



# Instruções

## Procedimentos do exame

- Você tem **5 horas** para completar as **questões 1, 2 e 3**. Você pode fazê-las na ordem de sua preferência.
- Haverá um **tempo adicional de 15 minutos para a leitura** antes do começo do exame.
- **NÃO** comece a trabalhar nas questões antes de ser dado o **comando START**.
- Quando o **comando STOP** for dado depois do **fim das 5 horas**, você deve **parar imediatamente** o seu trabalho de resolução das questões. **Qualquer atitude diferente da estabelecida pode levar a desclassificação do aluno**.
- Depois de ser dado o **comando STOP**, **mantenha-se no espaço reservado na bancada**. Um supervisor verificará a sua bancada. Os seguintes itens devem ser **deixados sobre a bancada**:
  - ✓ O caderno de questões (este caderno)
  - ✓ O caderno de respostas
  - ✓ Suas placas de CCD colocadas nos sacos plásticos com zipper, nomeados **A e B** identificados com o seu código do estudante. (Questão 1).
  - ✓ O seu papel de filtro com o produto colocados na placa de Petri com sua tampa, guardados no saco plástico **C** com zipper identificado com o seu código do estudante (Questão 1)
- **Não deixe** o local do exame até que você seja autorizado pelos supervisores.

## Segurança

- **A segurança** é o item mais importante do laboratório. Você deve seguir as normas de segurança estabelecidas pelo regulamento da IChO. **Óculos de segurança e jaleco (bata)** devem ser usados **todo o tempo**.
- Se você se comportar sem observar as regras de segurança, receberá **um aviso** e, se persistir, será convidado a se retirar do laboratório e receberá nota zero no exame experimental.
- **NÃO é permitido comer ou beber** no laboratório.
- Em caso de emergência, siga as instruções dadas pelos supervisores.



---

## Informações sobre os cadernos (questões e respostas) e o modo de responder as questões

- O caderno de questões contém 23 páginas incluindo a capa.
- Você deve escrever em todas as folhas de resposta **o seu nome e código do estudante** que se encontra no caderno de questões.
- Use apenas a caneta fornecida para preencher as **folhas de resposta**. Você também pode usar a calculadora e a régua. Use o lápis/lapiseira fornecida apenas para os experimentos da questão 1. **Não** use o lápis/lapiseira para preencher o **caderno de respostas**.
- Todos os resultados devem ser colocados nas áreas apropriadas no caderno de respostas. Os resultados escritos em outro lugar não serão considerados. Se você precisar fazer algum **rascunho, etc.**, use os versos das folhas.
- Você deve tomar cuidado em responder usando o número apropriado de algarismos significativos.
- Mantenha o seu caderno de respostas dentro do envelope fornecido. Retire o caderno apenas para escrever as respostas. Não lacre o envelope.

## Informações sobre o Exame

- Você pode reutilizar a vidraria durante o exame. Se for o caso, limpe-a cuidadosamente na pia mais próxima.
- Entre em contato com o supervisor mais próximo, se você tiver alguma **pergunta** sobre as questões ou quiser ir um intervalo para ir ao **toalete ou comer algo**.
- Use os recipientes rotulados como **waste containers** na capela ou perto das janelas para descartar os líquidos e os sólidos. Em cada bancada há um recipiente (béquer de plástico) para o descarte de soluções aquosas. Descarte os tubos capilares usados no tubo plástico rotulado.
- Se necessário, solicite **a reposição de reagentes e material de laboratório**. Para a primeira reposição não haverá penalidade. Cada reposição adicional resultará na **perda de 1 ponto** dos seus 40 pontos do exame prático. O reabastecimento da pisseta é permitido sem perda de pontos.
- Uma versão em inglês deste exame estará disponível se você precisar de algum esclarecimento.



## Tabela Periódica com massas atômicas relativas

1 H 1.01	2 He 4.00																
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



# Materiais

Materiais	Quantidade
Para várias questões (na bancada ou na Caixa/Box 1):	
Béquer de 20 mL para receber pequenas quantidades de líquidos de lavagem	1
Folha de papel	3
Chupeta (tetinha) para pipeta de 2 ml	1
Chupeta (tetinha) para pipeta de 5 ml	1
Estante para pipetas	1
Béquer de plástico de 200 mL para descarte de material	1
Pera	1
Espátula	1
Suporte universal	1
Pisseta 100 mL	1
Pisseta 500 mL	1
Para a questão 1 (na Caixa/Box 1 ou na bancada ou na estante para pipetas):	
Funil e Büchner com adaptador de borracha	1
Garra	1
Erlenmeyer de 200 mL	1
Erlenmeyer de 300 mL	1
Bomba de vácuo com diafragma com tubo e conexão	1
Tubo capilar de vidro (em um tubo de plástico)	8
Papel de filtro dentro de uma placa de Petri	1
Pipeta graduada de 2 mL	3
Pipeta graduada de 5 mL	1
Agitador magnético	1
Barra magnética de 10 mm	1
Barra magnética de 22 mm	1
Cálice graduado de 10 mL	1
Papel de teste de pH (dentro de um saco plástico com zipper)	3
Proveta de plástico de 10 mL	1
Tubo de plástico para os tubos capilares de vidro usados	1
Frasco para sucção	1



Tubo de ensaio de 10 mL	1
Tubo de ensaio de 100 mL	1
Cuba para eluição de placa de CCD, com tampa	1
Placas para CCD (TLC) (em um saco plástico com zipper)	4
Pinça	1
Sacos plásticos A e B com zipper para guardar placas de CCD	1 de cada
Saco plástico C com zipper para colocar o papel filtro na placa de Petri	1
Para a questão 2 (na Caixa/Box 2 ou na bancada ou na estante para pipetas):	
Pipeta graduada de 2 mL	1
Pipeta graduada de 5 mL	1
Rótulos (em um saco plástico com zipper)	4
Lâmpada de LED (em um saco plástico com zipper: não retire do saco plástico em nenhum momento.)	1
Tubo de Nessler	5
Estante para tubo de Nessler	1
Balão volumétrico de 50 mL	2
Pipeta volumétrica de 5 mL	1
Pipeta volumétrica de 10 mL	1
Para a questão 3.1 (na Caixa/Box 2 ou na estante para pipetas):	
Bureta	1
Garra para bureta	1
Erlenmeyer de 100 mL	6
Funil de vidro (para transferir reagentes para a bureta)	1
Pipeta graduada de 1 mL	2
Pipeta volumétrica de 5 mL	1
Pipeta volumétrica de 20 mL	1
Para a questão 3.2 (na Caixa/Box 2):	
Vial (frascinho) de 10 mL (em um saco plástico com zipper)	10
Pipeta de Pasteur de plástico	1
Material compartilhado:	
Luvas de vários tamanhos	
Lâmpada de UV	



42nd International Chemistry Olympiad  
Tokyo, July 19-28, 2010

*Chemistry: the key to our future*

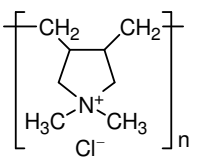
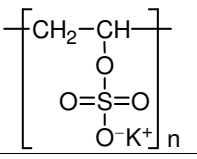
Lenço de papel	
----------------	--



## Reagentes em cada bancada

Reagentes	Quantidade	Recipiente	Normas R	Normas S
Para várias questões (na Caixa/Box 1):				
Ácido clorídrico, 0,5 mol L <sup>-1</sup> , (0.5 mol L <sup>-1</sup> HCl)	50 mL	frasco plástico	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Para a questão 1 (na Caixa/Box 1):				
1,4-dihidro-2,6-dimetilpiridina-3,5-di- -carboxilato de dietila (C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> ; 1,4-DHP_powder)	1 g	frasquinho	36/37/38	26
1,4-DHP para TLC (CCD) (1,4-DHP_TLC)	3 mg	frasquinho	36/37/38	26
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	10 mL	frasco de vidro	11	7-16
Acetato de etila (CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	25 mL	frasco de vidro	11-36-66-67	16-26-33
Heptano (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	20 mL	frasco de vidro	11-38-50/53-65-67	9-16-29-33- 60-61-62
Iodeto de potássio (KI)	150 mg	frasco de vidro	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Metabissulfito de sódio (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	1 g	frasco de vidro	22-31-41	26-39-46
Solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio (Sat. NaHCO <sub>3</sub> solution)	25 mL	frasco de vidro	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Ureia - peróxido de hidrogênio (CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O·H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; UHP)	1 g	frasquinho	8-34	17-26- 36/37/39-45
Para a questão 2 (na Caixa/Box 2):				
Solução-amostra (rotulada como "Sample solution")	30 mL	Frasco plástico	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Solução-padrão 1 de Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (contendo 2,0 mg de ferro em 1 L de solução) (rotulada como "Standard Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> solution 1")	50 mL	Frasco plástico	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Solução-padrão 2 de Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> (contendo 3,0 mg de ferro em 1 L de solução) (rotulada como "Standard Fe(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> solution 2")	50 mL	Frasco plástico	Nenhuma listada	Nenhuma listada



Solução tampão de acetato (pH 4,6, mistura 1:1 de ácido acético e acetato de sódio; <b>CH<sub>3</sub>COOH-CH<sub>3</sub>COONa solution</b> )	50 mL	Frasco plástico	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Solução de hidrogenofosfato de dissódio, 0,1 mol L <sup>-1</sup> ( <b>0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b> )	25 mL	frasco de vidro	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Solução aquosa de 2,2'-bipiridina 0,2 %(m/v) ( <b>0.2 %(w/v) C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub></b> )	25 mL	frasco de vidro	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Tioglicolato de sódio ( <b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>S</b> )	20 mg	frasquinho	22-38	36
Para a questão 3.1 (na Caixa/Box 2 ou na bancada):				
Solução de polissacarídeo (rotulada como " <b>Polysaccharide solution</b> ")	50 mL	frasco de vidro	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Solução aquosa de poli(cloreto de dialildimetilamônia) ( <b>PDAC</b> ) 	240 mL	frasco de vidro	Nenhuma listada	Nenhuma listada
Solução aquosa de poli (sulfato de vinila) (concentração da unidade de monômero: 0,0025 mol L <sup>-1</sup> ) ( <b>0.0025 mol L<sup>-1</sup> PVSK</b> ) 	240 mL	frasco de vidro	36/37/38	26-36
Solução aquosa de hidróxido de sódio, 0,5 mol L <sup>-1</sup> ( <b>0.5 mol L<sup>-1</sup> NaOH</b> )	50 mL	frasco plástico	34	26-37/39-45
Solução aquosa de azul de toluidina (TB), 1 g L <sup>-1</sup> ( <b>1 g L<sup>-1</sup> C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>SCI</b> )	6 mL	frasco gotejador	Nenhuma listada	Nenhuma listada





---

Para a questão 3.2 (na Caixa/Box 2):				
<b>Solução X-1</b> (X: A-H)	10 mL	Frasco gotejador	36/37/38	26-36
<b>Solução X-2</b> (X: A-H)	10 mL	Frasco gotejador		
<b>Solução X-3</b> (X: A-H)	10 mL	Frasco gotejador		
<b>Solução X-4</b> (X: A-H)	10 mL	Frasco gotejador		
<b>Solução X-5</b> (X: A-H)	10 mL	Frasco gotejador		



## Tipos de Riscos (Normas R)

Número	Riscos especiais
8	Contato com material combustível pode produzir fogo.
11	Altamente inflamável
22	Perigoso se for ingerido
31	Contato com ácidos libera gases tóxicos.
34	Causa queimaduras
36	Irritante para os olhos
38	Irritante para a pele
41	Risco de sérios danos aos olhos
65	Perigoso: pode causar danos aos pulmões se for ingerido
66	Exposição repetida pode causar secura ou rachadura na pele.
67	Vapores podem causar tontura ou enjoos.
36/37/38	Irritante para os olhos, sistema respiratório e pele
50/53	Muito tóxico para organismos aquáticos, pode provocar danos por logo tempo ao ambiente aquático



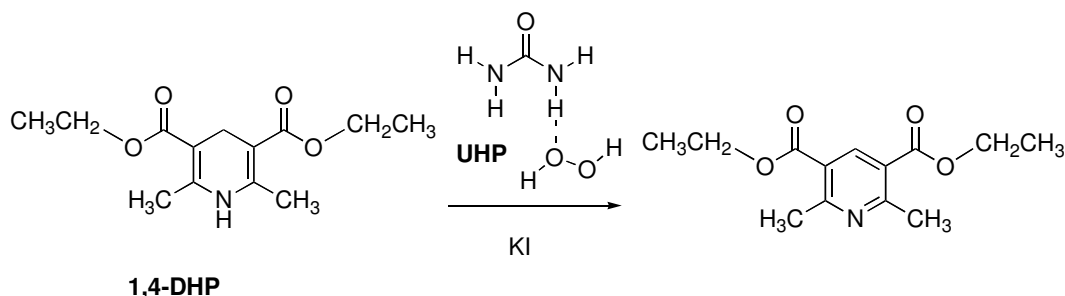
# Recomendações de Segurança (Normas S)

Número	Recomendações de segurança
7	Manter frasco bem fechado.
9	Manter frasco em ambiente bem ventilado.
16	Manter longe de fontes de ignição – Não fumar.
17	Manter longe de material combustível.
26	Em caso de contato com os olhos, lave imediatamente com bastante água e chame o serviço médico.
29	Não derramar na pia.
33	Tomar medidas de precaução contra descargas estáticas.
36	Usar roupa de proteção adequada.
37	Usar luvas apropriadas.
39	Usar proteção para a face e os olhos.
45	Em caso de acidente ou se você sentir-se mal, chame o serviço médico imediatamente. (Mostrar o rótulo quando possível)
46	Se ingerido, chame o serviço médico imediatamente e mostre o frasco ou o rótulo.
60	Este material e seu frasco devem ser descartados como descarte perigoso.
61	Evitar liberar para o ambiente. Ver instruções especiais/ folha de dados sobre material de segurança.
62	Se ingerido, não induzir vômito: chame o serviço médico imediatamente e mostre o frasco ou o rótulo.
24/25	Evitar contato com a pele e com os olhos.
36/37/39	Usar roupa de proteção adequada, luvas e proteção para a face e para os olhos.
37/39	Usar luvas adequadas e proteção para a face e para os olhos.

# Questão 1

## Reacção do éster de Hantzsch com o complexo Ureia-Peróxido de Hidrogénio

Nesta experiência você deverá sintetizar um derivado da piridina dicarboxilato a partir do éster 1,4-di-hidro-2,6-dimetilpiridina-3,5-carboxilato de dimetila (1,4-DHP ou éster de Hantzsch) por oxidação com complexo ureia-peróxido de hidrogênio (UHP), um oxidante não agressivo ao ambiente.



### Procedimento

- (1) Coloque a barra magnética de 22 mm no tubo de ensaio de 100 mL. Prenda o tubo de ensaio em cima da placa de agitação, usando a garra fornecida. Adicione ao tubo de ensaio 1 g de 1,4-DHP (contido no frasco rotulado como 1,4-DHP\_powder) e 150 mg de iodeto de potássio. Em seguida adicione 5 mL de etanol, usando uma pipeta graduada de 5 mL.
- (2) Adicione 1g de UHP (durante este procedimento utilize luvas) e agite a mistura.  
**(Atenção: esta reação é exotérmica)**
- (3) Para a análise por cromatografia em camada delgada (CCD/TLC), prepare a mistura de acetato de etila:heptano (1:2 em volume) usando o cálice graduado e coloque uma quantidade apropriada dessa mistura na cuba (câmara) de cromatografia. Adicione 1 mL de acetato de etila ao frasco etiquetado como 1,4-DHP\_TLC, para dissolver os 3 mg de 1,4-DHP.
- (4) Verifique o estado das suas placas de TLC antes de as usá-las: se estiverem estragadas ou danificadas solicite novas placas, você não será penalizado por isso. Usando um lápis, trace uma linha na parte inferior da placa de TLC (ver figura 1.1.).
- (5) No decorrer da reação a mistura reacional fica transparente (usualmente demora cerca de 20 minutos). Quando a reação ficar transparente (durante o resfriamento poderá se

ormar um precipitado, o qual não afetará a análise mas o precipitado não afecta a análise por TLC), usando um capilar, retire uma pequena porção da mistura reacional e faça duas aplicações (spots) na placa de TLC: uma no centro e outra à direita. Usando outro capilar, faça também duas aplicações da solução de 1,4-DHP, preparada em (3), na placa de TLC: uma no centro e outra à esquerda (ver figura 1.1.). Elua a placa de TLC na cuba (câmara) de cromatografia (ver figuras 1.1. e 1.2). Marque o “front” (frente) do solvente na placa, com um lápis. Visualize as manchas usando a lâmpada de UV fornecida (a 254 nm) e contorne, com o lápis, as manchas visíveis na lâmpada de UV. Confirme o final da reação com base nos resultados da análise por TLC. Repita a análise por TLC após 10 minutos, se achar que ainda há quantidade significativa de 1,4-DHP na mistura reacional. [Lembre-se que você vai voltar a fazer uma análise por TLC no procedimento (8)]. Coloque a última placa de TLC no saco plástico com zipper, etiquetado com a letra “A”.

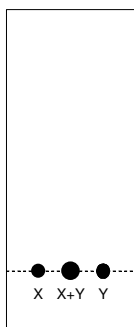


Fig.1.1 Aplicações (spots) na placa de TLC antes da eluição; X: 1,4-DHP, Y: Mistura reacional.

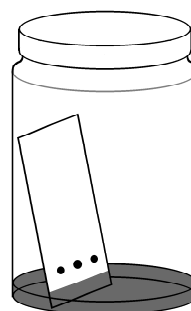


Fig. 1.2 Placa de TLC colocada na cuba (câmara) de cromatografia.

- (6) Prepare a montagem para a filtração por sucção (ver figura 1.3). Ligue o frasco de sucção à bomba de vácuo. Encaixe o funil de Büchner com o adaptador de borracha no frasco de sucção. Coloque o papel de filtro no funil.
- (7) Adicione 5 mL de água à mistura reacional, usando a proveta graduada de plástico de 10 mL. Adicione 1 g de metabisulfito de sódio, transfira o conteúdo do tubo de ensaio (incluindo a barra magnética), para um erlenmeyer de 200 mL e lave o tubo de ensaio com água (30 mL). Coloque o erlenmeyer na placa de agitação e agite a mistura. Adicione pequenas porções da solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio usando uma pipeta graduada de 2 mL, até que o pH da fase aquosa fique acima de 7 (verifique o pH com o papel indicador fornecido). Filtre o precipitado formado através do funil de Büchner usando a bomba de vácuo e lave o precipitado com uma pequena porção de água. Mantenha a sucção durante um minuto para secar o produto.
- (8) Transfira o filtrado do frasco de sucção para um erlenmeyer de 300 mL. Coloque 2 mL do filtrado no tubo de ensaio de 10 mL, usando uma pipeta graduada de 2 mL. Coloque a barra magnética de 10 mm no tubo de ensaio e prenda-o com a garra. Adicione 1 mL de acetato de etila, usando uma pipeta graduada de 2 mL e agite vigorosamente a solução na placa de agitação durante 30 segundos. Pare a agitação e espere que se separem as duas fases. Analise a fase superior por TLC, para verificar se ficou produto no filtrado. Aplique as manchas na placa tal como no procedimento (5). Marque a frente de solvente e as manchas, se existirem, com lápis. Coloque a placa de TLC no saco de plástico com zipper etiquetado com a letra "B". Se detectar produto no filtrado, adicione mais solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio.
- (9) Se verificar que se forma mais precipitado, filtre-o e lave-o. Se não tiver mais precipitado salte esta etapa.
- (10) Ligue novamente a bomba e mantenha a sucção durante 10 minutos para secar bem o produto. Coloque o papel de filtro com o seu produto na placa de Petri. Cubra a placa de Petri com a respectiva tampa etiquetada com o seu

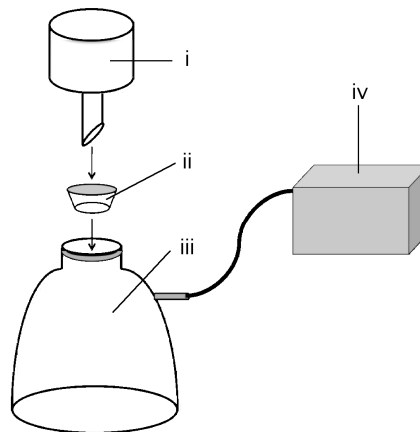


Fig. 1.3 Montagem para a filtração por sucção: i, funil de Büchner; ii, adaptador de borracha; iii, frasco de sucção; iv, bomba de vácuo.



código. Evite colocar a barra magnética. Coloque a placa de Petri com a tampa no saco plástico com zipper etiquetado com a letra “C”.

- a) Desenhe na sua folha de respostas o resultado da TLC colocado no saco “A”
- b) Determine e indique os valores de  $R_f$  (apresente o resultado com duas casas decimais) das manchas presentes na placa de TLC colocada no saco “A”.
- c) Desenhe a fórmula estrutural do cátion orgânico formado antes da adição de hidrogenocarbonato de sódio.
- d) Qual(uais) o(s) produto(s) final(is) obtidos a partir do UHP? Indique a(s) fórmula(s) química(s) desse(s) produto(s).
- e) Junto com a prova você deverá entregar também:
  - i) Saco plástico “A” com a placa de TLC
  - ii) Saco plástico “B” com a placa de TLC
  - iii) Saco plástico “C” contendo a placa de Petri com o seu produto.



## Questão 2

### Determinação do Fe(II) e Fe(III) por colorimetria visual

Nesta experiência você deverá determinar a concentração de Fe(II) e Fe(III) numa solução amostra que simula a magnetita, por análise colorimétrica visual. O método envolve uma reação entre o ion Fe(II) e a 2,2'-bipiridina (bpy) que forma um complexo de cor vermelha intensa,  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

A quantidade do complexo  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  pode ser quantificada por colorimetria visual usando tubos de Nessler. Esta é uma técnica muito simples, que era utilizada antes do aparecimento generalizado dos aparelhos espectrofotométricos, e que possibilita uma precisão inferior a  $\pm 5\%$ . Nesta técnica é usado um par de tubos de Nessler; um contém a solução de referência e o outro contém a solução a ser testada. A intensidade da cor das duas soluções é comparada por ajuste da altura do líquido em cada tubo.

Quando as cores se igualarem, a concentração da solução-amostra pode ser calculada a partir da concentração da solução de referência e da altura de cada coluna de líquido em cada tubo, através da lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon c l$$

Onde  $A$  é a absorvância,  $c$  é a concentração,  $l$  é comprimento percorrido e  $\epsilon$  é o coeficiente de absorvidade molar. Primeiro, faça as **medições A e B**, para aprender a usar esta técnica. Depois, determine a concentração de ions Fe(II) e Fe(III) efetuando as **medições C e D**.

### Procedimento

- (1) Num balão volumétrico de 50 mL, e usando as pipetas apropriadas, adicione 5 mL da solução tampão de acetato, 5 mL da solução de hidrogenofosfato dissódico [para mascarar o ions Fe(III)], 5 mL da solução de 2,2'-bipiridina e 10,00 mL da solução-amostra. Preencha com água até à marca de 50 mL. Coloque a rolha no balão volumétrico e agite bem. Deixe repousar pelo menos **20 minutos** para a coloração estabilizar. Esta solução dever ser etiquetada como "**sample 1**".
- (2) No outro balão volumétrico de 50 mL adicione 5 mL da solução tampão de acetato, 5 mL da solução de 2,2'-bipiridina e 5,00 mL da solução-amostra. Em seguida adicione 20 mg de tioglicolato de sódio em pó (adicionado em excesso) para reduzir o ion Fe(III)





a Fe(II). Preencha com água até a marca de 50 mL. Coloque a rolha no balão volumétrico e agite bem. Deixe repousar pelo menos **20 minutos**. Esta solução deverá ser etiquetada como “**sample 2**”.

- (3) Execute as medições colorimétricas A-D baseando-se nas “instruções para realizar a análise colorimétrica visual” conforme desenho abaixo..

### **Instruções para realizar a análise colorimétrica visual**

Coloque o suporte para tubos Nessler em cima da lâmpada LED fornecida (sem nunca retirar a lâmpada LED do saco plástico). Coloque dois tubos Nessler no suporte e ligue a lâmpada (ver figura 2.1).

Coloque a solução “**standard Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> solution 1**” fornecida num dos tubos até que atinja uma altura adequada (é recomendado 70 – 90 mm, a graduação do tubo corresponde a alturas fixadas em mm) e use este como referência para as **medições A-D**. Coloque a solução a ser analisada no outro tubo e compare a intensidade da sua cor com a da solução de referência olhando de cima para baixo através das soluções.

Ajuste a altura do líquido na coluna da solução em estudo, adicionando ou removendo solução com uma pipeta graduada, até que a intensidade de cor seja igual nos dois tubos. Estime sua leitura com precisão de 1 mm.

Atente que a intensidade da cor até um determinado limite é reconhecida como idêntica pelo olho humano. O valor apropriado da altura da solução a testar, *h*, deve ser determinado tendo em consideração este limite. Por exemplo, se ajustar a altura de líquido da solução em estudo só por aumento (ou diminuição) de volume, pode chegar a um valor mais baixo (ou mais alto) do que o valor verdadeiro. A forma adequada de determinar o valor verdadeiro é fazendo a média dos limites de altura mais baixa e mais alta.

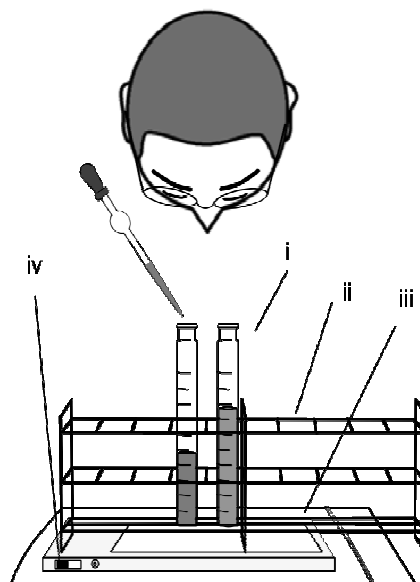


Fig. 2.1 Medida colorimétrica visual: i, tubo de Nessler; ii, estante para tubos de Nessler; iii, lâmpada de LED em um saco plástico com zipper; iv, botão liga/desliga.



**Medição A:** Execute a medição usando “**standard Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> solution 1**” fornecida simultaneamente como solução referência e como solução a testar. Nesta medição, coloque a solução de referência num tubo de Nessler até atingir a altura adequada, e no outro tubo coloque a mesma solução até que as intensidades de cor sejam idênticas (quando as intensidades de cor se igualarem, a altura deverá ser, IDEALMENTE, igual). Adicione mais solução ao tubo de teste até a intensidade ser diferente. Registre estes limites de altura mais baixo e mais alto da coluna de líquido no tubo de teste.

a) Registre os resultados da **medição A** usando a tabela fornecida na folha de respostas.

**Medição B:** Execute a medição usando “**standard Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> solution 2**” fornecida como solução a testar e usando “**standard Fe(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> solution 1**” como referência.

b) Registre os resultados da **medição B** usando a tabela fornecida na folha de respostas.

**Medição C:** Execute a medição usando “**sample 1**”.

c) Registre os resultados da **medição C** usando a tabela fornecida na folha de respostas.

**Medição D:** Execute a medição usando “**sample 2**”.

d) Registre os resultados da **medição D** usando a tabela fornecida na folha de respostas.

e) Indique a expressão matemática que possibilita o cálculo da concentração das soluções amostra,  $c$ , usando a concentração da solução de referência,  $c'$ , e a altura de cada coluna de líquido  $h$  e  $h'$ .

f) Calcule a concentração de ions Fe(II) e Fe(III) nas soluções de amostra original e apresente o resultado em  $\text{mg L}^{-1}$ .



## Questão 3

### Análise de polímeros

Podemos usar polímeros em vários tipos de análise. Nesta questão, você irá primeiro analisar um polissacarídeo usando uma interação polímero-polímero, que depois será usada na segunda parte para identificar polímeros.

#### 3.1 Análise de polissacarídeos por titulação coloidal

Uma solução de polissacarídeo contendo grupos com íons sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ) e íons carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) é fornecida. Você deverá determinar a concentração destes dois grupos por titulação coloidal em meio básico e em meio ácido, levando em conta o diferente comportamento ácido-base destes grupos. Esta técnica utiliza uma titulação de retorno (retro-titulação).

Quando estes grupos ácidos são ionizados o polissacarídeo torna-se um poli-anion. Com a adição de um polycation, poli(dialildimetilamônio) (fornecido na forma de sal de cloreto, PDAC), forma-se um complexo poli-iônico. A solução de PDAC é padronizada usando como padrão uma solução de polivinilsulfato de potássio (PVSK). No ponto final da titulação, o número de grupos aniônicos é igual ao número de grupos catiônicos.

#### Procedimento

(1) Meça rigorosamente 20 mL da solução PDAC usando a pipeta volumétrica e transfira para um erlenmeyer de 100 mL. Adicione ao erlenmeyer 2 gotas de azul de toluidina (TB). Titule a solução azul resultante com a solução padrão  $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$  de PVSK (concentração da unidade de monômero). No ponto final a cor da solução muda para roxo. Atente que a solução torna-se gradualmente turva quando se aproxima do ponto final. O ponto final é determinado quando a cor roxa se mantém durante 15-20 segundos. Se necessário, repita a operação.

**1a)** Indique o volume de solução de PVSK (em mL) consumido durante a padronização da solução de PDAC. Estime sua leitura com precisão de 0,05 mL.

(2) Meça rigorosamente 5 mL da solução de polissacarídeo e 20 mL da solução de PDAC usando pipetas volumétricas e transfira para outro erlenmeyer. Adicione ao erlenmeyer



---

0,4 mL de solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH e 2 gotas de TB. Titule a solução azul resultante com a solução padrão de PVSK de forma idêntica ao procedimento anterior. Se necessário, repita a operação. (O aparecimento da coagulação pode ser ligeiramente diferente pois depende do pH da solução).

**1b)** Indique o volume de solução de PVSK (em mL) consumido durante a titulação em condições alcalinas. Estime sua leitura com precisão de 0,05 mL.

**1c)** Assinale na folha de respostas o(s) grupo(s) ácido(s) ionizados nas condições básicas.

(3) Repita o procedimento 2 descrito acima, mas adicionando agora 0,5 mL de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  HCl em vez de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH.

**1d)** Indique o volume de solução de PVSK (em mL) consumido durante a titulação em condições ácidas. Estime a sua leitura com precisão de 0,05 mL.

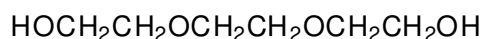
**1e)** Assinale na folha de respostas o(s) grupo(s) ácido(s) completamente ionizados nas condições ácidas.

**1f)** Calcule a concentração dos ions ou grupos  $-\text{SO}_3^-$  (ou  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) e  $-\text{COO}^-$  (ou  $-\text{COOH}$ ) (em  $\text{mol L}^{-1}$ ) existentes na solução de polissacarídeo fornecida.

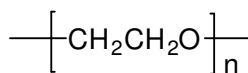


### 3.2 Identificação de compostos

Cinco soluções (**X-1~5**, “**X**” designa o código da sua amostra, cuja letra se encontra entre **A e H**) são fornecidas. Cada um dos compostos indicados abaixo está presente em uma das soluções. A concentração é de 0,05 mol L<sup>-1</sup> (para o polímero, concentração da unidade de monómero). A sua tarefa é identificar cada composto realizando o procedimento sugerido.

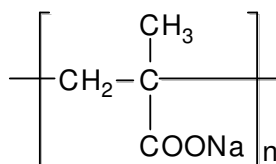


(**TEG**)



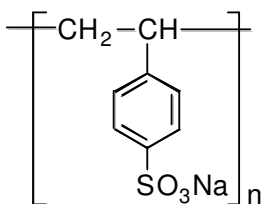
(**PEO**)

MW = 100.000



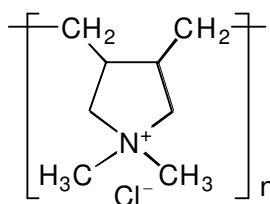
(**PMANa**)

MW = 9.500



(**PSSNa**)

MW = 70.000



(**PDAC**)

MW = 200.000-350.000

[Abreviaturas: **TEG**, trietilenoglicol; **PEO**, poli(etilenoxi);

**PMANa**, poli(meta-acrilato de sódio); **PSSNa**, poli(4-estirenosulfonato de sódio);

**PDAC**, poli(cloreto de dialildimetilamónio) MW. Massa molecular]

#### Dicas:

- 1) Os agregados observados na questão 3.1 podem se observados quando se misturam duas soluções de polímeros na proporção adequada, porque ocorre a interação entre os dois polímeros. Estes agregados poderão ser utilizados para identificar amostras de



polímeros.

- 2) Uma altura de 5 mm no *vial* (frasquinho) corresponde aproximadamente a 1 mL de solução. Lembre que de cada solução tem apenas 10 mL.

### **Procedimento**

- (1) Misture num *vial* volumes idênticos de duas soluções.
- (2) Se necessário, poderá acidificar a mistura resultante. 10 gotas da solução de ácido clorídrico ( $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ) adicionada com a pipeta de Pasteur de plástico serão suficientes para esse efeito.

Identifique o composto existente em cada solução tendo por base os resultados experimentais. Para cada solução assinale uma das cinco possibilidades para identificar o composto presente. Também tem que preencher o quadrado em branco com a letra (A-H) correspondente ao código da sua amostra.

=====

(22575 caracteres sem espaços)