Estratégia Concursos

Aula 00

PC-RJ (Perito Criminal - Engenharia Química/Química) Conhecimentos Esp I - 2021 (Pré-Edital) FGV

Autor:
Diego Souza

30 de Agosto de 2021

Sumário

Técnicas espectroscópicas (parte 1) 2

1- Fundamentos da espectroscopia 2

1.1- Propriedades da radiação eletromagnética 2

2- Interação luz matéria na região UV-VIS 6

2.1- Absorção atômica e absorção molecular no UV-VIS 9

2.2- Emissão atômica e emissão molecular no UV-VIS 21

Questões Comentadas 27

Gabarito 40

TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS (PARTE 1)

PDF SIMPLIFICADO

Falaremos hoje sobre técnicas espectroscópicas, apesar da química ser cobrada predominantemente de maneira mais aplicada, conceitos fundamentais que nos ajudam no entendimento das técnicas aplicadas não devem ser neglicenciados pelos candidatos.

Lembro que esta é a **versão simplificada da aula**, na qual destacarei os principais e mais importantes tópicos para sua prova, de maneira mais objetiva e concisa. É uma ótima opção para quem precisa empregar um ritmo de estudo mais acelerado ou para quem já tem um bom nível nos tópicos aqui ensinados e quer reforçá-los e revisá-los de maneira mais rápida.

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

1- Fundamentos da espectroscopia

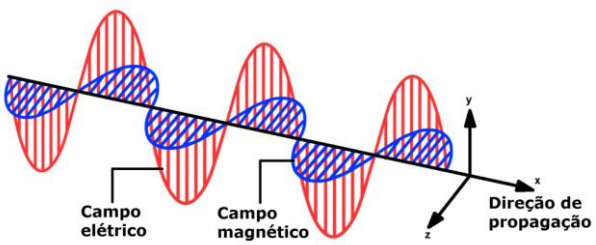
Embora não seja necessário memorizá-la, apresento abaixo uma definição de espectroscopia.

> 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.

1.1- Propriedades da radiação eletromagnética

A **radiação eletromagnética** pode ser representada como um **campo elétrico** e um **campo magnético** que são **perpendiculares entre si** (formam ângulo de 90º entre si, um "em pé" e o outro "deitado"). Esses campos possuem uma **direção de propagação** e um **movimento ondulatório** ("sobe e desce") conforme a **função seno** (oscilando senoidalmente). Apenas o **campo elétrico** será suficiente para discutirmos os principais fenômenos espectroscópicos de interesse da química.

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



Considerando o modelo ondulatório para a radiação eletromagnética, os seguintes parâmetros da onda eletromagnética são importantes no estudo da espectroscopia.

Período (P): é o tempo que a onda leva para passar entre dois pontos máximos sucessivos (cristas) ou dois pontos mínimos (cavas). Unidade usual: s.

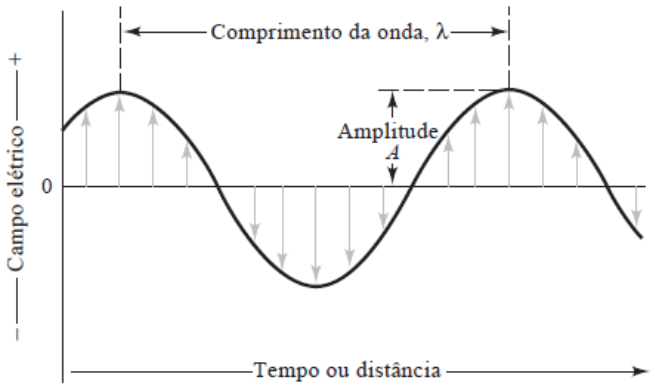
Amplitude (A): é o comprimento entre o eixo x e o ponto máximo da onda. Pode ser calculada entre o eixo x e o ponto mínimo, mas seu valor será sempre positivo.

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

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

Frequência (ν): é o número de vezes que a luz percorre a distância do seu comprimento de onda em um segundo ou também o número de oscilações em um segundo. Unidade usual: Hz (s^{-1}).

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



Fonte: Skoog, 2006

As seguintes equações correlacionam algumas propriedades da luz e precisam ser memorizadas e compreendidas.



Relações das propriedades da luz

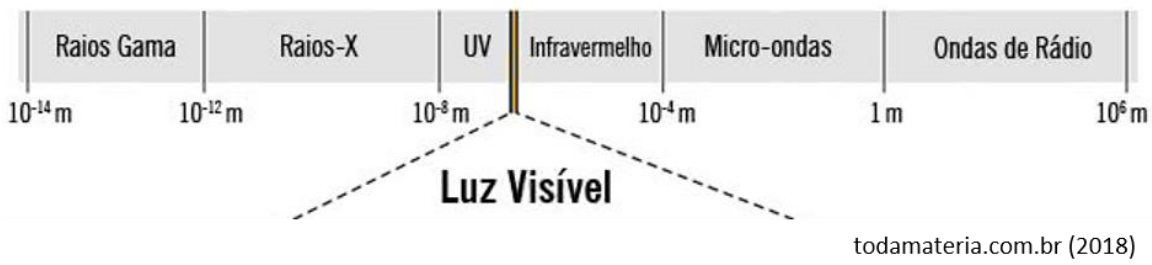
Relação entre frequência e comprimento de onda	$$\nu\lambda = c$$ em que c **é a velocidade da luz no vácuo 2,9998.10^{8}m/s.**

Relação entre energia e frequência	$$E = h\nu$$ em que h é a constante de Planck $6{,}626.10^{-34}$J.s (Joule.segundos).
Relação entre energia e o número de onda	$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$ essa equação pode ser obtida isolando ν na primeira equação e substituindo na segunda.

Das equações concluímos que:

- **A frequência e o comprimento de onda são inversamente proporcionais;**
- **A energia é diretamente proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de onda;**

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



Espectro eletromagnético

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)**.

Se os comprimentos de onda na faixa UV são menores, então nessa região os raios apresentarão energias mais elevadas. Lembre-se que quanto maior a energia de um tipo de radiação, mais danosa será para os organismos vivos.

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



Diferença entre os termos "luz" e "radiação eletromagnética"

A luz é o tipo de radiação eletromagnética que é visível aos nossos olhos, região visível (VIS). O termo radiação eletromagnética abrange outras regiões além da VIS, como UV, infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio.



Esclarecendo um ponto duvidoso: Dualidade partícula-onda

O **modelo ondulatório** apesar de explicar muitos fenômenos de interesse da química, 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.



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

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

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

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

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

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

Comentários

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

$$1ª: v\lambda = c \qquad 2ª: E = hv \qquad 3ª: E = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{v}$$

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

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

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

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

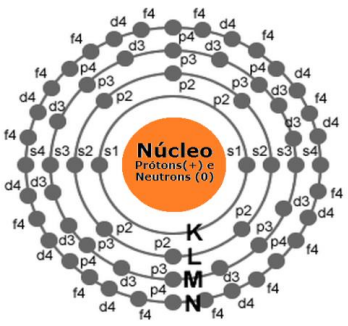
Letra E: correta. A afirmação está de acordo com as relações das 2ª e 3ª equações.

Resposta: letra E

2- Interação luz matéria na região UV-VIS

Vamos revisar rapidamente a estrutura atômica. 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



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 $1s^2 2s^2 2p^4$ → 3 OA

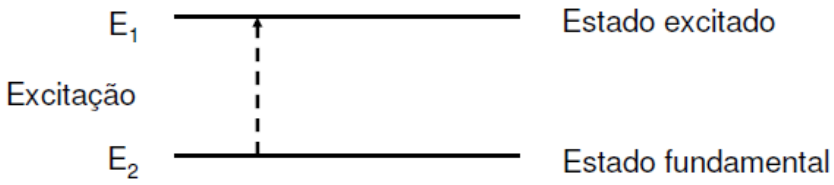
O_2: OM = 3 + 3 = 6

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



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

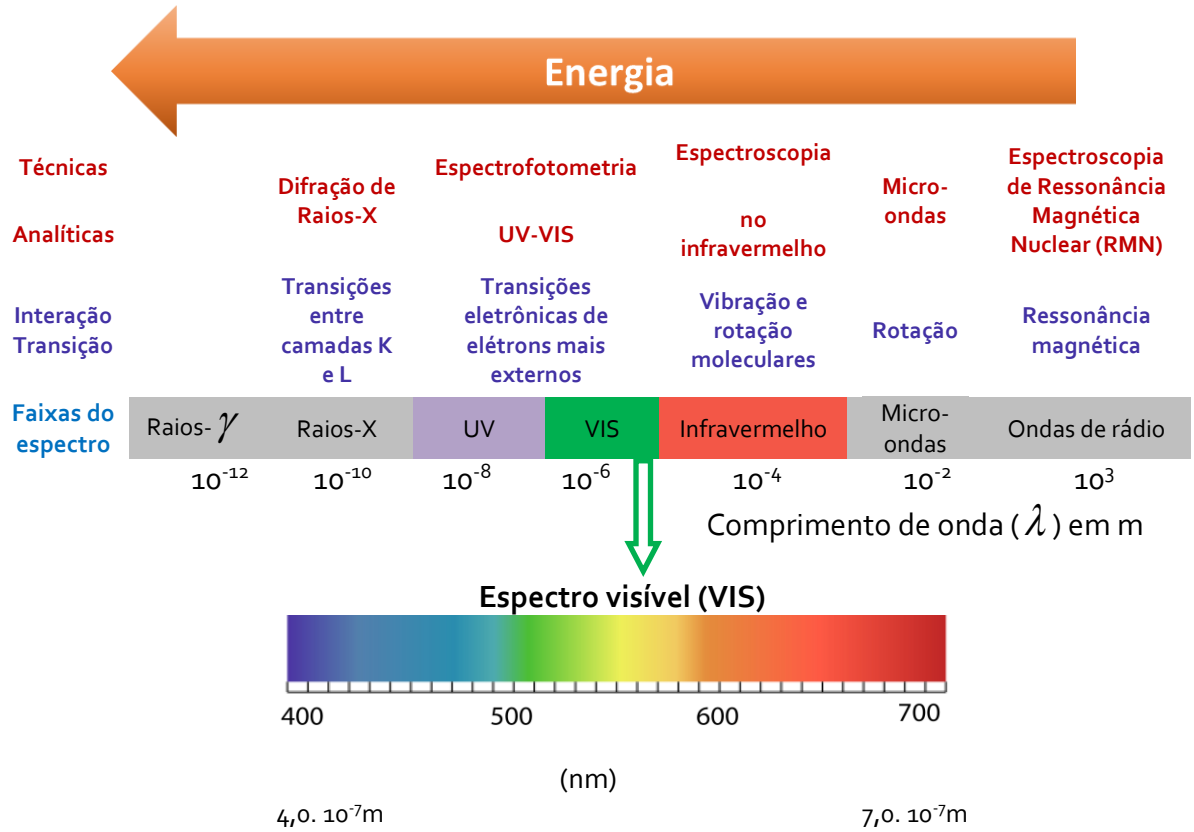
Quando a luz atravessa um material sólido, líquido ou gasoso, a interação ocorre no âmbito atômico e/ou molecular. O átomo ou a molécula é promovido (a) a um **estado excitado** quando absorve a energia de um **fóton** (partícula da luz dotada de energia). Esse fenômeno é denominado **absorção**. O estado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



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

As radiações de diferentes regiões do **espectro eletromagnético** provocam diferentes tipos de **interações/transições** nos átomos e moléculas conforme esquema abaixo. Por exemplo, na região do visível (VIS), a luz provoca a transição eletrônica em espécies químicas. Ou seja, a energia absorvida é responsável por elevar um elétron a um orbital de mais alta energia (mais afastado do núcleo). 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



A existência das diferentes formas de interação entre a luz e a matéria viabilizou o desenvolvimento de **diferentes técnicas analíticas** (listadas no esquema acima).Por enquanto, **memorize**:

Faixa do VIS: 380nm < λ <780nm

Faixa do UV: λ < 380 nm



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

a) Rádio.

b) Microondas.

c) Ultravioleta.

d) Luz azul visível.

e) Infravermelho.

Comentários

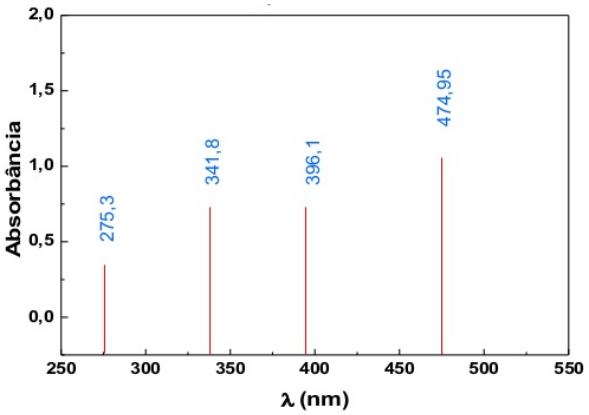
Geralmente, é mais fácil ranquear as regiões do espectro eletromagnético pelas suas energias. Discutimos que a região do UV é mais energética que a VIS, podendo produzir "quebra" de ligações químicas em alguns casos. Além disso, microondas, infravermelho, e ondas de rádio são regiões de menor energia.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

Resposta: letra C

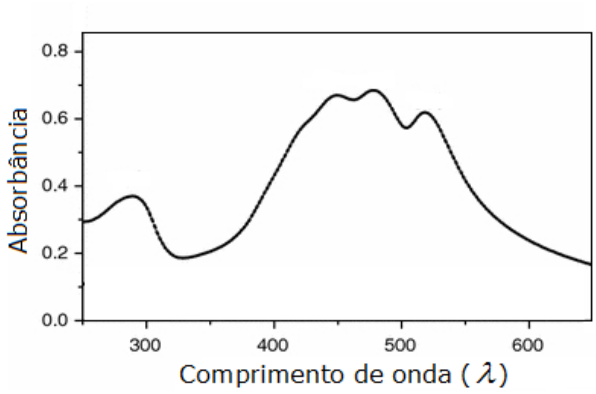
2.1- Absorção atômica e absorção molecular no UV-VIS

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

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

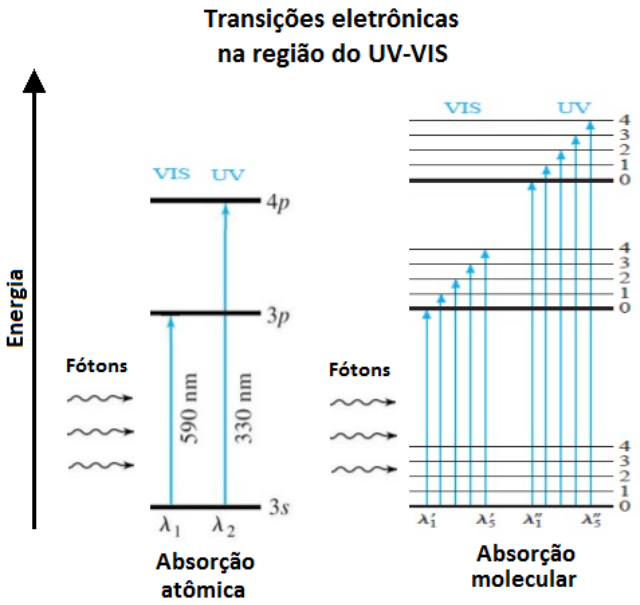


Espectro de absorção atômica: formado por linhas finas (raias) devido às transições eletrônicas entre diferentes subníveis energéticos (orbitais)



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

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**. Lembre-se que o número de orbitais moleculares é a soma dos orbitais atômicos. Veja a ilustração abaixo que evidencia esse maior número de possibilidades de transições eletrônicas para as espécies moleculares.



(Adaptado de Skoog, 2006)

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

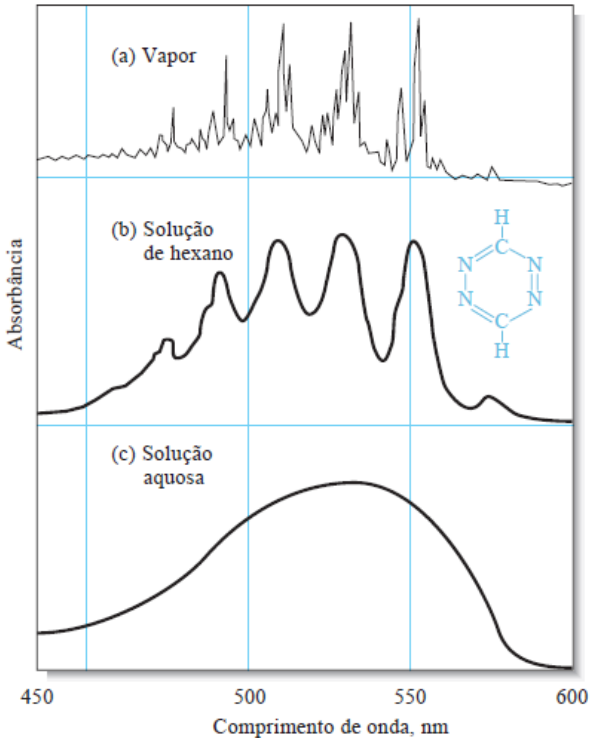
Além disso, as moléculas e os compostos químicos apresentam outros dois tipos de transições quando interagem com a radiação: **transições vibracionais** e **transições rotacionais**, as quais também são responsáveis pelo alargamento das bandas de absorção. A primeira consiste no aumento ou diminuição da vibração das ligações entre os átomos de uma molécula, por outro lado, as transições rotacionais consistem no aumento ou diminuição das rotações moleculares.

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

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

Por fim, 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 solvente.



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



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 6o 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

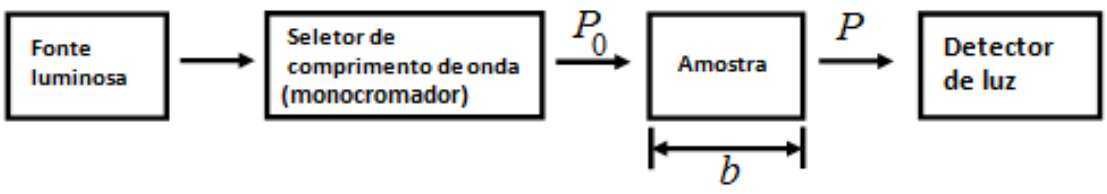
Questão simples, mas que demonstra a importância de se ter uma noção geral da relação entre as faixas do espectro e os tipos de transição. Transições vibracionais ocorrem na região do infravermelho. Transições rotacionais estão associadas à faixa do micro-ondas. Transições eletrônicas de elétrons mais 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



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

Um esquema genérico das medidas espectroscópicas de absorção em instrumentos analíticos é mostrado abaixo. Uma fonte de luz policromática (por exemplo, luz branca) emite energia radiante (radiação eletromagnética) que se torna monocromática (apenas um comprimento de onda (λ)) ao passar por um **monocromador**. 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 relação entre P_0 e P é dada pela **transmitância (T)** que consiste na fração entre a luz residual ("luz que sobrou"), P, e a luz incidente, P_0, na amostra, e assume valores entre **0** (toda luz é absorvida) e **1** (nenhuma luz é absorvida).

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

A transmitância em percentual (%) é dado por:

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

A **Lei de Lambert-Beer** é utilizada praticamente em todas as análises quantitativas baseadas em espectroscopia de absorção atômica e molecular. Logo, memorize e entenda os tópicos a seguir.

a) Fórmula da Lei de Beer

$$Abs = abC \text{ ou } Abs = ab[\ ]$$

Tem-se que a absorbância (Abs) é diretamente proporcional à concentração, C ou [ ], à espessura da cubeta, b, e à absortividade, a.

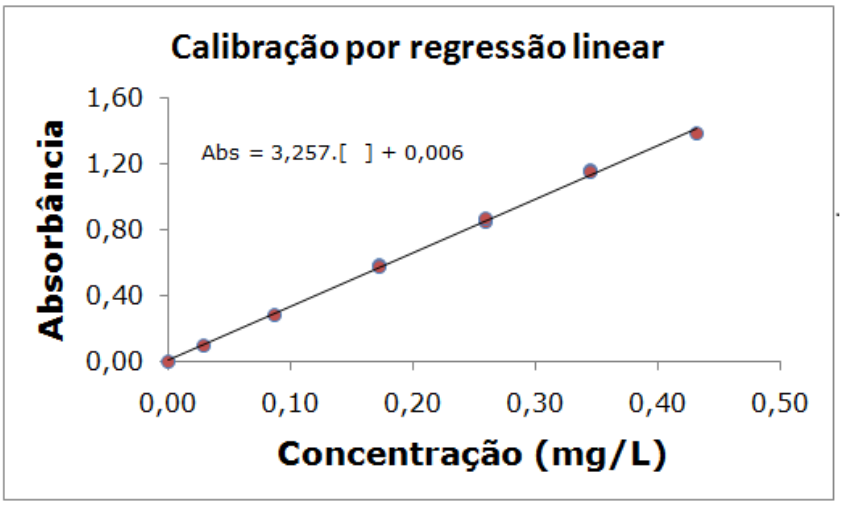
A absortividade consiste em um parâmetro intrínseco de cada analito, a qual varia com o tipo de solvente e temperatura, e que indica a capacidade desse analito em absorver a radiação eletromagnética em um λ específico. Além disso, a variável ε (épsilon) é conhecida como **absortividade molar**, apresenta 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:

$$Abs = \varepsilon bC$$

Vale revisar que a absorbância consiste em um parâmetro **adimensional** que indica a quantidade de luz absorvida, além de ser uma variável convencional, dada por:

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

Se fixarmos a e b, a Lei de Beer pode ser entendida como uma equação de reta, uma vez que existe uma correlação linear entre concentração e absorbância. Nesse sentido, podemos construir uma **curva de calibração,** o que equivale a obter uma **equação de reta** por **regressão,** em que valores de absorbâncias das soluções padrão são correlacionados com suas concentrações. Feito isso, aplica-se a absorbância das amostras nessa equação para determinar suas concentrações correspondentes. Veja na figura abaixo um exemplo de curva de calibração.



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

b) Limitações da lei de Lambert-Beer

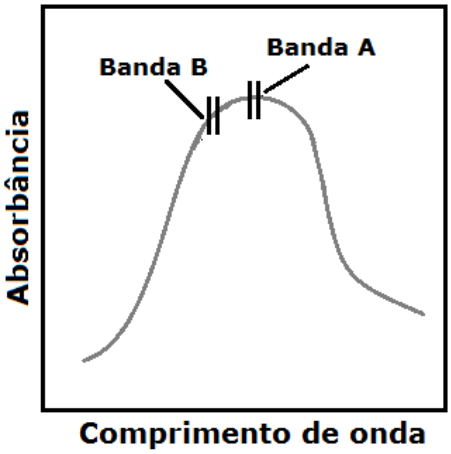
1ª Limitação: o feixe de luz incidente na amostra deve ser monocromático;

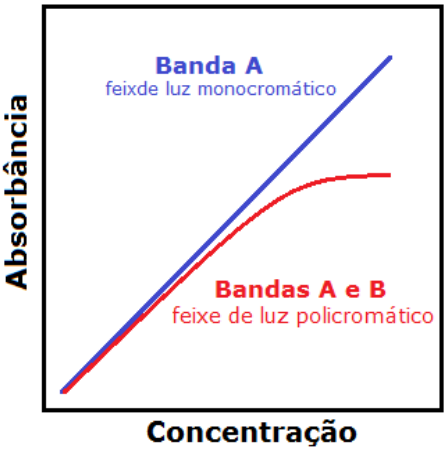
2ª Limitação: as soluções analisadas necessitam ser de baixa concentração (**diluídas, C ≤ 0,01 mol. L^{-1}**).

3ª Limitação: a molécula ou composto absorvente não pode participar de um equilíbrio que depende da concentração. Caso isso ocorra, a absortividade, que deveria ser constante, passará a variar de acordo com a concentração.

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

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





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

Células de leitura (cubetas) desiguais: provoca 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. Outra saída seria a utilização de cubetas individualizadas por amostra, desde que todas as cubetas sejam adquiridas de um mesmo fabricante, diminuindo, deste modo, a variação de suas dimensões.



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

Comentários

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

Resposta: errado

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

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

a) 1,8 x 10^4

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

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

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

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

Comentários

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

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

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

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

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

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

Aplicando os valores fornecidos de C e MM, temos:

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

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

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

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

$$Abs = \varepsilon bC$$

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

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

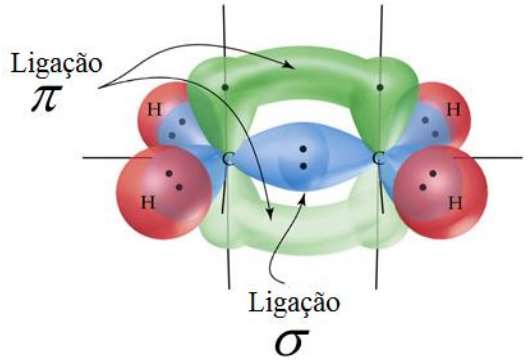
DICA: *nesse tipo de exercício, mantenha as variáveis durante todos os cálculos, fazendo as simplificações necessárias, para você se certificar de que, ao final, obteve o resultado na unidade de medida solicitada.*

Resposta: letra A

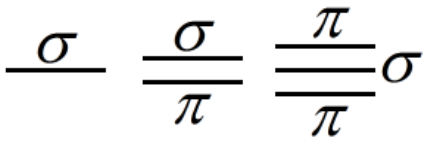
2.1.1- Espécies orgânicas absorventes na região do UV-VIS

A maioria das ligações em compostos orgânicos é covalente, em que há compartilhamento de elétrons entre os dois átomos envolvidos. Considere que o orbital é uma região em torno do núcleo do átomo onde é mais provável de se encontrar os elétrons. E que a ligação covalente é uma sobreposição de orbitais de dois átomos, resultando no compartilhamento de elétrons.

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



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



(b) Ligações: simples, dupla e tripla

Uma maior sobreposição dos orbitais produz uma maior estabilização da ligação, diminuindo, portanto, a sua energia. Por isso, a ligação σ apresenta menor energia que a ligação π. **A aproximação entre dois átomos permite apenas 1 sobreposição frontal de seus orbitais**. De tal modo que a ligação simples será σ, e nas ligações duplas e triplas, haverá uma ligação σ e as demais serão π conforme ilustra a figura (b) acima.



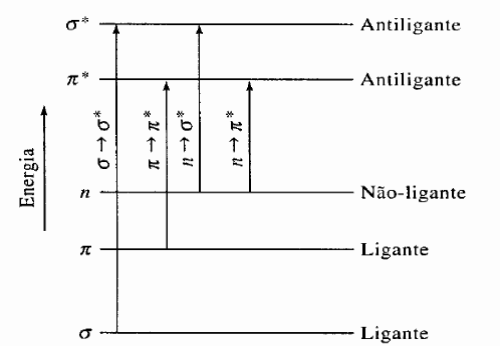
a) Cromóforos: são os **grupos orgânicos**, geralmente **insaturados** (ex: C=C, C=O, -NO_2), presentes nas moléculas que absorvem a radiação eletromagnética nas **regiões UV e VIS**.

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

Vale revisar que o solvente utilizado também pode resultar em deslocamento de bandas de absorção, a depender da estrutura química do solvente, a presença de ligações de hidrogênio e também da natureza da própria espécie absorvente.

Uma vez que os elétrons da ligação σ apresentam menor energia em relação aos elétrons da ligação π, então será necessária uma maior energia (E) para a excitação de elétrons da ligação σ e, consequentemente, menores comprimentos de onda (λ), já que E e λ são inversamente proporcionais.

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



(Fonte: Skoog, 2006)

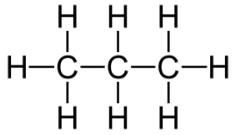
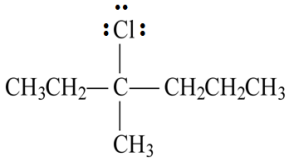
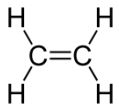
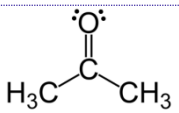
Há um orbital antiligante (π^*, σ^*) correspondente a cada orbital ligante (π, σ). As excitações eletrônicas em ordem crescente de energia são: $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Memorize que a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$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



Tipos de transição, faixas e cromóforos		
Transições	**Faixa de λ**	**Considerações**
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	**Abaixo de 150 nm**	Exemplo 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** (a faixa 200-700nm é mais interessante experimentalmente). 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**	

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

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

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

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. É bom notar que uma única molécula pode conter vários cromóforos, o que pode resultar em diferentes bandas de absorção para uma mesma molécula



Efeito das ligações conjugadas sobre as bandas de absorção na região UV/VIS

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.

Esse efeito ocorre devido a aproximação do orbital preenchido de maior energia e o não preenchido de mais baixa energia (ambos envolvidos na transição eletrônica) causada pela ressonância de elétrons (efeito intensificado com a presença de duplas ligações conjugadas). 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 ou deslocamento para o vermelho). Vale

lembrar que, além de deslocar, a conjugação de duplas também intensifica a intensidade da banda.

Obs: Deslocamento para menores comprimentos de onda (maiores energias) é chamado de hispocrômico ou deslocamento para o azul.



(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

2.1.2- Espécies inorgânicas absorventes na região do UV-VIS

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



Como diferenciar a absorção atômica da absorção molecular para espécies inorgânicas?

Será espectroscopia de absorção molecular se houver ligações químicas entre os átomos (Ex: ligações covalentes, ligações iônicas, e ligações coordenadas para os complexos) envolvidas na absorção de luz. Caso os átomos estejam afastados entre si e no estado gasoso, no momento da absorção de radiação, então será classificado como espectroscopia de absorção atômica.

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

Tipos de transição, faixas e cromóforos		
Transições	**Características das bandas**	**Metais absorventes**
Entre orbitais *d* preenchido e não preenchidos (semipreenchidos).	Depende da posição do metal na tabela, do seu nox (nº de oxidação), e da natureza dos ligantes. Os complexos apresentam bandas largas de absorção e são coloridos em pelo menos 1 dos nox (nº de oxidação) do metal.	**Metais das duas primeiras séries de transição na forma de complexos inorgânicos**. Exs: Cr, Fe, Mn, Co, dentre outros.
Excitação de elétrons dos orbitais 4f e 5f. **Esses elétrons são blindados e, por isso, facilmente excitados.**	Bandas estreitas de absorção.	Séries de transição dos **Lantanídeos e Actinídeos**.

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

Quando um **complexo de transferência de carga** absorve radiação, um elétron de um grupo doador é transferido para o orbital de um grupo receptor. Ocorre, portanto, uma espécie de oxirredução interna. Em geral, o metal atua como receptor de elétron e os ligantes como doadores de elétrons. Exemplos desses complexos: 1,10-fenantrolina com ferro (II) e ferrocianeto (azul-da-prússia).

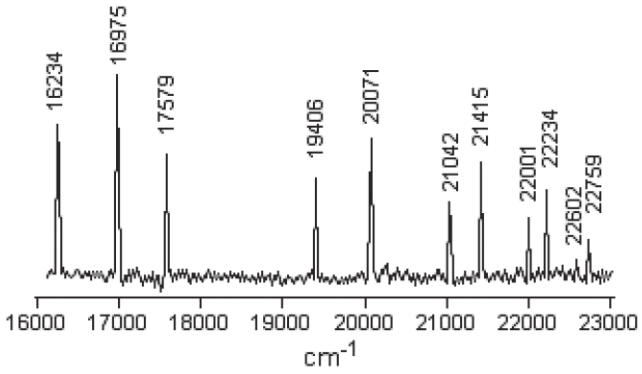
2.2- Emissão atômica e emissão molecular no UV-VIS

A emissão consiste em um fenômeno espectroscópico em que a espécie no **estado excitado** perde energia na forma de radiação eletromagnética ao retornar ao seu estado fundamental. **Altas temperaturas** ou **absorção de luz** podem promover uma espécie a um dos seus estados excitados.

Na emissão, ocorre, portanto, 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.

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. A base do espectro é ruidosa devido a flutuações normais dos equipamentos.



Espectro de emissão atômica do sódio[1]

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.



Fluorescência e fosforescência

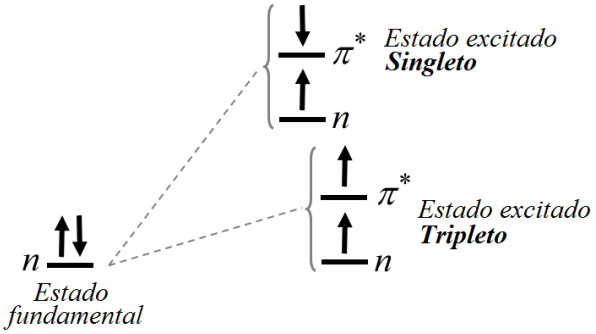
A emissão de luz por uma molécula que se encontra em um estado excitado é denominada **luminescência.** Dois exemplos de luminescência são particularmente importantes para sua prova: **fluorescência** e a **fosforescência**.

As técnicas baseadas em luminescência são muito mais sensíveis que as técnicas de absorção, pois espécies químicas "brilham" (emitem luz) em uma direção que não há outra fonte de luz.

Suponha que uma dada molécula possui um par de elétrons não ligantes (n) e é excitada por meio de uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Um elétron ocupará o orbital n e outro ocupará o orbital π^*. Nessa situação de dois orbitais incompletos, a molécula poderá se apresentar num estado singleto, no qual os dois elétrons apresentam spins opostos, ou no estado tripleto, caso os dois elétrons apresentem spins paralelos (de mesmo sinal), conforme figura abaixo. Lembrando que elétrons podem apresentar spin +1/2 e -1/2. A

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

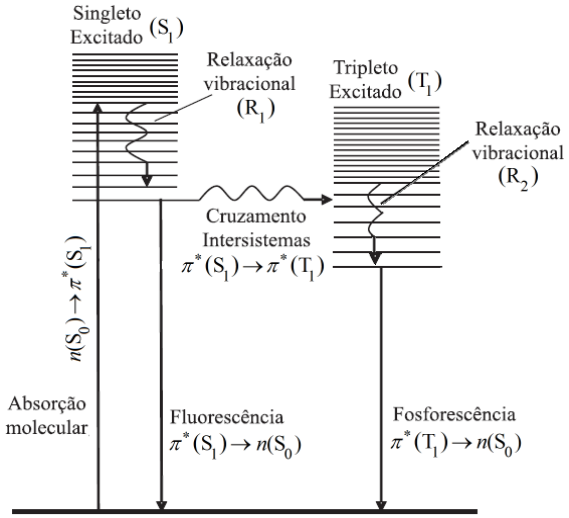
regra de Hund ou Princípio da Máxima Multiplicidade estabelece que menor será a energia de um estado, quanto maior for o seu número de elétrons com spins paralelos em orbitais incompletos. Logo, o estado tripleto apresentará menor energia que o estado singleto.



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

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 seguida, ocorre **a relaxação vibracional (R_1)**, também chamada de **decaimento energético**, para um nível de menor energia de S_1. Essa transição é não radioativa porque a energia é transferida por meio de colisões para moléculas vizinhas (elevação de temperatura).

Se a molécula excitada retornar de S_1 diretamente para S_0, ocorre o processo de **fluorescência**, isto é, emite um fóton. Portanto, essa transição ocorre entre estados com o mesmo número quântico, uma vez que ambos são singletos. Por outro lado, caso a molécula migrar de S_1 para T_1 (mudança de número quântico) por meio de um processo não radioativo denominado **cruzamento intersistemas**, ocorrerá uma nova relaxação vibracional (R_2), e em seguida, acontecerá a **fosforescência**, em que a molécula emitirá um fóton retornando de um dos estados de T_1 para S_0. Na fosforescência, a transição ocorre entre estados com diferentes números quânticos, já que envolve um estado tripleto e um singleto.



Transições eletrônicas radioativas e não radioativas que explicam os fenômenos fluorescência e

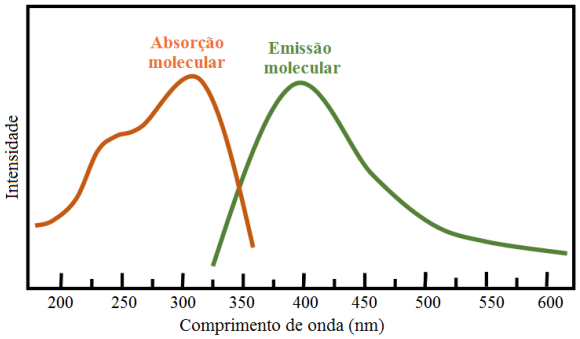
fosforescência[2]

S_1 e T_1: são estados excitados com menor energia, singletos e tripletos, respectivamente, os quais apresentam vários níveis rotacionais e vibracionais, que resultam em vários patamares energéticos muito próximos.

S_0: é o estado fundamental singleto

Vale destacar que, como uma parte da energia inicial foi perdida em uma relaxação vibracional (R_1), então o fóton emitido na fluorescência apresentará energia menor que o fóton absorvido. Na fosforescência, o fóton emitido também apresentará energia menor que o fóton absorvido. **Por isso, é bem comum moléculas absorverem radiação UV (região mais energética) e emitirem luz (na forma de fluorescência) na região do visível, isto é, luz com maiores comprimentos de ondas.**

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.



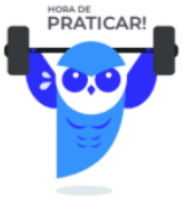
A fluorescência e fosforescência têm sido bastante explorados para análises de identificação e quantificação. Uma diferença prática significativa entre esses dois processos é o **tempo de vida**. Enquanto a fluorescência apresenta tempos de vida curtos (10^{-8} a 10^{-4} s), o tempo de vida da fosforescência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

Em resumo, destaco algumas diferenças principais:

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

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

Fosforescência	$\pi^*(T_1) \rightarrow n(S_0)$	Improvável	Longo 10^{-4} a 100 s



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

Comentários

É correto afirmar que a fosforescência e a fluorescência são processos fotofísicos. Entretanto, na 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 reemiti-la em um comprimento de onda maior, sendo este o fenômeno da fluorescência.

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

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

Comentários

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

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

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

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

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

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

Resposta: letra C

QUESTÕES COMENTADAS

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.

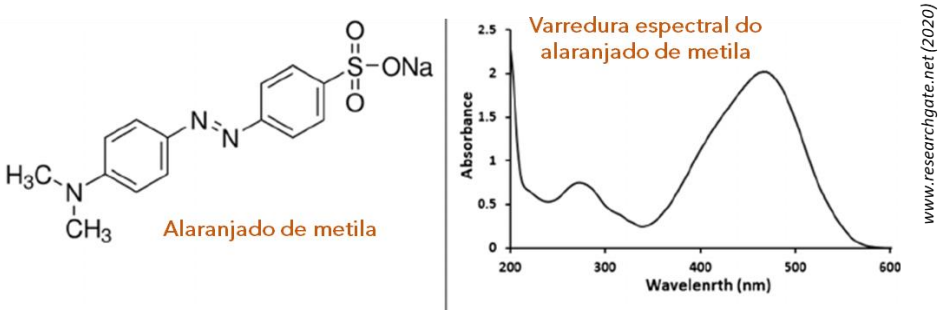
D) Na espectroscopia de absorção atômica com ionização em chama, o espectro de um átomo é sempre igual ao do seu íon.

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. (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.

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. (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

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

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

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

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

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

e) Não é possível analisar espécies não absorventes.

Comentários

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

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

Letra C: correta. Conforme discutido na letra B.

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

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

Resposta: letra C

5. (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

6. (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

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

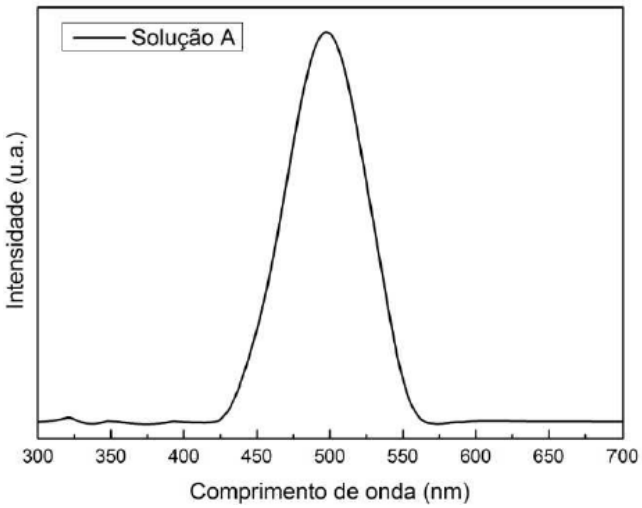
Comentários

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

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

Resposta: errado

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



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

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

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

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

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

Comentários

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

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

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

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

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

Resposta: letra E

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

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

a) 0,1.

b) 0,3.

c) 0,5.

d) 1,0.

e) 1,2.

Comentários

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

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

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

$$Abs = \varepsilon b M$$

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

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

em que M é a concentração molar.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Resposta: letra A

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

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

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

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

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

Assinale o que for correto:

a) Apenas as afirmações I e II são verdadeiras.

b) Apenas as afirmações II e III são verdadeiras.

c) Apenas as afirmações III e IV são verdadeiras.

d) Todas as afirmações são verdadeiras.

e) Nenhuma das afirmações é verdadeira.

Comentários

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

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

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

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

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

Resposta: letra B

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

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

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

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

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

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

Comentários

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

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

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

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

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

Resposta: letra A

12. (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

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

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

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

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

É correto o que consta APENAS em

A) I.

B) II.

C) III.

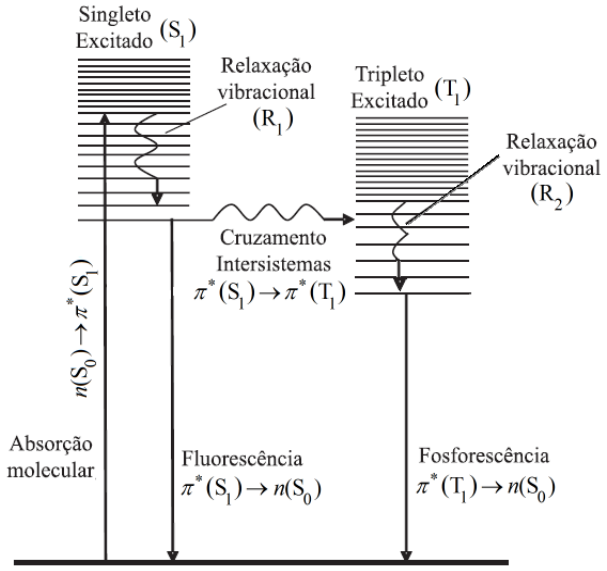
D) I e II.

E) II e III.

Comentários

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Responda corretamente:

a) Somente a afirmativa III é correta.

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

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

d) Somente as afirmativas I e III são corretas.

Comentários

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

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

Afirmativa III: correta.As moléculas são promovidas a estados vibracionais e rotacionais excitados quando absorvem radiação da região do infravermelho. Ou seja, aumentam a vibração de suas ligações e a sua energia cinética. A existência de ligações químicas covalentes polares é pré-requisito para absorção na região do infravermelho. Infelizmente a questão se torna questionável ao afirmar que os átomos vibram, quando, na verdade, são as ligações que vibram e aumentam sua vibração com a absorção de radiação eletromagnética. Essa afirmativa poderia ser, portanto, objeto de recurso.

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

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

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

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

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

$$Abs = abc$$

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

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

Resposta: letra D

GABARITO

1	E
2	D
3	Certo
4	C
5	C
6	Errado
7	Errado
8	E
9	A
10	B
11	A
12	Certo
13	D
14	D

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.