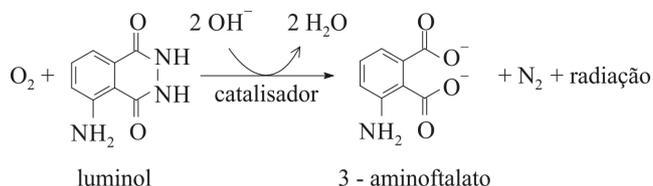


CONHECIMENTOS ESPECÍFICOS

O composto conhecido como luminol é empregado para a detecção de sangue em perícias criminais. Em meio básico, em presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e de um catalisador adequado, o luminol é oxidado ao ânion 3-aminofталato, o qual é obtido inicialmente em um estado excitado, mas que rapidamente libera o excesso de energia emitindo radiação na faixa do azul.



A oxidação do luminol é realizada pelo O_2 (g) formado a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), de acordo com a equação:

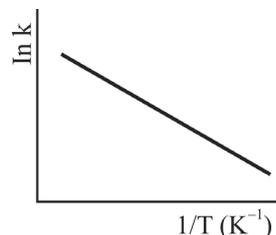
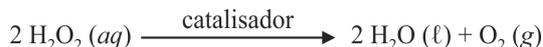


Sem a presença de um catalisador, a decomposição em questão é bastante lenta. Entretanto, o ferro presente na hemoglobina do sangue catalisa a decomposição e o O_2 (g) formado rapidamente oxida o luminol, ocasionando a característica luminescência azul.

Com relação à reação apresentada e às espécies nela envolvidas, e considerando a primeira constante de ionização ácida do H_2O_2 igual a $2,4 \times 10^{-12}$, julgue os itens a seguir.

- 51 A partir das posições relativas dos elementos na tabela periódica, é possível inferir que um átomo neutro de ferro apresenta maior raio atômico do que um átomo neutro de manganês.
- 52 Átomos de ferro e de manganês com números de massa iguais a 55 e 54, respectivamente, possuem o mesmo número de nêutrons.
- 53 A massa molar da molécula de luminol é superior a 176,0 g/mol.
- 54 No ânion 3-aminofталato, todos os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio se encontram em um mesmo plano.
- 55 A molécula de H_2O_2 é apolar e apresenta menor ponto de ebulição normal do que a água.
- 56 Na molécula do luminol, os hidrogênios do grupo NH_2 ligado ao anel aromático são mais ácidos do que os hidrogênios dos grupos NH presentes no segundo ciclo.
- 57 A quantidade de calor liberada por mol de moléculas de H_2O_2 decompostas é maior na reação realizada em presença do catalisador do que na reação não catalisada.
- 58 Em solução aquosa com pH igual a 10,0, o grau de ionização ácida do H_2O_2 é superior a 2,0%.

A seguir são apresentadas informações referentes à reação de decomposição do H_2O_2 .



A figura precedente mostra o gráfico do logaritmo neperiano da constante de velocidade k da reação em função do recíproco da temperatura, sendo que a equação que descreve a reta obtida é $y = 30 - 3,0 \times 10^4 x$.

Tabela I

composto	ΔG°_f (kJ/mol)
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	134
$\text{H}_2\text{O} (\ell)$	237
$\text{O}_2 (\text{g})$	-

Tabela II

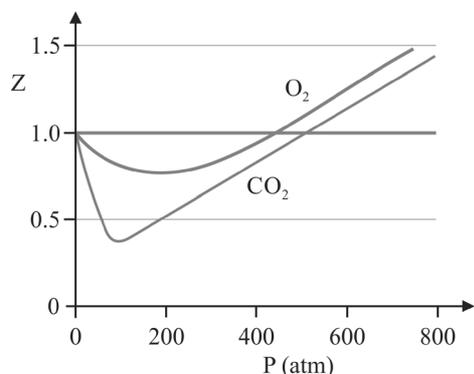
ligação	H°_f (kJ/mol)
O—O	157
O=O	496
O—H	463

Nas tabelas I e II são apresentadas, para uma temperatura de 25 °C, as energias livres de Gibbs padrão de formação (ΔG°_f) para as espécies envolvidas na reação e algumas entalpias padrão de ligação (H°_f), respectivamente.

Considerando que a reação de decomposição do H_2O_2 seja exotérmica e se processe de acordo com uma cinética de primeira ordem, e que a constante universal dos gases seja igual a $8,3 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$, julgue os itens subsequentes, acerca da reação em questão.

- 59 A partir do gráfico apresentado e de acordo com a equação de Arrhenius, é possível determinar que a energia de ativação da reação é superior a $1,0 \times 10^5 \text{ J} \times \text{mol}^{-1}$.
- 60 A curva resultante da plotagem do logaritmo neperiano da concentração do H_2O_2 em função do tempo de reação resulta em uma reta com inclinação negativa.
- 61 O tempo necessário para que a concentração de H_2O_2 caia a 10% do valor inicial equivale a $10 \times e^k$, em que k é a constante de velocidade da reação de decomposição do H_2O_2 .
- 62 O fato de a reação de decomposição do H_2O_2 ser de primeira ordem implica tratar-se de uma reação elementar.
- 63 Em temperaturas mais elevadas, o valor da constante de equilíbrio da reação de decomposição do H_2O_2 é superior ao verificado em temperaturas mais baixas.
- 64 A reação de decomposição do H_2O_2 libera maior quantidade de calor quando é realizada à pressão constante de 1 bar do que quando é realizada a volume constante.

- 65 As entalpias padrão de ligação fornecidas permitem determinar que a decomposição de 1,00 mol de H_2O_2 , quando realizada à pressão constante de 1 bar e a 25°C , libera quantidade de calor superior a 100 kJ.
- 66 A constante de equilíbrio da reação de decomposição de 1 mol de H_2O_2 , a 25°C , é superior a e^{50} .

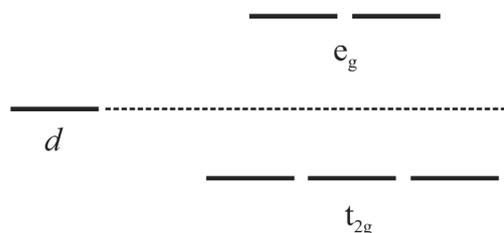


O $\text{O}_2(\text{g})$ produzido na decomposição de 4,00 mol de H_2O_2 foi coletado a uma pressão de 1,00 atm e uma temperatura de 300 K. Posteriormente, o gás foi comprimido adiabaticamente pelo deslocamento de um pistão móvel até que a pressão interna atingisse 300 atm. Imediatamente após a compressão, a temperatura verificada foi T_2 .

A figura precedente mostra o gráfico do coeficiente de compressibilidade (Z) dos gases O_2 e CO_2 em função da pressão para a temperatura T_2 . Considerando a situação hipotética apresentada e as informações fornecidas, que a constante universal dos gases seja igual a $0,082 \text{ atm} \times \text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$, que a 300 K e 1,00 atm o $\text{O}_2(\text{g})$ e o $\text{CO}_2(\text{g})$ apresentem comportamento de gás ideal, e que a 300 atm e a uma temperatura T_2 o $\text{O}_2(\text{g})$ e o $\text{CO}_2(\text{g})$ obedeçam a equação de estado de van der Waals expressa como:

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \text{ julgue os itens que se seguem.}$$

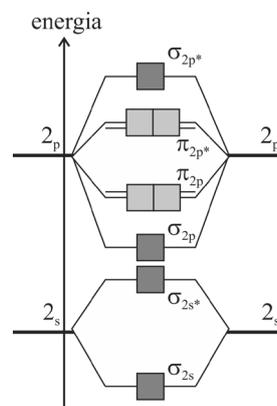
- 67 A uma pressão de 1,00 atm e temperatura de 300 K, o volume ocupado pelo $\text{O}_2(\text{g})$ formado na decomposição de 4,00 mol de H_2O_2 será superior a 46,0 L.
- 68 A temperatura T_2 é inferior àquela verificada imediatamente antes da compressão.
- 69 Quando atingida a pressão de 300 atm e a temperatura T_2 , o volume ocupado pelo gás será menor do que aquele que seria ocupado, nas mesmas condições, por um gás ideal.
- 70 A partir do gráfico apresentado, conclui-se que o $\text{CO}_2(\text{g})$ apresenta a constante b na equação de van der Waals inferior à do $\text{O}_2(\text{g})$.



Na hemoglobina, um íon Fe^{2+} se encontra coordenado a quatro átomos de nitrogênio de um anel porfirínico e a mais um nitrogênio de um grupo histidina que faz parte da proteína. A sexta posição na geometria octaédrica pode ser preenchida por uma molécula de O_2 para formar a oxiemoglobina, responsável pelo transporte do O_2 pela corrente sanguínea. De acordo com a teoria do campo cristalino, a oxiemoglobina consiste em um complexo de *spin* baixo. Por outro lado, se a molécula de O_2 é substituída por uma molécula de H_2O , tem-se então um complexo de *spin* alto. A figura precedente mostra os níveis de energia para os orbitais d antes e após o desdobramento pelo campo cristalino em um complexo octaédrico.

Com base nas informações e na figura apresentadas e considerando que a configuração eletrônica do íon Fe^{2+} é d^6 , julgue os próximos itens, de acordo com a teoria do campo cristalino.

- 71 A partir das informações fornecidas, conclui-se que a molécula de H_2O é um ligante de campo mais fraco do que a molécula de O_2 .
- 72 A oxiemoglobina possui 4 elétrons desemparelhados e, por este motivo, apresenta comportamento paramagnético.
- 73 Na hemoglobina com uma molécula de H_2O substituindo a molécula de O_2 , a energia de estabilização do campo cristalino é igual a $-0,4 \times \Delta_{\text{oct}}$, em que Δ_{oct} é o valor do desdobramento do campo cristalino.



Peter William Atkins e Loretta Jones. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5.ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2012 (com adaptações).

A figura anterior mostra o esquema de orbitais moleculares resultantes da combinação dos orbitais 2s e 2p dos átomos de oxigênio na molécula de O_2 .

Com base no diagrama apresentado e na teoria dos orbitais moleculares (TOM), julgue os itens subsequentes.

- 74 A TOM mostra que, no estado fundamental de energia, a molécula de O_2 apresenta todos os elétrons emparelhados e, por esse motivo, não apresenta comportamento magnético.
- 75 De acordo com a TOM, o íon molecular O_2^+ possui ordem de ligação maior do que a molécula neutra de O_2 .

Considerando que a análise de uma amostra de minério de chumbo tenha apresentado os seguintes resultados percentuais (%): 8,10; 8,32; 8,12; 8,22; 7,99; 8,31, julgue os itens a seguir, relativos a esses dados.

- 76 O valor médio do teor de chumbo presente na amostra foi superior a 8%.
- 77 O desvio padrão da análise em apreço é dado pela raiz quadrada do valor médio dividido pelo número de amostras, no caso, 6.
- 78 A variância dos dados em apreço é dada pelo valor do desvio padrão ao quadrado.
- 79 O coeficiente de variação da análise é dado pela razão entre o desvio padrão e a média, multiplicada por 100%.

Tendo em vista que, do ponto de vista prático, a quimiometria permite planejar ou selecionar condições ótimas de medidas e experimentos e, com isso, extrair o máximo de informação de dados químicos, julgue os itens seguintes, relativos a esse assunto e a aspectos a ele correlacionados.

- 80 Se o espectro de absorção UV-vis da solução de um certo composto puro apresentar duas transições eletrônicas, então as absorvâncias nesse espectro estarão altamente correlacionadas e dependerão apenas de um único fator, a concentração.
- 81 A análise das componentes principais é um método de decomposição de matrizes cujo resultado permite agrupar amostras com características similares e discriminar amostras com características distintas.
- 82 Para se fazer uma avaliação sistemática dos efeitos de duas temperaturas, duas pressões e duas concentrações de reagentes sobre o rendimento de uma reação química genérica devem ser realizados, pelo menos, oito experimentos.
- 83 A calibração multivariada por mínimos quadrados parciais para análise discriminante, ou PLS, é um método supervisionado que não exige o uso de amostras conhecidas para o seu treinamento.

Tendo em vista que a inclusão de marcadores fotoluminescentes em munição livre de chumbo faz que o disparo de munição marcada dessa maneira produza resíduos luminescentes facilmente identificáveis na presença de luz ultravioleta, julgue os itens subsequentes, relacionados ao fenômeno de fotoluminescência envolvido nessa aplicação.

- 84 A fotoluminescência é um fenômeno que envolve unicamente transições entre níveis eletrônicos na matéria.
- 85 A absorção de energia por uma molécula ocorrerá somente se as distâncias internucleares nos seus estados fundamental e excitado forem iguais.
- 86 A fosforescência é um processo fotofísico lento, pois envolve uma transição radioativa entre estados de mesma multiplicidade.
- 87 O rendimento quântico é uma medida da taxa de eventos induzidos pela radiação dividida pela taxa de absorção de fótons.
- 88 Quando um estado excitado singleto decai para o estado fundamental, o rendimento quântico de emissão depende apenas do somatório dos rendimentos quânticos de absorção e emissão.

A cromatografia é um método físico-químico de separação, identificação e quantificação de componentes de uma mistura e seu uso é difundido em diversas áreas, inclusive na área forense. Tendo em vista que esse método pode ser executado de diferentes maneiras, julgue os seguintes itens.

- 89 O estado físico da fase estacionária define as cromatografias gasosa, líquida e supercrítica.
- 90 A cromatografia líquida com fase normal é aquela em que a fase estacionária é mais polar do que a fase móvel, enquanto que a cromatografia com fase reversa é aquela em que a fase móvel é mais polar.
- 91 A eluição da amostra do tipo isocrática é empregada quando há forte afinidade entre os componentes da amostra e a fase estacionária.
- 92 O tempo de retenção dos componentes de uma amostra depende da sua afinidade com a fase estacionária; se essa afinidade for grande, o tempo de retenção também será grande.
- 93 Na cromatografia líquida por exclusão de tamanho, componentes de massa molar alta apresentam tempo de retenção longo, enquanto componentes de massa molar mais baixa apresentam tempo de retenção curto.

Tendo em vista que as fibras têxteis são formas comuns de evidências encontradas em uma cena de crime, e que diferentes técnicas analíticas podem auxiliar na identificação dessas evidências, entre elas a espectroscopia no infravermelho e a espectrometria de massas, julgue os itens que se seguem, relativos a essas técnicas analíticas.

- 94 Na espectrometria de massas, um composto é ionizado, os íons são separados de acordo com sua razão massa/carga e o número de íons representando cada razão é registrado em um espectro.
- 95 Os mecanismos de fragmentação molecular na espectrometria de massas dependem da energia de ionização da fonte do espectrômetro.
- 96 Um azocomposto de fórmula molecular $C_{17}H_{11}N_3F_3O_4S$ apresentará um espectro de massas com um único pico em $m/z = 410$, quando este for obtido por ionização de elétron-*spray* em modo negativo.
- 97 A discriminação entre uma fibra têxtil de algodão e outra de poliamida pode ser realizada por espectroscopia no infravermelho.

Alguns reagentes específicos podem ser empregados na identificação de drogas ilícitas, por meio da formação de produtos coloridos e rapidamente identificáveis a olho nu, como o reagente de Marquis, empregado para identificar metanfetaminas; o reagente de Scott, usado para identificar cocaína; e o reagente de Simons, usado para discriminar entre anfetaminas e metanfetaminas.

Tendo o texto precedente como referência inicial, julgue os itens subsequentes, relativos a aspectos diversos pertinentes a química analítica.

- 98 O volume de formaldeído 45% (densidade = $0,815 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$; massa molar = $30,031 \text{ g mol}^{-1}$) necessário para se preparar 100 mL de uma solução de concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ é superior a 82 mL.
- 99 Se uma amostra apreendida contiver anfetamina, metanfetamina e cocaína, esses componentes poderão ser facilmente identificados a olho nu por cromatografia em camada delgada, sem a necessidade do uso dos indicadores citados no texto em apreço.

100 Se uma amostra apreendida contiver anfetamina, metanfetamina e cocaína como adulterantes, a espectrometria de massas com ionização por impacto de elétrons será a melhor técnica para a identificação de um ativo majoritário, como o clorofenil piperazina, nessa mistura.

Uma empresa da área farmacêutica com sede no Canadá desenvolveu um novo fármaco no laboratório da cidade de Toronto em parceria com duas universidades da região. O medicamento, que utiliza como princípio ativo uma droga psicoativa cujo uso recorrente pode levar à dependência física ou psicológica, promete ser um importante aliado de pessoas que desejem abandonar o consumo de cigarros.

A partir dessa situação hipotética, julgue os itens a seguir de acordo com a Lei n.º 6.360/1976 e suas alterações.

101 Caso a empresa escolha o Brasil para realizar o primeiro registro e a comercialização da nova droga, ela deverá fazer os testes clínicos no território brasileiro.

102 No caso de o fabricante já ter conseguido registro no Canadá e em outros países, bastará, para iniciar a sua comercialização em território brasileiro, protocolar na ANVISA o pedido de registro.

103 Após a obtenção do registro do novo fármaco canadense, o fabricante deverá revalidá-lo a cada cinco anos, para garantir a comercialização do medicamento.

104 A obtenção do registro não garantirá ao fabricante a comercialização ininterrupta do medicamento no período inicialmente autorizado pela ANVISA.

105 O medicamento canadense para combate ao tabagismo deverá, além de estar em acordo com as exigências usuais para registro de medicamentos, atender a normas específicas de comercialização.

106 Modificações na formulação do novo fármaco canadense poderão ser feitas sem a necessidade de autorização do Ministério da Saúde desde que não sejam alterados os compostos químicos utilizados na formulação.

As cochonilhas são um gênero de insetos que comumente atacam plantas ornamentais cultivadas em residências no Brasil, como as orquídeas, os cactos e as suculentas. Existem no mercado, para a higienização e controle dessas pragas nos orquidários, inseticidas à base de compostos químicos sintéticos ou de extratos vegetais com atividade biológica, como o óleo de Neem. Além disso, o orquidófilo dispõe de livros e sítios da Internet com receitas de preparo caseiro de soluções capazes de atacar esses insetos.

Tendo o texto precedente como motivador, julgue os itens que se seguem, acerca do uso de inseticidas para controle de cochonilhas.

107 O orquidófilo não necessita de registro para preparar inseticidas para uso próprio.

108 Para a comercialização de produtos naturais, tais como extrato de Neem ou pó de fumo, que visam ao controle de insetos em plantas ornamentais, é desnecessário o registro da ANVISA, pois esses produtos não possuem compostos químicos sintéticos.

Com relação à legislação que regulamenta o setor de agrotóxicos no Brasil, julgue os itens subsequentes.

109 Um novo agrotóxico comercial não pode ser registrado se for comprovadamente tóxico.

110 O registro de um novo agrotóxico exige, além de conhecimento científico a respeito de mecanismos de desativação dos componentes do agrotóxico, tecnologia disponível para realizar a desativação.

111 Mesmo em regiões de pequenos produtores, que utilizam baixas quantidades de agrotóxicos, é vedado aos comerciantes retalhar embalagens sem autorização prévia do responsável técnico do produto e das autoridades competentes.

112 Os danos ao meio ambiente e à saúde pública decorrentes de fabricação, transporte, comercialização e uso de agrotóxicos são de responsabilidade exclusiva do fabricante e do responsável técnico.

113 Para ser comercializado, o agrotóxico deve apresentar rótulo e bula em português, com informações sobre o registro do produto, sua origem, sua composição e cuidados necessários para sua manipulação, mesmo quando o produto for importado.

114 O importador de agrotóxicos, pessoa física ou jurídica, é o responsável pelo destino adequado das embalagens após o uso do agrotóxico.

Para fiscalizar o mercado de combustíveis, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) criou o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC). Nesse programa, diversos laboratórios do país, em sua maioria de universidades públicas federais, são contratados e participam da amostragem e análise de combustíveis em postos de distribuição, devendo atender a norma ABNT NBR ISO/IEC n.º 17.025:2017 e participar de um programa interlaboratorial coordenado pela ANP. Com relação aos laboratórios contratados pela ANP para o PMQC, julgue os itens seguintes.

115 A credibilidade nos laboratórios contratados pela ANP, que seguem todos os critérios de qualidade na prestação de serviços, faz que donos de postos de revenda de combustíveis e consumidores utilizem os serviços desses laboratórios credenciados em caso de disputas judiciais.

116 A obrigatoriedade de participação em programa interlaboratorial visa monitorar a validade dos ensaios e das calibrações realizadas por cada laboratório.

117 A calibração dos laboratórios deve apresentar, sempre que possível, rastreabilidade em unidades de medida do Sistema Internacional (SI). Quando a rastreabilidade não pode ser realizada em unidades de medida do SI, devem ser usados materiais de referência certificados.

118 Por participarem de um programa interlaboratorial coordenado pela ANP, os laboratórios contratados estão dispensados de realizar auditorias internas.

119 O acesso a instalações e equipamentos usados em laboratórios que pertençam às universidades federais para prestação de serviços de análise de combustível deve ser restrito a alunos, professores e técnicos credenciados, ainda que se trate de infraestrutura pública.

120 O laboratório contratado deverá possuir um procedimento padrão para coletar amostras de combustíveis.