

## **Aula 00**

*Polícia Federal (Perito Criminal - Área 6 -  
Química) Química*

Autor:  
**Diego Souza**

07 de Dezembro de 2022

## Índice

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1) Radiação Eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS - Teoria .....         | 3  |
| 2) Radiação Eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS - CEBRASPE .....       | 47 |
| 3) Radiação Eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS - Idecap .....         | 54 |
| 4) Radiação Eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS - Vunesp .....         | 57 |
| 5) Radiação Eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS - Instituto AOCP ..... | 60 |
| 6) Radiação Eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS - CEBRASPE .....       | 63 |
| 7) Radiação Eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS - Idecap .....         | 67 |
| 8) Radiação Eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS - Vunesp .....         | 69 |
| 9) Radiação Eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS - Instituto AOCP ..... | 72 |



# FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA

## 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  
**Telegram:** t.me/profdiegosouza  
**YouTube:** Prof. Diego Souza



## Radiação eletromagnética: propriedades e interação com a matéria na região UV-VIS

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 enxergarmos 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.

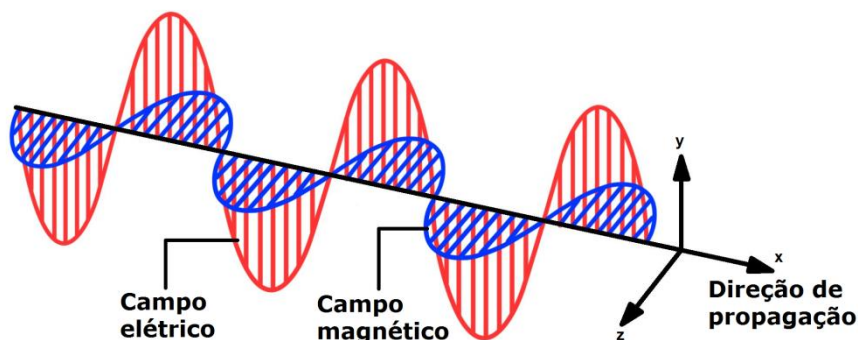
A aplicação da espectroscopia em análises químicas será o foco principal da nossa aula. Entretanto, antes de iniciarmos esse assunto, é necessário estudarmos as propriedades da radiação eletromagnética. Vamos lá?



## Propriedades da radiação eletromagnética

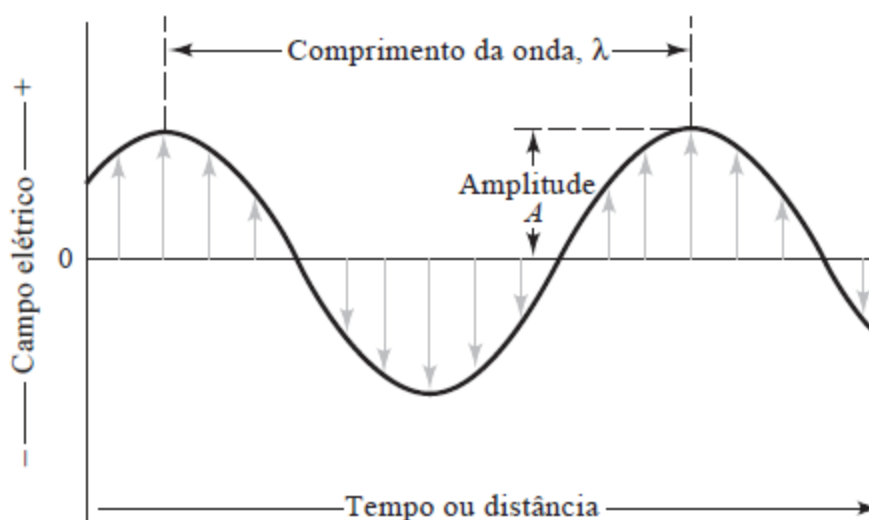
A **radiação eletromagnética** pode ser representada como um **campo elétrico** e um **campo magnético** que são **perpendiculares entre si** (formam ângulo de  $90^\circ$  entre si, um “em pé” e o outro “deitado”). Esses campos possuem uma **direção de propagação** e um **movimento ondulatório** (“sobe 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 ( $\lambda$ ):** 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  $\lambda$  é normalmente apresentado na unidade *nm* (nanômetro =  $10^{-9}\text{m}$ ).

**Frequência ( $\nu$ ):** 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 ( $\text{s}^{-1}$ ). Por exemplo, uma onda com frequência de 50 Hz percorre 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 Amplitude é a "Altura" da onda.*

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

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

ESCLARECENDO!



### 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

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

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?*

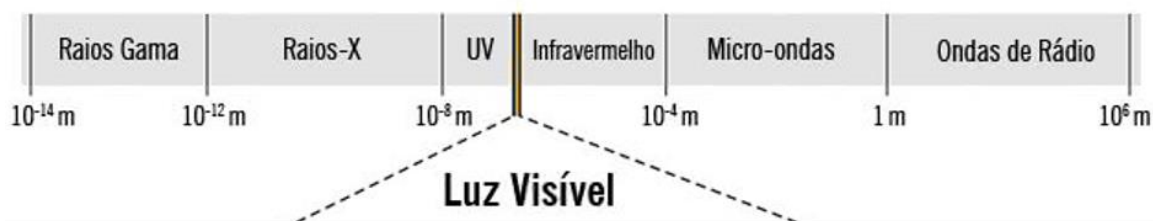
Se os comprimentos de onda na faixa UV são menores, então nessa região os raios apresentarão energias mais elevadas. É por isso que o seu protetor solar te protege dos raios UV. Afinal, quanto maior a energia de um tipo de radiação, mais danosa será para os organismos vivos.

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.



todamateria.com.br (2018)

Espectro eletromagnético

As ondas eletromagnéticas conseguem se propagar no **vácuo** a uma **velocidade de  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$**  (*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.



(AOCP - Engenheiro Clínico - EBSEH - 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 ( $\lambda$ ) e frequência ( $\nu$ ).

$$\nu \lambda = c$$

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 ( $\lambda$ ) para o segundo lado da igualdade, teremos a frequência ( $\nu$ ) no numerador e  $\lambda$  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,  $\lambda$  e  $\nu$  são inversamente proporcionais.

Letra E: errada. Conforme discutido na letra C.

**Resposta: letra B**

**(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.

$$1^{\text{a}}: \nu\lambda = c$$

$$2^{\text{a}}: E = h\nu$$

$$3^{\text{a}}: E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

Letra A: errada. Na 1ª equação, passando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) para o segundo lado da igualdade, teremos a frequência ( $\nu$ ) no numerador e  $\lambda$  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  $\nu$  para o primeiro lado da igualdade, teremos a Energia ( $E$ ) no numerador e  $\nu$  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  $\lambda$  são inversamente proporcionais.

Letra C: errada. A relação entre  $E$  e  $\nu$  é diretamente proporcional.

Letra D: errada. A relação entre  $E$  e  $\nu$  é diretamente proporcional e a relação entre  $E$  e  $\lambda$  é inversamente proporcional.

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

**Resposta: letra E**

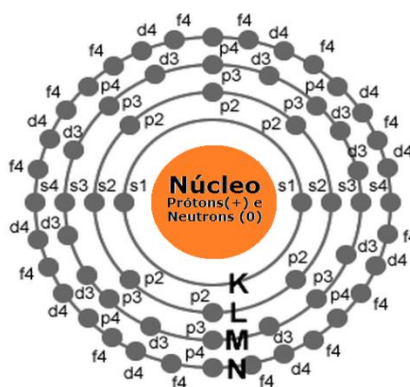


## Interação luz matéria na região UV-VIS

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  $1s^2 2s^2 2p^6 \rightarrow 3 \text{ OA}$

$O_2$ :  $OM = 3 + 3 = 6$

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.

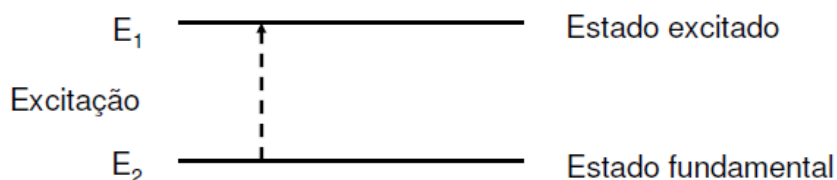


ESCLARECENDO!



## 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**.

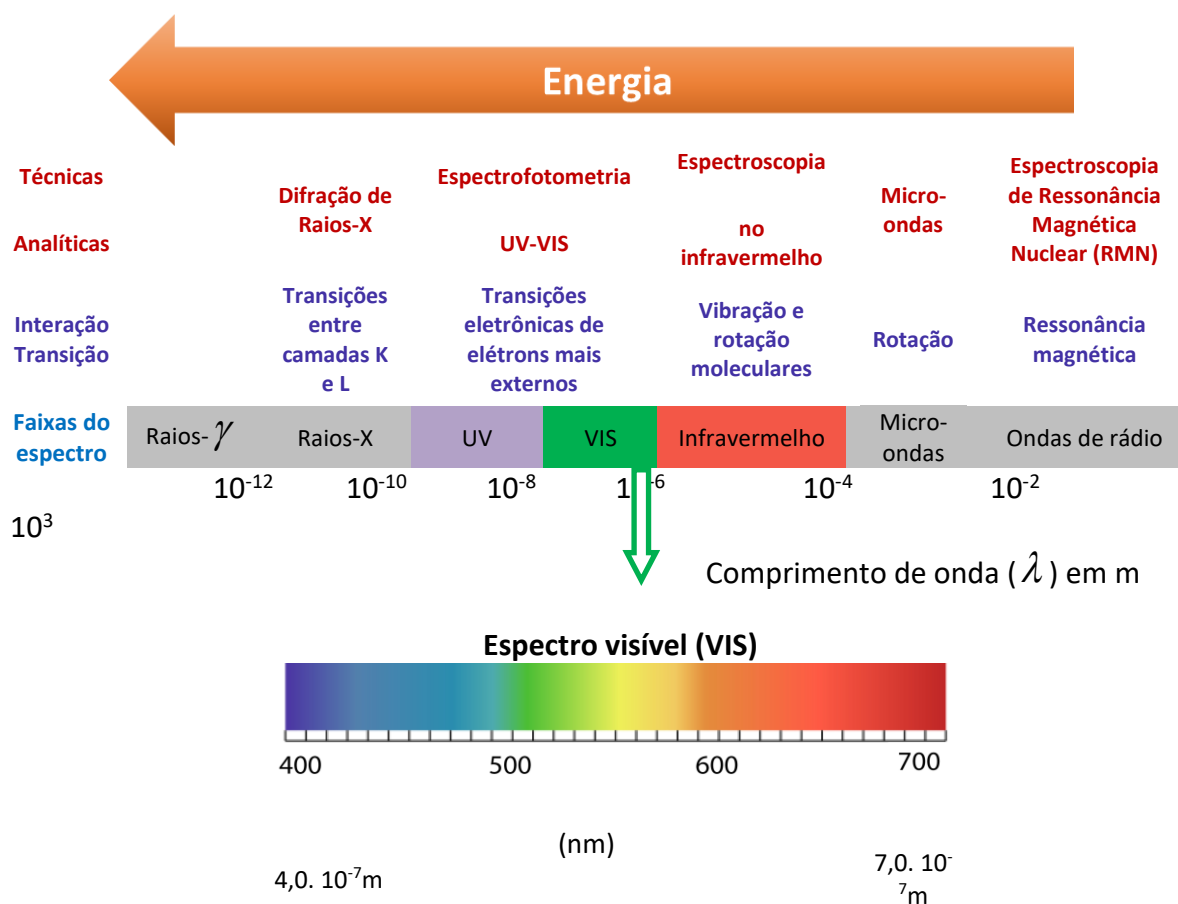


Por outro lado, a espécie química pode sair de seu **estado excitado** e retornar ao seu **estado fundamental**, diminuindo sua energia ( $E$ ) e emitindo um **fóton** (luz). Esse fenômeno é denominado **emissão**. Tanto a **absorção**, quanto a **emissão** podem ser **atômica** ou **molecular**. Ou 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:  $380\text{nm} < \lambda < 780\text{nm}$**   
**Faixa do UV:  $\lambda < 380\text{nm}$**



(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 ( $\lambda$ ) < 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.*

**Resposta: letra A**

**(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 ( $\lambda$ ) são inversamente proporcionais, então **a região UV é a radiação de menor comprimento de onda**.

**Resposta: letra C**

## 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.

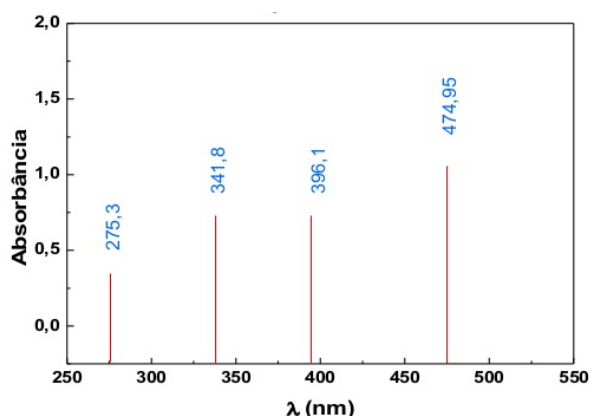
Caso você tenha pouca ou nenhuma experiência nessa área, não se preocupe! Vou abordar a teoria e repassar vivências/conhecimentos práticos, destacando e esquematizando o que é necessário memorizar.

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.

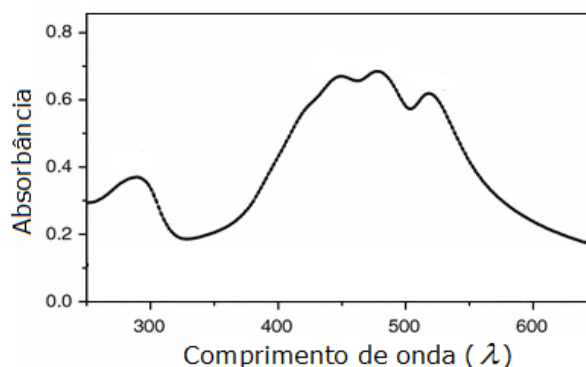


Muitos dos atuais equipamentos de absorção espectroscópica são capazes de realizar **varredura espectral** da amostra analisada. A **varredura espectral** é um processo em que o equipamento varia o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luz incidente na amostra. Desta forma, o sinal do equipamento (absorbância ou transmitância) indica que a absorção de luz pela espécie, varia de acordo com a os diferentes  $\lambda$ , 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)

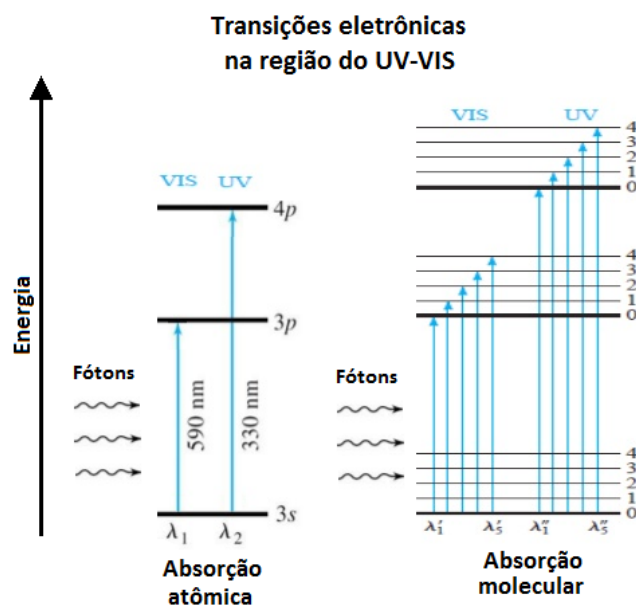


**Espectro de absorção de uma molécula:** formado pela sobreposição de várias bandas de absorção associadas a diferentes transições eletrônicas

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.





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:

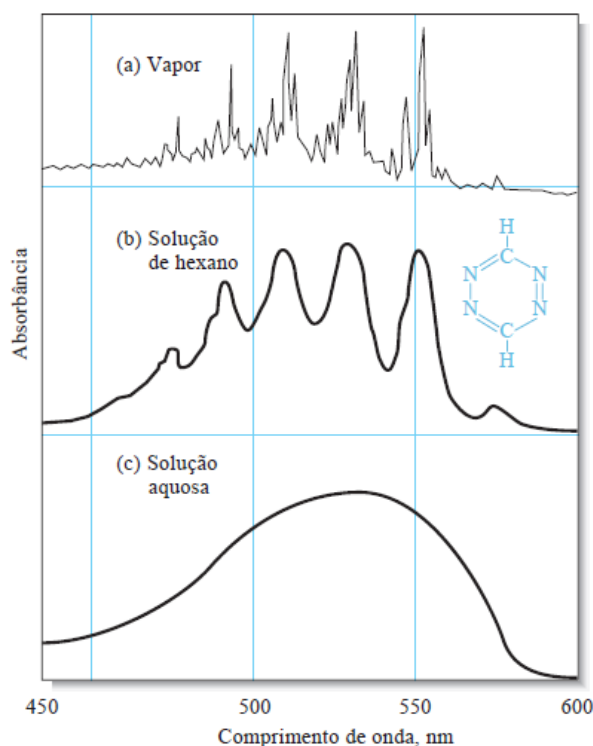


$$E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

*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 transições 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 de 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 ou óxido nitroso/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 (espectrofotometria 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. O que dificulta a implantação dos métodos espectrofotométricos é justamente a largura das bandas de absorção molecular. 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  $\lambda$  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  $\lambda$  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  $\lambda$  específico. Além disso, quase não há interferentes, pois as 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).*

**Resposta: letra E**

**(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.

**Resposta: certo**



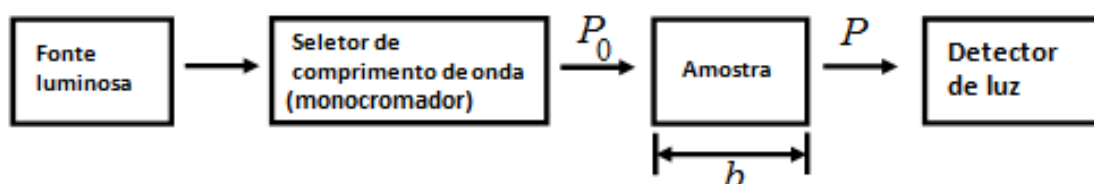
## Lei de Lambert Beer ou simplesmente Lei de Beer

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 ( $\lambda$ ) 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 absorvância 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:

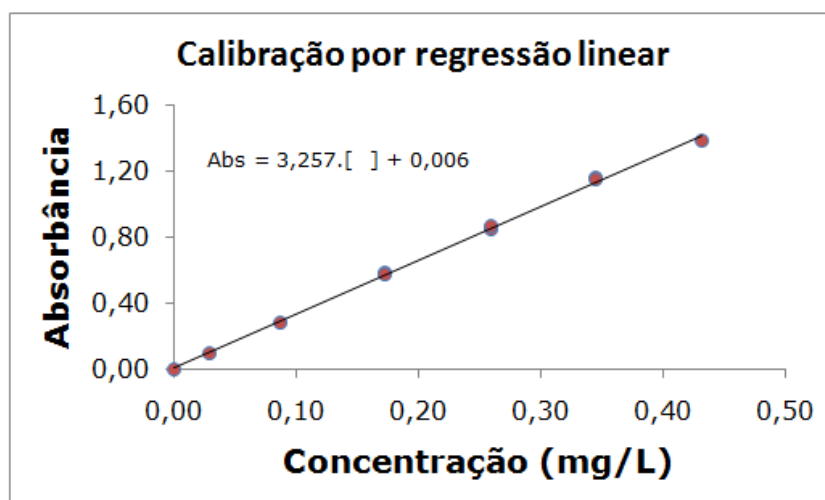
$$Abs = abC$$

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 absorvância. 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  $\lambda$  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  $\epsilon$  (épsilon) é conhecida como **absortividade molar**, apresenta unidade  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ , e é utilizada em substituição à  $a$  quando  $C$  está em molaridade ( $mol \cdot L^{-1}$ ). Assim, podemos reescrever a Lei de Beer como  $Abs = \epsilon b C$ .

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 absorvâncias 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 absorvância 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;

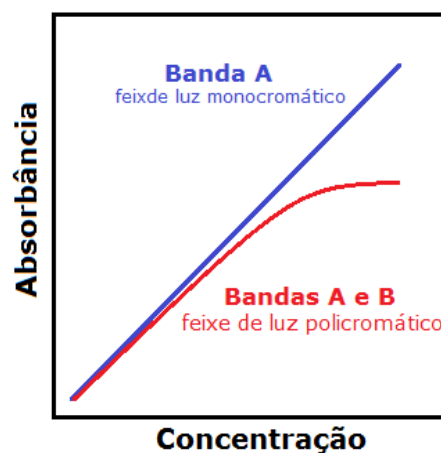
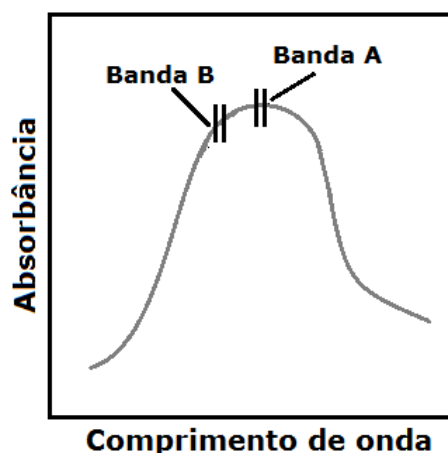
**2ª Limitação:** as soluções analisadas necessitam ser de baixa concentração (diluídas,  $C \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Quando a concentração é alta, as moléculas do soluto ficam muito próximas, de modo que as interações aumentam entre elas, influenciando em sua absorvidade. Os solventes também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

**3ª Limitação:** a molécula ou composto absorvente não pode participar de um equilíbrio que dependa da concentração. Caso isso ocorra, a absorbância que deveria ser função (ou seja, variar) somente em razão do aumento ou diminuição da concentração, passará a depender da extensão da concentração no contexto de um equilíbrio químico, o qual [sabidamente pelo princípio de Le Chatelier] se desloca (para um lado ou outro) em razão da variação da concentração. Na prática, esse efeito faz com que a concentração do analito destoe um pouco da concentração formal (total adicionada ou total produzida no meio), o que acaba obviamente prejudicando o aumento proporcional da absorbância em função do aumento da concentração. Como esse desvio nem sempre é conhecido ou mensurado, o mais prudente e robusto é que a espécie não participe desse tipo de equilíbrio. 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 absorvidades de HA e  $A^-$  sejam diferentes, então haverá um desvio da Lei de Lambert-Beer. Além do ácido-base, outros equilíbrios que podem gerar esse tipo de desvio: monômero-dímero; complexação de metais quando diferentes complexantes estão presentes; associação analito-solvente.

### 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 ( $\lambda_A$  e  $\lambda_B$ ) sobre determinada amostra, resultando em duas bandas de absorção (A e B), conforme figura da esquerda abaixo. Como se vê, a absorvidade 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 ( $Abs = a \cdot b \cdot c$ ). 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.

**Resposta: errado**

**(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 absorvância é inversamente proporcional à concentração de uma espécie.
- c) A absorvância 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,  $C \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Letra B: incorreta. A absorvância ( $Abs$ ) é diretamente proporcional à concentração ( $C$ ) segundo a Lei de Lambert-Beer ( $Abs = abc$ ).

Letra C: correta. Conforme discutido na letra B.

Letra D: incorreta. A absorvância de uma molécula absorvente e, conseqüentemente, sua absorvância 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.

**Resposta: letra C**

**(Universidade Estadual do Piauí - Perito Criminal/Química da PC/PI - 2008)** Uma solução contendo  $4,48 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{KMnO}_4$ , apresenta uma absorvância de 0,510, no comprimento de onda de 520 nm, em uma célula de 1,0 cm. Calcule a absorvância molar, em  $\text{L cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , da solução de  $\text{KMnO}_4$  e assinale a alternativa que contém a resposta correta.

**Dados:** Massa Molar de  $\text{KMnO}_4$ :  $158,0 \text{ g mol}^{-1}$

- 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  $\text{mg.L}^{-1}$  para  $\text{mol.L}^{-1}$ . Essa transformação é necessária porque o enunciado solicita o cálculo da absorvância em  $\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Para tanto, usaremos três fórmulas corriqueiras em preparo de soluções:



| 1ª Concentração comum (C)                            | 2ª Concentração molar (M)                        | 3ª Relação entre n e M                          |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $C = \frac{m}{V}$<br>em que m é a massa e V o volume | $M = \frac{n}{V}$<br>em que n é o número de mols | $n = \frac{m}{MM}$<br>em que MM é a massa molar |

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

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

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:

$$M = \frac{4,48 \cdot 10^{-3} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})}{158 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$M \cong 2,8 \cdot 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

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

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

$$Abs = \varepsilon b C$$

$$0,510 = \varepsilon \cdot 1,0 (\text{cm}) \cdot 2,8 \cdot 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\varepsilon \cong 1,8 \cdot 10^4 \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**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.

**Resposta: letra A**

## Espécies orgânicas absorventes na região do UV-VIS

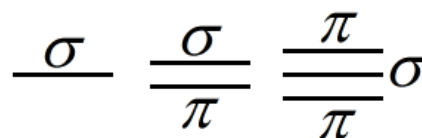
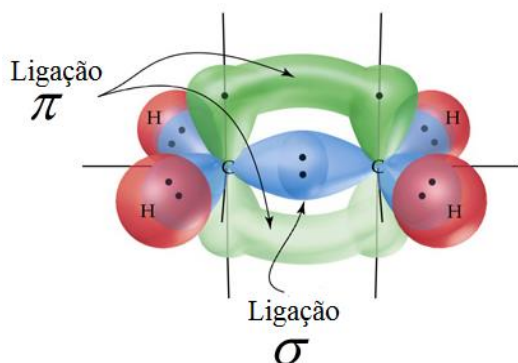
Nesta seção, estudaremos qual(is) “parte(s)” (grupos) das moléculas orgânicas são responsáveis pela absorção de radiação nas regiões UV e VIS. [Aqui você precisará memorizar algumas faixas de comprimento de onda e suas respectivas transições eletrônicas](#). Farei uma abordagem qualitativa da energia 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  $\sigma$  em que a sobreposição dos orbitais é frontal, e do tipo  $\pi$  em que a sobreposição é lateral. Observe a ilustração desses dois tipos de ligações na figura (a) abaixo.



(a) Sobreposição frontal da ligação  $\sigma$  e sobreposição lateral da ligação  $\pi$  (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  $\sigma$  apresenta menor energia que a ligação  $\pi$ . **A aproximação entre dois átomos permite apenas 1 sobreposição frontal de seus orbitais.** De tal modo que a ligação simples será  $\sigma$ , e nas ligações duplas e triplas, haverá uma ligação  $\sigma$  e as demais serão  $\pi$  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:  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ . A cadeia é dita **heterogênea** quando contém um heteroátomo. **CUIDADO!** *Caso o átomo esteja ligado a um só carbono, não será heteroátomo, por exemplo:  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ .*



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:  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$ ), 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:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ). A mudança do comprimento de onda é chamada de deslocamento da banda.

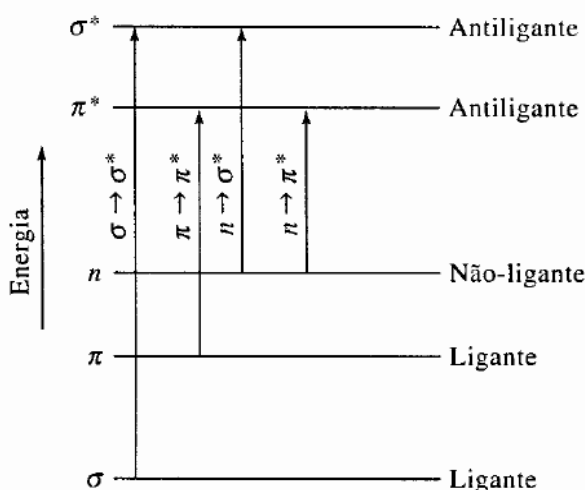
**Obs.:** Vale lembrar que o solvente utilizado também pode resultar em deslocamento de bandas de absorção, para comprimentos de onda maiores ou menores, ou seja, energia menores ou maiores, a depender da estrutura química do solvente, a presença de ligações



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  $\sigma$  apresentam menor energia em relação aos elétrons da ligação  $\pi$ . Por isso, **será necessária uma maior energia ( $E$ ) para a excitação de elétrons da ligação  $\sigma$  e, conseqüentemente, menores comprimentos de onda ( $\lambda$ ), já que  $E$  e  $\lambda$  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  $\sigma$  e  $\pi$ . 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 ( $\pi^*$ ,  $\sigma^*$ ) correspondente a cada orbital ligante ( $\pi$ ,  $\sigma$ ). 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  $\lambda < 150\text{nm}$ , já que essa transição exige a maior  $E$  e, portanto, o menor  $\lambda$ . A partir desse valor, poderá lembrar-se das outras faixas presentes na tabela abaixo, já que quanto menor a  $E$  requerida, maior será o  $\lambda$ .





| Tipos de transição, faixas e cromóforos |                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-----------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Transições                              | Faixa de $\lambda$ | 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 $\lambda$ 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;<br>ii) Identifique instaurações e pares de elétrons não ligantes; e<br>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 $\pi$ ? |                                 |                                                                                                                                             |                                                        |
| Não                                                                                                                                                                                                 | Não              | $\sigma \rightarrow \sigma^*$   | $  \begin{array}{ccccc}  & H & H & H & \\  &   &   &   & \\  H & - C & - C & - C & - H \\  &   &   &   & \\  & H & H & H &   \end{array}  $ | Ligações simples carbono-carbono e carbono-hidrogênio. |



|     |     |                          |                                                                                                                                                               |                                                             |
|-----|-----|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Sim | Não | $n \rightarrow \sigma^*$ | $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | Substâncias orgânicas com heteroátomos (O, N, S), e haletos |
| Não | Sim | $\pi \rightarrow \pi^*$  | $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$                  | Alcenos e alcinos                                           |
| Sim | Sim | $n \rightarrow \pi^*$    | $\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$                                               | 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.

ESCLARECENDO!



### 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 hipocrômico 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.

**Resposta: letra 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  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

**Resposta: letra C**

## 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.

ESCLARECENDO!



### 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.<br><br>Os complexos apresentam bandas largas de absorção e são coloridos em pelo menos 1 dos nox (nº de oxidação) do metal. | <b>Metais das duas primeiras séries de transição</b> (corresponde aos períodos 4 e 5 dos metais de transição da tabela periódica) na forma de complexos inorgânicos. Exs: Cr, Fe, Mn, Co, dentre outros. <i>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.</i> |
| Excitação de elétrons dos orbitais 4f e 5f. <b>Esses elétrons são blindados e, por isso, facilmente excitados.</b> | Sofre pouca influência dos ligantes.<br><br>Bandas estreitas de absorção.                                                                                                                                                   | Séries de transição dos <b>Lantanídeos e Actinídeos</b> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

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 absorvidades 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).

## Emissão atômica e emissão molecular no UV-VIS

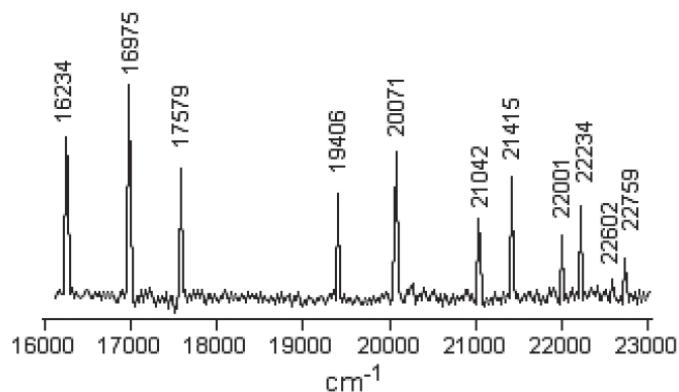
Após essa nossa discussão sobre os fenômenos de absorção, ficará fácil o entendimento da emissão. As espécies químicas tendem a voltar para seu **estado fundamental** (estado de menor energia). Por isso, após uma espécie atingir um **estado excitado**, ela perderá energia e retornará ao seu **estado 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  $\text{cm}^{-1}$  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  $16000 \text{ cm}^{-1}$  e  $23000 \text{ cm}^{-1}$  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<sup>1</sup>

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?



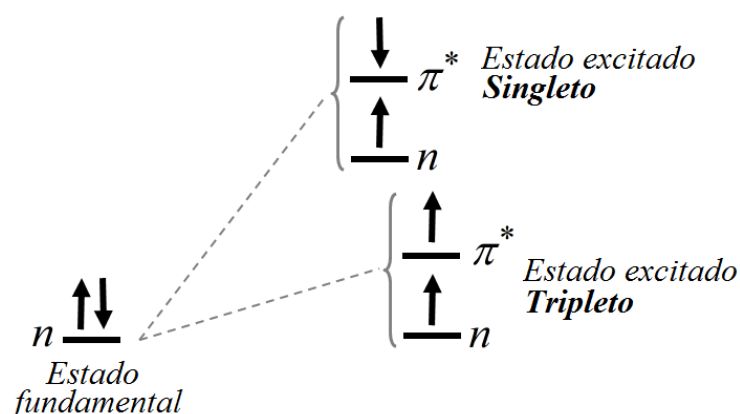
## Fluorescência e fosforescência

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

<sup>1</sup>SALA, Oswaldo. Uma introdução à espectroscopia atômica. II-O espectro do Sódio. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2057, 2007

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  $\pi^*$ . 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  $n \rightarrow \pi^*$

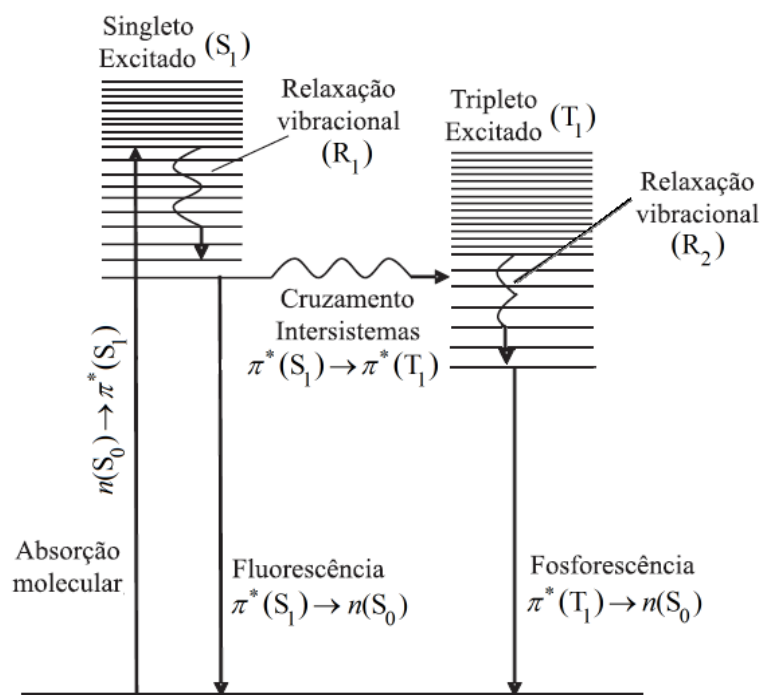
Os estados excitados com menor energia singletos e tripletos são referenciados como  $S_1$  e  $T_1$ , respectivamente. E o estado fundamental singleto como  $S_0$ .  $S_1$  e  $T_1$  apresentam vários níveis rotacionais e vibracionais, que resultam em vários patamares energéticos muito próximos. Já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

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

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<sup>2</sup>

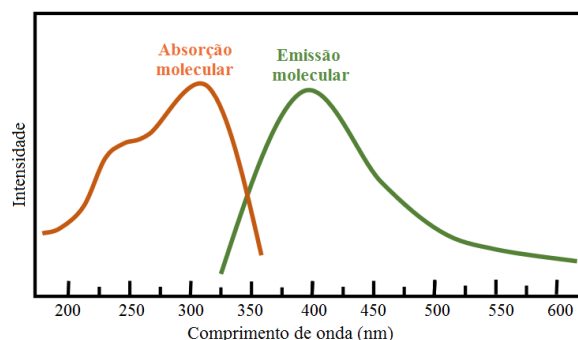
O primeiro caminho é chamado **fluorescência**. A molécula excitada poderá retornar de  $S_1$  diretamente para  $S_0$ , emitindo um fóton. Essa é uma transição entre estados com o mesmo número quântico, uma vez que ambos são singletos. Já que uma parte da energia inicial foi perdida em uma relaxação 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. **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 singlete. 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.**

<sup>2</sup>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.





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<br>$10^{-8}$ a $10^{-4}$ s |
| Fosforescência                                                | $\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$ | Improvável    | Longo<br>$10^{-4}$ 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 fosforescência, 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 diferentes multiplicidades ( $S_0$ ). Assim, a afirmativa está errada.

**Resposta: errado**



(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 reemitir-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 ( $\lambda$ ) maior, pois  $\lambda$  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.

**Resposta: letra C**

(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<br>$10^{-8}$ a $10^{-4}$ s |
| Fosforescência                                                | $\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$ | Improável     | Longo<br>$10^{-4}$ 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**.

**Resposta: letra B**

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.

## PRINCIPAIS PONTOS DO TÓPICO

### Fundamentos da espectroscopia

A espectroscopia pode ser associada a 3 palavras chaves

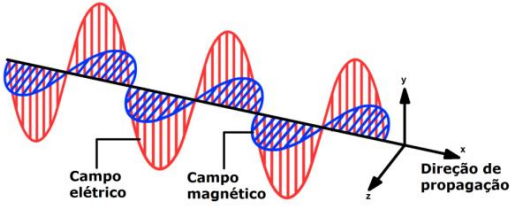
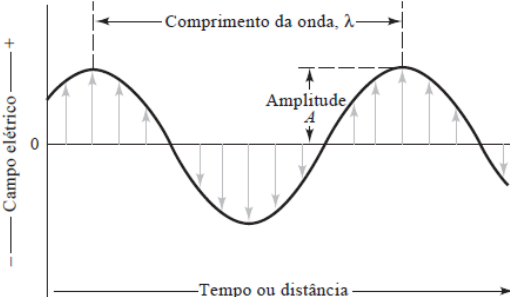
Radiação

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 90° 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.



|                                                                                   |                                   |                                                                                    |                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  |                                   |  |                                                                                                                                       |
| <b>Propriedades da Luz</b>                                                        | Comprimento de onda ( $\lambda$ ) | <b>Relações das propriedades da luz</b>                                            |                                                                                                                                       |
|                                                                                   | Frequência ( $\nu$ )              | <b>Relação entre frequência e comprimento de onda</b>                              | $\nu\lambda = c$ , em que $c$ é a velocidade da luz no vácuo $2,9998.10^8 \text{ m/s}$ .                                              |
|                                                                                   | Período ( $P$ )                   |                                                                                    |                                                                                                                                       |
|                                                                                   | Amplitude ( $A$ )                 | <b>Relação entre energia e frequência</b>                                          | $E = h\nu$ , em que $h$ é a constante de Planck $6,626.10^{-34} \text{ J.s}$ (Joule.segundos).                                        |
|                                                                                   | Número de onda ( $\tilde{\nu}$ )  |                                                                                    |                                                                                                                                       |
|                                                                                   | Energia ( $E$ )                   | <b>Relação entre energia e o número de onda</b>                                    | $E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$ , essa equação pode ser obtida isolando $\nu$ na primeira equação e substituindo na segunda. |

### Dualidade partícula-onda

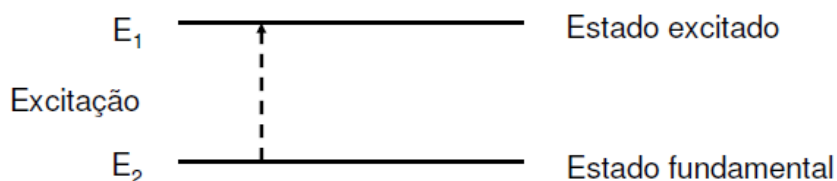
O modelo ondulatório é útil ao explicar muitos fenômenos de interesse da química. Entretanto, ele falha na explicação, por exemplo, dos fenômenos de absorção e emissão de energia. Surgiu, portanto, um novo modelo, modelo de partículas, demonstrando que a radiação eletromagnética é constituída por partículas 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 pode ser atômica ou molecular. Vamos adotar o termo transição para nos referirmos à migração de um estado para outro.

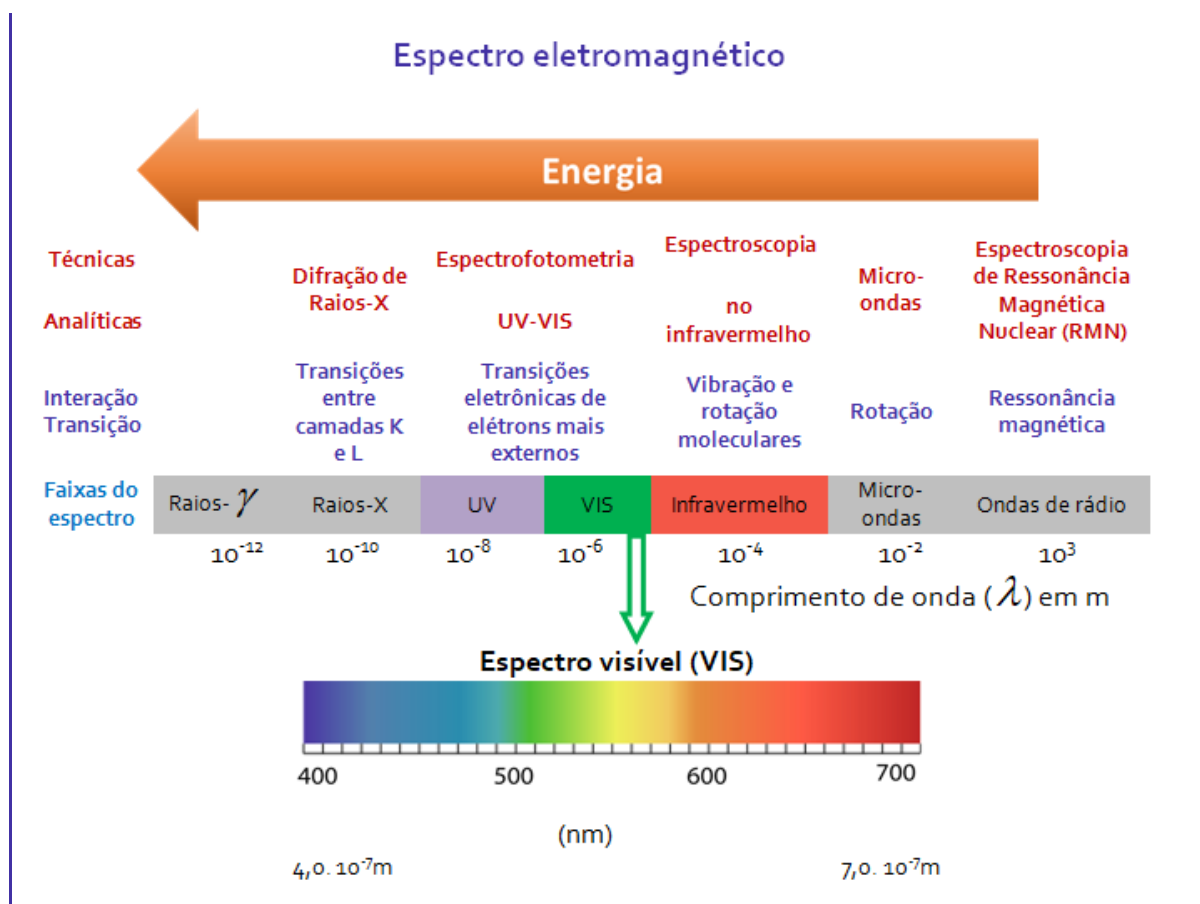
As radiações de diferentes regiões do espectro eletromagnético provocam diferentes tipos de interações/transições nos átomos e moléculas conforme esquema abaixo. Além disso, a existência das diferentes formas de interação entre a luz e a matéria viabilizou o desenvolvimento de diferentes técnicas analíticas (listadas no esquema acima) e de equipamentos utilizados em variadas análises químicas.

**Memorize:**

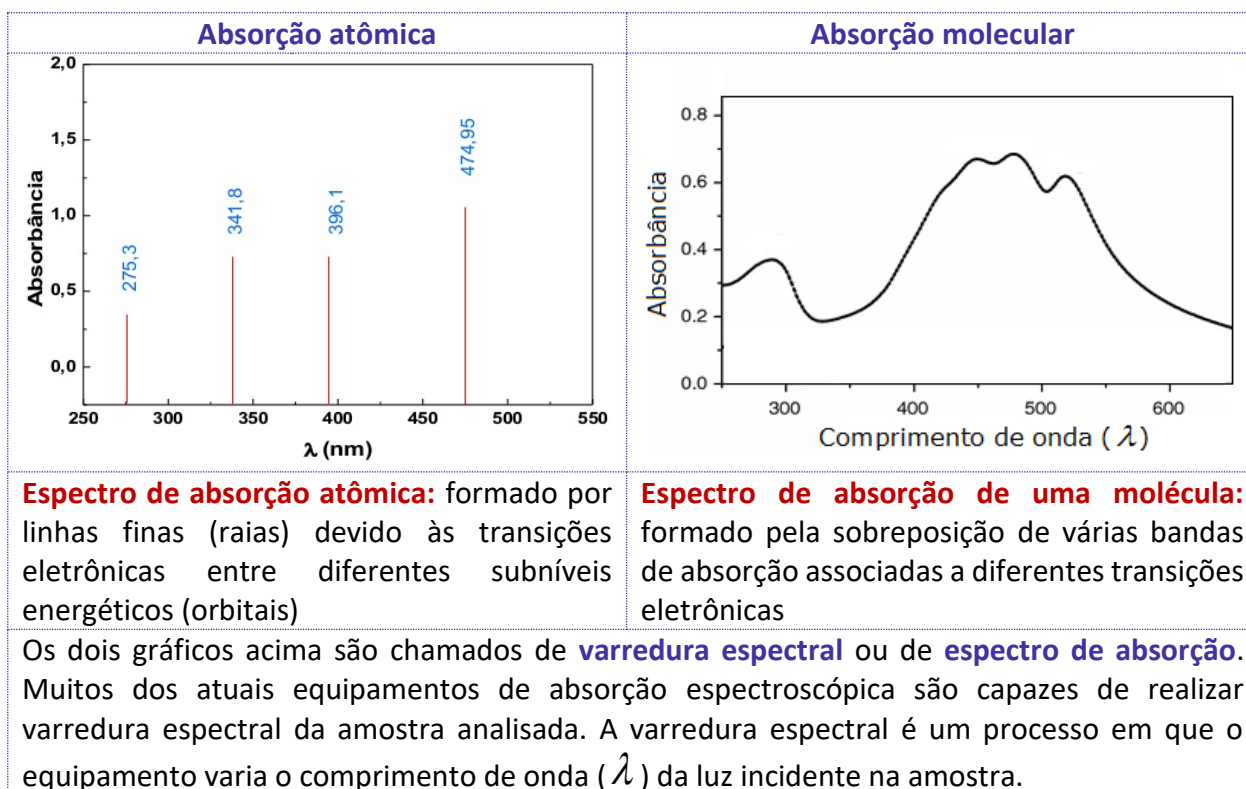
**Faixa do VIS:  $380\text{nm} < \lambda < 780\text{nm}$**

**Faixa do UV:  $\lambda < 380\text{ nm}$**





### Paralelo entre absorção atômica e absorção molecular



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Poucos orbitais atômicos permitem poucas possibilidades de transições eletrônicas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Muitos orbitais moleculares permitem muitas possibilidades de transições eletrônicas    |
| <p style="text-align: center;"><b>Transições eletrônicas na região do UV-VIS</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                         |
| <p>O ganho energético de uma <b>molécula</b> poderá ser convertido em 3 tipos de transições. Devido a todas as possibilidades de transições (eletrônicas, vibracionais e rotacionais) das moléculas, a energia total (<math>E</math>) de uma molécula é:</p> $E = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                         |
| <p>Quando em solução, a <b>molécula</b> absorvente se choca com moléculas do solvente e se submete a atrações de forças intermoleculares. Há, portanto, uma menor liberdade para as <b>moléculas</b> rotacionarem e vibrarem. Por isso, esse complexo sistema de interações com espécies vizinhas, em um meio líquido, promove: (i) <u>atenuações das bandas relacionadas à rotação e vibração</u>; (ii) <u>modificação considerável das bandas associadas às transições eletrônicas, pois os choques causam desdobramentos das bandas de absorção, resultando em <b>bandas mais largas, suavizadas e contínuas</b>.</u></p> |                                                                                         |
| Bandas atômicas são linhas ou raias (muito estreitas). Em alguns casos a largura é de apenas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Bandas moleculares são largas, suavizadas e contínuas. Em alguns casos a largura atinge |
| <b>0,001 nm</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | <b>100 nm</b>                                                                           |
| <b>Poucas possibilidades de interferentes</b> por sobreposição de linhas de absorção                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>Muitas possibilidades de interferentes</b> por sobreposição de bandas de absorção    |

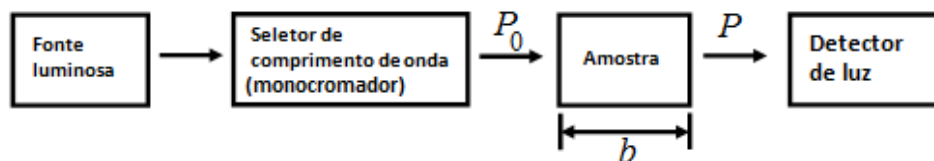
### Lei de Lambert-Beer ou simplesmente Lei de Beer

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

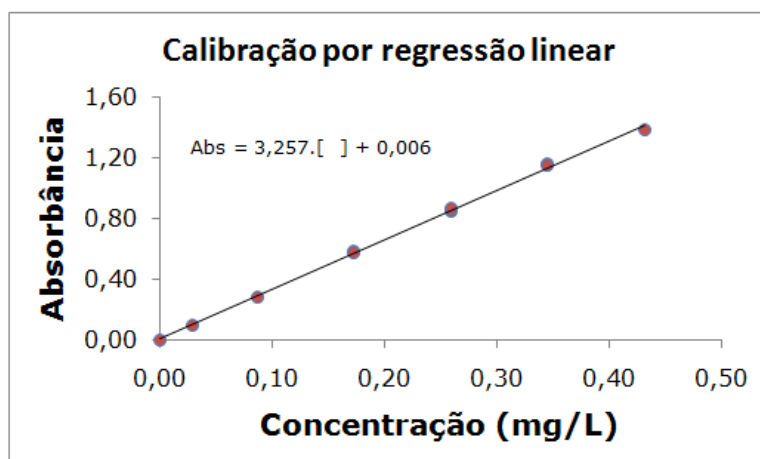
Foi convencionada uma nova variável chamada **absorbância**,  $Abs$ , que diferentemente da transmitância, apresenta relação linear com a concentração

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

$$Abs = abC$$

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,  $C \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ );

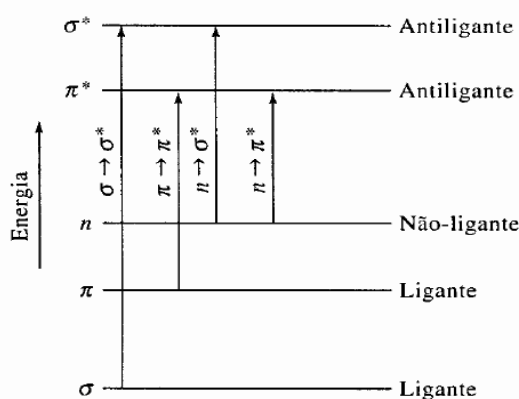
**3ª Limitação:** a molécula ou composto absorvente não pode participar de um equilíbrio que depende da concentração.

### 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 $\lambda$ |
|-------------------------------|--------------------|
| $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | 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

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

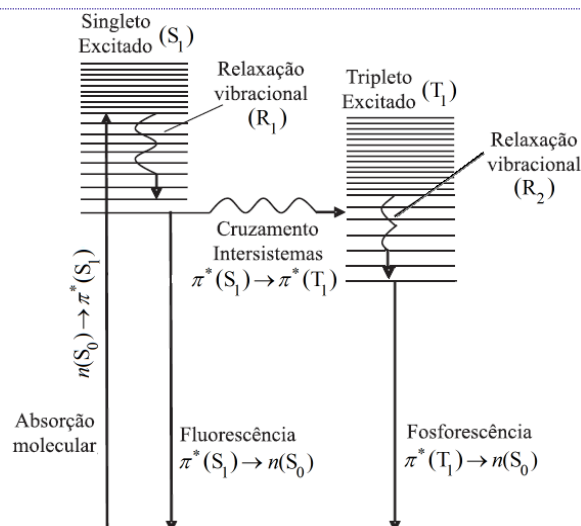
| A substância possui        |                  | Tipo de transição mais provável | Exemplo:                                                                                                                                                                  | Outros exemplos:                                            |
|----------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Elétrons não ligantes (n)? | Ligações $\pi$ ? |                                 |                                                                                                                                                                           |                                                             |
| Não                        | Não              | $\sigma \rightarrow \sigma^*$   | $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ | Ligações simples carbono-carbono e carbono-hidrogênio.      |
| Sim                        | Não              | $n \rightarrow \sigma^*$        | $\begin{array}{c} :\ddot{\text{Cl}}: \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                           | Substâncias orgânicas com heteroátomos (O, N, S), e haletos |
| Não                        | Sim              | $\pi \rightarrow \pi^*$         | $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$                              | Alcenos e alcinos                                           |
| Sim                        | Sim              | $n \rightarrow \pi^*$           | $\begin{array}{c} :\ddot{\text{O}}: \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$                                                                         | Carbonila, amidas, azocompostos e nitrocompostos            |

### Fluorescência e fosforescência

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

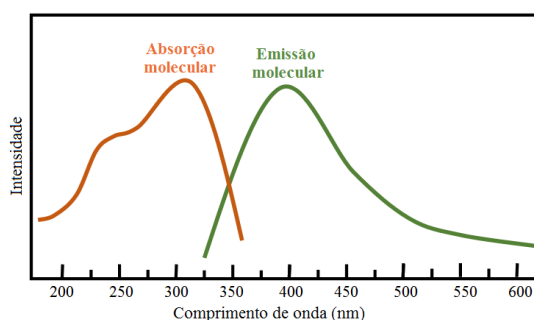
Acompanhe as setas da figura abaixo para relembrar a diferença entre fluorescência e fosforescência. O fóton emitido na fluorescência ou fosforescência apresenta energia menor que o fóton absorvido. Assim, o fóton (luz) emitido deve apresentar comprimento de onda ( $\lambda$ ) maior, pois  $\lambda$  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. Química 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<br>$10^{-8}$ a $10^{-4}$ s |
| Fosforescência                                                | $\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$ | Improvável    | Longo<br>$10^{-4}$ a 100 s       |



## QUESTÕES COMENTADAS - CEBRASPE

### Fundamentos da espectroscopia

1. (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 absorvância ( $Abs$ ) 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 absorvância de uma amostra cresce LINEARMENTE com a concentração molar.

**Resposta: errado**

2. (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 diferentes multiplicidades ( $S_0$ ). Assim, a afirmativa está errada.

**Resposta: errado**

3. (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.

**Resposta: errado**

4. (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<br>$10^{-8}$ a $10^{-4}$ s |
| Fosforescência                                                | $\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$ | Improvável    | Longo<br>$10^{-4}$ a 100 s       |

**Resposta: errado**

5. (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 ( $\lambda$ ) são inversamente proporcionais, então as ondas de rádio apresentam maiores comprimentos de onda.

**Resposta: certo**

6. (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).*

**Resposta: certo**

7. (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.

**Resposta: certo**

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

**Resposta: certo**

**9. (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 ( $\lambda$ ) como demonstrado na equação abaixo:

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

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

**Resposta: errado**

**10. (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  $150 \cdot 10^{-9}m$  a  $380 \cdot 10^{-9}m$ . Estudamos que o  $\lambda_{\text{emitido}}$  é maior que o  $\lambda_{\text{absorvido}}$  na fluorescência e na fosforescência. Se a absorção foi na faixa UV, então  $\lambda_{\text{emitido}} > 150 \cdot 10^{-9}m$  (ou  $1500 \cdot 10^{-10}m$ , ou 1500 Å).

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



**Resposta: errado**

**11. (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 ( $\lambda$ ), então o fóton emitido apresentará maior  $\lambda$  se comparado ao fóton absorvido.

**Resposta: errado**

**12. (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 ( $\lambda$ ) e a frequência ( $\nu$ ) 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 constante 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.

**Resposta: certo**

**13. (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.**

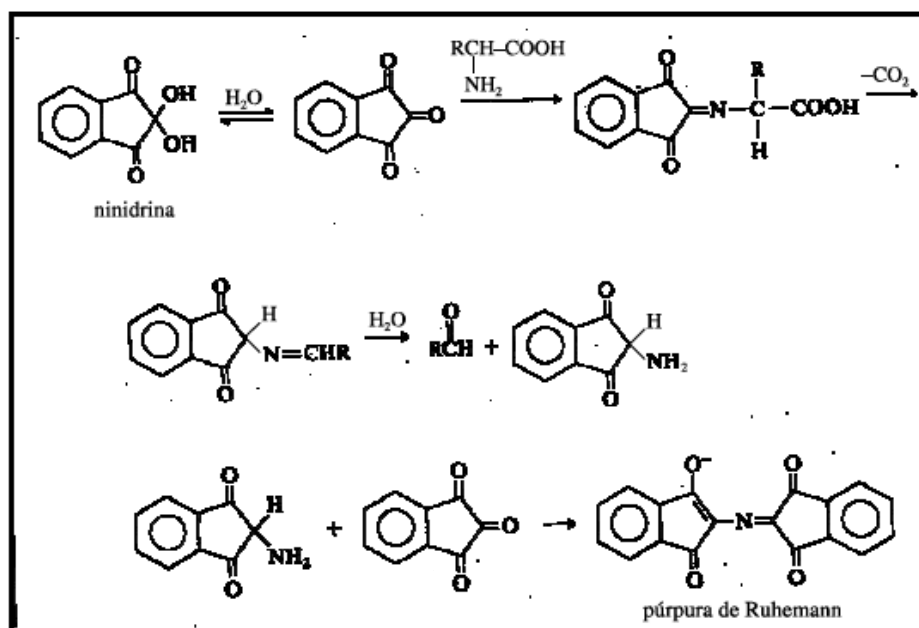
**Comentários:**

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.

**Resposta: errada**

**14. (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.

**Resposta: certo**

#### Texto para as questões 15, 16 e 17:

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  $\mu$ L 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 absorvidade molar da meperidina a 257 nm é igual a 0,85  $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$  em solução ácida e que a sua massa molar é igual a 247,3 g/mol, julgue os itens subsequentes:

15. (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.



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

17. (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 15.

#### 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 |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $f = C_{\text{inicial}} / C_{\text{final}}$        | $f = V_{\text{final}} / V_{\text{inicial}}$  |

Já que foram fornecidos o volume inicial ( $100 \mu\text{L} = 100 \cdot 10^{-3} \text{mL} = 0,1 \text{ mL}$ ) e final (10mL), podemos utilizar a fórmula da direita para encontrar o f:

$$f = 10(\text{mL}) / 0,1(\text{mL})$$
$$f = 100$$

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

$$100 = 20(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}) / C_{\text{final}}$$
$$C_{\text{final}} = 0,2 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$$

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.

**Resposta: errado**

Questão 16.

#### 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.



**Resposta: certo**

**Questão 17.**

**Comentários:**

Segundo resolução da questão 33, espera-se que  $C_{\text{final}} = 0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$  (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:

$$Abs = abC$$

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

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

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.

**Resposta: errado**



## QUESTÕES COMENTADAS - IDECAN

### Fundamentos da espectroscopia

1. (IDECAN - Perito Criminal/ Química - PEFOCE - 2021) As interações da radiação com a matéria são objeto de estudos da:

- a) espectroscopia.
- b) cromatografia.
- c) coulometria.
- d) gravimetria.
- e) eletroforese.

#### Comentários:

Questão bem direta que aborda a 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.

**Resposta: letra A**

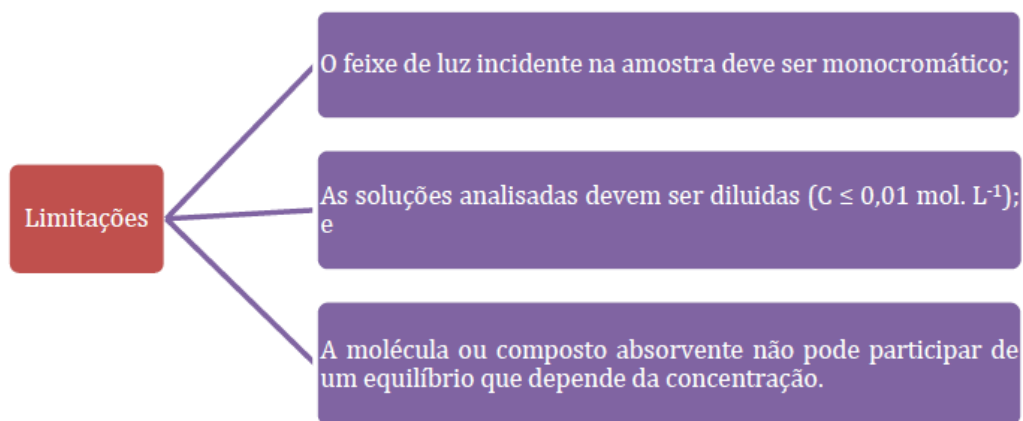
2. (IDECAN - Perito Criminal/ Química - PEFOCE - 2021) Há desvios da Lei de Beer em casos de

- a) uso de radiação monocromática.
- b) estabilidade e homogeneidade do meio absorvedor da radiação.
- c) análise de soluções de concentração superior a  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- d) uso de radiação ultravioleta.
- e) absortividade molar de uma espécie ser característica daquela espécie.

#### Comentários:

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. Sua equação relaciona a absorbância apresentada pela amostra, a absortividade molar da espécie, o caminho ótico do recipiente utilizado na análise e a concentração da solução. Suas três principais limitações estão esquematizadas abaixo.





**Resposta: letra C**

3. (IDECAN - Técnico de Laboratório/Química - UERN - 2016) A espectroscopia molecular baseada na radiação ultravioleta, visível e infravermelho é amplamente empregada para a identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas. A espectroscopia de absorção ultravioleta/visível é utilizada principalmente para análises quantitativas e é, provavelmente, aplicada nos laboratórios químicos e clínicos ao redor do mundo mais que qualquer outro método. Com base na espectrometria de absorção molecular, é INCORRETO afirmar que:

- a) O solvente ciclo-hexano frequentemente fornece espectros que mais se aproximam daqueles no estado gasoso.
- b) Os limites de detecção para a espectroscopia estão na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol/L. Com certas modificações de procedimento, essa faixa pode, frequentemente, ser estendida para  $10^{-6}$  ou mesmo  $10^{-7}$  mol/L.
- c) Os compostos orgânicos saturados contendo heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênios, apresentam elétrons não ligantes que podem ser excitados por radiação na faixa de 250 a 720 nm.
- d) A absorvância de muitos complexos coloridos de íons metálicos diminui em diversos graus na presença de íons sulfato e fosfato em decorrência da tendência desses ânions de formar complexos incolores com íons metálicos.

**Comentários:**

Letra A: correta. A semelhança dos espectros no estado líquido e no gasoso, quando se utiliza o ciclo-hexano como solvente, acontece porque esse é uma molécula apolar.

Em solventes **polares**, a estrutura vibracional é frequentemente expandida além de um limite de identificação, e apenas uma forma **alargada** da região de absorção é observada. Isso quer dizer que quando a espécie é muito polar, as interações entre uma molécula e outra, e até mesmo os choques entre elas, acabam promovendo **desdobramentos** das bandas de absorção, em razão de perdas de energia de outras formas além das transições eletrônicas. A água, por exemplo, que é um solvente muito polar, acaba produzindo espectros com maiores desdobramentos das bandas de absorção, isto é, bandas mais alargadas.



Em moléculas **apolares**, há um menor efeito desse alargamento de bandas por conta de choques e interação intermolecular. Por isso, em solventes **menos polares ou apolares** a estrutura vibracional é observada, e os espectros nas fases líquida e gasosa se assemelham.

Letra B: correta. Os limites de detecção em espectrometria de absorção molecular são, geralmente, calculados em ppm ou ng. Fazendo uma análise, para efeito de comparação, do dicromato, que é uma espécie pesada e colorida na região do visível, os limites de detecção quando convertidos para mol/L estão **dentro da faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol/L**.

Em relação à melhoria desses valores, ou seja, da diminuição do limite de detecção, em espectrometria de absorção molecular quase sempre é possível **melhorar a sensibilidade da técnica**. Isso acontece porque ela é uma técnica muito **versátil**, principalmente no que diz respeito ao **caminho ótico**, existem cubetas de 1 mm, de 1 cm (mais comum), 1 polegada, 10 cm, entre outras. Então é plausível aumentar em 1 ordem de grandeza a sensibilidade, ou no nível de detecção, modificando o tipo de cubeta e, consequentemente, o caminho ótico.

Letra C: incorreta. Os compostos orgânicos saturados contendo heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênios, apresentam elétrons não ligantes que podem ser excitados por radiação na faixa de ~~250 a 720 nm~~ **150 a 250 nm**.

| Transições                    | Faixa de $\lambda$ | Exemplos                                                                        |
|-------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | Abaixo de 150 nm   | Ligações simples carbono-carbono, e carbono-hidrogênio.                         |
| $n \rightarrow \sigma^*$      | 150nm a 250nm      | Substâncias orgânicas com heteroátomos (O, N, S), e haleto.                     |
| $\pi \rightarrow \pi^*$       | 150nm a 250nm      | Aromáticos, alcenos, alcinos, carbonila, amidas, azocompostos e nitrocompostos. |
| $n \rightarrow \pi^*$         | 200nm a 700nm      |                                                                                 |

Letra D: correta. Aqui, é importante ter um certo conhecimento empírico de soluções.

Vários sulfatos apresentam **coloração branca**, na forma de pó, e em geral são **incolores quando dissolvidos** em água. Também é importante ter em mente o **deslocamento de equilíbrio** que os íons sulfato e fosfato provocam nos complexos, quando são adicionados na solução. Muitas vezes os complexos são coloridos porque o ligante é a água, à medida que esses ligantes vão sendo substituídos, a tendência provável é que ocorra o **desaparecimento ou a diminuição da intensidade da cor**.

**Resposta: letra C**



## QUESTÕES COMENTADAS - IDECAN

### Fundamentos da espectroscopia

1. (IDECAN - Perito Criminal/ Química - PEFOCE - 2021) As interações da radiação com a matéria são objeto de estudos da:

- a) espectroscopia.
- b) cromatografia.
- c) coulometria.
- d) gravimetria.
- e) eletroforese.

#### Comentários:

Questão bem direta que aborda a 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.

**Resposta: letra A**

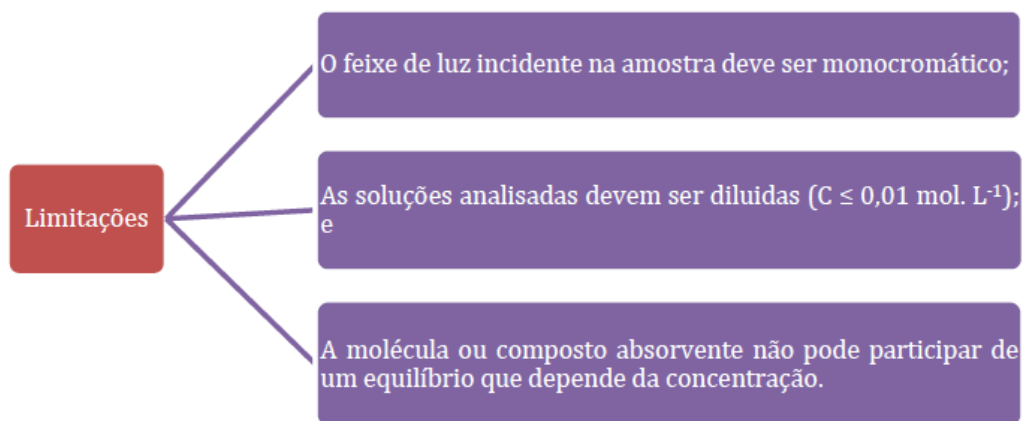
2. (IDECAN - Perito Criminal/ Química - PEFOCE - 2021) Há desvios da Lei de Beer em casos de

- a) uso de radiação monocromática.
- b) estabilidade e homogeneidade do meio absorvedor da radiação.
- c) análise de soluções de concentração superior a  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- d) uso de radiação ultravioleta.
- e) absortividade molar de uma espécie ser característica daquela espécie.

#### Comentários:

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. Sua equação relaciona a absorbância apresentada pela amostra, a absortividade molar da espécie, o caminho ótico do recipiente utilizado na análise e a concentração da solução. Suas três principais limitações estão esquematizadas abaixo.





**Resposta: letra C**

3. (IDECAN - Técnico de Laboratório/Química - UERN - 2016) A espectroscopia molecular baseada na radiação ultravioleta, visível e infravermelho é amplamente empregada para a identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas. A espectroscopia de absorção ultravioleta/visível é utilizada principalmente para análises quantitativas e é, provavelmente, aplicada nos laboratórios químicos e clínicos ao redor do mundo mais que qualquer outro método. Com base na espectrometria de absorção molecular, é INCORRETO afirmar que:

- a) O solvente ciclo-hexano frequentemente fornece espectros que mais se aproximam daqueles no estado gasoso.
- b) Os limites de detecção para a espectroscopia estão na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5} \text{ mol/L}$ . Com certas modificações de procedimento, essa faixa pode, frequentemente, ser estendida para  $10^{-6}$  ou mesmo  $10^{-7} \text{ mol/L}$ .
- c) Os compostos orgânicos saturados contendo heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênios, apresentam elétrons não ligantes que podem ser excitados por radiação na faixa de 250 a 720 nm.
- d) A absorvância de muitos complexos coloridos de íons metálicos diminui em diversos graus na presença de íons sulfato e fosfato em decorrência da tendência desses ânions de formar complexos incolores com íons metálicos.

**Comentários:**

Letra A: correta. A semelhança dos espectros no estado líquido e no gasoso, quando se utiliza o ciclo-hexano como solvente, acontece porque esse é uma molécula apolar.

Em solventes **polares**, a estrutura vibracional é frequentemente expandida além de um limite de identificação, e apenas uma forma **alargada** da região de absorção é observada. Isso quer dizer que quando a espécie é muito polar, as interações entre uma molécula e outra, e até mesmo os choques entre elas, acabam promovendo **desdobramentos** das bandas de absorção, em razão de perdas de energia de outras formas além das transições eletrônicas. A água, por exemplo, que é um solvente muito polar, acaba produzindo espectros com maiores desdobramentos das bandas de absorção, isto é, bandas mais alargadas.



Em moléculas **apolares**, há um menor efeito desse alargamento de bandas por conta de choques e interação intermolecular. Por isso, em solventes **menos polares ou apolares** a estrutura vibracional é observada, e os espectros nas fases líquida e gasosa se assemelham.

Letra B: correta. Os limites de detecção em espectrometria de absorção molecular são, geralmente, calculados em ppm ou ng. Fazendo uma análise, para efeito de comparação, do dicromato, que é uma espécie pesada e colorida na região do visível, os limites de detecção quando convertidos para mol/L estão **dentro da faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol/L**.

Em relação à melhoria desses valores, ou seja, da diminuição do limite de detecção, em espectrometria de absorção molecular quase sempre é possível **melhorar a sensibilidade da técnica**. Isso acontece porque ela é uma técnica muito **versátil**, principalmente no que diz respeito ao **caminho ótico**, existem cubetas de 1 mm, de 1 cm (mais comum), 1 polegada, 10 cm, entre outras. Então é plausível aumentar em 1 ordem de grandeza a sensibilidade, ou no nível de detecção, modificando o tipo de cubeta e, consequentemente, o caminho ótico.

Letra C: incorreta. Os compostos orgânicos saturados contendo heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênios, apresentam elétrons não ligantes que podem ser excitados por radiação na faixa de ~~250 a 720 nm~~ **150 a 250 nm**.

| Transições                    | Faixa de $\lambda$ | Exemplos                                                                        |
|-------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | Abaixo de 150 nm   | Ligações simples carbono-carbono, e carbono-hidrogênio.                         |
| $n \rightarrow \sigma^*$      | 150nm a 250nm      | Substâncias orgânicas com heteroátomos (O, N, S), e haleto.                     |
| $\pi \rightarrow \pi^*$       | 150nm a 250nm      | Aromáticos, alcenos, alcinos, carbonila, amidas, azocompostos e nitrocompostos. |
| $n \rightarrow \pi^*$         | 200nm a 700nm      |                                                                                 |

Letra D: correta. Aqui, é importante ter um certo conhecimento empírico de soluções.

Vários sulfatos apresentam **coloração branca**, na forma de pó, e em geral são **incolors quando dissolvidos** em água. Também é importante ter em mente o **deslocamento de equilíbrio** que os íons sulfato e fosfato provocam nos complexos, quando são adicionados na solução. Muitas vezes os complexos são coloridos porque o ligante é a água, à medida que esses ligantes vão sendo substituídos, a tendência provável é que ocorra o **desaparecimento ou a diminuição da intensidade da cor**.

**Resposta: letra C**



## QUESTÕES COMENTADAS - AOCP

### Fundamentos da espectroscopia

1. (AOCP - Perito Criminal Oficial/Área 05 - PCES - 2019) Os métodos espectroscópicos de análise têm sido amplamente empregados para a elucidação de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos. Sobre os conceitos teóricos e aplicações dos métodos espectroscópicos, assinale a alternativa correta.

A) O material óptico de uma cubeta composto por vidro silicato comum é completamente adequado para o uso na região do Ultravioleta (UV).

B) Uma molécula em solução consegue absorver diferentes comprimentos de onda da região do UV-Vis, sendo que todos esses comprimentos de onda são absorvidos com a mesma intensidade.

C) Nos espectrômetros infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR), não é possível a detecção simultânea de todos os comprimentos de onda.

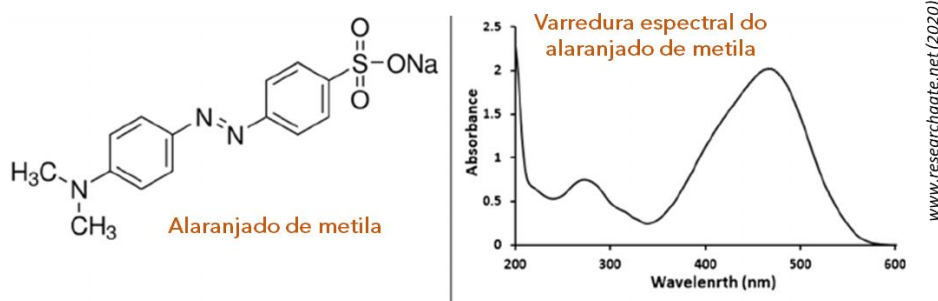
D) Na espectroscopia de absorção atômica com ionização em chama, o espectro de um átomo é sempre igual ao do seu íon.

E) O Ferro (II) reage com a 1,10 fenantrolina (o-fenantrolina) formando um complexo colorido, o qual possibilita sua detecção na região do UV-Vis.

#### Comentários:

Letra A: incorreta. Conforme detalharemos na próxima aula, a cubeta de vidro é indicada para região do visível (VIS), mas não para a região ultravioleta (UV). Isso porque o vidro tem a capacidade de absorver parte da radiação na região do ultravioleta, o que acarreta numa elevação da absorbância indevida nessa faixa espectral.

Letra B: incorreta. Um espectro de absorção molecular na região UV-VIS é composto por bandas largas de absorção, que são formadas por aumento e decréscimo ("sobe e desce") da absorbância, conforme exemplo abaixo.



Letra C: incorreta. Conforme estudaremos na aula destinada ao tema, espectrofotômetros IR com transformada de Fourier permitem a detecção simultânea de todos os comprimentos de onda do espectro, configurando uma técnica do tipo multicanal.



Letra D: incorreta. Podemos pensar da seguinte forma, o número de elétrons influi diretamente no raio atômico. Portanto, ao perder ou ganhar elétrons (transformar em íons), um átomo modifica seu raio atômico e consequentemente a distância entre os subníveis de energia da eletrosfera. Se a distância entre eles se altera, é de se esperar que a energia de absorção por átomos se modifique um pouco entre o átomo neutro e o átomo na forma iônica.

Letra E: correta. Embora o ferro seja mais comumente analisado por espectroscopia atômica, ele também pode ser determinado em amostras aquosas ou amostras sólidas convertidas (extraídas ou digeridas) para o meio líquido, por espectroscopia molecular, mais especificamente por espectrofotometria na região do VIS. Nesse caso, pode ser utilizado o método da fenantrolina que consiste em adicionar, à amostra aquosa, solução reativa de 1,10 fenantrolina (o-fenantrolina), formando um complexo de cor vermelho-alaranjado. Sendo assim, quanto mais intensa for essa cor, maior será a concentração de ferro em solução, viabilizando a sua determinação na região do VIS.

**Resposta: letra E**

**2. (AOCF - Perito Criminal Oficial/Área 05 - PCES - 2019) As espectrometrias de massas atômica e molecular são métodos amplamente utilizados por suas vantagens em relação à espectrometria óptica. Sobre esse tema, assinale a alternativa correta.**

- A) A espectrometria de massa é um método analítico não quantitativo.
- B) Os métodos espectrofotométricos são pouco aplicáveis a sistemas orgânicos e inorgânicos.
- C) A espectrofotometria no ultravioleta é visível e tem uma ampla aplicação em análises qualitativas.
- D) Moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas podem ser estudadas por espectrometria de massa.
- E) A água é sempre o solvente de escolha para análises de espectrofotometria no UV e visível.

**Comentários:**

Letra A: incorreta. Veremos mais adiante do curso que, embora a espectrometria de massa seja uma técnica primariamente utilizada para identificação, ela pode, desde que com o instrumento analítico devidamente configurado, ser utilizada também para quantificação.

Letra B: incorreta. Tanto substâncias orgânicas quanto inorgânicas podem apresentar bandas de absorção molecular na região UV-VIS, permitindo a aplicação de métodos espectrofotométricos. Mesmo espécies atômicas podem ser reagidas com reagentes colorimétricos, formando produtos coloridos que podem ser detectados e quantificados por espectroscopia molecular na região do VIS.

Letra C: incorreta. Embora a espectrofotometria tenha uma ampla aplicação em rotinas de análise, sua aplicação em análises qualitativas é bem limitada devido as bandas largas de absorção molecular, o que acaba resultando em sobreposição de bandas de diferentes espécies presentes, os chamados interferentes, o que dificulta imensamente a caracterização inequívoca de uma substância presente.

Letra D: correta. A aplicabilidade da espectrometria de massa é bem ampla.

Letra E: incorreta. Embora tenhamos falado muito da água como solvente, vários outros solventes podem ser utilizados na espectrofotometria UV-VIS, a exemplo dos solventes orgânicos.

**Resposta: letra D**



**3. (AOCP - Engenheiro Clínico - EBSEH - 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 ( $\lambda$ ) e frequência ( $\nu$ ).

$$\nu\lambda = c$$

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 ( $\lambda$ ) para o segundo lado da igualdade, teremos a frequência ( $\nu$ ) no numerador e  $\lambda$  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,  $\lambda$  e  $\nu$  são inversamente proporcionais.

Letra E: errada. Conforme discutido na letra C.

**Resposta: letra B**



## LISTA DE QUESTÕES - CEBRASPE

### Fundamentos da espectroscopia

1. (CESPE - Papiloscopista - PF - 2018) Com base na Lei de Beer-Lambert, a absorvância de uma amostra cresce exponencialmente com a concentração molar da solução.
2. (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.
3. (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.
4. (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.
5. (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.

6. (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  $n \rightarrow \pi^*$ .

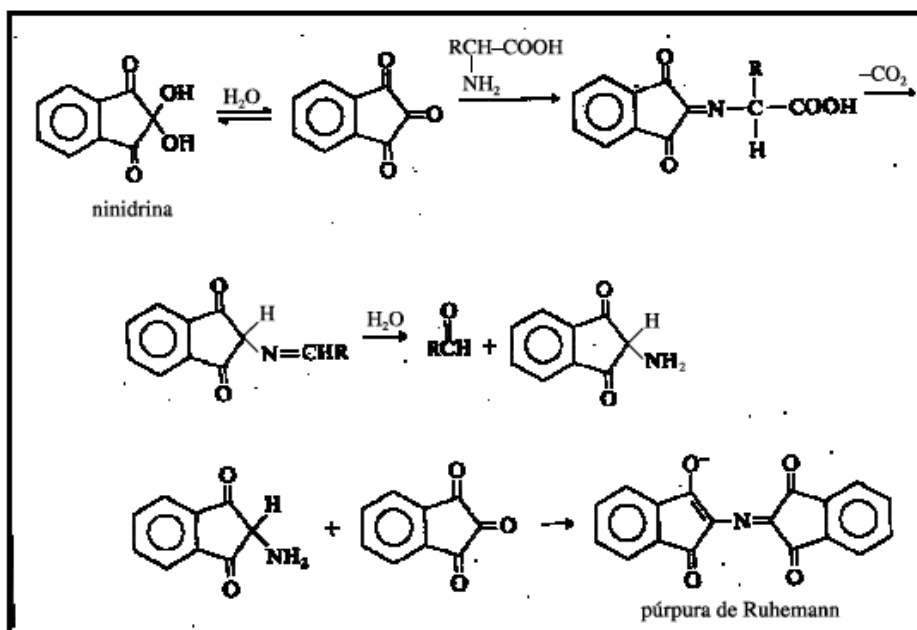
7. (CESPE - Perito Criminal/Química do AC - 2008) As aplicações forenses da espectroscopia UV-VIS incluem a análise de narcóticos e os testes para drogas. No teste do bafômetro, por exemplo, a quantidade de álcool no sangue pode ser determinada borbulhando-se o ar da respiração em uma solução acidificada 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.

8. (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.
9. (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.
10. (CESPE - Perito Criminal Especial da PCES - 2006) Na fluorescência por absorção de luz ultravioleta, ocorre emissão de fóton com comprimento de onda inferior a  $1,0 \text{ \AA}$ .
11. (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.



12. (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.
13. (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.
14. (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.

Texto para as questões 15, 16 e 17:

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  $\mu\text{L}$  da solução contida no frasco e a diluiu em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 absorvidade molar da meperidina a 257 nm é igual a 0,85  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  em solução ácida e que a sua massa molar é igual a 247,3 g/mol, julgue os itens subsequentes:

15. (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.
16. (CESPE - Perito Criminal da PC/RR - 2003) O espectro de UV-VIS indica que o frasco cujo conteúdo foi analisado contém, muito provavelmente, meperidina.
17. (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.



## GABARITO

GABARITO



|    |   |    |   |
|----|---|----|---|
| 1  | E | 11 | E |
| 2  | E | 12 | C |
| 3  | E | 13 | E |
| 4  | E | 14 | C |
| 5  | C | 15 | E |
| 6  | C | 16 | C |
| 7  | C | 17 | E |
| 8  | C |    |   |
| 9  | E |    |   |
| 10 | E |    |   |



## LISTA DE QUESTÕES - IDECAN

### Fundamentos da espectroscopia

1. (IDECAN - Perito Criminal/ Química - PEFOCE - 2021) As interações da radiação com a matéria são objeto de estudos da:

- a) espectroscopia.
- b) cromatografia.
- c) coulometria.
- d) gravimetria.
- e) eletroforese.

2. (IDECAN - Perito Criminal/ Química - PEFOCE - 2021) Há desvios da Lei de Beer em casos de

- a) uso de radiação monocromática.
- b) estabilidade e homogeneidade do meio absorvedor da radiação.
- c) análise de soluções de concentração superior a  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- d) uso de radiação ultravioleta.
- e) absorvidade molar de uma espécie ser característica daquela espécie.

3. (IDECAN - Técnico de Laboratório/Química - UERN - 2016) A espectroscopia molecular baseada na radiação ultravioleta, visível e infravermelho é amplamente empregada para a identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas. A espectroscopia de absorção ultravioleta/visível é utilizada principalmente para análises quantitativas e é, provavelmente, aplicada nos laboratórios químicos e clínicos ao redor do mundo mais que qualquer outro método. Com base na espectrometria de absorção molecular, é INCORRETO afirmar que:

- a) O solvente ciclo-hexano frequentemente fornece espectros que mais se aproximam daqueles no estado gasoso.
- b) Os limites de detecção para a espectroscopia estão na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5} \text{ mol/L}$ . Com certas modificações de procedimento, essa faixa pode, frequentemente, ser estendida para  $10^{-6}$  ou mesmo  $10^{-7} \text{ mol/L}$ .
- c) Os compostos orgânicos saturados contendo heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, enxofre ou halogênios, apresentam elétrons não ligantes que podem ser excitados por radiação na faixa de 250 a 720 nm.
- d) A absorvância de muitos complexos coloridos de íons metálicos diminui em diversos graus na presença de íons sulfato e fosfato em decorrência da tendência desses ânions de formar complexos incolores com íons metálicos.



## GABARITO

GABARITO



**1      A**

**2      C**

**3      C**



## LISTA DE QUESTÕES - VUNESP

### Fundamentos da espectroscopia

1. (VUNESP - Químico - Prefeitura de Morro Agudo - 2020) Na espectrofotometria, pode ser considerada causa real dos desvios das leis de Lambert-Beer:

- a) variação do índice de refração com a composição.
- b) falta de interação entre os centros absorventes.
- c) predominância da monocromaticidade da radiação.
- d) resposta linear da fotocélula.
- e) equilíbrio químico não deslocado.

2. (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 lei de

- a) Lambert-Beer.
- b) Gay-Lussac.
- c) Ação das massas.
- d) Lewis.
- e) Nernst.

3. (VUNESP - Analista em Saúde - Prefeitura SJC - 2015) Em relação aos espectrofotômetros ou microscópios óticos, assinale a alternativa correta.

- a) O comprimento de onda de 700 nanômetros (nm) compõe a faixa espectral do ultravioleta (UV).
- b) O prisma necessita receber energia radiante através de uma fenda de entrada, e o isolamento espectral é realizado por uma fenda de saída.
- c) A espectrofotometria de absorção atômica não pode ser utilizada para a análise de metais em soro e urina.
- d) No microscópio, a lente que converge o feixe de luz sobre o objeto é chamada de diafragma.
- e) A amplificação da imagem a ser observada no microscópio não está condicionada à capacidade da lente objetiva.

4. (VUNESP - Técnico em Química - SAAE Sorocaba - 2012) A espectrofotometria é um processo que utiliza a luz para medir as concentrações químicas. São métodos espectrofotométricos

- a) colorimetria e nefelometria.
- b) colorimetria e voltametria.



- c) colorimetria e condutimetria.
- d) nefelometria e voltametria.
- e) nefelometria e condutimetria.



## GABARITO

GABARITO



- |   |   |
|---|---|
| 1 | A |
| 2 | A |
| 3 | B |
| 4 | A |



## LISTA DE QUESTÕES - AOCP

### Fundamentos da espectroscopia

**1. (AOCP - Perito Criminal Oficial/Área 05 - PCES - 2019) Os métodos espectroscópicos de análise têm sido amplamente empregados para a elucidação de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos. Sobre os conceitos teóricos e aplicações dos métodos espectroscópicos, assinale a alternativa correta.**

- A) O material óptico de uma cubeta composto por vidro silicato comum é completamente adequado para o uso na região do Ultravioleta (UV).
- B) Uma molécula em solução consegue absorver diferentes comprimentos de onda da região do UV-Vis, sendo que todos esses comprimentos de onda são absorvidos com a mesma intensidade.
- C) Nos espectrômetros infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR), não é possível a detecção simultânea de todos os comprimentos de onda.
- D) Na espectroscopia de absorção atômica com ionização em chama, o espectro de um átomo é sempre igual ao do seu íon.
- E) O Ferro (II) reage com a 1,10 fenantrolina (o-fenantrolina) formando um complexo colorido, o qual possibilita sua detecção na região do UV-Vis.

**2. (AOCP - Perito Criminal Oficial/Área 05 - PCES - 2019) As espectrometrias de massas atômica e molecular são métodos amplamente utilizados por suas vantagens em relação à espectrometria óptica. Sobre esse tema, assinale a alternativa correta.**

- A) A espectrometria de massa é um método analítico não quantitativo.
- B) Os métodos espectrofotométricos são pouco aplicáveis a sistemas orgânicos e inorgânicos.
- C) A espectrofotometria no ultravioleta é visível e tem uma ampla aplicação em análises qualitativas.
- D) Moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas podem ser estudadas por espectrometria de massa.
- E) A água é sempre o solvente de escolha para análises de espectrofotometria no UV e visível.

**3. (AOCP - Engenheiro Clínico - EBSEH - 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.



## GABARITO

GABARITO



**1      E**

**2      D**

**3      B**



# 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.