Chemistry for Life,

Chemistry for better Life

Exame Prático

05 jul 2006

Gyeongsan, Korea

Generalidades

- **Você tem 5 horas para completar o exame. Administre bem o tempo. O experimento 1 (10 pontos) deve demorar cerca de 1 hora, o experimento 2 (15 pontos) 2 horas e o experimento 3 (15 pontos) também 2 horas**
- **Escreva o seu nome e código em todas as páginas das Folhas de Resposta.**
- **Existem 7 páginas de Teste e 7 páginas de Folhas de Resposta**
- **Escreva as respostas e os cálculos nas caixas apropriadas**
- **Use apenas a caneta esferográfica, a régua e a calculadora fornecidos**
- **Se achar necessário, você pode pedir uma cópia da versão em Inglês**
- **As figuras para complementar as Instruções sobre o espectrofotômetro, os cartuchos C-18 e a pró-pipeta, são fornecidas em folha separada.**
- **Amostras suplementares ou material suplementar serão fornecidas descontando um ponto por cada item (exceto água destilada)**
- **Você pode ir ao banheiro, desde que peça permissão.**
- **Depois de acabar o teste, coloque todas as folhas (Folhas de Teste e Folhas de Resposta) no envelope e feche-o.**
- **Permaneça sentado até receber instruções para sair.**
- **Você pode levar o estojo, caneta, régua, calculadora e cartuchos C-18 para casa.**

Segurança e Descarte

- **Trabalhe com bata e óculos**
- **Nenhum dos produtos usados é perigoso. Todas as soluções de ácido, base ou corantes estão diluídas. No entanto, é melhor minimizar o seu contacto com a pele. Em caso de contato limpe com os lenços de papel (Kimwipe) umedecidos.**
- **Não cheire os reagentes**
- **Coloque os produtos / soluções usados na garrafa de plástico rotulada como "DISPOSABLE". Coloque os tubos usados e / ou vidro no depósito rotulado como "Waste Basket".**

Equipamento, Produtos químicos e Material

Teste-1,2 (cesto branco)

Espectrofotômetro		1
Cubeta (1 cm)		1
Cartucho (cartridge) C18		4
Seringa de 10 mL		1
Seringa de 1 mL		1
Pipeta de Pasteur		3
Pipeta de 1 mL		1
Pipeta de 5 mL		1
Pró-pipeta		1
Balão de 10 mL		2
Bureta		1
Tubos de ensaio		20
Suporte de tubos de ensaio		1
Erlenmeyer de 50 mL		1
Béquer de 100 mL		2
Chupeta de silicone		2
Caneta esferográfica e régua		1
Pissetas		**3**
Rotulado como	Solution E	33% de etanol em água
	NaOH solution	Menos de 5 mM
	water	Água destilada
Frasco de 100 mL		**6**
Rotulado como	Solution R	Corante vermelho dissolvido na solução E
	Solution B	Corante azul dissolvido na solução E
	Solution MD	Solução mixta de B e R
	Solution MA	Solução aquosa de mistura de ácidos; ácidos acético e salicílico
	KHP	Solução de hidrogeno ftalato de potássio
	Phenolphtalein	Solução 0.05% de fenolftaleína

Teste-3 (cesto preto)

Tubos de ensaio		95
Suporte de tubos de ensaio		1
Espátula		2
Pipetas graduadas de 1.5 mL (polietileno)		15
Pinça		1
Caneta (para escrever nos tubos)		1
Papel de pH		1
Frascos de 100 mL		**3**
Rotulado como	95% EtOH	Etanol a 95%
	CH_3CN	Acetonitrila
	water	Água destilada
Frascos de 30 mL		**6**
Rotulado como	1M HCl	Solução HCl 1M
	1M NaOH	Solução NaOH 1M
	2,4-DNPH	Solução 3% de 2,4-dinitrofenil-hidrazina
	CAN	Solução 20% de nitrato de cério (IV) e amônio
	0.5% $KMnO_4$	Solução de $KMnO_4$ a 0.5%
	2.5% $FeCl_3$	Solução de $FeCl_3$ a 0,5%
Frascos de 10 mL		**7**
Rotulado como	Set□ U-1	
	Set□ U-2	
	Set□ U-3	
	Set□ U-4	
	Set□ U-5	
	Set□ U-6	
	Set□ U-7	

Como usar o espectrofotômetro

O espectrofotômetro tem 3 compartimentos – a fonte de luz, o detector e o porta-cubeta. Você encontrará o porta-cubeta aberto e deve deixá-lo de forma idêntica. A cubeta deve ser sempre colocada com o rótulo orientado para a fonte de luz (Fig. A). O espectrofotômetro já está estabilizado e pronto para ser usado. Use o seguinte procedimento para medir as absorbâncias:

a) **Encha a cubeta até cerca de 3/4 com solução E e coloque no porta-cubeta. Não feche o porta-cubeta.**
b) **Usando o mouse do computador, mova o cursor para REFERENCE e clique 3 vezes. A seguir clique MEASURE 3 vezes e obterá absorvâncias próximas de zero, em 10 comprimentos de onda, entre 470 e 650 nm com 20 nm de intervalo (Fig. B).**
c) **Encha a cubeta até cerca de 3/4 com a solução a ser medida e clique MEASURE 3 vezes. Você obterá as absorbâncias da sua amostra nos mesmos comprimentos de onda. Escreva esses valores de absorbâncias na Tabela da Folha de Respostas.**

Como usar os Cartuchos C-18

a) **O cartucho tem uma entrada e uma saída (Fig. C). A entrada tem um diâmetro maior**
b) **Para lavar ou eluir, primeiro encha a seringa com a solução apropriada e introduza-a na entrada do cartucho. Empurre lentamente o líquido para dentro do cartucho, usando o êmbolo da seringa (Fig. C & E).**
c) **Para colocar a amostra no cartucho, conecte a seringa de 10 mL à entrada do cartucho. Com uma pipeta de 1 mL transfira uma alíquota de 1,00 mL da solução para a seringa (Fig. D). Introduza a amostra no cartucho com o auxílio do êmbolo. Verifique se não fica amostra na seringa. Evite a entrada de ar no cartucho depois de ter adicionado a amostra.**
d) **O cartucho pode ser usado novamente depois de lavado com a solução E.**
e) **Separe o cartucho da seringa sempre que remover o êmbolo da seringa**

Como usar a Pró-pipeta (figura F)

Gire o disco para baixo para encher a pipeta e para cima para liberar (escoar) o líquido (Fig. F).

Fig. A Espectrofotômetro
(a face rotulada da cubeta deve estar virada para a fonte de luz)

Fig. B Tela do notebook

Fig. C Lavagem com seringa de 10 mL

Fig. D Colocação de amostra no cartucho

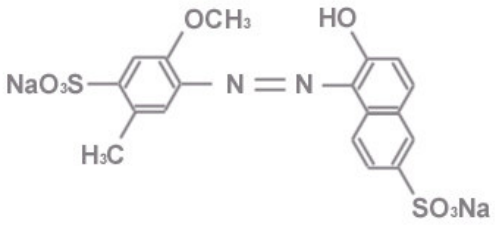
Fig. E Eluição com seringa de 1 mL

Fig. F Pró-pipeta

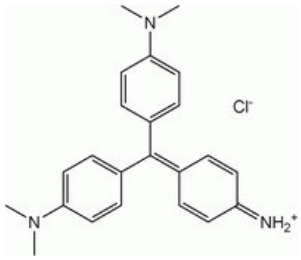
Experimento 1

Cromatografia em fase reversa: Análise Espectrofotométrica

Separação cromatográfica seguida por análise espectrofotométrica é uma das técnicas analíticas mais usadas nos laboratórios químicos de todo o mundo. Por exemplo, compostos orgânicos em uma mistura complexa são geralmente analisados por cromatografia em fase reversa com um detector espectrométrico. Na cromatografia em fase reversa, são utilizadas interações hidrofóbicas entre a fase estacionária do material (usualmente um grupo octadecil, C18) e a parte apolar do analito. O cromatograma pode ser simplificado e o composto de interesse determinado seletivamente com a escolha do detetor de comprimento de onda apropriado. Nesta parte do Exame Prático será realizada a análise espectrofotométrica de corantes, com e sem separação.



Food Red No. 40



Violeta de metila 2B

1-1. Análise Espectrofotométrica de R e B na Solução da Mistura

a) Meça as absorbâncias de ambas as soluções R (3,02 x 10^{-5} M) e B (1,25 x 10^{-5} M) (Fig. A e B). <u>Preencha</u>, com suas medidas, a Tabela existente na Folha de Respostas. <u>Desenhe</u> o espectro de absorção para o corante vermelho com a cor vermelha da caneta e, para o corante azul, com a cor azul da mesma caneta (Fig. 1-1).

b) Repita as medidas de absorbância para a solução MD. A Solução MD é uma mistura de Solução R e B em determinada proporção. <u>Acrescente</u>, na Fig. 1-1, o espectro correspondente, usando a cor preta da caneta.

c) Baseado na Lei de Lambert-Beer e usando os dados da Tabela, determine a concentração molar de ambos corantes na Solução MD. Não determine a fração de um corante subtraindo dele a fração do outro corante.

1-2. Separação Cromatográfica seguida por análise espectrofotométrica

a) Elua o cartucho (cartridge) com cerca de 10 mL de Solução E usando a seringa de 10 mL (Fig. C).

b) Coloque 1,00 mL da Solução MD dentro do cartucho (Fig. D).

c) Usando a seringa de 1 mL, elua com Solução E (Fig. E). Recolha a Solução eluída no balão volumétrico de 10 mL. Repita até que o composto vermelho seja completamente eluído e coletado.

d) Complete o balão, até a marca de 10 mL, com Solução E e agite. Denomine esta Solução de F.

e) Obtenha o espectro de absorção da Solução F tal como no Experimento 1-1. Durante a eluição ocorre diluição. Deste modo, multiplique a medida de absorbância por 10 quando for desenhar o espectro da Solução F. Desenhe o espectro com linhas tracejadas na Fig. 1-1, usando a cor vermelha da caneta.

f) Para a análise do corante vermelho (R) na Solução F, faça diluições da Solução R, tantas quantas necessárias, e construa uma curva de calibração, em um comprimento de onda de sua escolha. Desenhe a curva de calibração na folha de respostas (eixo X, concentração; eixo Y, absorbância, Fig. 1-2). Indique o comprimento de onda escolhido. A curva de calibração deve ter três pontos além da origem. Assinale, na curva de calibração, a posição da Solução F.

g) Determine a concentração de R na Solução MD original.

h) Compare esta concentração com o valor que você obteve no Experimento 1-1 e calcule a recuperação (quantidade eluída/quantidade total colocada) associada com a cromatografia.

Experimento 2

Cromatografia em Fase Reversa: Titulação Ácido-Base de Ácido Acético e Ácido Salicílico

Ácido acético (AA) e ácido salicílico (SA) têm polaridades ligeiramente diferentes e assim podem ser separados com um cartucho (cartridge) de cromatografia em fase reversa usando água destilada como eluente. AA é eluído primeiro. A quantidade total de AA e SA em uma solução de uma mistura destes compostos (solução de mistura de ácidos) será determinada por titulação. Depois, AA e SA serão determinados separadamente após separação cromatográfica.

2-1. Determinação da quantidade total de AA e SA na Solução de Mistura de Ácidos (MA)

a) Titule 10 mL de água destilada com a solução de NaOH (< 5 mM) fornecida. Anote a acidez do branco em 1 mL de água destilada, em termos do volume da solução de NaOH gasta. Leve em conta esta acidez do branco para todas as soluções nas análises subsequentes. Mostre as correções na parte de cálculos na folha de respostas.

b) Padronize a solução de NaOH com 2,00 mL da solução padrão de KHP (hidrogeno ftalato de potássio) fornecida (1,00 x 10^{-2} M). Repita e determine a concentração da solução de NaOH. Mostre (cálculos) como você levou em conta a acidez do branco.

c) Retire 1,00 mL da solução MA e determine a acidez total. Repita e determine o número total de moles de AA e SA contidos em 1,00 mL da solução MA.

2-2. Separação por fase reversa e Titulação

a) Elua um novo cartucho C-18 com cerca de 10 mL de água destilada usando para isto a seringa de 10 mL.

b) Coloque 1,00 mL da Solução MA no cartucho. Colete no tubo 1 o líquido que elui na saída do cartucho (Fração 1).

c) Elua com 1 mL de água destilada. Colete o eluente em um tubo de ensaio (Fração 2). Repita este procedimento até a Fração 20. Você terá 20 tubos de

ensaio com cerca de 1 mL de líquido em cada tubo.

d) Titule a acidez em cada tubo de ensaio. Determine o volume da solução de NaOH consumida e a quantidade de ácido(s) em cada tubo de ensaio. Faça um gráfico na folha de repostas (Fig. 2-2) mostrando a quantidade de ácido(s) em cada tubo de ensaio.

e) A acidez do branco e a acidez residual (*background, d*evido à saída de material residual da coluna) devem ser subtraídos. Na determinação da quantidade de AA eluído, despreze os tubos que contêm somente traços de ácido. Os tubos 2 e 3 contêm a maior parte de AA. Calcule a quantidade total of AA eluída somando as quantidades de AA nos tubos. Similarmente, calcule a quantidade total de SA eluída. Indique, na Fig. 2-2, que frações você usou para obter a quantidade de cada ácido.

f) Calcule a porcentagem molar de AA na solução MA.

Experimento 3

Análise Qualitativa de Compostos Orgânicos

Neste experimento sua tarefa é identificar sete sólidos desconhecidos, dentre uma lista de compostos da página 7, os quais são drogas comuns no dia-a-dia e valiosos agentes em química orgânica. Para isto, faça os testes químicos com os compostos desconhecidos de acordo com os procedimentos indicados abaixo e analise seus resultados.

- Compostos desconhecidos
Set□ U-1, Set□ U-2, Set□ U-3, Set□ U-4, Set□ U-5, Set□ U-6, Set□ U-7

Procedimentos

Comentários úteis

a) O peso de uma "ponta de espátula cheia (usar a ponta na forma de colher)" de um sólido é de cerca de 15~20 mg.

b) Limpe bem a espátula com lenço de papel (*Kimwipe)* após cada utilização.

c) Após adicionar qualquer dos reagentes descritos abaixo a uma solução de uma amostra desconhecida, misture o conteúdo completamente e observe cuidadosamente a mistura resultante.

d) Para obter a pontuação completa você deve realizar todos os testes e preencher a tabela

Teste 1: Teste de solubilidade

A um tudo de ensaio, adicione uma ponta de espátula cheia (15~20 mg) de uma amostra desconhecida e 1 mL of CH_3CN. Agite o tubo de ensaio e anote a solubilidade. Repita o teste com HCl 1M, com água e com NaOH 1M.

Teste 2: Teste com 2,4-DNPH

Coloque cerca de 15~20 mg de uma amostra desconhecida em um tudo de ensaio e dissolva com 2 mL de EtOH 95%. (Para as amostras solúveis em água, dissolva cerca de 15~20 mg em 1 mL de água). Adicione cinco gotas de solução de 2,4-dinitrofenil-hidrazina em ácido sulfúrico concentrado e etanol 95% (rotulado como 2,4-DNPH) e observe o resultado.

Teste 3: Teste de CAN

Em um tubo de ensaio, misture 3 mL de solução de nitrato de cério(IV) e amônio em HNO_3 diluído (rotulado como CAN) com 3 mL de CH_3CN. Em outro tubo de ensaio adicione cerca de 15~20 mg de uma amostra desconhecida em 1 mL da mistura anterior. (Para as amostras solúveis em água, primeiro dissolva cerca de 15~20 mg em 1 mL de água e depois adicione 1 mL de CAN.) Se ocorrer mudança de cor da solução, significa que esta solução deve conter um álcool, um fenol ou um aldeído.

Teste 4: Teste de Baeyer

Em um tubo de ensaio, dissolva cerca de 15~20 mg de uma amostra desconhecida em 2 mL of CH_3CN (Para as amostras solúveis em água, dissolva cerca de 15~20 mg em 1 mL de água). Adicione, lentamente, à solução, cinco gotas de solução de $KMnO_4$ 0,5%, gota a gota, enquanto agita.

Teste 5: Teste de pH

Em um tubo de ensaio, dissolva cerca de 15~20 mg de uma amostra desconhecida em 2 mL EtOH 95% (Para as amostras solúveis em água, dissolva cerca de 15~20 mg em 1 mL de água). Meça o pH da solução com papel de pH.

Teste 6: Teste de cloreto de ferro(III)

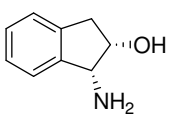
Após a medição do pH (teste 5) adicione cinco gotas de solução de $FeCl_3$ 2,5%.

Resultados

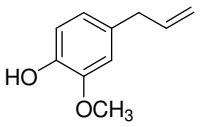
1. Anote os resultados dos seus testes na folha de respostas. Para o teste de solubilidade escreva: "*O*" se for solúvel e "*X*" se for insolúvel. Para os testes de 2 a 4 e para o teste 6 escreva: (+) para reação positiva e (–) para reação negativa. Para o teste de pH (teste 5) escreva: "*a*", "*b*" ou "*n*" para ácido, básico ou neutro, respectivamente.

2. Baseado nos resultados de seus testes, identifique, dentre as estruturas fornecidas abaixo, a estrutura mais provável para cada composto desconhecido. Escreva na caixa apropriada a letra correspondente ao composto.

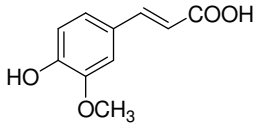
Possíveis Compostos Desconhecidos



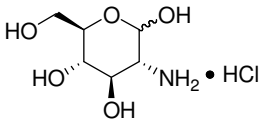
(A)



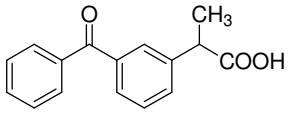
(E)



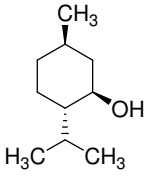
(F)



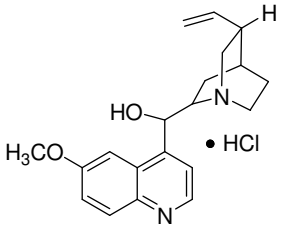
(G)



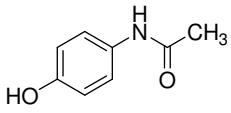
(K)



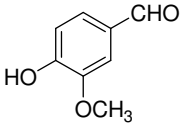
(M)



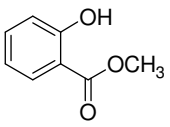
(Q)



(T)



(V)



(W)