

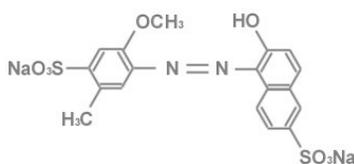


EXAME PRÁTICO

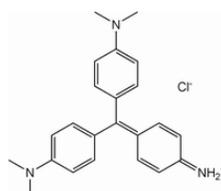
38th International Chemistry Olympiad Gyeongsan - Coréia

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

- Meça as absorvâncias de ambas as soluções R ($3,02 \times 10^{-5}$ M) e B ($1,25 \times 10^{-5}$ M) (Fig. A e B). Preencha, com suas medidas, a Tabela existente na Folha de Respostas. Desenhe 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).
- Repita as medidas de absorvância para a solução MD. A Solução MD é uma mistura de Solução R e B em determinada proporção. Acrescente, 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 (hidrogênio ftalato de potássio) fornecida ($1,00 \times 10^{-2}$ 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 respostas (Fig. 2-2) mostrando a quantidade de ácido(s) em cada tubo de ensaio.

- e) A acidez do branco e a acidez residual (*background*, devido 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 de 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 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.
- a) 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 HNO₃ diluído (rotulado como CAN) com 3 mL de CH₃CN. 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 CH₃CN (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 KMnO₄ 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.

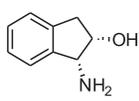
Teste 6: Teste de cloreto de ferro(III)

Após a medição do pH (teste 5) adicione cinco gotas de solução de FeCl₃ 2,5%.

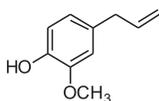
Resultados

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.

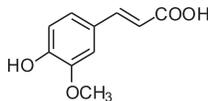
Possíveis Compostos Desconhecidos



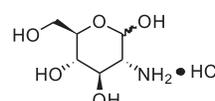
(A)



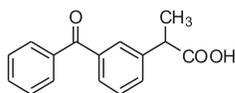
(E)



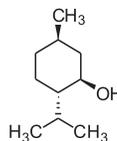
(F)



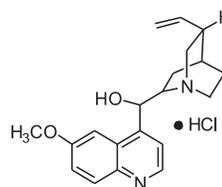
(G)



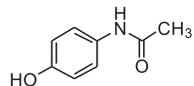
(K)



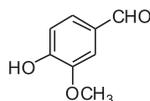
(M)



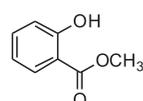
(Q)



(T)



(V)



(W)

A distância que você consegue percorrer na vida depende da sua ternura para com os jovens, compaixão pelos idosos, solidariedade com os esforçados e tolerância para com os fracos e os fortes, porque chegará o dia em que você terá sido todos eles.

George Washington Carver