



**EXAME PRÁTICO**

## **9ª. Olimpíada Iberoamericana de Química Castellón-Espanha**

### **Instruções Gerais**

- A duração de cada uma das provas experimentais será de até 2 horas e 30 minutos
- Apenas a folha de respostas, onde você deve escrever todos os resultados obtidos, será recolhida ao final da prova.
- Haverá um descanso de 30 minutos entre as duas provas experimentais.

### **PROBLEMA EXPERIMENTAL Nº 1**

#### **DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE VITAMINA C EM UM SUCO DE LARANJA**

##### **Objetivo**

Determinar a concentração de vitamina C em um suco de laranja.

##### **Introdução**

A província de Castellón é uma das regiões de maior produção de laranjas. Um dos principais méritos nutritivos desta fruta e, portanto do suco de laranja, é a elevada quantidade de vitamina C, solúvel em água, que não se acumula no organismo, o que implica que deve ser ingerida diariamente, de modo que a Quantidade Diária Recomendada (QDR) de vitamina C é de 60 mg.

Nesta prática vai se determinar a quantidade de vitamina C de um suco de laranja (obtido a partir de laranjas da região) mediante uma titulação redox utilizando solução de tiosulfato de sódio como agente titulante.

A vitamina C (ácido ascórbico) é oxidada por um oxidante suave como uma solução de iodo para dar lugar a ácido ascórbico desidratado segundo a reação

- 2) Coloque 25 ml de solução de  $\text{KIO}_3$  aprox.  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em um Erlenmeyer.
- 3) Acrescente 10 ml de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (utilizando dosificador do frasco de ácido sulfúrico)
- 4) Acrescente todo o conteúdo de um dos tubinhos cônicos com 1 g de KI sólido e agite a mistura até a sua dissolução.
- 5) Utilizando a bureta, adicione solução de tiosulfato de sódio até que a solução do Erlenmeyer fique de cor amarelo claro.
- 6) Acrescente aprox. 2 ml (40 gotas) do indicador de amido.
- 7) Continue adicionando solução de tiosulfato de sódio até que o desaparecimento da cor azul se mantenha por pelo menos 15 segundos.
- 8) Anote o volume da solução de tiosulfato de sódio consumido.
- 9) Repita os passos de 1 a 8, pelo menos duas vezes mais e anote o volume de tiosulfato consumido em cada caso.
- 10) Calcule a concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) da solução de tiosulfato de sódio e anote-a na folha de respostas.
- 11) Lave os Erlenmeyers e enxágue com água destilada antes de continuar com a Parte 2.

#### Parte 2:

Determinação da quantidade de vitamina C em um suco de laranja

- 1) Adicione 25,00 ml da amostra problema de suco de laranja que lhe foi entregue (rotulada com seu código de estudante) em um Erlenmeyer.
- 2) Acrescente 10 ml de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (utilizando o dosificador do frasco de ácido sulfúrico).
- 3) Acrescente todo o conteúdo de um dos tubinhos cônicos com 1 g de KI sólido e agite a mistura até a sua dissolução.
- 4) Adicione 25 ml de solução de  $\text{KIO}_3$  no Erlenmeyer.
- 5) Utilizando a bureta, adicione 5 ml de solução de tiosulfato.
- 6) Adicione aprox. 2 ml (40 gotas) do indicador de amido.
- 7) Continue adicionando solução de tiosulfato de sódio até que o desaparecimento da cor azul se mantenha por pelo menos 15 segundos.
- 8) Anote o volume da solução de tiosulfato consumido.
- 9) Repita os passos de 1 a 8, pelo menos duas vezes mais e anote o volume de tiosulfato consumido em cada caso.
- 10) Calcule a concentração ( $\text{mg}/100 \text{ mL}$ ) de vitamina C no suco de laranja e anote na folha de respostas.
- 11) Lave os Erlenmeyers e enxágue com água destilada.

1.7. Calcule o volume deste suco de laranja que deve ser consumido diariamente para suprir a Quantidade Diária Recomendada (QDR) de vitamina C. (2 pontos)

O volume de suco de laranja necessário para suprir a QDR de vitamina C é: \_\_\_\_\_ mL

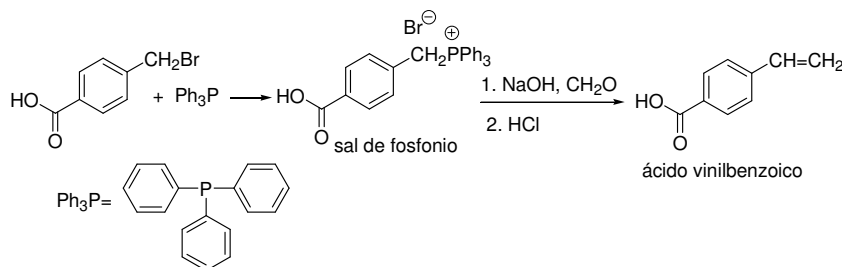
**Penalizações.**

Você pode solicitar materiais e/ou reagentes se estes se quebram ou acabam. A penalização será de 2 pontos por cada substituição.

PROBLEMA EXPERIMENTAL Nº 2

(30 pontos)

SÍNTESE DO ÁCIDO VINILBENZÓICO



Realização da prática

a) Síntese do sal de fosfônio.

Em um balão de vidro de fundo redondo, de 100 mL de capacidade, introduza uma quantidade previamente pesada de ácido 4-bromometilbenzóico (aproximadamente 1,1 g) e 1,4 g de trifetilfosfina. A seguir adicione ao balão de vidro 30 mL de acetona e um pedaço de pedra de ebulição (plato poroso). Coloque o balão de vidro de reação na manta aquecedora e conecte um condensador de refluxo. Aqueça a mistura resultante sob refluxo durante 40 minutos, contados a partir do momento em que a acetona começa a ferver. Durante o aquecimento irá sendo formado um precipitado branco que é o sal de fosfônio.

Depois dos 40 minutos de refluxo, deixe esfriar o balão de fundo redondo, e separe o sólido branco formado neste processo (o sal de

Massa de trifenilfosfina: \_\_\_\_\_

Massa de produto obtido: \_\_\_\_\_

2. A partir do peso do sal de fosfônio obtido na primeira etapa e do peso de ácido vinilbenzóico obtido, calcule o rendimento na segunda etapa do processo.

Massa de produto obtido: \_\_\_\_\_

3. Calcule o rendimento global do processo: rendimento na transformação do ácido 4-bromometilbenzóico em ácido 4-vinilbenzóico.

4. O ácido p-bromometilbenzóico e a trifenilfosfina são solúveis em acetona aquecida. Entretanto, o sal de fosfônio é insolúvel em acetona aquecida. Por que?

Indique qual é a resposta correta.

a) Porque tem um átomo de bromo.

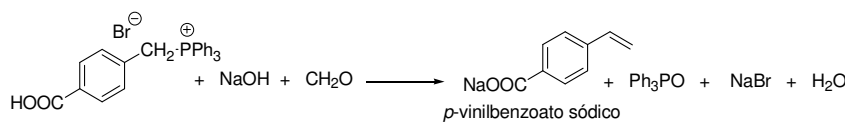
b) Porque é um composto iônico insolúvel em um solvente pouco polar como a acetona.

c) Porque a acetona é ácida.

d) Porque a acetona é básica.

A resposta correta é a letra \_\_\_\_\_

5. A reação entre o formaldeído e o sal de fosfônio em meio básico gera o p-vinibenzoato sódico segundo a reação a seguir:



5.1) Balanceie a equação desta reação acima.

5.2) Por que não se forma diretamente o ácido p-vinilbenzóico nestas condições?

a) Porque a solução está quente e é preciso deixá-la esfriar.

b) Porque o pH do meio é ácido.

c) Porque o pH do meio é básico.

d) Porque o pH do meio é neutro.

A resposta correta é a letra \_\_\_\_\_



## 9ª. Olimpíada Iberoamericana de Química Castellón, Espanha

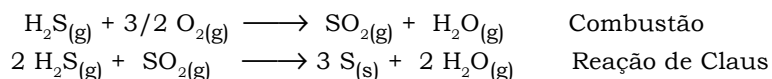
**Segunda-feira, 4 de outubro de 2004**

Problema 1. A dessulfuração da gasolina

(10 PONTOS)

No refinamento do petróleo cru tem lugar, entre outros, um processo de dessulfuração, pelo qual, o enxofre se converte em sulfeto de hidrogênio que, após processos de purificação e concentração, produz uma corrente ácida gasosa, rica em  $\text{H}_2\text{S}$  que, por sua vez, se converte em enxofre sólido para sua posterior utilização, evitando assim, a emissão para a atmosfera de gases nocivos ao meio ambiente.

A conversão do  $\text{H}_2\text{S}$  gasoso em enxofre sólido transcorre de acordo com a clássica reação de Claus. Neste processo, a terça parte do  $\text{H}_2\text{S}$  fornecido (alimentado) é queimada em um reator térmico, de maneira que o  $\text{SO}_2$  formado durante a combustão reage posteriormente, em presença de um catalisador adequado, com as duas terças partes restantes de  $\text{H}_2\text{S}$  e se produz enxofre elementar sólido e vapor de água, de acordo com as seguintes reações:



O reator térmico é alimentado com as seguintes correntes gasosas:

Corrente (1): fluxo  $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ ; pressão  $1,5 \text{ atm}$ ; temperatura  $45 \text{ }^\circ\text{C}$

Composição (% em volume):  $\text{H}_2\text{S}$   $86,0 \%$ ;  $\text{H}_2\text{O}$   $6,0 \%$ ;  $\text{CO}_2$   $8,0 \%$ .

Corrente (2): oxigênio em quantidade necessária para a primeira etapa do processo

Calcule:

a) O fluxo, em  $\text{mol/h}$ , de cada componente da corrente gasosa 1, na entrada do reator térmico.

**Problema 2. Uma indústria cerâmica.****10 PONTOS**

No entorno sócio-econômico onde se encontra a Universidade Jaime I tem grande importância o setor cerâmico, sendo nas comarcas de Castellón onde se concentra mais de 90% da produção pisos cerâmicos. Um dos setores auxiliares é a fabricação de esmaltes e pigmentos cerâmicos, processos que são realizados em temperaturas superiores a 1200 °C.

A fórmula de Seger é utilizada para expressar a composição dos esmaltes cerâmicos. Para calculá-la, os óxidos se classificam em básicos ( $M_2O$ ,  $MO$ ), anfóteros ( $M_2O_3$ ) e ácidos ( $MO_2$ ) e se indica a quantidade de substância de cada tipo de óxido com respeito a um mol de óxidos básicos totais. O óxido  $B_2O_3$  é uma exceção, é considerado ácido. Por exemplo a fórmula de Seger (razão molar de óxidos anfóteros e ácidos, relativamente aos óxidos básicos totais) para um esmalte verde é:  $(M_2O, MO) \cdot 0,455 (M_2O_3) \cdot 3,243 (MO_2)$ .

- a) Deduza a fórmula de Seger para um esmalte cerâmico que contenha 85 % de “frita” (mistura de óxidos) e 15 % de “caulin” ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ )

<i>Materia prima para a “frita”</i>	<i>Porcentagem em massa</i>
Feldespató ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ )	60 %
Borax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ )	20 %
Calcário ( $CaCO_3$ )	10 %
Quartzo ( $SiO_2$ )	7 %
Ácido Bórico ( $H_3BO_3$ )	3 %

Indique a quantidade de substância de cada componente e a quantidade de cada óxido necessária para obter 100g de esmalte.

- b) Se dispomos das seguintes matérias primas no laboratório (a pureza está expressa em porcentagem de massa):  $Y_2O_3$  (99,9 %),  $Al_2O_3$  (99,5 %),  $Nd_2O_3$  (99,8 %),  $Cr_2O_3$  (99 %),  $Co_3O_4$  (98 %)

Calcule as quantidades necessárias para obter os seguintes pigmentos cerâmicos:

- b.1) 10,00 g de  $Y_{1-x}Nd_xAl_{1-x}Cr_xO_3$  onde  $x = 0,05$   
 b.2) 10,00 g de  $CoAl_{1,25}Cr_{0,75}O_4$

Massas molares:

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Y_3Al_5O_{12}$
258,158	556,670	381,367	593,611

0,5023946 g  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  impuro

2,899 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impuro

0,2286 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  impuro

b.2) 10,00 g de  $\text{CoAl}_{1,25}\text{Cr}_{0,75}\text{O}_4$

$(1/3) \cdot 5,111 \cdot 10^{-2} = 1,704 \cdot 10^{-2}$  moles  $\text{Co}_3\text{O}_4$

4,1861 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  impuro

3,2734 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impuro

2,9425 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  impuro

**Problema 3. Recuperação de ouro, prata e platina numa ourivesaria.**

16 PONTOS

Nas mesas de trabalho dos ourives, acumula-se um resíduo que é usualmente conhecido por "escória". Esta "escória" é constituída por limalhas de ferro, cobre, prata, ouro, platina, resinas e outros produtos sólidos.

Uma amostra de 97,58 g de "escória" foi calcinada com o objectivo de eliminar todos os componentes não metálicos. De seguida foi tratada com um excesso de solução de ácido nítrico 2 M que dissolveu todo o ferro, cobre e prata para a forma de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$ . O resíduo sólido remanescente foi separado da solução por decantação. Este resíduo sólido, constituído exclusivamente por limalhas de ouro e platina foi totalmente dissolvido em água régia. A água régia é uma mistura de soluções de ácido nítrico e clorídrico concentrados, na proporção de 1:3 em volume.

A solução nítrica que contém os metais Cu, Ag e Fe foi aquecida à ebulição e diluída com água até perfazer um litro de solução (solução A).

A 10,0 mL da solução A, colocados num erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 50 mL de água destilada. Para precipitar toda a prata presente sob a forma de  $\text{AgCl}$ , adicionou-se 14,0 mL de solução 0,10 M de  $\text{NaCl}$ . Outra amostra de 25 mL de solução A foi sujeita a electrólise. Para conseguir o depósito total dos metais presentes na solução foi utilizada uma corrente de 1,5 A durante 537 s. A massa total de precipitado obtida nestas condições foi de 0,510 g.

A solução de água régia, foi tratada com uma corrente gasosa de  $\text{SO}_2$ . Este excesso de  $\text{SO}_2$  provocou a formação de um precipitado castanho esponjoso e com aspecto de barro, o qual foi separado por filtração. O precipitado, conjuntamente com o papel de filtro, foi quei-

2. Elemento	Configuração eletrônica	E. de O. mais frequente
Fe	$3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	+2 ; +3
Cu	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	+1; +2
Ag	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$	+1
Au	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$	+1 ; +3

3.1 A resposta correta é: **A** (1 ponto)

3.2 A resposta correta é: **D** (0,5 ponto)

3.3 Redutor (0,5 ponto)

4. 3, 8, 3, 2, 4; 3, 4, 3, 1, 2; 8, 30, 8, 3, 9;  
1, 4, 4, 1, 1, 1, 2; 3, 16, 18, 4, 3, 4, 8

5. A resposta correta é: **A** (1,0 ponto)

**Problema 4. Análise de uma água mineral.** 20 PONTOS

A análise de uma água mineral expressa em mg/L é a seguinte:

$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$
101,9	42,3	6,9	33,5	6,6	12,2

a) Comprove que existe o mesmo número de cargas positivas e negativas.

b) No rótulo de uma água mineral aparece com frequência o dado "resíduo seco", que corresponde à massa de sólido que se obtém ao evaporar totalmente um litro de água mineral. Neste processo decorre também a decomposição do hidrogenocarbonato de cálcio, de acordo com a equação química:



Supondo que, durante a evaporação à secura, todo o  $\text{HCO}_3^-$  se transforma em  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$  e que só este sal sofre o citado processo de decomposição, calcule o resíduo seco desta água mineral e expresse-o em mg/L.

c) Se fizermos a adição de 10,00 mL de uma solução de 0,0100 M de  $\text{AgNO}_3$  sobre 1 L desta água mineral (considere o volume aditivo),

c1) Produzir-se-á precipitado de  $\text{AgCl}$ ?

c2) Produzir-se-á precipitado de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ?

c3) Caso se produza precipitado, calcule para cada caso a massa de sal que precipita.

c4) Calcule a massa de sal que precipitará após a adição de 2,00 g de amoníaco, admitindo que não existe variação de volume.



**Problema 5. Cítricos.**

10 PONTOS

Um dos maiores prejuízos econômicos que sofrem as cooperativas agrícolas de cítricos de Castellón é o ataque dos frutos pelo fungo *Penicillium expansum*.

Está demonstrado que a lavagem dos cítricos com uma solução de um peptídeo extraído da levedura *Candida albicans* inibe a ação do fungo.

No procedimento de extração do peptídeo ativo da levedura obtém-se uma mistura de 4 peptídeos diferentes sendo por isso necessário proceder à sua purificação.

Para realizar a extração inicial dos peptídeos, partiu-se de 5 g de levedura *Candida albicans*.

A purificação da mistura de peptídeos é efetuada passando-a por uma coluna que contém um polímero que só retém cátions deixando eluir os ânions.

Têm disponíveis 3 soluções tampão (A, B e C) cuja composição está discriminada na tabela 1. Na tabela 2 encontram-se os valores de pKa das substâncias. Na tabela 3 encontram-se os valores dos pontos isoelétricos (pI) dos 4 peptídeos obtidos do extrato de levedura.

**Tabela 1**

Solução Tampão	Concentração	Concentração
A	0,50 mM NaHCO <sub>3</sub>	0,25 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
B	1,00 mM CH <sub>3</sub> COOH	0,80 mM CH <sub>3</sub> COONa
C	1,00 mM NH <sub>3</sub>	0,20 mM NH <sub>4</sub> Cl

**Tabela 2**

Substância	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,4	10,3
CH <sub>3</sub> COOH	4,8	--
NH <sub>3</sub>	9,2	--

**Tabela 3**

Peptídeo	1	2	3	4
pI	9,5	6,0	8,9	11,0

A partir dos dados anteriores:

a) Calcule o pH das soluções tampão A, B e C.  
 b) Escolha a solução tampão que deverá utilizar para eluir apenas o peptídeo 2 que revela ser o único a inibir o fungo.

- a) Nenhuma das soluções      b) Qualquer uma das soluções  
 c) tampão A                      d) tampão B                      e) tampão C

**Problema 6. Química Orgânica**

(10 PONTOS)

1 mol de composto **A** ( $C_7H_{10}O$ ), opticamente ativo, reage com 1 mol de hidrogênio, na presença de um catalisador adequado, para dar um composto **B** ( $C_7H_{12}O$ ), que é opticamente ativo. Quando o composto **B** sofre hidrogenação completa, na presença de uma quantidade catalítica de platina em carvão ativado converte-se no composto **C** ( $C_7H_{16}O$ ), que não apresenta atividade óptica. A ozonólise de 1 mol do composto **B** origina 2 mols de acetaldeído ( $CH_3CHO$ ) e 1 mol de um hidroxi-dialdeído **D** ( $C_3H_4O_3$ ). A oxidação do composto **B** origina a cetona **E** ( $C_7H_{10}O$ ), que também não apresenta atividade óptica. A hidrogenação da cetona **E** produz a 4-heptanona (heptan-4-ona).

- a) Com os dados fornecidos e sabendo que a configuração absoluta do composto **A** é *R*, desenhe as estruturas dos compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E**.
- b) Determine o volume em litros de  $H_2$ , medido à pressão de 1 atm e a  $25^\circ C$  ( $R=0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ), necessários para hidrogenar completamente 10 g de composto **B**.

**Respostas**

a)

