE com a concentração molar.

8. (IADES – Perito Criminal/Química - PCDF - 2016) A espectrofotometria é uma técnica analítica utilizada para determinação de espécies químicas usando a luz. Essa técnica utiliza-se dos princípios propostos por Lambert-Beer (1852). No que se refere aos conhecimentos a respeito dessa técnica, e considerando a Lei de Lambert-Beer, assinale a alternativa correta.

a) A Lei de Beer é muito bem-aceita para soluções concentradas.

b) A absorbância é inversamente proporcional à concentração de uma espécie.

c) A absorbância de luz por uma espécie é diretamente proporcional à sua concentração.

d) A Lei de Beer independe do comprimento do caminho óptico.

e) Não é possível analisar espécies não absorventes.

Comentários

Letra A: incorreta. Uma das limitações da Lei de Lambert-Beer é que as soluções analisadas necessitam ser de baixa concentração (diluídas, C ≤ 0,01 mol.L^{-1}).

Letra B: incorreta. A absorbância (Abs) é diretamente proporcional à concentração (c) segundo a Lei de Lamber-Beer ($Abs = abc$).

Letra C: correta. Conforme discutido na letra B.

Letra D: incorreta. A absortividade de uma molécula absorvente e, consequentemente, sua absorbância variam de acordo com o comprimento de onda. Esse comportamento é notável na varredura espectral de qualquer substância.

Letra E: incorreta. Grande parte das análises colorimétricas (espectrofotométricas na região Visível) depende de uma reação prévia entre analito e reagentes colorimétricos para a produção de um composto colorido (absorvente na região visível). Ou seja, nesses casos, o analito por si só não é uma espécie absorvente, mas isso não o impede de ser analisado.

9. (Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal/Química da PC/PI - 2008) Uma solução contendo 4,48 mg·L^{-1} de $KMnO_4$, apresenta uma absorbância de 0,510, no comprimento de onda de

520 nm, em uma célula de 1,0 cm. Calcule a absortividade molar, em L cm^{-1}mol^{-1}, da solução de $KMnO_4$ e assinale a alternativa que contém a resposta correta.

Dados: Massa Molar de $KMnO_4$: 158,0 g mol^{-1}

a) 1,8 x 10^{4}

b) 5,6 x 10^{-5}

c) 2,3 x 10^{-3}

d) 1,1 x 10^{2}

e) 8,8 x 10^{-3}

Comentários

É uma questão sobre aplicação da Lei de Lambert-Beer. Antes de aplicá-la, será necessário converter a unidade da concentração de mg·L^{-1} para mol.L^{-1}. Essa transformação é necessária porque o enunciado solicita o cálculo da absortividade em L·cm^{-1}·mol^{-1}. Para tanto, usaremos três fórmulas corriqueiras em preparo de soluções:

1ª Concentração comum (C)	2ª Concentração molar (M)	3ª Relação entre n e M
$C = m/V$ em que m é a massa e V o volume	$M = n/V$ em que n é o número de mols	$n = m/MM$ em que MM é a massa molar

Substituindo n da 2ª equação pela relação da 3ª equação, encontramos:

$$M = \frac{m}{V.MM}$$

A fração em destaque corresponde à concentração comum (1ª equação). Fazendo a devida substituição, obtemos:

$$M = \frac{C}{MM}$$

Aplicando os valores fornecidos de C e MM, temos:

$$M = \frac{4{,}48.10^{-3}(g.L^{-1})}{158(g.mol^{-1})}$$

$$M \cong 2{,}8.10^{-5}(mol.L^{-1})$$

Obs:. o prefixo milli (m) corresponde a 10^{-3}. Portanto, mg é 10^{-3}g.

Finalmente, aplicando na equação da Lei de Lambert-Beer a concentração molar (M) obtida, a Absorbância (Abs) e o caminho óptico (b) fornecidos, temos:

$$Abs = \varepsilon bC$$

$$0{,}510 = \varepsilon.1{,}0(cm).2{,}8.10^{-5}(mol.L^{-1})$$

$$\varepsilon \cong 1{,}8.10^{4}\, L.cm^{-1}.mol^{-1}$$

DICA: *nesse tipo de exercício, mantenha as variáveis durante todos os cálculos, fazendo as simplificações necessárias, para você se certificar de que, ao final, obteve o resultado na unidade de medida solicitada.*

10. (IBFC - Perito Criminal/Química - PCRJ - 2013) A espectroscopia molecular baseada na radiação ultravioleta, visível e infravermelha é amplamente empregada para a identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas.

Indique a alternativa que apresenta a correta definição para cromóforo.

a) Cromóforos são solventes utilizados nas análises espectroscópicas moleculares para identificar analitos em uma amostra.

b) Cromóforos são detectores acoplados nas análises espectroscópicas moleculares para absorção de radiação na região do infravermelho.

c) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos e inorgânicos insaturados que absorvem na região do infravermelho, ultravioleta ou visível.

d) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos insaturados que absorvem na região do ultravioleta ou visível

e) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos saturados que absorvem na região do visível.

Comentários

Estudamos que cromóforos são os grupos orgânicos, geralmente insaturados (ex: C=C, C=O, $-NO_2$), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS. Conforme descrito na alternativa D.

11. (UFG – Analista Técnico Químico - CELG - 2014) Dois importantes cromóforos que apresentam bandas de absorção nos espectros visível e ultravioleta são as ligações C=O e C=C, cujas transições características são, respectivamente,

a) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$

b) $\pi^* \rightarrow \pi$ e $\pi^* \rightarrow n$

c) $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

d) $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$

e) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

Comentários

A carbonila C=O apresenta elétrons não ligantes (n) no átomo de oxigênio, então a transição associada a esse grupo será $n \rightarrow \pi^*$. Já o cromóforo C=C não apresenta elétrons não ligantes e a transição é, portanto, do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

12. (CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A fosforescência é um processo fotofísico lento, pois envolve uma transição radioativa entre estados de mesma multiplicidade.

Comentários

É correto afirmar que a fosforescência e a fluorescência são processos fotofísicos. Entretanto, na fluorescência, após a excitação da espécie química (átomo ou molécula), ocorre um cruzamento intersistemas de um estado singleto excitado (S_1) para um estado tripleto excitado (T_1). Por fim, na transição radioativa em que a espécie retorna ao estado fundamental, a espécie parte do referido estado tripleto excitado (T_1) para um estado singleto fundamental, ou seja, estados de diferente multiplicidades (S_0). Assim, a afirmativa está errada.

13. (PUCPR - QUÍMICO - Instituto de Tecnologia do Paraná - 2014) Após a separação cromatográfica, os componentes da amostra precisam ser detectados para que possam ser identificados e quantificados. Em relação aos detectores de fluorescência, assinale a alternativa CORRETA.

a) A espectroscopia de fluorescência pode ser usada como um método de detecção seletivo, sendo o detector de maior detectabilidade para compostos que fluorescem. Esses detectores apresentam baixa sensibilidade.

b) Os detectores de fluorescência permitem uma ampla liberdade de escolha da fase móvel, visto que a intensidade de emissão independe do meio em que a amostra se encontra.

c) Estes detectores são baseados no princípio de que alguns compostos químicos possuem a propriedade de absorver a luz e reemiti-la em um comprimento de onda maior, sendo este o fenômeno da fluorescência.

d) Uma das limitações ao uso de detectores de fluorescência é a impossibilidade de desenvolver fluorescência em compostos não fluorescentes através de reações realizadas pré ou pós-colunas.

e) A presença de oxigênio no meio de análise é fundamental para a emissão do sinal de fluorescência.

Comentários

Embora a questão mencione a análise cromatográfica (assunto que estudaremos em outra aula) e detectores (assunto da próxima aula), a resolução do exercício exige apenas o conhecimento sobre a fluorescência e suas principais características.

Letra A: incorreta. O quesito erra ao afirmar que detectores para fluorescência apresentam baixa sensibilidade. Estudamos que as técnicas baseadas em luminescência (ex: fluorescência e fosforescência) são muito mais sensíveis que as técnicas de absorção molecular.

Letra B: incorreta. Estudamos que da mesma forma que acontece nos espectros de absorção molecular, nos espectros de emissão molecular (inclusive os de fluorescência), vários fatores podem deslocar a posição e intensidade dessas bandas: estrutura da molécula, tipo de solvente, e conjugação de cromóforos. Ou seja, a intensidade da emissão depende do meio no qual a amostra se encontra.

Letra C: correta. O fóton emitido na fluorescência apresenta energia menor que o fóton absorvido. Assim, o fóton (luz) emitido deve apresentar comprimento de onda (λ) maior, pois λ e energia são inversamente proporcionais. Portanto, a alternativa descreve corretamente o fenômeno fluorescência.

Letra D: incorreta. Várias moléculas não fluorescentes podem ser analisadas por fluorescência por meio da adição à sua estrutura de uma substância fluorescente como a fluoresceína. Portanto, não há impossibilidade de se desenvolver fluorescência em compostos não fluorescentes.

Letra E: incorreta. A presença de oxigênio não é requisito para a emissão do sinal de fluorescência.

14. (UFPel - Químico - CGIC - 2012) A fluorescência molecular envolve a energia liberada na transição eletrônica de um estado _____ para um estado _____; a fosforescência molecular envolve a energia liberada na transição de um estado _____ para um estado _____.

Os termos que completam, de forma correta, as afirmações anteriores são, respectivamente,

a) excitado tripleto; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto.

b) excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto; fundamental singleto.

c) fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto.

d) excitado tripleto; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental tripleto.

e) fundamental tripleto; excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto.

Comentários

Vamos relembrar a tabela "Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência"

Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência			
	Transição	**Probabilidade**	**Tempo de vida**
Fluorescência	$\pi^*(S_1) \rightarrow n(S_0)$	Provável	Curto 10^{-8} a 10^{-4} s
Fosforescência	$\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$	Improvável	Longo 10^{-4} a 100 s

Como se vê, a fluorescência exibe transição do **estado excitado singleto** para o **estado fundamental singleto**. Enquanto que a fosforescência, do **estado excitado tripleto** para o **fundamental singleto**.

15. (CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A absorção de energia por uma molécula ocorrerá somente se as distâncias internucleares nos seus estados fundamental e excitado forem iguais.

Comentários

No estudo das transições eletrônicas, vimos que não há exigência quanto às distâncias internucleares serem iguais nos estados fundamental e excitado. Vale lembrar, inclusive, que parte da energia absorvida pode ser convertida em aumento da energia vibracional das ligações interatômicas de uma espécie, ou seja, modifica-se a distância internuclear. A única exigência para que uma transição eletrônica ocorra é que a radiação eletromagnética incidida na amostra apresente energia específica (quantizada) para a transição desejada.

16. (CESPE - Papiloscopista - PF - 2018) Na fluorescência molecular, a radiação emitida por uma amostra exposta à radiação ultravioleta continua a ocorrer, mesmo após a remoção da fonte de radiação.

Comentários

O item está errado porque a permanência da emissão de luz por algum período, após a remoção da fonte de radiação, ocorre na fosforescência e não na fluorescência. Como se vê na tabela resumo abaixo, em "tempo de vida", a espécie emissora pode emitir por até cerca 2 minutos na fosforescência, após a interrupção do fornecimento de radiação eletromagnética.

Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência			
	Transição	**Probabilidade**	**Tempo de vida**
Fluorescência	$\pi^*(S_1) \rightarrow n(S_0)$	Provável	Curto 10^{-8} a 10^{-4} s
Fosforescência	$\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$	Improvável	Longo 10^{-4} a 100 s

17. (IBF - Perito Criminal - Química - POLÍCIA CIENTÍFICA-PR - 2017) A medida da absorção da luz na região do UV-Visível por uma solução é regida pela lei de Beer-Lambert. Segundo esta lei, a absorção da radiação depende:

a) da cor e da intensidade da radiação incidente

b) da concentração e da viscosidade do meio

c) da intensidade da radiação incidente e do tamanho do percurso ótico

d) do tamanho das moléculas e da concentração

e) da concentração e do tamanho do percurso ótico

Comentários

Inicialmente o candidato deveria se lembrar que a absorbância é um parâmetro que indica a quantidade de luz absorvida ou absorção de radiação. O restante da resolução é a simples interpretação da Lei de Lambert-Beer ($Abs = abC$), em que a Absorbância, Abs, é diretamente proporcional à concentração, C, à espessura da cubeta, b, e à absortividade, a. A espessura da cubeta corresponde ao tamanho do percurso ótico. Portanto, a única alternativa que menciona dois fatores corretos que influenciam na absorbância é alternativa E.

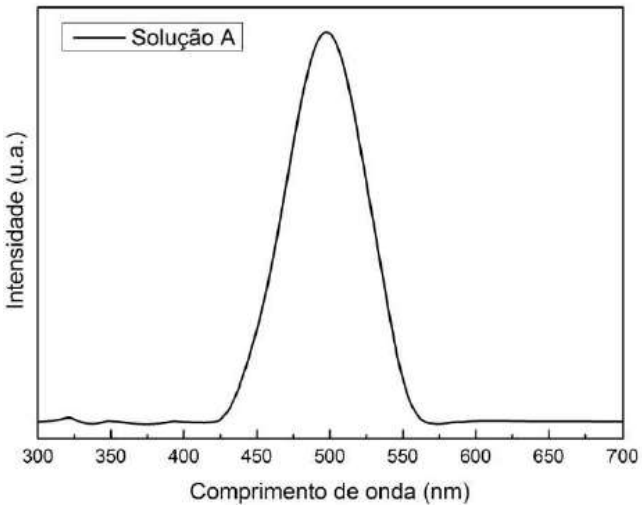
18. (CESPE - Assistente Técnico - Telebrás - 2015) Acerca dos conceitos de propagação de ondas eletromagnéticas, julgue o próximo item.

As ondas de rádio são um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda maior que a radiação infravermelha.

Comentários

No estudo do espectro eletromagnético, vimos que as ondas de rádio apresentam a menor energia (E). Já que E e comprimento de onda (λ) são inversamente proporcionais, então as ondas de rádio apresentam maiores comprimentos de onda.

19. (UEM - Físico - UEM - 2017) A figura abaixo mostra um espectro de absorção da solução A condicionada em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 2 mm. Com relação ao espectro absorção da solução A apresentado, assinale a alternativa correta.



a) O comprimento de onda mais adequado para uma medida de luminescência é com excitação em 650 nm.

b) A partir do espectro, é possível obter os modos vibracionais das moléculas constituintes da solução.

c) Dado que a cor verde corresponde à faixa ~500-565 nm, podemos dizer que a solução exibe coloração predominantemente verde.

d) Nas mesmas condições de medida, de acordo com a Lei de Beer-Lambert, a banda de absorção centrada em 500 nm exibe maior intensidade para a solução A com menor concentração.

e) Se a concentração da solução A não for alterada, porém condicionada em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 mm, o espectro apresentará menor intensidade.

Comentários

Letra A: incorreta. Vale lembrar que na fluorescência e na fosforescência, as moléculas absorvem fótons em uma região do UV-VIS mais energética e emitem em uma região de menor energia. Por esse raciocínio, seria adequado que a molécula absorvente do espectro acima, a qual apresenta absorção máxima em 500 nm, emitisse fótons na forma de fluorescência em 650 nm, que é um comprimento de onda de menor energia que 500 nm. Entretanto, o espectro da molécula não demonstra nenhuma intensidade a 650 nm, indicando que a molécula ou não é fluorescente ou não emite luz nessa faixa do espectro.

Letra B: incorreta. Quando o analito se encontra em uma solução líquida, existe um complexo sistema de interações com espécies vizinhas (outras moléculas do analito e moléculas do solvente) provocando sobreposições de transições eletrônicas, tornando indistinguíveis as transições vibracionais e rotacionais. Portanto, nessas condições, não é possível obter os modos vibracionais das moléculas constituintes da solução

Letra C: incorreta. Aprendemos que a cor de um objeto, nesse caso a cor de uma solução, está relacionada às cores por ele refletidas. Ou seja, se a solução está absorvendo na região de 450-550 nm, então a cor verde não será refletida e, por isso, a cor observada para solução será diferente de verde.

Letra D: incorreta. A absorbância (Abs) é diretamente proporcional à concentração (c) segundo a Lei de Lamber-Beer ($Abs = abc$). Por isso, haveria aumento da intensidade de absorção de luz caso a concentração fosse aumentada.

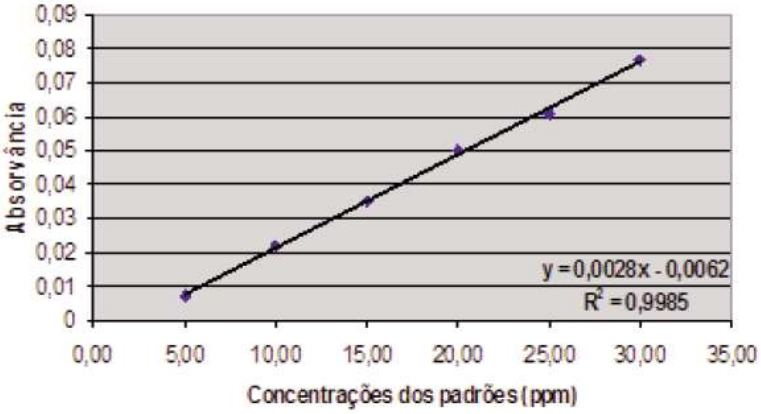
Letra E: correta. A absorbância (Abs) é diretamente proporcional ao caminho óptico (b) segundo a Lei de Lamber-Beer. Desta forma, a intensidade de absorção diminuirá caso b seja.

20. (IBFC - Perito Criminal/Farmácia do RJ - 2013) Um Cientista Forense utilizou-se de uma metodologia de determinação de fosfato em uma amostra de água que foi diluída 1:30. Para esta análise, preparou alguns padrões utilizando-se de uma solução padrão de 200 mg/L (miligrama por litro) de solução de fosfato (KH_2PO_4). Utilizando-se de um espectrofotômetro, obteve os seguintes resultados:

Tabela 48.1: Valores de absorvância em relação aos padrões de fosfato

Concentrações do padrão de Fosfato (mg/L)	Absorvância
10,0	0,022
20,0	0,050
30,0	0,077
Amostra de água	0,030

Figura 48.2: Valores de absorvância em relação a concentração (ppm) de fosfato



Indique a alternativa que representa o valor em parte por milhão (ppm) da concentração de fosfato na amostra de água.

a) 5,0.

b) 12,0.

c) 13,0.

d) 390,0.

e) 450,0.

Comentários

É uma questão interessante, pois ilustra como a Lei de Lambert-Beer é utilizada na prática. A relação gráfica **Absorbância versus Concentração** das soluções padrão é utilizada para se obter a **calibração** (equação da reta indicada no gráfico). Em seguida, é possível determinar a concentração de fosfato na amostra, inserindo, na equação da reta, o valor de Absorbância da amostra diluída:

Y = 0,0028x – 0,0062, em que Y é absorbância e x é a concentração

0,030 = 0,0028x – 0,0062

x = 12,93 ppm

Obs:. PPM (Parte Por Milhão) é uma unidade obsoleta que corresponde a mg.L^{-1} e a µg.mL^{-1}.

Note que antes da análise, a amostra foi diluída 30 vezes (1:30). Desta forma, a concentração da amostra é 30.(12,93ppm) = 388 ppm.

21. (VUNESP - Assistente de Suporte Acadêmico I - UNESP - 2015)A análise colorimétrica, que utiliza como equipamento o colorímetro, permite determinar a concentração de substâncias, baseando-se na de lei de

a) Lambert-Beer.

b) Gay-Lussac.

c) Ação das massas.

d) Lewis.

e) Nernst.

Comentários

As análises colorimétricas se baseiam na absorção de luz na região do visível. A relação empírica basilar da espectrofotometria é a Lei de Lambert-Beer, que relaciona absorbância e a concentração do analito.

22. (IBFC - Perito Criminal do PR - EBSERH - 2017) A medida da absorção da luz na região do UV-Visível por uma solução é regida pela lei de Beer-Lambert. Segundo esta lei, a absorção da radiação depende:

a) da cor e da intensidade da radiação incidente

b) da concentração e da viscosidade do meio

c) da intensidade da radiação incidente e do tamanho do percurso ótico

d) do tamanho das moléculas e da concentração

e) da concentração e do tamanho do percurso ótico

Comentários

É uma questão de simples interpretação da equação da Lei de Lambert Beer que diz:

$$Abs = abc$$

Desta forma, a absorbância (Abs), que é uma medida de absorção da radiação, depende de abc , que são absortividade, caminho óptico e concentração, respectivamente. O caminho óptico corresponde ao tamanho do percurso ótico.

23. (CEPS – Técnico adm/Químico - UFPA - 2016)A determinação de cromo em água pode ser feita colorimetricamente, complexando o cromo com difenilcarbazida. A absortividade molar, a 540 nm, desse complexo é de 41.700 L mol^{-1} cm^{-1}. Uma amostra de água foi analisada por esse método em uma cela de caminho ótico de 5 cm e obteve-se uma absorbância de 0,4. Assim, a concentração aproximada, em ppm, de cromo na solução é de

Dado: Massa molar cromo (g mol^{-1}) = 52

a) 0,1.

b) 0,3.

c) 0,5.

d) 1,0.

e) 1,2.

Comentários

A resolução dessa equação envolve dois passos. O primeiro é encontrar a concentração molar a partir da equação da Lei de Lambert-Beer. O segundo passo é transformar a concentração molar em concentração em massa, pois ppm (parte por milhão) corresponde a mg.L^{-1}.

(bizu sobre a unidade ppm: 1 litro de água pesa 1000 g ou 1000.000 mg. Desta forma, 1 mg.L^{-1} corresponde a 1 mg em 1 milhão de miligrama de água ou solução aquosa, daí a correspondência com ppm)

Aplicando na equação da Lei de Lambert-Beer a absortividade molar (ε), a Absorbância (Abs) e o caminho óptico (b) fornecidos, obtemos:

$$Abs = \varepsilon b M$$

$$0{,}4 = 41.700(\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}).5{,}0(\text{cm}).M$$

$$M \cong 1{,}92.10^{-6}\,\text{mol.L}^{-1}$$

em que M é a concentração molar.

Agora devemos transformar M em concentração em massa, também conhecida de concentração comum (C). Para tanto, usaremos três fórmulas corriqueiras em preparo de soluções:

1ª Concentração comum (C)	2ª Concentração molar (M)	3ª Relação entre n e M
$C = m/V$ em que m é a massa e V o volume	$M = n/V$ em que n é o número de mols	$n = m/MM$ em que MM é a massa molar

Substituindo n da 2ª equação pela relação da 3ª equação, encontramos:

$$M = \frac{m}{V.MM}$$

A fração em destaque corresponde à concentração comum (1ª equação). Fazendo a devida substituição, obtemos:

$$M = \frac{C}{MM}$$

Aplicando os valor encontrado de M e o valor fornecido de MM, obtemos:

$$1{,}92.10^{-6}\,mol.L^{-1} = \frac{C}{52(g.mol^{-1})}$$

$$C \cong 9{,}98.10^{-5}(g.L^{-1})$$

$$C \cong 9{,}98.10^{-5}(1000mg.L^{-1}) \cong 10.10^{-2}(mg.L^{-1}) = 0{,}1ppm$$

24. (PPUS – Químico - Prefeitura de Tapurah - 2016)Em relação à Espectrometria de absorção atômica, julgue as afirmações abaixo:

I. A Espectrofotometria de absorção atômica mede a radiação eletromagnética emitida quando as partículas de analito excitadas voltam a níveis energéticos mais baixos.

II. O nível energético da frequência dos raios X é capaz de interagir com os elétrons próximos dos núcleos atômicos.

III. Transmitância é a fração da radiação incidente que é transmitida por um meio.

IV. Para ajustar a transmitância em 100%, com o obturador do fotômetro fechado, em uma célula idêntica à célula da amostra, é colocado solvente.

Assinale o que for correto:

a) Apenas as afirmações I e II são verdadeiras.

b) Apenas as afirmações II e III são verdadeiras.

c) Apenas as afirmações III e IV são verdadeiras.

d) Todas as afirmações são verdadeiras.

e) Nenhuma das afirmações é verdadeira.

Comentários

Afirmativa I: falsa. A espectrofotometria de absorção atômica mede a radiação eletromagnética absorvida e não a emitida.

Afirmativa II: verdadeira. A radiação na região dos raios X possui energia suficientemente alta para produzir transições eletrônicas entre as camadas K e L, as quais estão próximas do núcleo (*revise a figura esquemática que relaciona faixas do espectro eletromagnético e tipos de transições*). Lembre-se de que elétrons (partículas negativas) mais próximos do núcleo, positivo, são mais fortemente atraídos por ele. Desta forma, a excitação desses elétrons só será possível com a incidência de radiação de maior energia.

Afirmativa III: verdadeira. Definiu-se a **transmitância** ,T, como a fração entre a luz residual ("luz que sobrou"), P, e a luz incidente, P_0, na amostra:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Afirmativa IV: falsa. Está correto afirmar que o ajuste de transmitância em 100% pode ser realizado em uma célula idêntica à célula da amostra em que é colocado solvente. O erro da afirmativa é dizer que esse procedimento é realizado com o obturador do fotômetro fechado. Isso porque o obturador (barreira física para luz) é fechado para se fazer o ajuste de 0% de transmitância, pois nenhuma luz chegará ao detector *(estudaremos mais detalhadamente os equipamentos espectroscópicos na próxima aula)*.

25. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2011)Uma solução de uma dada amostra apresenta absortividade de 200 L.mol^{-1}.cm^{-1} foi analisada por espectroscopia na região do UV/Vis em um comprimento de onda na qual se obedece à lei Lambert Beer na concentração empregada nesse experimento. Considere que o caminho óptico é de 1 mm, e a absorbância observada é 0,4. Empregando esse resultado na equação de Lambert-Beer, conclui-se que a concentração da amostra é, aproximadamente,

a) 0,01 mol/L

b) 0,02 mol/L

c) 0,002 mol/L

d) 8,0 mol/L

e) 80 mol/L

Comentários:

Aplicando na equação da Lei de Lambert-Beer a absortividade molar (ε), a Absorbância (Abs) e o caminho óptico (b) fornecidos, temos:

$$Abs = \varepsilon bC$$

$$0,4 = 200(\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}).0,1(\text{cm}).C$$

$$C = 0,02\,\text{mol.L}^{-1}$$

26. (Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal da PC/PI - 2008) A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível, depende da estrutura eletrônica da molécula. Com base na técnica apresentada, é INCORRETO afirmar que:

a) Quanto menor for o número de ligações insaturadas conjugadas que o composto contém, mais longo será o comprimento de onda na qual ele absorve a luz.

b) Cromóforo é um grupo insaturado covalente, responsável pela absorção eletrônica. São exemplos de cromóforos os grupos: C=C, C=O ou NO_2.

c) Os solventes escolhidos têm que ser transparentes na gama de comprimentos de onda do espectro.

d) Um dos usos mais conhecidos da espectroscopia UV-Visível, se relaciona com a determinação da concentração de uma amostra desconhecida.

e) O comprimento de onda usado para análise é normalmente $\lambda_{máx}$ da amostra.

Comentários

Letra A: errada.Conforme estudamos sobre o efeito da conjugação de duplas, quanto maior o número de ligações duplas conjugadas (simples e duplas alternadas), maior será o comprimento de onda da transição, ou seja, menor a energia necessária para a transição. A alternativa afirma justamente o contrário.

Letra B: correta. Definição de cromóforo semelhante à definição que estudamos.

Letra C: correta. A situação ideal é que os solventes escolhidos sejam transparentes na gama de comprimentos de onda do espectro da substância analisada. Em análises espectroscópicas, estamos interessados nas bandas de absorção do soluto e não do solvente. Na prática, antes da análise, a cubeta é inserida no equipamento contendo apenas o solvente e, em seguida, "zerar-se" a absorbância (100% de transmitância). Esse passo contornaria o problema caso o solvente apresentasse alguma banda de absorção no comprimento de onda da análise.

Letra D: correta. A espectroscopia UV-VIS pode ser utilizada em análises qualitativas e quantitativas. Entende-se por "análise quantitativa" a determinação da concentração de uma amostra desconhecida.

Letra E: correta.O comprimento de onda máximo ($\lambda_{máx}$) é o λ em que o analito apresenta a maior absortividade e, consequentemente, será o ponto do espectro de maior sensibilidade para o método. Geralmente o $\lambda_{máx}$ é escolhido para análise.

27. (CESPE - Perito Criminal de CE - 2012) Na espectroscopia na região do ultravioleta, os sinais de absorção são gerados a partir de transições eletrônicas, sendo as transições mais comuns as que envolvem elétrons de orbitais moleculares $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Comentários

Essas duas transições correspondem à maioria das transições eletrônicas aplicadas a métodos espectroscópicos na região UV-VIS exatamente porque apresentam bandas de absorção entre 200 e 700nm, que é a faixa mais interessante experimentalmente. (*Dica: memorize nossa tabela esquemática sobre as transições*)

28. (FCC – Analista Trainee/Química – METRO-SP - 2008) A diferença entre os fenômenos de fluorescência e fosforescência está relacionada:

I. à diferença de tempo entre absorção e emissão de energia radiante.

II. à transição eletrônica que ocorre na absorção e na emissão da energia radiante.

III. ao tempo de reação com flúor e fósforo, respectivamente.

É correto o que consta APENAS em

A) I.

B) II.

C) III.

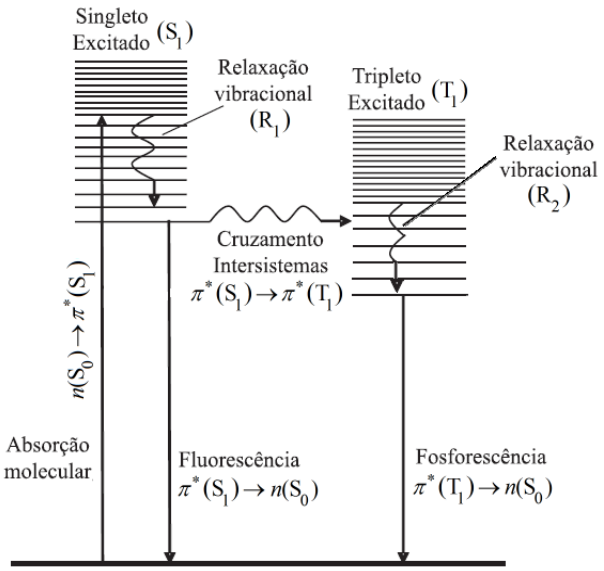
D) I e II.

E) II e III.

Comentários

Afirmativa I: uma das principais diferenças entre a fluorescência e fosforescência é o tempo: curto e longo, respectivamente *(memorize a tabela em que eu resumi as principais diferenças entre fluorescência e fosforescência).* Afirmativa correta.

Afirmativa II: quesito mal elaborado. A transição eletrônica de emissão é diferente conforme alega a afirmativa. Contudo, a transição eletrônica de absorção segue um só caminho para fluorescência e fosforescência (observe um único caminho de absorção na figura abaixo), o que tornaria a afirmativa incorreta. A banca considerou a afirmativa correta. *(a questão deveria ter sido anulada)*



Transições eletrônicas radioativas e não radioativas que explicam os fenômenos fluorescência e fosforescência[4]

Afirmativa III: os termos fluorescência e fosforescência não apresentam relação alguma com reações envolvendo flúor e fósforo. Afirmativa errada.

Resposta: letra D como gabarito preliminar **(Não está disponível o gabarito oficial após recursos. Talvez a questão tenha sido anulada ou seu gabarito retificado para** letra A**).**

29. (CESPE - Perito Criminal do PCES - 2006) Uma das maiores diferenças entre os conceitos fluorescência e fosforescência está relacionada ao tempo entre a absorção da energia e a emissão do fóton.

Comentários

A fluorescência e a fosforescência ocorrem quando uma molécula absorve a energia de um fóton; perde parte dessa energia na forma de calor para o meio; e finalmente perde o restante da energia ao emitir um fóton com energia inferior ao fóton inicialmente absorvido. A fosforescência apresenta um tempo entre absorção e emissão muito mais elevado que a fluorescência. Esse tempo mais elevado está relacionado à

[4]Adaptado de GOUVÊA, Marcos M. et al. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras. Química Nova, v. 37, n. 2, p. 337-343, 2014.

mudança do número quântico ocorrida no **cruzamento intersistemas** (de S_1 para T_1), pois esse é um evento improvável.

30. (CESPE - Perito Criminal da PCES - 2006) Os comprimentos de onda na região do espectro correspondente às ondas de rádio são menores que os comprimentos de onda da luz, na região do visível.

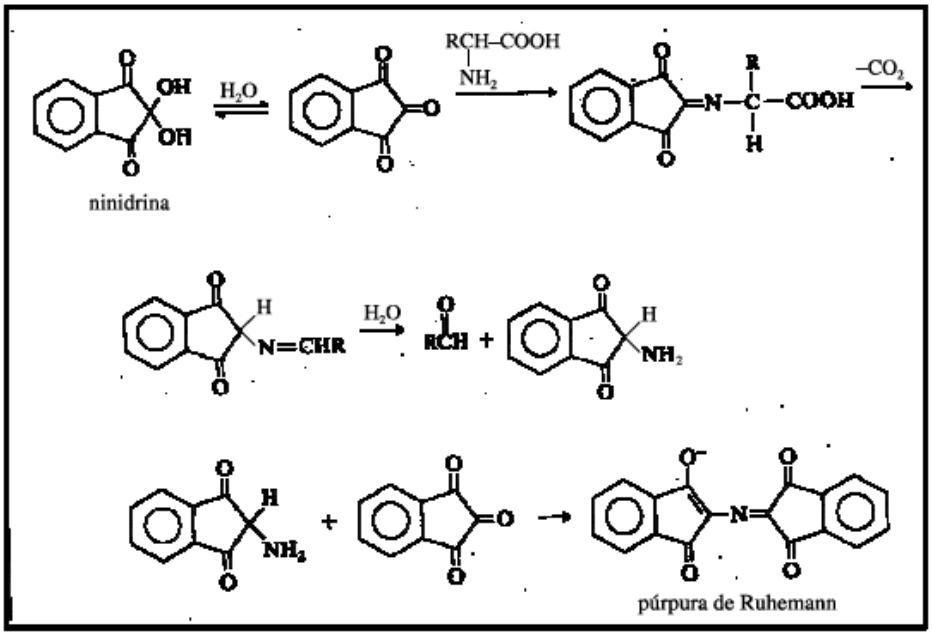
Comentários

As ondas de rádio são as que apresentam menor energia no espectro eletromagnético. A energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ) como demonstrado na equação abaixo:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Portanto, as ondas de rádio apresentam os maiores λ do espectro eletromagnético. Superiores, inclusive, aos λ do visível.

31. (CESPE - Perito Criminal da PCRR - 2003)



Sprays de ninidrina têm sido utilizados por peritos criminais para auxiliar na visualização de impressões digitais. A ninidrina reage com os aminoácidos da impressão digital e forma um produto azul-violeta, denominado púrpura de Ruhemann, que revela a impressão digital quando iluminado. A partir dessas informações, julgue o quesito abaixo:

O púrpura de Ruhemann pode ser analisado por espectroscopia de absorção UV-VIS com comprimento de onda de absorção na região do espectro visível.

Comentários

Uma substância apresentará bandas de absorção na região do VIS caso seja colorida (visível ao olho humano). Então, certamente a Ruhemann, que é azul-violeta, poderá ser analisada por espectroscopia de absorção UV-VIS. Assim, a afirmação está certa.

32. (GPG Concursos - Perito Criminal/Química do IGP/SC - 2008) A espectroscopia eletrônica, talvez seja a mais antiga e ainda mais difundida técnica de investigação e análise espectroscópica. Sobre esta técnica é correto afirmar:

I. Pela relação de Lambert-Beer, a transmitância (T) é a relação entre a luz incidente (I_0) e a luz emergente (I), seguindo a seguinte fórmula: $(I/I_0).100$. Podemos afirmar que se T = 100%, nenhuma absorção de fótons foi realizada.

II. Curva analítica ou de calibração, é um gráfico da absorvância versus a transmitância da amostra. Esta curva é obtida através da medida do sinal de uma série de padrões de concentrações conhecidas.

III. Os átomos em uma molécula estão em constante oscilação em torno de suas posições médias. Comprimentos e ângulos de ligação estão em constante variação devido a esta vibração. Uma molécula absorve radiação infravermelha quando a vibração dos átomos produz um campo elétrico de mesma freqüência que a luz infravermelha incidente.

IV. Os princípios da Lei de Lambert-Beer, verificam que a representação da absorvância de um sistema absorvente em função da concentração molar da espécie absorvente, deve ser uma linha reta e que vale para absorvâncias menores que 1,5.

Responda corretamente:

a) Somente a afirmativa III é correta.

b) Somente as afirmativas I, III e IV são corretas.

c) Somente as afirmativas I, II e III são corretas.

d) Somente as afirmativas I e III são corretas.

Comentários

Afirmativa I: correta. a afirmativa forneceu a fórmula da T(%) = $(I/I_0).100$. Se T = 100%, então $(I/I_0) = 1$. Ou seja, luz incidente (I_0) = luz emergente (I). Se a intensidade da luz incidente não diminuiu ao atravessar a amostra, então não houve absorção alguma.

Afirmativa II: incorreta. a **curva analítica ou de calibração** é um gráfico de **absorvância versus CONCENTRAÇÃO**.

Afirmativa III: correta.As moléculas são promovidas a estados vibracionais e rotacionais excitados quando absorvem radiação da região do infravermelho. Ou seja, aumentam a vibração de suas ligações e a sua energia cinética. A existência de ligações químicas covalentes polares é pré-requisito para absorção na

região do infravermelho. Infelizmente a questão se torna questionável ao afirmar que os átomos vibram, quando, na verdade, são as ligações que vibram e aumentam sua vibração com a absorção de radiação eletromagnética. Essa afirmativa poderia ser, portanto, objeto de recurso.

Desconsiderando esse pequeno desvio conceitual, vamos fazer algumas considerações para julgar a afirmativa:

Do ponto de vista químico, em uma ligação polar, teremos polos positivos e negativos em lados opostos da ligação; e

Da física, sabemos que o movimento de cargas resulta em uma perturbação do espaço chamada campo elétrico.

Como se vê, o movimento dos átomos de uma ligação absorvente está relacionado ao seu campo elétrico. Ademais, embora não seja comum a abordagem em termos de campo elétrico, sabemos que a radiação deve ser específica para promover a excitação das espécies, seja átomos, moléculas ou ligações [no caso do infravermelho]. Portanto, é correto afirmar que "molécula absorve radiação infravermelha quando a vibração dos átomos produz um campo elétrico de mesma frequência que a luz infravermelha incidente". (*Estudaremos as absorções na região do infravermelho na aula dedicada ao tema*)

Afirmativa IV: incorreta. a Lei de Lambert-Beer diz que a absorbância (Abs) é diretamente proporcional à concentração (C) respeitando uma relação linear (equação de reta) conforme equação abaixo:

$$Abs = abc$$

A Lei de Lambert-Beer apresenta, porém, 3 limitações principais que se não forem respeitadas, poderá implicar em desvio da linearidade (desvio da reta). A afirmativa menciona uma limitação em relação à absorbância que precisaria ser <1,5. No entanto, essa limitação em relação à absorbância se relaciona com a concentração, como segue:

A Lei de Lambert-Beer funciona razoavelmente bem apenas para soluções diluídas (≤ 0,01 mol·L^{-1}).

33. (Fundatec – Analista Técnico Químico - Unipampa - 2014) A lei de Beer expressa a essência da espectrofotometria quando aplicada à química analítica. Nesse sentido, analise as assertivas abaixo:

I. Quanto maior o caminho óptico, maior a concentração da amostra.

II. Quanto maior a absorbância, maior a concentração da espécie absorvente.

III. A absorbância é adimensional.

IV. A parte de uma molécula responsável pela absorção da luz é chamada cromóforo.

Quais estão corretas?

A) Apenas II.

B) Apenas IV.

C) Apenas I e II.

D) Apenas II, III e IV.

E) I, II, III e IV.

Comentários

Afirmativa I: o caminho óptico (b) é o comprimento interno da cubeta utilizada. Esse é um parâmetro escolhido pelo analista de acordo com a conveniência experimental. Por exemplo, se a absorbância for muito baixa, é conveniente analisar as amostras utilizando um b maior, pois Absorbância e b são diretamente proporcionais. Desta forma, a sensibilidade do método aumentaria, mas a concentração da amostra continuaria a mesma. Portanto, não podemos estabelecer relação de proporcionalidade entre concentração e caminho óptico. Afirmativa errada.

Afirmativa II: reza a Lei de Lambert-Beer ($Abs = abc$) que a absorbância e concentração são diretamente proporcionais. Afirmativa correta.

Afirmativa III: a transmitância (T) é a fração entre duas intensidades de luz e é, portanto, adimensional. A absorbância corresponde a $-\log(T)$. O logaritmo de um número adimensional produz outro número adimensional. Afirmativa correta.

Afirmativa IV: a afirmativa apresenta uma definição resumida de cromóforo, mas que está de acordo com a definição que estudamos:

Cromóforos: são os grupos orgânicos insaturados (ex: C=C, C=O, $-NO_2$) presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS.

34. (CESGRANRIO - Técnico Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2012) A absorção de luz por uma molécula ocorre em regiões específicas que são denominados grupos:

a) cromóforos

b) isóbaros

c) auxocrômicos

d) anfóteros

e) isoméricos ópticos

Comentários

Cromóforos são os grupos orgânicos, geralmente insaturados (ex: C=C, C=O, $-NO_2$), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS. Assim, a alternativa correta é a letra A.

35. (CESPE – Perito Criminal Federal/Química - PF - 2004) Na espectroscopia de absorção atômica, o metal a ser analisado deve-se encontrar na forma metálica na solução a ser analisada, pois somente no estado fundamental os átomos são capazes de absorver energia radiante em determinado comprimento de onda, o que é o fenômeno central da espectroscopia de absorção atômica.

Comentários

Não só os metais na forma metálica são capazes de absorver energia radiante em determinado comprimento de onda. Os íons metálicos também possuem a mesma capacidade. A varredura espectral para um metal apresenta várias raias de absorção, as quais estão associadas tanto às transições eletrônicas da sua forma metálica quanto às transições eletrônicas das suas formas iônicas. Desta forma, a afirmação está errada.

36. (CESPE - Perito Criminal Especial da PCES - 2006) Na fluorescência por absorção de luz ultravioleta, ocorre emissão de fóton com comprimento de onda inferior a 1,0 Å.

Comentários

A faixa aproveitável do UV é de 150 nm a 380nm. Convertendo para metros, temos: de 150.10^{-9}m a 380.10^{-9}m. Estudamos que o $\lambda_{emitido}$ é maior que o $\lambda_{absorvido}$ na fluorescência e na fosforescência. Se a absorção foi na faixa UV, então $\lambda_{emitido} > 150.10^{-9}$m (ou 1500.10^{-10}m, ou 1500 Å).

Obs: angstrom (Å) é uma unidade de medida que corresponde 10^{-10}m.

37. (CESPE - Perito Criminal da PCES - 2006) O comprimento de onda da radiação emitida na fluorescência é sempre menor que o comprimento de onda da radiação absorvida que promoveu a fluorescência.

Comentários

Quesito errado. Ocorre justamente o contrário. Na fluorescência, a molécula absorve a energia de um fóton; perde parte dessa energia na forma de calor para o meio; e finalmente perde o restante da energia ao emitir um fóton com energia inferior ao fóton inicialmente absorvido. Ora, se energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ), então o fóton emitido apresentará maior λ se comparado ao fóton absorvido.

Texto para as questões 38, 39 e 40:

Considere a seguinte situação hipotética. Uma enfermeira é suspeita de ter trocado deliberadamente o conteúdo de um frasco de remédio, retirando a droga nele contida e substituindo-a por solução salina. Um agente policial submeteu o frasco em questão, que continha no rótulo a informação "meperidina 20 mg/mL", a análise forense. O químico pipetou 100 µL da solução contida no frasco e a diluiu em H_2SO_4 0,5 mol/L até atingir o volume de 10,0 mL. Após agitar a solução, essa foi colocada em uma cubeta de 1 cm e um espectro de UV-VIS foi registrado. O químico observou que o espectro obtido era qualitativamente similar ao espectro de referência da meperidina e que a absorvância a 257 nm era igual a 0,075.

Nessa situação, sabendo-se que a absortividade molar da meperidina a 257 nm é igual a 0,85 $L.g^{-1}.cm^{-1}$ em solução ácida e que a sua massa molar é igual a 247,3 g/mol, julgue os itens subseqüentes:

38. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) Admitindo-se que a informação contida no rótulo do frasco esteja correta, após a diluição realizada pelo químico a concentração final de meperidina será igual a 2,0 mg/mL.

39. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) O espectro de UV-VIS indica que o frasco cujo conteúdo foi analisado contém, muito provavelmente, meperidina.

40. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) A absorvância medida pelo químico indica que a concentração de meperidina na solução analisada é realmente de 20 mg/mL, resultado que isentaria a enfermeira de culpa.

Questão 38. Comentários: um importante parâmetro para os cálculos de diluição é o **fator de diluição (f)** que pode ser calculado de duas maneiras:

f como uma razão das concentrações inicial e final	f como uma razão dos volumes inicial e final
$f = C_{inicial} / C_{final}$	$f = V_{final} / V_{inicial}$

Já que foram fornecido o volumes inicial (100 µL = 100.10^{-3}mL = 0,1 mL) e final (10mL), podemos utilizar a fórmula da direita para encontrar o f:

$$f = 10(mL) / 0{,}1(mL)$$

$$f = 100$$

Agora que sabemos o fator de diluição e a concentração inicial, aplicamos na equação da esquerda para obter a concentração final:

$$100 = 20(mg.mL^{-1}) / C_{final}$$

$$C_{final} = 0{,}2\,mg.mL^{-1}$$

Portanto, se a informação contida no rótulo do frasco estiver correta, após a diluição, a concentração final será de 0,2 mg/mL e não 2,0 mg/mL.

Desta forma, a afirmação está errada.

Questão 39. Comentários: O espectro UV-VIS não pode ser utilizado como determinante na identificação de uma substância porque as bandas de absorção molecular são largas e há muitas possibilidades de

interferentes. Contudo, se o espectro da solução investigada era qualitativamente similar ao espectro de referência da meperidina, podemos dizer que esse é um forte indício que a solução continha meperidina. (*note que a questão não afirmou categoricamente, o que a tornaria errada*)

Assim, a afirmativa está correta.

Questão 40. Comentários: segundo resolução da questão 33, espera-se que $C_{final} = 0,2 mg.mL^{-1}$ (concentração teórica). Devemos utilizar a equação de Lei de Lambert-Beer para estimar a concentração experimental (observada) e compará-la com a concentração teórica.

Substituindo os dados na equação da Lei de Lambert-Beer e fazendo os ajustes de unidade necessários, temos:

$$Abs = abC$$

$$0,075 = 0,85(L.g^{-1}.cm^{-1}).1(cm)C_{experimental}$$

$$C_{experimental} \cong 0,088 g.L^{-1} = 0,088 mg.mL^{-1}$$

Portanto, a concentração experimental é inferior à concentração teórica. Ou seja, a solução analisada apresenta concentração inferior a 20 mg/mL.

Dito isto, a afirmação está errada.

41. (CESPE - Perito Criminal do ES - 2006) No vácuo, a velocidade de propagação da luz com comprimento de onda no ultravioleta é igual à de uma onda de rádio.

Comentários

O quesito tenta confundir o candidato. O comprimento de onda (λ) e a frequência (ν) são diferentes entre as ondas de rádio e as ondas da luz (região do visível). Contudo, aprendemos que a velocidade de propagação no vácuo é uma constate e é idêntica para as diferentes faixas de ondas eletromagnéticas: ondas de rádio, micro-ondas, infravermelho, visível, ultravioleta, raios-X, raios-gama.

Em suma, a afirmação está certa.

Lista de Questões

1. (AOCP - Engenheiro Clínico - EBSERH - 2016)Em uma velocidade de propagação constante de duas ondas eletromagnéticas com comprimento de ondas diferentes, é correto afirmar que o comprimento de onda é

a) inversamente proporcional à potência.

b) inversamente proporcional à frequência.

c) diretamente proporcional à amplitude.

d) diretamente proporcional à frequência.

e) inversamente proporcional à amplitude.

2. (IBFC - Perito Criminal do RJ - 2013) As determinações espectrofotométricas são fundamentadas na teoria ondulatória, que relaciona a energia da radiação eletromagnética, sua frequência e seu comprimento de onda. Sobre estas grandezas é correto afirmar que:

a) O comprimento de onda e a frequência são diretamente proporcionais.

b) A energia é diretamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.

c) A energia é inversamente proporcional à frequência e ao comprimento de onda.

d) A energia é inversamente proporcional à frequência e diretamente proporcional ao comprimento de onda.

e) A energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda.

3. (IADES - Perito Criminal/Química da PCDF - 2016) Quanto à espectroscopia UV/Vis, é correto afirmar que essa técnica utiliza:

a) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 780 nm.

b) luz com comprimentos de onda entre 440 nm e 780 nm.

c) luz com comprimentos de onda entre 160 nm e 380 nm.

d) luz com comprimentos de onda entre 890 nm e 3.100 nm.

e) apenas o espectro magnético.

4. (NUCEPE – Professor/Química - SEDUC-PI - 2015)Qual das seguintes é a radiação eletromagnética de menor comprimento de onda?

a) Rádio.

b) Microondas.

c) Ultravioleta.

d) Luz azul visível.

e) Infravermelho.

5. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2011) Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética na região do visível, provoca transições

a) vibracionais apenas.

b) rotacionais apenas

c) vibracionais e rotacionais, mas não as eletrônicas.

d) que modificam no núcleo do átomo.

e) eletrônicas com promoção de elétrons de valência para orbitais de maior energia.

6. (CESPE - Perito Criminal/Química do AC - 2008) As aplicações forenses da espectroscopia UV-VIS incluem a análise de narcóticos e os testes para drogas. No teste do bafômetro, por exemplo, a quantidade de álcool no sangue pode ser determinada borbulhando-se o ar da respiração em uma solução acidificada de $K_2Cr_2O_7$. O etanol presente na respiração é oxidado pelo dicromato, produzindo ácido acético e Cr^{3+}. A concentração de etanol na amostra de respiração é determinada com base na diminuição da concentração do íon dicromato na solução que pode ser monitorada pela diminuição da absorvância a 440 nm.

O texto permite inferir que a banda de absorção do íon dicromato ocorre a 440 nm.

7. (CESPE - Papiloscopista - PF - 2018)Com base na Lei de Beer-Lambert, a absorvância de uma amostra cresce exponencialmente com a concentração molar da solução.

8. (IADES – Perito Criminal/Química - PCDF - 2016)A espectrofotometria é uma técnica analítica utilizada para determinação de espécies químicas usando a luz. Essa técnica utiliza-se dos princípios propostos por Lambert-Beer (1852). No que se refere aos conhecimentos a respeito dessa técnica, e considerando a Lei de Lambert-Beer, assinale a alternativa correta.

a) A Lei de Beer é muito bem-aceita para soluções concentradas.

b) A absorbância é inversamente proporcional à concentração de uma espécie.

c) A absorbância de luz por uma espécie é diretamente proporcional à sua concentração.

d) A Lei de Beer independe do comprimento do caminho óptico.

e) Não é possível analisar espécies não absorventes.

9. (Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal/Química da PC/PI - 2008) Uma solução contendo 4,48 mg L^{-1} de $KMnO_4$, apresenta uma absorbância de 0,510, no comprimento de onda de 520 nm, em uma célula de 1,0 cm. Calcule a absortividade molar, em L $cm^{-1}mol^{-1}$, da solução de $KMnO_4$ e assinale a alternativa que contém a resposta correta.

Dados: Massa Molar de $KMnO_4$: 158,0 g mol^{-1}

a) $1,8 \times 10^4$

b) $5,6 \times 10^{-5}$

c) $2,3 \times 10^{-3}$

d) $1,1 \times 10^2$

e) $8,8 \times 10^{-3}$

10. (IBFC - Perito Criminal/Química - PCRJ - 2013)A espectroscopia molecular baseada na radiação ultravioleta, visível e infravermelha é amplamente empregada para a identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas.

Indique a alternativa que apresenta a correta definição para cromóforo.

a) Cromóforos são solventes utilizados nas análises espectroscópicas moleculares para identificar analitos em uma amostra.

b) Cromóforos são detectores acoplados nas análises espectroscópicas moleculares para absorção de radiação na região do infravermelho.

c) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos e inorgânicos insaturados que absorvem na região do infravermelho, ultravioleta ou visível.

d) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos insaturados que absorvem na região do ultravioleta ou visível

e) Cromóforos são grupos funcionais orgânicos saturados que absorvem na região do visível.

11. (UFG – Analista Técnico Químico - CELG - 2014) Dois importantes cromóforos que apresentam bandas de absorção nos espectros visível e ultravioleta são as ligações C=O e C=C, cujas transições características são, respectivamente,

a) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$

b) $\pi^* \rightarrow \pi$ e $\pi^* \rightarrow n$

c) $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

d) $n \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$

e) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

12. (CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A fosforescência é um processo fotofísico lento, pois envolve uma transição radioativa entre estados de mesma multiplicidade.

13. (PUCPR - QUÍMICO - Instituto de Tecnologia do Paraná - 2014) Após a separação cromatográfica, os componentes da amostra precisam ser detectados para que possam ser identificados e quantificados. Em relação aos detectores de fluorescência, assinale a alternativa CORRETA.

a) A espectroscopia de fluorescência pode ser usada como um método de detecção seletivo, sendo o detector de maior detectabilidade para compostos que fluorescem. Esses detectores apresentam baixa sensibilidade.

b) Os detectores de fluorescência permitem uma ampla liberdade de escolha da fase móvel, visto que a intensidade de emissão independe do meio em que a amostra se encontra.

c) Estes detectores são baseados no princípio de que alguns compostos químicos possuem a propriedade de absorver a luz e reemiti-la em um comprimento de onda maior, sendo este o fenômeno da fluorescência.

d) Uma das limitações ao uso de detectores de fluorescência é a impossibilidade de desenvolver fluorescência em compostos não fluorescentes através de reações realizadas pré ou pós-colunas.

e) A presença de oxigênio no meio de análise é fundamental para a emissão do sinal de fluorescência.

14. (UFPel - Químico - CGIC - 2012) A fluorescência molecular envolve a energia liberada na transição eletrônica de um estado _____ para um estado _____; a fosforescência molecular envolve a energia liberada na transição de um estado _____ para um estado _____.

Os termos que completam, de forma correta, as afirmações anteriores são, respectivamente,

a) excitado tripleto; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto.

b) excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto; fundamental singleto.

c) fundamental singleto; excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto.

d) excitado tripleto; fundamental singleto; excitado singleto; fundamental tripleto.

e) fundamental tripleto; excitado singleto; fundamental singleto; excitado tripleto.

15. (CESPE - Perito Criminal Federal/Área 6 - PF - 2018) A absorção de energia por uma molécula ocorrerá somente se as distâncias internucleares nos seus estados fundamental e excitado forem iguais.

16. (CESPE - Papiloscopista - PF - 2018)Na fluorescência molecular, a radiação emitida por uma amostra exposta à radiação ultravioleta continua a ocorrer, mesmo após a remoção da fonte de radiação.

17. (IBF - Perito Criminal - Química - POLÍCIA CIENTÍFICA-PR - 2017) A medida da absorção da luz na região do UV-visível por uma solução é regida pela lei de Beer-Lambert. Segundo esta lei, a absorção da radiação depende:

a) da cor e da intensidade da radiação incidente

b) da concentração e da viscosidade do meio

c) da intensidade da radiação incidente e do tamanho do percurso ótico

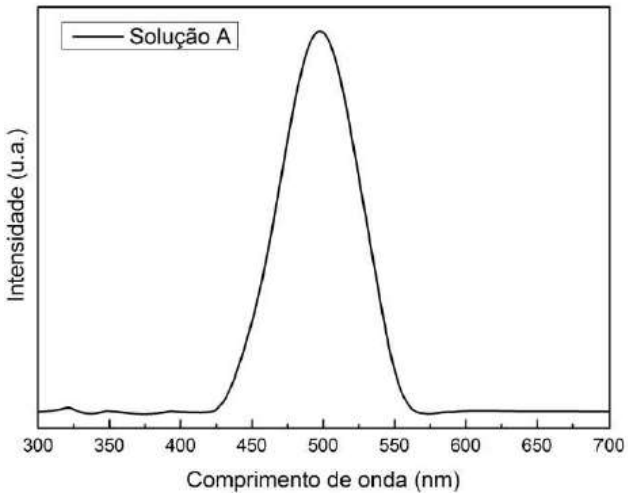
d) do tamanho das moléculas e da concentração

e) da concentração e do tamanho do percurso ótico

18. (CESPE - Assistente Técnico - Telebrás - 2015)Acerca dos conceitos de propagação de ondas eletromagnéticas, julgue o próximo item.

As ondas de rádio são um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda maior que a radiação infravermelha.

19. (UEM - Físico - UEM - 2017) A figura abaixo mostra um espectro de absorção da solução A condicionada em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 2 mm. Com relação ao espectro absorção da solução A apresentado, assinale a alternativa correta.



a) O comprimento de onda mais adequado para uma medida de luminescência é com excitação em 650 nm.

b) A partir do espectro, é possível obter os modos vibracionais das moléculas constituintes da solução.

c) Dado que a cor verde corresponde à faixa ~500-565 nm, podemos dizer que a solução exibe coloração predominantemente verde.

d) Nas mesmas condições de medida, de acordo com a Lei de Beer-Lambert, a banda de absorção centrada em 500 nm exibe maior intensidade para a solução A com menor concentração.

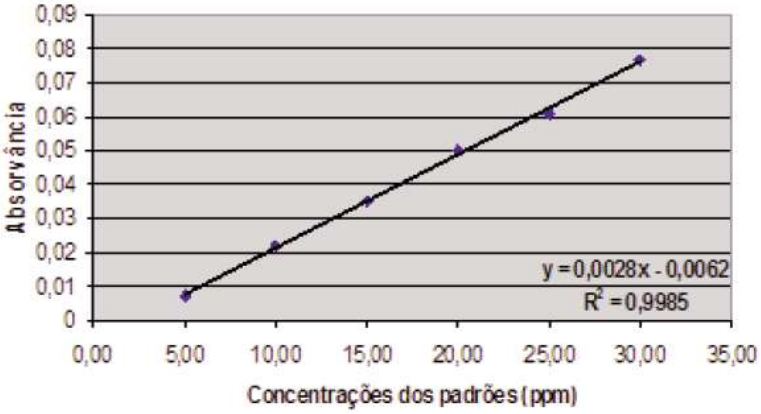
e) Se a concentração da solução A não for alterada, porém condicionada em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 mm, o espectro apresentará menor intensidade.

20. (IBFC - Perito Criminal/Farmácia do RJ - 2013) Um Cientista Forense utilizou-se de uma metodologia de determinação de fosfato em uma amostra de água que foi diluída 1:30. Para esta análise, preparou alguns padrões utilizando-se de uma solução padrão de 200 mg/L (miligrama por litro) de solução de fosfato (KH_2PO_4). Utilizando-se de um espectrofotômetro, obteve os seguintes resultados:

Tabela 48.1: Valores de absorvância em relação aos padrões de fosfato

Concentrações do padrão de Fosfato (mg/L)	Absorvância
10,0	0,022
20,0	0,050
30,0	0,077
Amostra de água	0,030

Figura 48.2: Valores de absorvância em relação a concentração (ppm) de fosfato



Indique a alternativa que representa o valor em parte por milhão (ppm) da concentração de fosfato na amostra de água.

a) 5,0.

b) 12,0.

c) 13,0.

d) 390,0.

e) 450,0.

21. (VUNESP - Assistente de Suporte Acadêmico I - UNESP - 2015) A análise colorimétrica, que utiliza como equipamento o colorímetro, permite determinar a concentração de substâncias, baseando-se na de lei de

a) Lambert-Beer.

b) Gay-Lussac.

c) Ação das massas.

d) Lewis.

e) Nernst.

22. (IBFC - Perito Criminal do PR - EBSERH - 2017)A medida da absorção da luz na região do UV-Visível por uma solução é regida pela lei de Beer-Lambert. Segundo esta lei, a absorção da radiação depende:

a) da cor e da intensidade da radiação incidente

b) da concentração e da viscosidade do meio

c) da intensidade da radiação incidente e do tamanho do percurso ótico

d) do tamanho das moléculas e da concentração

e) da concentração e do tamanho do percurso ótico

23. (CEPS – Técnico adm/Químico - UFPA - 2016) A determinação de cromo em água pode ser feita colorimetricamente, complexando o cromo com difenilcarbazida. A absortividade molar, a 540 nm, desse complexo é de 41.700 L mol^{-1} cm^{-1}. Uma amostra de água foi analisada por esse método em uma cela de caminho ótico de 5 cm e obteve-se uma absorbância de 0,4. Assim, a concentração aproximada, em ppm, de cromo na solução é de

Dado: Massa molar cromo (g mol^{-1}) = 52

a) 0,1.

b) 0,3.

c) 0,5.

d) 1,0.

e) 1,2.

24. (PPUS – Químico - Prefeitura de Tapurah - 2016)Em relação à Espectrometria de absorção atômica, julgue as afirmações abaixo:

I. A Espectrofotometria de absorção atômica mede a radiação eletromagnética emitida quando as partículas de analito excitadas voltam a níveis energéticos mais baixos.

II. O nível energético da frequência dos raios X é capaz de interagir com os elétrons próximos dos núcleos atômicos.

III. Transmitância é a fração da radiação incidente que é transmitida por um meio.

IV. Para ajustar a transmitância em 100%, com o obturador do fotômetro fechado, em uma célula idêntica à célula da amostra, é colocado solvente.

Assinale o que for correto:

a) Apenas as afirmações I e II são verdadeiras.

b) Apenas as afirmações II e III são verdadeiras.

c) Apenas as afirmações III e IV são verdadeiras.

d) Todas as afirmações são verdadeiras.

e) Nenhuma das afirmações é verdadeira.

25. (CESGRANRIO - Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2011)Uma solução de uma dada amostra apresenta absortividade de 200 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ foi analisada por espectroscopia na região do UV/Vis em um comprimento de onda na qual se obedece à lei Lambert Beer na concentração empregada nesse experimento. Considere que o caminho óptico é de 1 mm, e a absorbância observada é 0,4. Empregando esse resultado na equação de Lambert-Beer, conclui-se que a concentração da amostra é, aproximadamente,

a) 0,01 mol/L

b) 0,02 mol/L

c) 0,002 mol/L

d) 8,0 mol/L

e) 80 mol/L

26. (Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal da PC/PI - 2008) A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível, depende da estrutura eletrônica da molécula. Com base na técnica apresentada, é INCORRETO afirmar que:

a) Quanto menor for o número de ligações insaturadas conjugadas que o composto contém, mais longo será o comprimento de onda na qual ele absorve a luz.

b) Cromóforo é um grupo insaturado covalente, responsável pela absorção eletrônica. São exemplos de cromóforos os grupos: C=C, C=O ou NO_2.

c) Os solventes escolhidos têm que ser transparentes na gama de comprimentos de onda do espectro.

d) Um dos usos mais conhecidos da espectroscopia UV-Visível, se relaciona com a determinação da concentração de uma amostra desconhecida.

e) O comprimento de onda usado para análise é normalmente $\lambda_{máx}$ da amostra.

27. (CESPE - Perito Criminal de CE - 2012) Na espectroscopia na região do ultravioleta, os sinais de absorção são gerados a partir de transições eletrônicas, sendo as transições mais comuns as que envolvem elétrons de orbitais moleculares $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

28. (FCC – Analista Trainee/Química – METRO-SP - 2008) A diferença entre os fenômenos de fluorescência e fosforescência está relacionada:

I. à diferença de tempo entre absorção e emissão de energia radiante.

II. à transição eletrônica que ocorre na absorção e na emissão da energia radiante.

III. ao tempo de reação com flúor e fósforo, respectivamente.

É correto o que consta APENAS em

(A) I.

(B) II.

(C) III.

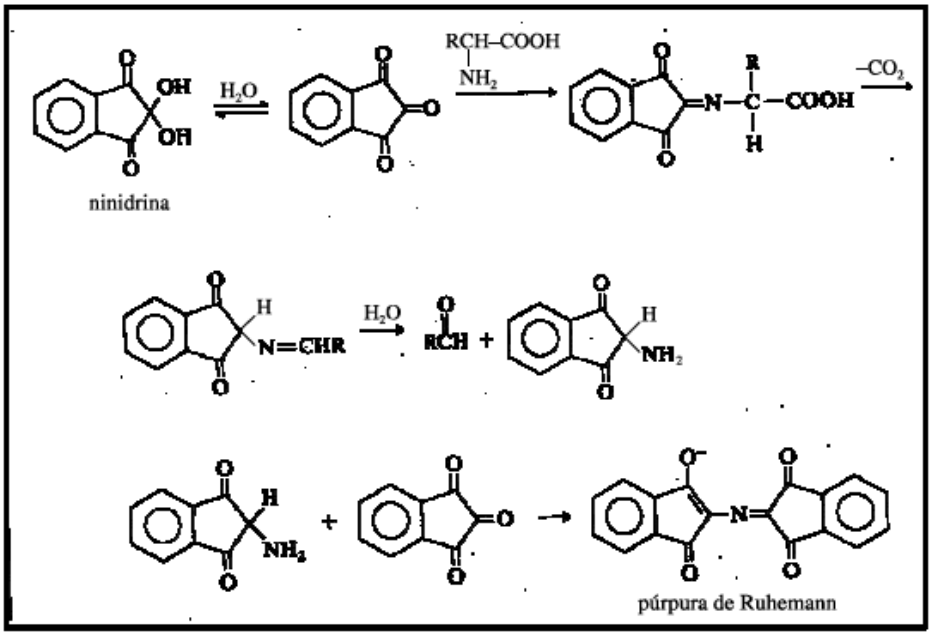
(D) I e II.

(E) II e III.

29. (CESPE - Perito Criminal do PCES - 2006) Uma das maiores diferenças entre os conceitos fluorescência e fosforescência está relacionada ao tempo entre a absorção da energia e a emissão do fóton.

30. (CESPE - Perito Criminal da PCES - 2006) Os comprimentos de onda na região do espectro correspondente às ondas de rádio são menores que os comprimentos de onda da luz, na região do visível.

31. (CESPE - Perito Criminal da PCRR - 2003)



Sprays de ninidrina têm sido utilizados por peritos criminais para auxiliar na visualização de impressões digitais. A ninidrina reage com os aminoácidos da impressão digital e forma um produto azul-violeta, denominado púrpura de Ruhemann, que revela a impressão digital quando iluminado. A partir dessas informações, julgue o quesito abaixo:

O púrpura de Ruhemann pode ser analisado por espectroscopia de absorção UV-VIS com comprimento de onda de absorção na região do espectro visível.

32. (GPG Concursos - Perito Criminal/Química do IGP/SC - 2008) A espectroscopia eletrônica, talvez seja a mais antiga e ainda mais difundida técnica de investigação e análise espectroscópica. Sobre esta técnica é correto afirmar:

I. Pela relação de Lambert-Beer, a transmitância (T) é a relação entre a luz incidente (I_0) e a luz emergente (I), seguindo a seguinte fórmula: $(I/I_0).100$. Podemos afirmar que se T = 100%, nenhuma absorção de fótons foi realizada.

II. Curva analítica ou de calibração, é um gráfico da absorvância versus a transmitância da amostra. Esta curva é obtida através da medida do sinal de uma série de padrões de concentrações conhecidas.

III. Os átomos em uma molécula estão em constante oscilação em torno de suas posições médias. Comprimentos e ângulos de ligação estão em constante variação devido a esta vibração. Uma molécula absorve radiação infravermelha quando a vibração dos átomos produz um campo elétrico de mesma freqüência que a luz infravermelha incidente.

IV. Os princípios da Lei de Lambert-Beer, verificam que a representação da absorvância de um sistema absorvente em função da concentração molar da espécie absorvente, deve ser uma linha reta e que vale para absorvâncias menores que 1,5.

Responda corretamente:

a) Somente a afirmativa III é correta.

b) Somente as afirmativas I, III e IV são corretas.

c) Somente as afirmativas I, II e III são corretas.

d) Somente as afirmativas I e III são corretas.

33. (Fundatec – Analista Técnico Químico - Unipampa - 2014) A lei de Beer expressa a essência da espectrofotometria quando aplicada à química analítica. Nesse sentido, analise as assertivas abaixo:

I. Quanto maior o caminho óptico, maior a concentração da amostra.

II. Quanto maior a absorbância, maior a concentração da espécie absorvente.

III. A absorbância é adimensional.

IV. A parte de uma molécula responsável pela absorção da luz é chamada cromóforo.

Quais estão corretas?

A) Apenas II.

B) Apenas IV.

C) Apenas I e II.

D) Apenas II, III e IV.

E) I, II, III e IV.

34. (CESGRANRIO - Técnico Químico de Petróleo Júnior - Petrobras - 2012)A absorção de luz por uma molécula ocorre em regiões específicas que são denominados grupos:

a) cromóforos

b) isóbaros

c) auxocrômicos

d) anfóteros

e) isoméricos ópticos

35. (CESPE – Perito Criminal Federal/Química - PF - 2004) Na espectroscopia de absorção atômica, o metal a ser analisado deve-se encontrar na forma metálica na solução a ser analisada, pois somente no estado fundamental os átomos são capazes de absorver energia radiante em determinado comprimento de onda, o que é o fenômeno central da espectroscopia de absorção atômica.

36. (CESPE - Perito Criminal Especial da PCES - 2006) Na fluorescência por absorção de luz ultravioleta, ocorre emissão de fóton com comprimento de onda inferior a 1,0 Å.

37. (CESPE - Perito Criminal da PCES - 2006) O comprimento de onda da radiação emitida na fluorescência é sempre menor que o comprimento de onda da radiação absorvida que promoveu a fluorescência.

Texto para as questões 38, 39 e 40:

Considere a seguinte situação hipotética. Uma enfermeira é suspeita de ter trocado deliberadamente o conteúdo de um frasco de remédio, retirando a droga nele contida e substituindo-a por solução salina. Um agente policial submeteu o frasco em questão, que continha no rótulo a informação "meperidina 20 mg/mL", a análise forense. O químico pipetou 100 µL da solução contida no frasco e a diluiu em H_2SO_4 0,5 mol/L até atingir o volume de 10,0 mL. Após agitar a solução, essa foi colocada em uma cubeta de 1 cm e um espectro de UV-VIS foi registrado. O químico observou que o espectro obtido era qualitativamente similar ao espectro de referência da meperidina e que a absorvância a 257 nm era igual a 0,075.

Nessa situação, sabendo-se que a absortividade molar da meperidina a 257 nm é igual a 0,85 $L.g^{-1}.cm^{-1}$ em solução ácida e que a sua massa molar é igual a 247,3 g/mol, julgue os itens subseqüentes:

38. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) Admitindo-se que a informação contida no rótulo do frasco esteja correta, após a diluição realizada pelo químico a concentração final de meperidina será igual a 2,0 mg/mL.

39. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) O espectro de UV-VIS indica que o frasco cujo conteúdo foi analisado contém, muito provavelmente, meperidina.

40. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) A absorvância medida pelo químico indica que a concentração de meperidina na solução analisada é realmente de 20 mg/mL, resultado que isentaria a enfermeira de culpa.

41. (CESPE - Perito Criminal do ES - 2006) No vácuo, a velocidade de propagação da luz com comprimento de onda no ultravioleta é igual à de uma onda de rádio.

GABARITO

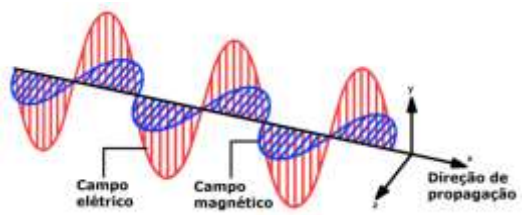
1	B	22	E
2	E	23	A
3	A	24	B
4	C	25	B
5	E	26	A
6	Certo	27	Certo
7	Errado	28	D* (questionável)
8	C	29	Certo
9	A	30	Errado
10	D	31	Certo
11	C	32	D
12	Errado	33	D
13	C	34	A
14	B	35	Errado
15	Errado	36	Errado
16	Errado	37	Errado
17	E	38	Errado
18	Certo	39	Certo
19	E	40	Errado
20	D	41	Certo
21	A		

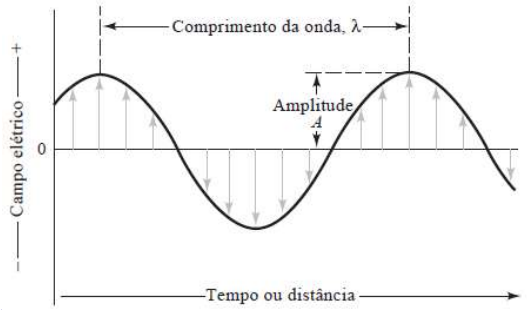
PRINCIPAIS PONTOS DA AULA

Fundamentos da espectroscopia

A espectroscopia pode ser associada a 3 palavras chaves:
- Radiação
- Matéria (átomos ou moléculas)
- Energia

A radiação eletromagnética pode ser representada como um campo elétrico e um campo magnético que são perpendiculares entre si (formam ângulo de 90º entre si, um "em pé" e o outro "deitado"). Esses campos possuem uma direção de propagação e um movimento ondulatório ("sobe e desce") conforme a função seno (oscilando senoidalmente). Chama-se MODELO ONDULATÓRIO essa abordagem da radiação.





Propriedades da Luz	Comprimento de onda (λ)	**Relações das propriedades da luz**	
	Frequência (ν)	**Relação entre frequência e comprimento de onda**	$\nu\lambda = c$, *em que* c *é a velocidade da luz no vácuo* $2{,}9998.10^8$ *m/s.*
	Período (P)		
	Amplitude (A)	**Relação entre energia e frequência**	$E = h\nu$, *em que* h *é a constante de Planck* $6{,}626.10^{-34}$ *J.s (Joule.segundos).*
	Número de onda ($\tilde{\nu}$)		

	Energia (E)	**Relação entre energia e o número de onda**	$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$, *essa equação pode ser obtida isolando* ν *na primeira equação e substituindo na segunda.*

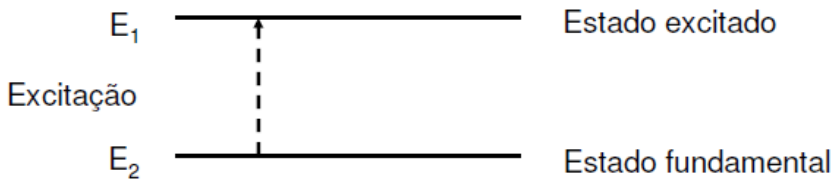
Dualidade partícula-onda

O modelo ondulatório é útil ao explicar muitos fenômenos de interesse da química. Entretanto, ele falha na explicação, por exemplo, dos fenômenos de absorção e emissão de energia. Surgiu, portanto, um novo modelo, modelo de partículas, demonstrando que a radiação eletromagnética é constituída por partículas discretas (fótons) que funcionam como pacotes de energia. Hoje, o modelo mais aceito é uma junção dos dois modelos chamada de dualidade partícula-onda, em que a radiação eletromagnética guarda características tanto de onda quanto de partícula.

Interação luz matéria no UV-VIS

O que acontece a nível microscópico quando a luz interage com a matéria?

Quando a luz atravessa um material, os seus átomos ou as suas moléculas podem ser promovidos a estados excitados, absorvendo a energia de fótons (partículas da luz dotada de energia). Esse fenômeno é denominado absorção. O estado de menor de energia para átomos ou moléculas é denominado estado fundamental.



Por outro lado, a espécie química pode sair de seu estado excitado e retornar ao seu estado fundamental, diminuindo sua energia (E) e emitindo um fóton (luz). Esse fenômeno é denominado emissão. Tanto a absorção, quanto a emissão podem ser atômica ou molecular. Vamos adotar o termo transição para nos referirmos à migração de um estado para outro.

As radiações de diferentes regiões do espectro eletromagnético provocam diferentes tipos de interações/transições nos átomos e moléculas conforme esquema abaixo.Além disso, a existência das diferentes formas de interação entre a luz e a matéria viabilizou o

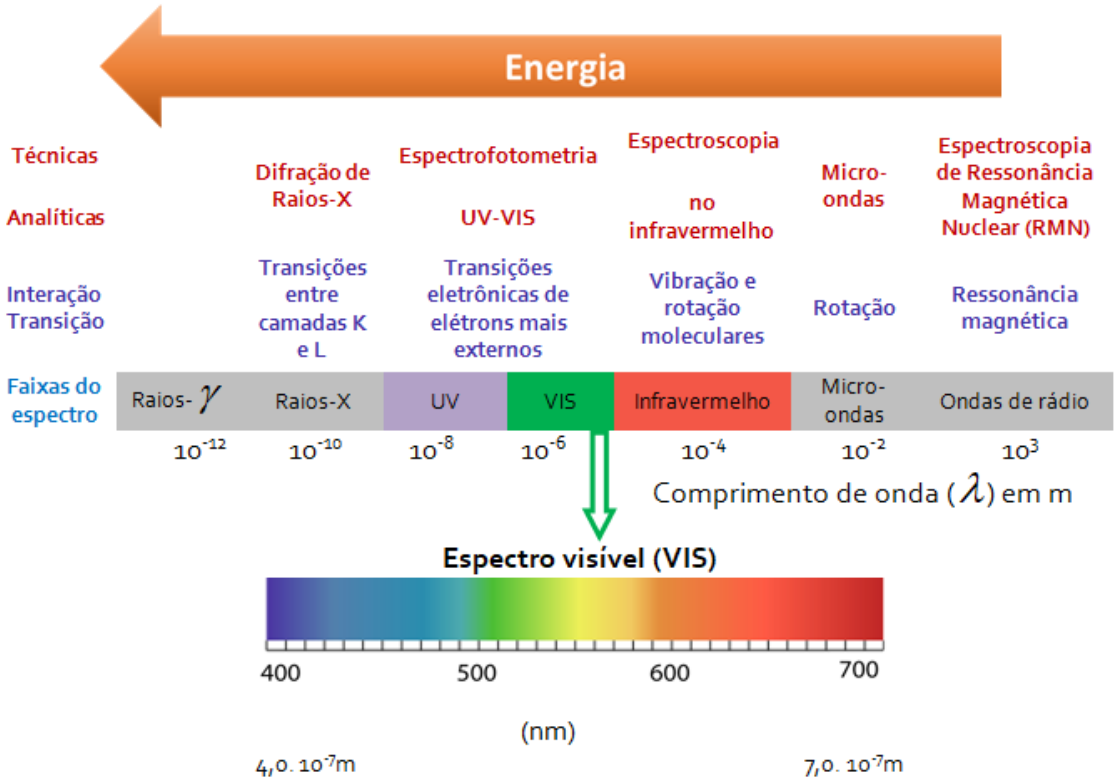
desenvolvimento de diferentes técnicas analíticas (listadas no esquema acima) e de equipamentos utilizados em variadas análises químicas.

Memorize:

Faixa do VIS: 380nm < λ <780nm

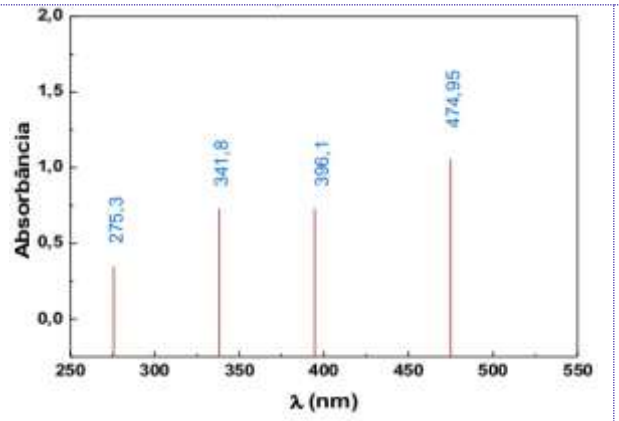
Faixa do UV: λ < 380 nm

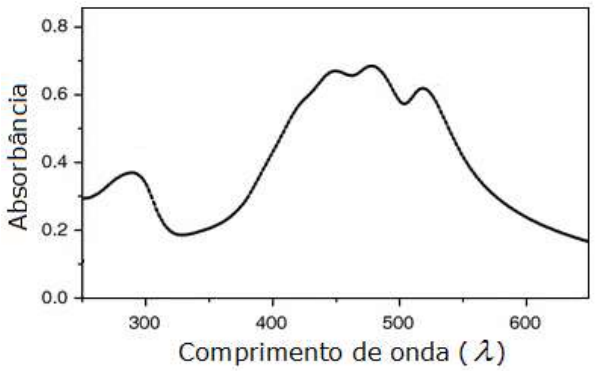
Espectro eletromagnético



Paralelo entre absorção atômica e absorção molecular

Absorção atômica	Absorção molecular



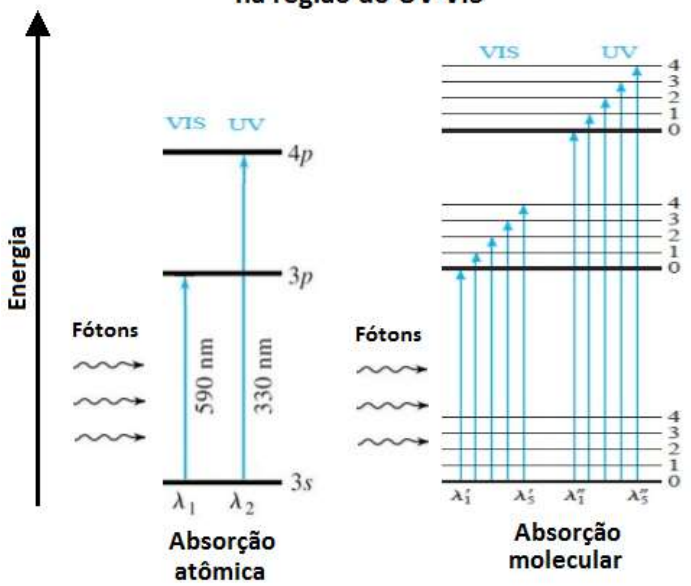


Espectro de absorção atômica: formado por linhas finas (raias) devido às transições eletrônicas entre diferentes subníveis energéticos (orbitais)	**Espectro de absorção de uma molécula:** formado pela sobreposição de várias bandas de absorção associadas a diferentes transições eletrônicas

Os dois gráficos acima são chamados de **varredura espectral** ou de **espectro de absorção**. Muitos dos atuais equipamentos de absorção espectroscópica são capazes de realizar varredura espectral da amostra analisada. A varredura espectral é um processo em que o equipamento varia o comprimento de onda (λ) da luz incidente na amostra.

Poucos orbitais atômicos permitem poucas possibilidades de transições eletrônicas	Muitos orbitais moleculares permitem muitas possibilidades de transições eletrônicas

Transições eletrônicas na região do UV-VIS



O ganho energético de uma **molécula** poderá ser convertido em 3 tipos de transições. Devido a todas as possibilidades de transições (eletrônicas, vibracionais e rotacionais) das moléculas, a energia total (***E***) de uma molécula é:

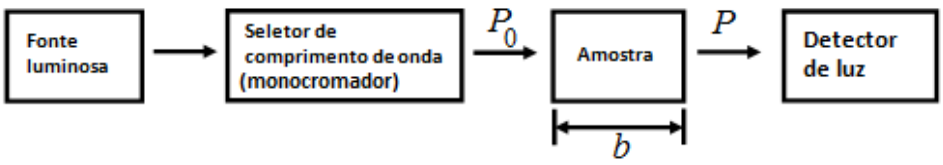
$$E = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional}$$

Quando em solução, a **molécula** absorvente se choca com moléculas do solvente e se submete a atrações de forças intermoleculares. Há, portanto, uma menor liberdade para as **moléculas** rotacionarem e vibrarem. Por isso, esse complexo sistema de interações com espécies vizinhas, em um meio líquido, promove: (*i*) atenuações das bandas relacionadas à rotação e vibração; (*ii*) modificação considerável das bandas associadas às transições eletrônicas, pois os choques causam desdobramentos das bandas de absorção, resultando em **bandas mais largas, suavizadas e contínuas**.	
Bandas atômicas são linhas ou raias (muito estreitas). Em alguns casos a largura é de apenas **0,001 nm**	Bandas moleculares são largas, suavizadas e contínuas. Em alguns casos a largura atinge **100 nm**
Poucas possibilidades de interferentes por sobreposição de linhas de absorção	**Muitas possibilidades de interferentes** por sobreposição de bandas de absorção

Lei de Lambert-Beer ou simplesmente **Lei de Beer**

Aplicável praticamente à análises quantitativas baseadas em espectroscopia de absorção atômica e molecular.

Uma fonte luz policromática (por exemplo, luz branca) emite energia radiante (radiação eletromagnética) que se torna monocromática ao passar por um **monocromador**. A luz com um só comprimento de onda (λ) é denominada **luz monocromática** (de uma única cor). Uma parte da energia do feixe de luz monocromático, P_0, é absorvida pela amostra, de modo que o feixe de luz que sai do outro lado, P, apresenta uma energia menor. Ou seja, $P \leq P_0$.



a) Fórmula

Definiu-se a **transmitância,** T, como a fração entre a luz residual ("luz que sobrou"), P, e a luz incidente, P_0, na amostra:

Transmitância. Assume valores entre 0 e 1. Será 0 quando toda a luz for absorvida pela amostra. Será 1 quando nenhuma luz for absorvida, ou seja, amostra totalmente transparente à radiação incidente.

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Transmitância (%). *A transmitância pode ser expressa em percentual. Seu valor estará entre 0% e 100%.*

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

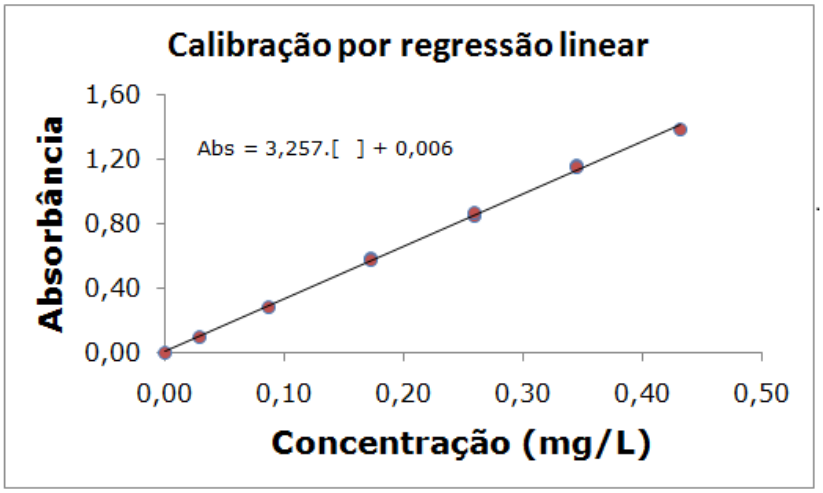
A **Lei de Lambert-Beer** estabelece que o $-\log(T)$ é proporcional à concentração do analito, C, e à espessura da **cubeta** (compartimento transparente em que está contida a amostra), b ,sendo a a absortividade: $-\log(T) = abC$

Foi convencionada uma nova variável chamada **absorbância,** Abs, que diferentemente da transmitância, apresenta relação linear com a concentração

$$Abs = -\log(T)$$

$$Abs = abC$$

Os valores de absorbâncias das soluções padrão são correlacionados com suas concentrações para construir uma **curva de calibração,** o que equivale a obter uma **equação de reta** por **regressão,** que é utilizada na determinação da concentração das amostras.



b) Limitações da lei de Lambert-Beer

1ª Limitação: o feixe de luz incidente na amostra deve ser monocromático;

2ª Limitação: as soluções analisadas necessitam ser de baixa concentração (diluídas, C ≤ 0,01 $mol.L^{-1}$);

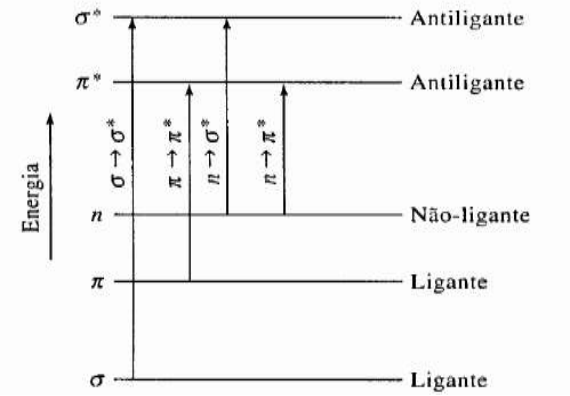
3ª Limitação: a molécula ou composto absorvente não pode participar de um equilíbrio que depende da concentração.

Espécies orgânicas absorventes no UV-VIS

a) Cromóforos: são os grupos orgânicos, geralmente insaturados (ex: C=C, C=O, $-NO_2$), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS.

b) Auxocromo: são grupos que quando ligados ao cromóforo, alteram a intensidade e comprimento de onda de absorção (Ex: -COOH, -OH, $-SO_3H$, -NHR, $-NR_2$, $-NH_2$).

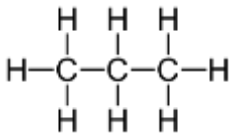
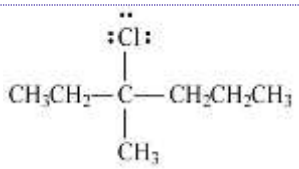
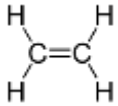
As excitações eletrônicas em ordem crescente de energia são: $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

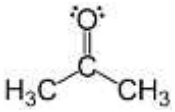


Transições	Faixa de λ
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Abaixo de 150 nm
$n \rightarrow \sigma^*$	150nm a 250nm
$\pi \rightarrow \pi^*$	150nm a 250nm
$n \rightarrow \pi^*$	200nm a 700nm

Bizu para você acertar o tipo de **transição eletrônica**

i) Escreva a estrutura química da molécula;
ii) Identifique instaurações e pares de elétrons não ligantes; e
iii) Enquadre na tabela abaixo para descobrir o tipo de transição mais provável.

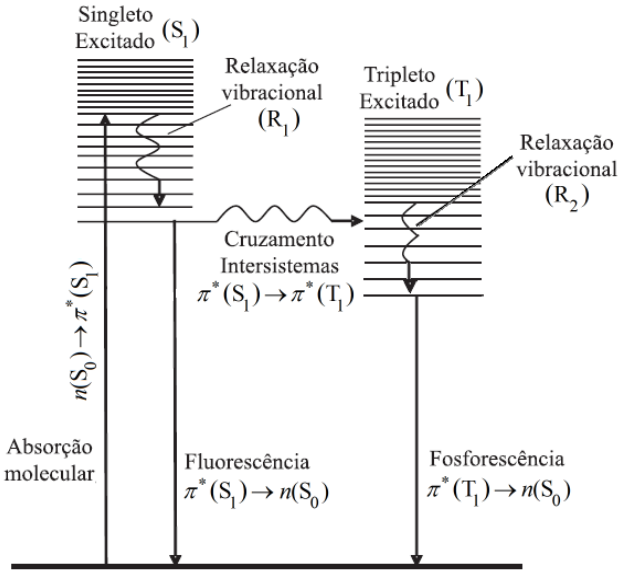
A substância possui		Tipo de transição mais provável	Exemplo:	Outros exemplos:
Elétrons não ligantes (n)?	Ligações π ?			
Não	Não	$\sigma \rightarrow \sigma^*$		Ligações simples carbono-carbono e carbono-hidrogênio.
Sim	Não	$n \rightarrow \sigma^*$		Substânicas orgânicas com heteroátomos (O, N, S), e haletos
Não	Sim	$\pi \rightarrow \pi^*$		Alcenos e alcinos

Sim	Sim	$n \rightarrow \pi^*$		Carbonila, amidas, azocompostos e nitrocompostos

Fluorescência e fosforescência

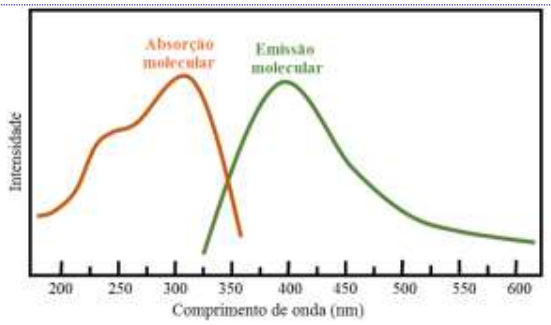
As técnicas baseadas em luminescência são muito mais sensíveis que as técnicas de absorção.

Acompanhe as setas da figura abaixo para relembrar a diferença entre fluorescência e fosforescência. O fóton emitido na fluorescência ou fosforescência apresenta energia menor que o fóton absorvido. Assim, o fóton (luz) emitido deve apresentar comprimento de onda (λ) maior, pois λ e energia são inversamente proporcionais.



Transições eletrônicas radioativas e não radioativas que explicam os fenômenos fluorescência e fosforescência (Adaptado de *GOUVÊA, Marcos M. et al. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras. Quimica Nova, v. 37, n. 2, p. 337-343, 2014*).

O formato das bandas de emissão molecular por fluorescência e fosforescência se aproxima de uma imagem especular das bandas de absorção como ilustra a figura abaixo.



Diferenças importantes entre a fluorescência e fosforescência			
	Transição	**Probabilidade**	**Tempo de vida**
Fluorescência	$\pi^*(S_1) \rightarrow n(S_0)$	Provável	Curto 10^{-8} a 10^{-4} s
Fosforescência	$\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$	Improvável	Longo 10^{-4} a 100 s

ESSA LEI TODO MUNDO CONHECE:
PIRATARIA É CRIME.

Mas é sempre bom revisar o porquê e como você pode ser prejudicado com essa prática.

1. Professor investe seu tempo para elaborar os cursos e o site os coloca à venda.

2. Pirata divulga ilicitamente (grupos de rateio), utilizando-se do anonimato, nomes falsos ou laranjas (geralmente o pirata se anuncia como formador de "grupos solidários" de rateio que não visam lucro).

3. Pirata cria alunos fake praticando falsidade ideológica, comprando cursos do site em nome de pessoas aleatórias (usando nome, CPF, endereço e telefone de terceiros sem autorização).

4. Pirata compra, muitas vezes, clonando cartões de crédito (por vezes o sistema anti-fraude não consegue identificar o golpe a tempo).

5. Pirata fere os Termos de Uso, adultera as aulas e retira a identificação dos arquivos PDF (justamente porque a atividade é ilegal e ele não quer que seus fakes sejam identificados).

6. Pirata revende as aulas protegidas por direitos autorais, praticando concorrência desleal e em flagrante desrespeito à Lei de Direitos Autorais (Lei 9.610/98).

7. Concurseiro(a) desinformado participa de rateio, achando que nada disso está acontecendo e esperando se tornar servidor público para exigir o cumprimento das leis.

8. O professor que elaborou o curso não ganha nada, o site não recebe nada, e a pessoa que praticou todos os ilícitos anteriores (pirata) fica com o lucro.

Deixando de lado esse mar de sujeira, aproveitamos para agradecer a todos que adquirem os cursos honestamente e permitem que o site continue existindo.