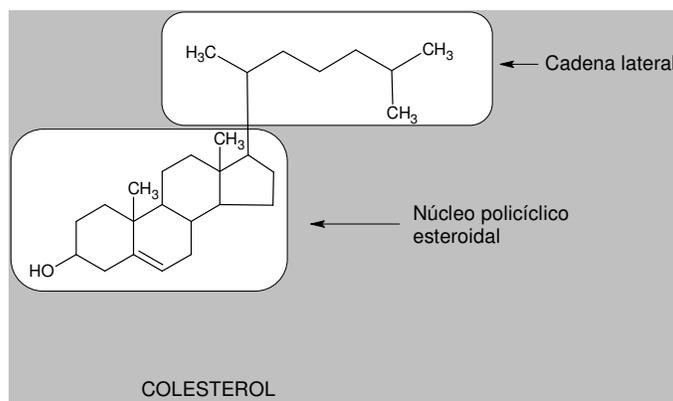


PROBLEMA 1

O óleo de soja contém 50-60% de ácido (9Z,12Z)-9,12-octadecadienóico (ácido linoleico, $C_{18:2}^{\square 9,12}$) e outros óleos saponificáveis em menor proporção. A extração deste óleo origina uma fração insaponificável, da qual se pode isolar o estigmasterol, um esteróide de fórmula $C_{29}H_{48}O$, que juntamente com o colesterol ($C_{27}H_{46}O$) obtido a partir de outras fontes, é muito utilizado como precursor na síntese de hormônios esteróides para aplicações farmacêuticas, agrícolas, biológicas etc.

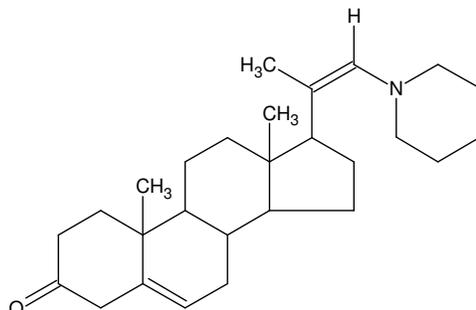
Em geral, os esteróides, apresentam um núcleo policíclico esteroidal e uma cadeia lateral, como se exemplifica na figura com a estrutura do colesterol:



Na química do estigmasterol sabe-se que:

- a sua hidrogenação total origina um **Composto A**, com a fórmula molecular $C_{29}H_{52}O$;
- a sua oxidação controlada com sais de Cr(VI) produz um **Composto B**, com a fórmula molecular $C_{29}H_{46}O$;
- a ozonólise redutora da cadeia lateral do **Composto B**, que é o isômero geométrico mais estável, produz o **Composto C** (fórmula molecular $C_{22}H_{32}O_2$) e o 2-etil-3-metilbutanal;

- iv) as modificações químicas do **Composto C** conduzem a um **Composto D**, cuja fórmula estrutural é a seguinte:



- v) a ozonólise redutora da cadeia lateral do composto anterior origina um esteróide (**Composto E**), que é de grande interesse comercial.

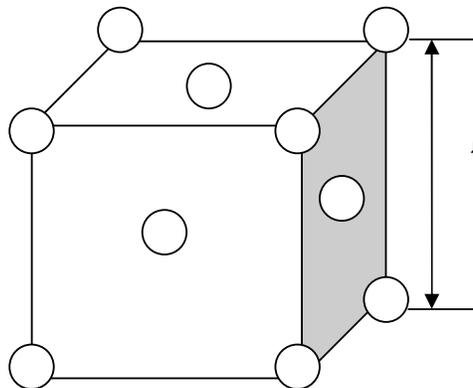
Levando em consideração a informação anterior, responda às seguintes questões:

- Qual é o grau de insaturação (número de insaturação, índice de deficiência de hidrogênio (IDH)) do estigmasterol?
- Quantas insaturações, devidas a ligações múltiplas entre átomos de carbono, apresenta a molécula deste composto?
- Qual é a fórmula estrutural do estigmasterol?
- Qual é a fórmula estrutural do Composto B?

- e) Quais são os reagentes usados na ozonólise redutora discutida no ponto iii? Quais são as estruturas dos produtos orgânicos obtidos no ponto iii?
- f) Escreva a fórmula estrutural do **Composto E**.

PROBLEMA 2

PERGUNTA 1) O alumínio cristaliza numa estrutura **cúbica de faces centradas**, como se observa na figura seguinte. A densidade do alumínio é $2,70 \text{ g/cm}^3$.



A fórmula que dá a densidade é:

$$d = \frac{n M}{N_A V}$$

f) $d =$ $\frac{n M}{N_A}$
g) V

Onde:

n = número total de átomos completos na célula unitária

V = volume da célula unitária
 M = massa molar do alumínio, 27 g/mol
 N_A = constante de Avogadro

Levando em consideração a informação anterior determine:

- 1.a) O número total de átomos de alumínio na célula unitária. Justifique a sua resposta.
- 1.b) O volume (em pm^3) da célula unitária ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$).
- 1.c) O comprimento da aresta (ℓ) da célula unitária, em pm.
- 1.d) O valor do raio

PERGUNTA 2) O alumínio é um elemento indesejável nos solos que são utilizados na agricultura, devido à toxicidade fisiológica que provoca nas plantas, impedindo a fixação do fósforo e à constante acidificação do solo. Os minerais do solo que contêm alumínio liberam íons Al^{3+} para a solução aquosa em contacto com o solo. Estes íons encontram-se na forma de um íon complexo octaédrico **A**.

A acidificação do solo é uma consequência da produção de íons hidrogênio a partir da hidrólise do íon complexo **A**. A adição de CaCO_3 tem como objetivo neutralizar os íons hidrogênio produzidos, elevando assim o pH do solo, e provocando a precipitação de uma substância **B**, que é adsorvida à superfície das partículas do solo e, deste modo, diminuir os problemas ambientais associados ao alumínio.

Com base nestas informações responda às perguntas seguintes:

- 2.a) Escreva a fórmula química e o nome do íon complexo **A**.
- 2.b) Escreva as **reações** de hidrólise do íon complexo **A** que originam a substância **B**.
- 2.c) Escreva a reação do CaCO_3 com a água.
- 2.d) Escreva o nome da substância **B**.

Problema 3.

Nas peixarias já não se descartam as escamas dos peixes, mas são vendidas devido ao colágeno, que é utilizado nos produtos cosméticos ou para tratamentos de pele. (Figura 1). Era costume descartar as escamas e a pele do peixe em lixeiras a céu aberto produzindo grandes problemas de contaminação ambiental. A pesquisa sobre os componentes destes resíduos tem demonstrado que é possível aproveitá-los na criação de produtos de maior valor agregado. Conhecer a composição destes materiais, assim como os produtos da sua hidrólise é indispensável para este aproveitamento. Por exemplo, sabe-se que a hidrólise do colágeno, principal proteína das peles dos peixes, produz principalmente os seguintes aminoácidos: prolina, glicina, hidroxiprolina, arginina, ácido glutâmico e ácido aspártico. O aproveitamento dessas peles depende das temperaturas de extração assim como do pH do meio.



Figura 1. Espécie de Tilápia presente em águas continentais da Costa Rica (*Oreochromis niloticus*).

Responda às perguntas seguintes baseados na última observação:

1.1 Um polipeptídeo do colágeno é fragmentado utilizando a prolilendopeptidase, produzindo os tetrapeptídios seguintes:

I. Arg-Glu-Asp-Pro

II. Gly-Asp-Glu-Arg

vi) Escreva a estrutura primária do **tetrapeptídeo II**. A estrutura dos aminoácidos e a respectiva abreviatura encontram-se no anexo 1.

vii) Quantas ligações peptídicas tem o tetrapeptídio I.

1.2. Escreva a estrutura química do ácido glutâmico (Glu, ver no anexo 1) na forma zwitteriônica (ion dipolar).

h) Utilizando os cinco tripeptídios, que se apresentam a seguir e identificados com uma letra maiúscula, complete o quadro 1

A **B** **C** **D** **E**

Tyr-Lys-Met *Gly-Pro-Arg* *Asp-Trp-Tyr* *Asp-His-Glu* *Leu-Val-Phe*

Quadro 1

Pergunta	Letra
Que tripeptídio contém maior quantidade de aminoácidos não polares?	
Que tripeptídio contém maior número de cadeias laterais polares?	
Que tripeptídio contém um aminoácido cuja cadeia lateral possui um átomo de enxofre?	

1.4. Marque com um (X) a resposta correta.

A temperatura de desnaturação do colágeno extraído da pele da tilápia, um peixe da Costa Rica, é de 37 °C, segundo a determinação efetuada por V. Zamora (2007), no seu trabalho final de curso "Diseño de un biomaterial a partir de colágeno de tilapia y de quitosano de camarón como soporte para aplicaciones en ingeniería de tejidos". Este fenômeno está associado a:

- () hidrólise de proteínas, originando os respectivos aminoácidos
- () perda da estrutura terciária da proteína
- () perda da estrutura primária da proteína
- () perda total da atividade protéica.

Problema 4.

Pergunta 1. Uma amostra de 2,00 mL de urina foi analisada para determinar a concentração total de fosfatos. Adicionaram-se os reagentes apropriados para provocar uma coloração e diluiu-se para 100,0 mL. As medições de absorvância são efetuadas, num espectrofotômetro com uma célula de 1,00 cm e a 700 nm. Para esta solução obteve-se a absorvância de 0,373.

A uma segunda amostra de urina (com o mesmo volume) adicionou-se 5,00 mL de uma solução padrão de fosfatos, que continha 45,0 mg de fosfatos por litro e diluiu-se para 100,0 mL. A absorvância desta solução, medida a 700 nm, foi de 0,506. Utilizando esta informação determine a concentração em mg/L de fosfatos existente na amostra original de urina.

Pergunta 2. Os conteúdos de cobalto e níquel em solos contaminados são determinados experimentalmente por métodos espectrofotométricos, usando o 2,3-quinoxalineditiol para complexar os metais mencionados.

Para determinar estes elementos numa amostra de solo, recolhida perto de uma fábrica processadora destes metais, uma amostra de 250,0 mg foi tratada com os reagentes apropriados para dissolver o cobalto e o níquel nela contidos, e obteve-se uma solução aquosa destes metais. Adiciona-se a esta solução o 2,3-quinoxalineditiol, para complexar os metais e dilui-se para 100,0 mL. A absorvância medida a 510 nm é 0,517 e a 656 nm é 0,405, quando se utiliza uma célula de 1 cm. As absorvâncias molares (coeficientes de extinção molar) dos complexos de cobalto e níquel com 2,3-quinoxalineditiol são:

Elemento	Absortividade molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Massas atômicas (uma)
	Comprimento de onda	

	510	656	
Co	$3,64 \times 10^4$	$1,24 \times 10^3$	58,93
Ni	$5,52 \times 10^3$	$1,75 \times 10^4$	58,69

Considerando a informação anterior, calcule a percentagem (% massa/massa) de Co e de Ni existente na amostra de solo.

PROBLEMA 5

Pergunta 1.

Na América Latina a agroindústria pode ser uma resposta para um mundo que procura substitutos para o petróleo. Estão sendo estudadas culturas específicas com o objetivo específico do aproveitamento energético como, por exemplo, o cultivo do cardo para a produção de biocombustíveis. À escala industrial é possível produzir, por exemplo, éter dimetílico a partir de biomassa. O éter em fase gasosa decompõe-se em metano, hidrogênio e monóxido de carbono a temperaturas elevadas. A reação de decomposição é completa e segue uma cinética de primeira ordem. Para se otimizar a temperatura de decomposição, tem que se realizar um estudo cinético a temperaturas diferentes. Por exemplo, os dados coletados à temperatura constante de 504 °C apresentam-se no quadro 1.

Quadro 1: Dados cinéticos da decomposição do éter dimetílico a 504 °C

Tempo, s	150	390	780	1 590	3 156	∞
Pressão total, Pa	46 918	53 316	65 312	83 972	99 987	123 959

Levando em consideração a informação dada, efetue os cálculos seguintes:

- Escreva a equação química que representa a reação do éter dimetílico.
- Escreva a equação que descreve a lei de velocidade em função das pressões para este processo.
- Calcule a pressão inicial (P_0) do éter dimetílico antes de se iniciar a reação.
- Calcule a pressão parcial do éter dimetílico em 390 s. Apresente os cálculos.
- Comprove graficamente que os dados obtidos se ajustam a um modelo cinético de primeira ordem, indicando que parâmetros são colocados nos eixos (abscissas e ordenadas) e completando os dados do quadro 2.

- f) Com os dados do quadro 2 desenhe um gráfico, indicando claramente os parâmetros de cada eixo coordenado e de cada ponto. Trace a reta que melhor se ajusta, sem utilizar a regressão linear da máquina de calcular. Em anexo, encontra-se um papel milimetrado.
- g) A partir do gráfico calcule a constante de velocidade da reação a 504 °C. Apresente os cálculos.
- viii) Calcule o tempo necessário para que a quantidade inicial de éter dimetílico se reduza a um terço. Apresente os cálculos.

EXAME EXPERIMENTAL

PROVA PRÁTICA

Determinação da acidez e da separação de caseína, lactose e gordura no leite

O leite é um líquido branco e opaco, duas vezes mais viscoso que a água, levemente doce e odor acentuado. Trata-se de um sistema físico-químico bastante complexo, no entanto, pode ser considerado como uma emulsão de matérias gordurosas em uma solução aquosa que contém muitas substâncias em solução e outros em estado coloidal.

Contém vitaminas (especialmente tiamina, riboflavina, ácido pantotéico e vitaminas A, D e K), sais minerais (cálcio, potássio, sódio, fósforo e outros metais em pequenas quantidades), proteínas

(incluindo todos os aminoácidos essenciais), carboidratos (lactose) e lipídeos. As únicas substâncias importantes que o leite não contém são ferro e vitamina C.

No leite existem três classes de proteínas: caseína, lactoalbumina e lactoglobulina. O principal é a caseína, uma proteína conjugada tipo fosfoproteína, representando 2,7% na composição do leite líquido e está sob a forma de sal de cálcio.

Outra substância importante é a gordura. Muitas vezes, a qualidade do leite é avaliada pela quantidade de gordura que contém, o mínimo estabelecido pela maior parte dos países é um 3,25%. A lactose, um carboidrato (ou hidratos de carbono), é a substância adoçante do leite.

O procedimento para separar os componentes mais importantes do leite homogeneizado (gordura, caseína, lactose), baseia-se nas suas diferenças de solubilidade. Estes componentes são identificados por simples testes qualitativos, entre eles:

- a) de Molisch, ensaio para reconhecimento geral de carboidratos, no qual por meio da reação com ácido sulfúrico concentrado e α -naftol, forma-se um anel de cor púrpura-violeta;
- b) de Biuret, na qual, o reativo de cor azul muda para violeta na presença de proteínas e torna-se rosa quando se combina com polipeptídios de cadeia curta.

O leite de vaca tem um pH entre 6,6 e 6,8. A acidez total é determinada por:

acidez proveniente da caseína.

acidez devido à presença de ácidos orgânicos.

reações secundárias geradas pelos fosfatos presentes no leite.

"acidez desenvolvida", devido ao ácido láctico e a outros ácidos procedentes da degradação microbiana da lactose no processo de alteração do leite.

As três primeiras representam a "acidez natural" do leite. A quarta pode existir por condições higiênico-sanitárias não adequadas.

A acidez do leite é determinada volumetricamente. Para isso, um determinado volume de amostra é titulado com uma solução padrão de NaOH, usando fenolftaleína como indicador. Utiliza-se a referida titulação como critério para determinar a "acidez total do leite." A expressão dos resultados é normalmente feita em "**graus Dornic, °D**", que expressa o teor de ácido láctico, e é definido como o número de décimos de um mililitro de NaOH 0,11 mol/L utilizados para titular 10 mL de leite em presença de fenolftaleína.

Em geral, a determinação da acidez do leite é uma medida indireta da sua qualidade para condições higiênico-sanitárias de consumo. Os valores de acidez do leite fresco estão na faixa de 14 e 19 °D. Os valores superiores a 19°D estão presentes em leites com mais de 10h após a ordenha. Leites com valores de 250°D ou superiores não são aptos para o consumo humano.

Procedimento

I Parte. Separação da caseína, lactose e gordura do leite.

Escreva seu código de estudante nas Folhas de Resposta

- ix) Meça 50 mL de leite com uma proveta (cilindro graduado) e transfira para um Erlenmeyer de 250 mL.
- x) Utilizando o bico de bunsen, aqueça o erlenmeyer com a amostra, em banho-maria, a 38 °C. Adicione ao erlenmeyer, gota a gota, e com agitação, 1 mL de ácido acético 50% v/v, ou volume necessário até formar um precipitado coagulado. Deixe esfriar a mistura até que o precipitado coagule completamente. **Ao término da coagulação, apague o bico de bunsen.**
- xi) Filtre utilizando um funil e a malha de nylon. Recolha o filtrado num becker de 125 mL. Marque com a palavra "**soro**" e guarde-o para usar em outra parte do experimento. Retorne os sólidos ao Erlenmeyer para uso posterior. Marque o Erlenmeyer com a palavra "**Precipitado**".
- xii)** Meça 10 mL de soro com uma proveta (cilindro graduado) e coloque esse volume em um Erlenmeyer de 250 mL, marque com suas siglas e as palavras "**Soro + etanol.**"
- xiii) Acrescente 100 mL de etanol 95%. Cuidadosamente, aqueça em banho-maria, numa placa de aquecimento, a solução até coagular o gel (precipitado gelatinoso).
- xiv) Decante, com cuidado, o líquido sobrenadante, evitando a transferência do precipitado gelatinoso. Recolha o líquido sobrenadante, com o cuidado que não esteja turvo, em um becker de 125 mL.
- xv) Transfira, usando uma proveta, 2 mL do líquido sobrenadante para um tubo de ensaio e adicione 4 gotas de reagente Molisch; misture bem. Incline ligeiramente o tubo de ensaio e acrescente com cuidado, deixando escorrer pela parede, SEM AGITAÇÃO, 20 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Anote os resultados na Tabela 1 da Folha de Respostas.
- xvi) Transfira, usando proveta (cilindro graduado) outros 2 mL do líquido sobrenadante a um tubo de ensaio, adicione 2 mL do reagente de Biuret, agite e deixe em repouso por 20 minutos. Anote seus resultados na Tabela 1 da Folha de Respostas.
- xvii) Adicione cuidadosamente ao sólido marcado como "**Precipitado**", 5 mL de hexano, com a proveta (cilindro graduado). Agite a mistura com bastão de vidro tentando romper as partículas maiores.
- xviii) Decante a solução e transfira para um Erlenmeyer de 125 mL. Marque com suas siglas e a expressão "**Extrato orgânico**". Realize duas extrações no sólido, cada uma com 5 mL de hexano e transfira para o mesmo Erlenmeyer. Coloque em uma placa de aquecimento localizada na mesa lateral até observar a evaporação total do hexano. Anote o que foi observado na Tabela 1 da Folha de Respostas. Mostre o resíduo da evaporação ao encarregado (supervisor) do laboratório para que assine na Folha de Respostas.

- xix) Após a extração com hexano, adicione ao sólido branco (Erlenmeyer marcado “**precipitado**”) de 15 a 20 mL de acetona e agite. Decante a acetona e realize outra extração com 20 mL de acetona e decante. Com o líquido decantado, realize separadamente os testes de Molish e de Biuret. Anote seus resultados na Tabela 1 da Folha de Respostas.
- xx) A uma porção do sólido branco (precipitado), adicione 2 mL, usando proveta (cilindro graduado) de reagente de Biuret, agite e deixe repousar durante 20 minutos. Anote seus resultados na Tabela 1 da Folha de Respostas.
- xxi) Transfira outra porção do sólido branco a um tubo de ensaio e adicione 2 mL de etanol 95% v/v, com uma proveta (cilindro graduado). Realize o teste de Molisch. Anote seus resultados na Tabela 1 da Folha de Respostas.

II Parte. Determinação da acidez total de uma amostra de leite.

- i) Anote na folha de respostas o código da amostra e o tipo de bureta que usará (Tabela 2)
- j) Com uma pipeta meça uma alíquota de 20,00 mL de leite e coloque-a em um Erlenmeyer de 250 mL, marcado com N^o. 1.
- k) Meça outras duas alíquotas iguais e coloque-as em erlenmeyers de 250 mL, marcados com N^o2 e N^o3.
- l) Prepare uma bureta com solução padrão de NaOH. Anote na Tabela 3 de sua Folha de Respostas, a leitura inicial da bureta.
- m) Adicione 3 gotas de solução de fenolftaleína na amostra N^o 1 e titule com a solução de NaOH até o surgimento de uma cor rosa fraca, por pelo menos 30 segundos. Agite suavemente o Erlenmeyer após cada adição de titulante, a fim de entrar em contato o titulante com o titulado.
- n) Anote o volume inicial e o volume final na Tabela 3 da Folha de Respostas.
- o) Repita o procedimento com as outras duas amostras.
- p) Determine a acidez total do leite expressa em mol/L. Anote seus resultados na Folha de Respostas.
- q) Determine a acidez total do leite expressa em °D (número de décimos de mL de NaOH 0,11 mol / L necessário para neutralizar 10 ml de leite). Anote os resultados na Folha de Respostas.

Bibliografia

Miller, D. D. 2001. Química de Alimentos. Manual de Laboratorio. Limusa Wiley, México.

FOLHA DE RESPOSTAS, PROVA PRÁTICA

I PARTE: SEPARAÇÃO DE CASEÍNA, LACTOSE E GORDURA NO LEITE

Complete a Tabela 1. Indique por meio de (+) quando o resultado for positivo ou (-) quando o resultado for negativo

Tabela 1. Resultado dos testes de Molisch e Biuret e da evaporação do hexano.

Fração	Molisch	Biuret	Tipo de substância detectada
Etanol (sobrenadante)			
Extrato de acetona			
Precipitado (sólido branco)			
Resíduo da evaporação do hexano	Não escrever neste espaço		

Pergunta 1.

O hexano é evaporado em placa de aquecimento, porque:

- I. não é tóxico

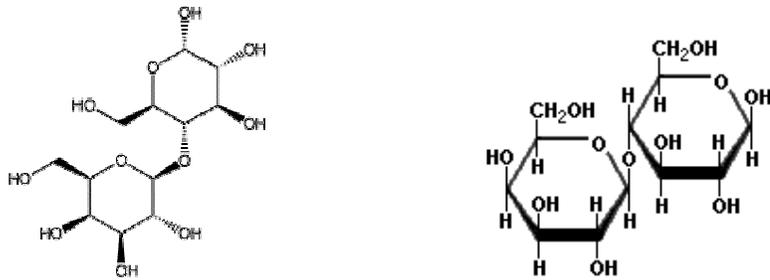
- II. tem ponto de ebulição menor do que 100° C
- III. é inflamável
- IV. é um composto apolar
- V. é um composto polar

marque com **X** a opção correta:

- () somente III
- () I e II
- () I e IV
- () somente II
- () I e III

Pergunta 5. Baseando-se nas seguintes afirmações, marque com **X** a opção correta

A lactose é um dissacarídeo formado por galactose e glicose, cuja estrutura é mostrada a seguir (para os efeitos desta prova, ambas representações são equivalentes):



A lactose pertence ao grupo dos açúcares redutores porque:

- I. é um dissacarídeo
- II. possui um grupo hemiacetal
- III. contém em sua estrutura dois grupos $-CH_2OH$
- IV. é um acetal
- V. em solução aquosa possui um aldeído livre

são corretas

- () II e V
- () somente IV
- () somente II
- () I e II
- () II, IV e V

Pergunta 3. Com base nas seguintes afirmações, assinale com **X** a opção correta

As caseínas são um grupo de proteínas (polipeptídeos) com massas moleculares que oscilam entre 19 000 e 25 000. No pH do leite, não precipitam porque

- I. são proteínas globulares
- II. a carga global é negativa
- III. a carga global é positiva
- IV. as cargas positivas e negativas estão balanceadas
- V. as massas moleculares não são maiores do que 50 000

São corretas

- I e III
- I e II
- IV e V
- somente II
- somente III

II PARTE: DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL DE UMA AMOSTRA DE LEITE

Código da amostra

Concentração de NaOH utilizada nos cálculos **0,02458 mol/L**

Na tabela a seguir, assinale com **X** o volume da bureta que você utilizou na prova.

Tabela 2. Tipo de bureta

Bureta	Capacidade volumétrica (mL)	
	25,00	50,00

Tabela 3. Volumes de de solução padrão de NaOH: inicial, final e consumido por cada amostra.

Ensaio	Titulação com NaOH		
	Volume inicial (mL)	Volume final (mL)	Volume consumido (mL)
1			
2			
3			

Volume de NaOH que será utilizado nos cálculos da acidez total _____

Mostre os cálculos da acidez total, expressa em mol / L. Utilize o número adequado de algarismos significativas.

Mostre os cálculos da acidez total expressa em °D.

Pergunta 4. Assinale com **X**.

De acordo com seus resultados de acidez total em °D, o leite que analisou:

- É muito fresco e apto para consumo humano
- Não é muito fresca, mas é apto para consumo humano.
- Não é apto para consumo humano

Pergunta 5. Assinale com um **X**

Além da fenolftaleína, qual(is) outro(s) indicador(es) pode(m) ser utilizado(s) para verificar o ponto de viragem (ou final) na determinação da acidez do leite?

- vermelho de metila, pKa = 5,00
- verde de bromocresol, pKa = 4,66
- timolftaleína, pKa = 10,00
- azul de bromocresol, pKa = 2,75

