

XXI OLIMPÍADA IBEROAMERICANA DE QUÍMICA

Bogotá, D. C. - Colômbia 2016

EXAME TEÓRICO 1

A BIOQUÍMICA DOS MICROORGANISMOS A SERVIÇO DOS SERES HUMANOS: O CURIOSO CASO DAS BACTÉRIAS QUE INDUZEM A PRECIPITAÇÃO DE CALCITA

Os micro-organismos são seres vivos fascinantes. Existem diferentes formas e tipos com distintas funções no meio ambiente e ecossistemas. Por exemplo, as bactérias são os organismos mais antigos que habitam nosso planeta, e a vida, como a conhecemos hoje, se originou a partir delas.

Hoje em dia, a diversidade de micro-organismos é gigantesca e o planeta não seria o mesmo se os micro-organismos não existissem. Toda a bioquímica que são capazes de realizar é muito variada e permite que os diferentes ciclos dos elementos fundamentais para a vida (carbono, nitrogênio, enxofre, fósforo, etc.), aconteçam de forma continuada. Suas rotas metabólicas tão diversas e engenhosas têm permitido ao ser humano desenvolver processos biotecnológicos desde os tempos antigos até os dias de hoje. Por exemplo os processos de fermentação alcoólica para obter pão, cerveja e vinho, passando por processos de fermentação láctica para obter iogurte e distintos tipos de queijos, até a manipulação de sua genética para obter medicamentos como a insulina.

A precipitação de carbonato de cálcio (ou calcita), induzida por micro-organismos (MICP), é atualmente um tema altamente investigado por suas múltiplas aplicações na indústria de construção e na biorremediação de metais tóxicos. É uma alternativa promissora e de grande importância em biotecnologia ambiental. Os micro-organismos capazes de realizar a MICP possuem em seu metabolismo umas proteínas catalíticas (enzimas) que são fundamentais para o processo bioquímico de precipitação do carbonato de cálcio.

Este processo, conhecido como ureólise (ver Figura 1), se inicia a partir de uma enzima conhecida como a urease, a qual pode transformar a ureia ($\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$) em moléculas de amônia e dióxido de carbono, por um processo irreversível de hidrólise (ou seja, com a participação de moléculas de água).

As moléculas de amônia obtidas, juntamente com as moléculas de água, entram em equilíbrio químico ácido-base formando os íons amônio correspondentes, juntos com os íons hidróxido, o que provoca uma mudança importante no pH da solução na qual estão presentes.

Um destes íons hidróxido pode reagir com a molécula de dióxido de carbono, obtida durante o processo de hidrólise da ureia, permitindo a formação do íon bicarbonato (HCO_3^-). Este último reage com outro íon hidróxido obtido do equilíbrio ácido-base da amônia, junto com cátions cálcio presentes no meio, para formar finalmente o carbonato de cálcio e água.

A concentração de íons hidróxido obtidos pela produção do íon amônio é muito alta, gerando uma mudança importante no pH da solução. O carbonato de cálcio é o mineral que se deposita ao redor das bactérias e que tem propriedades biotecnológicas importantes em aplicações de biorremediação ambiental, engenharia civil e agricultura.

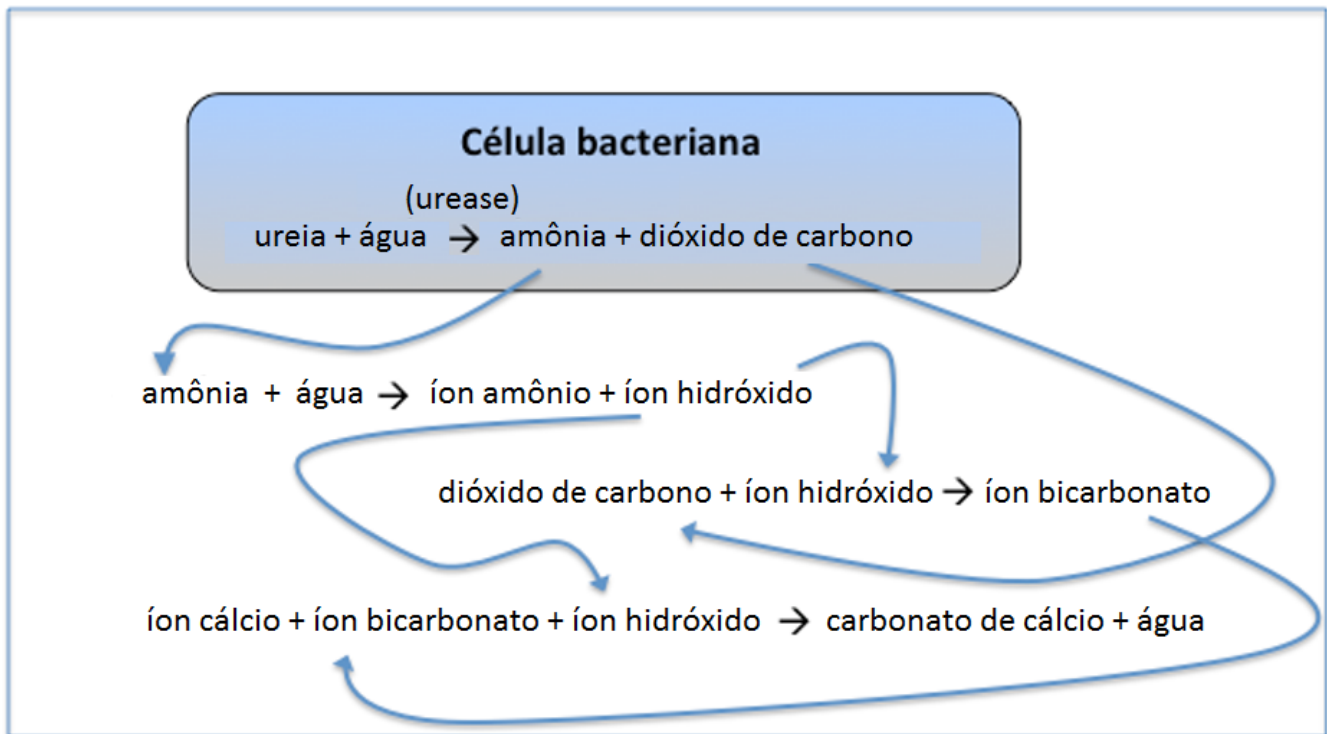


Figura 1. Esquema geral da precipitação de calcita induzida por micro-organismos através do processo de ureólise (MICP).

PERGUNTAS

- 1 Escreva a equação química balanceada, realizada pela enzima urease, para a hidrólise da ureia formando seus produtos (amônia e dióxido de carbono). Indique os estados de agregação. **10 pontos**

- 2 Escreva a reação química ácido-base balanceada para a formação do íon amônio e íon hidróxido a partir da amônia em solução aquosa. Indique os estados de agregação. **9 pontos**

- 3 Qual é a mudança qualitativa importante observada no pH da solução pela ocorrência da reação do item 2? Justifique. (Responda em Português). **10 pontos**

- 4 Escreva a equação química balanceada para a etapa da formação do íon bicarbonato durante o processo de ureólise. Indique os estados de agregação. **7 pontos**

- 5 Escreva a equação química balanceada para a etapa final da formação do mineral calcita. Indique os estados de agregação. **11 pontos**
- 6 A enzima urease é uma proteína catalítica constituída por diferentes aminoácidos em sua estrutura. O que ocorre com a atividade da urease quando esta é aquecida a 100 °C? Justifique. (Responda em Português). **10 pontos**
- 7 O aminoácido alanina faz parte do sítio ativo catalítico da enzima urease. Seu grupo radical R é $-CH_3$. Se este aminoácido se encontra sozinho em solução, indique qual é a estrutura predominante do mesmo em condições muito ácidas (estrutura catiônica) e em condições muito básicas (estrutura aniônica). Qual seria a estrutura predominante deste aminoácido no ponto isoelétrico? Escreva as equações químicas de equilíbrio entre cada uma das formas possíveis do aminoácido. **25 pontos**

Estrutura Catiônica	Estrutura no ponto isoelétrico	Estrutura Aniônica

EXAME TEÓRICO 2

A riqueza estrutural dos oligossacarídeos presentes em glicoproteínas é enorme, uma vez que as combinações possíveis de monossacarídeos que os formam excedem em várias ordens de grandeza, os aminoácidos de proteínas; que por sua vez ultrapassam as possíveis combinações de nucleótidos em ácidos nucleicos.

O número de monossacarídeos que ocorre em todos os organismos, incluem não só os monossacarídeos simples, mas os seus derivados mais comuns (açúcares aminados, acetilamino açúcares, desoxiaçúcares, ácidos urônicos e seus derivados sulfatados);

Além disso, se conhece que nos oligossacarídeos:

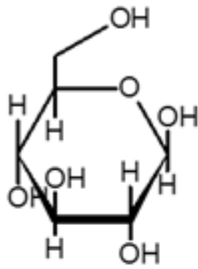
1. Podem formar-se várias ligações O-glicosídicas;
2. Na ligação glicosídica pode ocorrer anomeria α ou β ;
3. Ocorrem estruturas ramificadas.

De acordo com as razões supracitadas, se temos um oligossacarídeo formado de 6 unidades de monossacarídeos, podem ser gerados até 10^{15} estruturas diferentes.

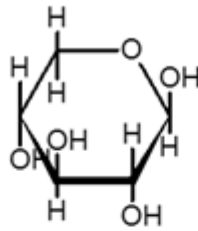
Além disso, calculou-se que, se a partir de um conjunto de 20 aminoácidos proteicos, for gerado um hexapeptídeo, podem ser produzidos um número de isômeros estruturais da ordem de 5×10^7 unidades.

A seguir são dadas as estruturas dos compostos representativos e de interesse para que você possa resolver este problema.

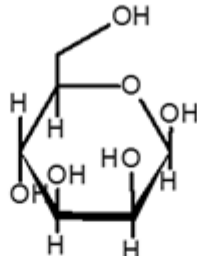
Carboidratos:



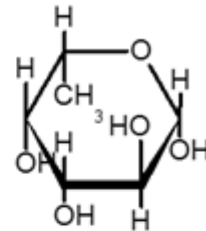
Glucose (Glc)



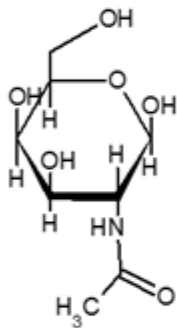
Xilose (Xil)



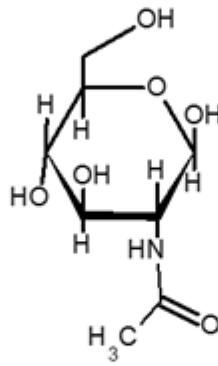
Manose (Man)



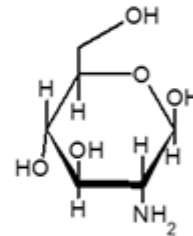
Fucose (Fuc)



N-Acetil-galactosamina
(GalNAc)

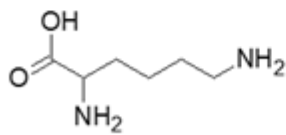


N-Acetil-glicosamina
(GlcNAc)

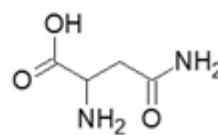


Glicosamina
(GlcNH₂)

Aminoácidos:



Lisina (Lys)



Asparagina (Asn)

PERGUNTAS

Considerando uma unidade de glicosamina (GlcNH₂) e uma unidade de N-acetilgalactosamina (GalNAc), escreva:

1. Que tipo de configuração anomérica (α ou β) têm os monossacarídeos indicados? **(5 pontos)**
2. Desenhe as estruturas de dois dos dissacarídeos que podem ser formados **(10 pontos)**
3. Quantos isômeros estruturais do tipo α - β podem ser formados considerando apenas o carbono anomérico do primeiro monossacarídeo? _____ **(5 pontos)**
4. Quantos isômeros estruturais do tipo α - α podem ser formados considerando apenas o carbono anomérico do primeiro monossacarídeo? _____ **(5 pontos)**
5. Quantos isômeros estruturais do tipo β - β podem ser formados considerando apenas o carbono anomérico do primeiro monossacarídeo? _____ **(5 pontos)**
6. Quantos isômeros estruturais do tipo β - α podem ser formados considerando apenas o carbono anomérico do primeiro monossacarídeo? _____ **(5 pontos)**
7. Desenhe duas (2) estruturas dos dipeptídeos formados a partir de asparagina (Asn) e lisina (Lys), por uma ligação peptídica **(20 pontos)**.

Em plantas leguminosas, comumente se encontra um oligossacarídeo unido a proteínas, que corresponde ao seguinte heptassacarídeo:



8. Desenhe a estrutura do heptassacarídeo, utilizando a estrutura da piranose para cada monossacarídeo. **(10 pontos)**
9. Qual dos monossacarídeos do heptassacarídeo tem um grupo metila e qual a configuração do carbono anomérico? **(5 pontos)**
10. O heptassacarídeo que está na glicoproteína poderia ser um açúcar redutor? **(5 pontos)**

SIM	NÃO

11. Se for realizada a hidrólise do heptassacarídeo, a quantidade de cada um dos monossacarídeos será **(5 pontos)**:

Carboidrato	Número de resíduos de carboidratos
Manose (Man)	
Xilose (Xil)	
Fucose (Fuc)	
N-acetil glicosamina (GlcNAc)	

EXAME TEÓRICO 3

Fórmulas Químicas e Constantes Físicas

Em um calorímetro adiabático se obedece: $\sum Q_i = 0$; $Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{reação}} = 0$

$$Q_{\text{calorímetro}} = C_{\text{calorímetro}} * \Delta T$$

A volume constante o calor de reação : $Q_{V, (\text{reação})} = \Delta_r U$

A pressão constante o calor da reação : $Q_{p, (\text{reação})} = \Delta_r H$

A 1,0 bar e 298,15 K.: $\Delta_r H_{298,15 K}^0 = \Delta_r U_{298,15 K}^0 + RT (\Delta n)$

$$\Delta_r H_{298,15 K}^0 = \sum_{i=1}^{i=n} x (\Delta_f H^0) \text{ Produtos} - \sum_{i=1}^{i=n} y (\Delta_f H^0) \text{ Reagentes}$$

(x) e (y): coeficientes estequiométricos dos produtos e dos reagentes respectivamente.

R, constante universal dos gases = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹.

T: Temperatura absoluta em Kelvin (K).

DADOS

Propriedades termodinâmicas a 298,15 K e 1,00 bar.			
Calores de formação ($\Delta_f H^\circ$)		Calores de combustão ($\Delta_c H^\circ$)	
Substância	(kJ mol ⁻¹)	Substância	(kJ mol ⁻¹)
CO ₂ (g)	-393,509	C _(s) carbono em forma de grafite	-393,509
H ₂ O (l)	-285,830	C _(D) carbono em forma de diamante	-395,405

ITEM	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Total
valor	6	30	6	30	28	100
Pontuação						

A Colômbia é um dos países com maior biodiversidade em fauna e flora no plano mundial. Isto graças à posição geográfica privilegiada que ocupa: localizado na linha equatorial, rodeada por dois oceanos: Atlântico e Pacífico; que possui vários tipos possíveis de temperatura, o que lhe permite ter uma variedade de climas e ecossistemas.

Dentro dos 311 tipos de ecossistemas que possui, cabe ressaltar que a Colômbia conta com o maior páramo (planalto desértico) do mundo, localizado na região denominada “Parque Nacional de Sumapaz”, ecossistema restringido unicamente a cinco países: Peru, Equador, Venezuela, Costa Rica e Colômbia. Este ecossistema é de particular interesse pela sua biodiversidade na flora e fauna, destacando nele, a presença de líquens, organismos que resultam da associação simbiótica entre um fungo e uma alga e/ou uma cianobactéria.

Esta associação simbiótica, considerada uma das de maior êxito evolutivo na natureza, permitiu a estes organismos colonizar todo tipo de habitat, e continuam a prosperar em ambientes adversos extremos, por exemplo, ambientes submetidos a estresse oxidativo, a condições extremas de pH, temperatura, radiação, dentre outras nas quais outros organismos não poderiam sobreviver. Para prosperar nestes ambientes, os líquens, como mecanismo de defesa, sintetizam uma série de metabólitos secundários únicos a eles com múltiplas atividades físicas, químicas e/ou biológicas a fim de protegê-los destas adversidades.

Considerando o exposto, o presente problema evidencia um estudo das propriedades físico-químicas de um metabólito secundário: ácido úsnico, isolado de uma espécie de líquen

proveniente do Páramo de Sumapaz, a uma altura perto de 4000 m acima do nível do mar, ecossistema constantemente submetido à radiação solar durante todo ano, o que faz deste ecossistema uma fonte natural promissora para a obtenção de metabólitos com atividade antioxidante e/ou fotoprotetora.

A fim de avaliar as propriedades termoquímicas do ácido úsnico, planejou-se um experimento em um calorímetro que opera a volume constante. Este envolve duas partes: **Parte A:** Determinação da capacidade térmica do calorímetro a volume constante, C_V , e a **Parte B:** Determinação das propriedades termoquímicas do ácido úsnico.

Parte A: DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE TÉRMICA DO CALORÍMETRO A VOLUME CONSTANTE C_V .

A entalpia molar padrão de combustão, $\Delta_c H^\circ$, do ácido benzoico sólido muitas vezes é usada como um valor de referência para determinar a capacidade térmica de um calorímetro que opera a volume constante, C_V . Com exatidão, foi determinada a $\Delta_c H^\circ$, para um mol de ácido benzoico sólido a uma temperatura de 298,15 K e na pressão de 1,00 bar, obtendo-se um valor de $-3229,21 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Quando foram queimados 0,98621g de ácido benzoico sólido ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, massa molar 122,04 g/mol), em um calorímetro que opera a volume constante e a uma temperatura de 298,15 K, até a sua conversão completa em $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, evidenciou-se um aumento de temperatura de 298,15 K a 301,98 K.

Tendo em conta as informações anteriores, responda as perguntas, expressando os resultados de todas as respostas com duas casas decimais.

1.1. Escreva a equação balanceada para a reação de combustão completa do ácido benzoico.

Valor do item (6 /100)

1.2. Calcule a capacidade térmica do calorímetro C_V , em J K^{-1} .

Valor do item (30/100)

Parte B: DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOQUÍMICAS DO ÁCIDO ÚSNICO.

$$\Delta_c H^\circ \text{ e } \Delta_f H^\circ.$$

Em um experimento realizado a parte, no mesmo calorímetro, permitiu-se a combustão completa de 0,85682g de ácido úsnico ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$, massa molar 344,11 g mol^{-1}), até a sua conversão em $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Neste caso, o sistema sofreu um aumento de temperatura de 298,15 K a 301,23 K.

A partir desta informação:

1.3. Escreva a equação balanceada para a reação de combustão completa do ácido úsnico.

Valor do item (6/100)

1.4. Calcule a entalpia molar padrão de combustão para um mol de ácido úsnico a 298,15 K (kJ mol^{-1}).

Valor do item (30/100)

1.5. **A** Calcule a entalpia molar padrão de formação do ácido úsnico a 298,15 K (kJ mol^{-1}).

Valor do item (12/100)

B Qual seria o valor da entalpia molar padrão de formação, do ácido úsnico a 298,15 K (kJ mol^{-1}), se fosse considerado o diamante como o estado padrão do carbono C ao invés do grafite?.

Valor do item (16/100)

EXAME TEÓRICO 4

DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE ÁLCOOL NO SANGUE

Tem sido demonstrado que o consumo de bebidas alcoólicas (como vinhos, cervejas e aguardentes, entre outras), mesmo em baixas quantidades, reduz a capacidade de dirigir, já que um nível de etanol elevado no sangue faz com que as pessoas reajam lentamente, experimentem problemas motores, dificuldades na visão, e um aumento do cansaço e da sonolência. Em consequência, uma pessoa que conduz automóveis depois de ter ingerido bebidas alcoólicas não só põe em risco sua vida como também a vida do resto das pessoas que circulam por vias públicas.

Se define a alcoolemia como a quantidade de álcool (etanol) que uma pessoa tem no sangue em determinado momento. A Lei 769 de 2002, pela qual se expede o código nacional de trânsito da República da Colômbia, e a Lei 1548 de 5 de Julho de 2012, que estabelece como obrigatórias as provas de alcoolemia, fixa no Artigo 152 três graus de alcoolemia e as correspondentes sanções de acordo com o nível de etanol no sangue de um motorista, como aparece na tabela 1:

Tabela 1 Grau de alcoolemia segundo a lei 769 de 2002

Grau de alcoolemia	Primeiro	Segundo	Terceiro
mg etanol/100mL de sangue	40-99	100-149	150 ou maior

O nível de álcool pode ser determinado no plasma sanguíneo avaliando-o com uma solução de $K_2Cr_2O_7$ em meio ácido, segundo a seguinte reação:



- a) Identifique o agente oxidante (1 ponto)
- b) Identifique o agente redutor (1 ponto)
- c) Escreva a semirreação de oxidação (3 Pontos)
- d) Escreva a semirreação de redução (3 Pontos)
- e) Balanceie a reação de oxirredução (5 Pontos)
- f) Para preparar a solução, usou-se $K_2Cr_2O_7$ (Grau analítico). A etiqueta do reagente mostra os símbolos de segurança da imagem. Associe seu significado com a letra correspondente (0,4 pontos cada):

Símbolos de segurança



- A B C D E
- _____ SUBSTÂNCIAS COMBURENTES
 - _____ DANOSO PARA O MEIO AMBIENTE
 - _____ TOXICIDADE AGUDA
 - _____ CANCERÍGENO MUTAGÊNICO
 - _____ CORROSIVO

O dicromato foi seco até se obter massa constante. Os dados de diminuição de massa são apresentados na tabela 2, na qual o primeiro dado corresponde à amostra úmida. Massa molar de $K_2Cr_2O_7 = 294,185 \text{ g/mol}$.

Tabela 2: Massa de amostra úmida e seca.

Recipiente vazio seco (g)	Recipiente + $K_2Cr_2O_7$ (g)
10,2456	13,2286
	13,2203
	13,2188

	13,2176
	13,2168
	13,2168
	13,2168

g) De acordo com os dados de diminuição de massa, a porcentagem de umidade do $K_2Cr_2O_7$ é **(2 Pontos)**:

A amostra seca de $K_2Cr_2O_7$ foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 500,0 mL, foi dissolvida em água destilada, teve seu volume completado e foi homogeneizada.

h) A concentração (mol L^{-1}) da solução de $K_2Cr_2O_7$ é **(3 Pontos)**:

Para a determinação do etanol, o plasma é separado do sangue e purificado, de forma que a única substância que reage com o ânion dicromato é o etanol. A alíquota de plasma corresponde ao volume de sangue analisado. Na Tabela 3 se apresentam os volumes da solução de $K_2Cr_2O_7$ utilizados em cada titulação. Determine o grau de alcoolemia do motorista.

Tabela 3: Quantificação do etanol

Alíquota plasma (mL)	$K_2Cr_2O_7$ (mL)
5,00	13,9
5,00	14,0
5,00	13,7
5,00	10,5
5,00	13,9

i) mg etanol/100 mL de sangue **(6 Pontos)**:

j) Grau alcoólico **(1 Ponto)**:

k) Se o ácido sulfúrico utilizado na reação está em excesso nos 5,00 mL de amostra, que volume de CO_2 é produzido nas condições atmosféricas da cidade de Bogotá? Pressão atmosférica 560 mmHg, Temperatura média $17,0^\circ C$ **(3 Pontos)**.

EXAME TEÓRICO 5

Uma das virtudes do bom estudante e futuro profissional é a leitura. Não somente a capacidade de ler, como também de entender e de se informar.

Quando queremos nos informar, temos acesso a diferentes recursos, os quais podem ser classificados de uma maneira muito geral em fontes primárias, secundárias ou terciárias.

As primárias contêm dados e informações novas e originais, as quais são o resultado de um trabalho intelectual. Por exemplo, poderiam ser enumerados: livros, revistas científicas, informes técnicos, normas técnicas, etc.

As secundárias contêm informação organizada e elaborada ou produto de análises, extração ou reorganização de documentos primários originais, tais como: enciclopédias, diretórios, livros ou artigos que interpretam outros trabalhos ou investigações.

Finalmente, as terciárias enumeram, recompilam ou catalogam fontes de informação primárias ou secundárias de documentos.

Uma vez que se tenha aceso à informação, ocorre um processo de análise desta informação, cuja capacidade se dá em três fases: localizar, discriminar e selecionar.

A seguir propomos um exercício no qual mediremos sua capacidade de análise. Encontrarás um pequeno fragmento tirado do livro "PERIODICIDADE QUÍMICA" de R. T. Sanderson. Editoria Aguilar. 1964. Um texto de 52 anos atrás, publicado 33 anos antes do nascimento do mais velho dos estudantes olímpicos participantes.

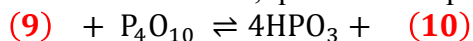
Para resolver a pergunta a seguir, leia e analise o tema. Para isto você dispõe de uma transcrição e de um quadro contendo todas as palavras ou fórmulas que devem ser usadas como respostas e algumas extras (distracções), do qual deve escolher a resposta correta para cada caso.

As respostas finais devem ser escritas na FOLHA DE RESPOSTAS.

Palavras e fórmulas

Múltiplo	Iônico	Covalentes	Elétrons
Par	Estável	Instável	Gás
Mistura	Energia	Sal	Aceptor
Ácidos	Base	Nitrato	Nitrônio
Volátil	Quatro	Cinco	Três
Nitrógeno	Oxigênio	Desidratação	Autoioniza
Fortes	Ligações	Robustas	Instantânea
Catalisador	Líquido	HNO ₃	N ₂ O ₅
H ₂ O	[O=N=O] ⁺	NO ₂ ⁺	H ₃ O ⁺
HSO ₄ ⁻	P ₄ O ₁₀	NO ₃ ⁻	HNO ₂
NO ₂ ⁺	p	d	f
HNO ₃	OH ⁻	N ₂ O ₅	NO ₂ ⁺
NO ₂ ⁺	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄	N ₂ O ₃

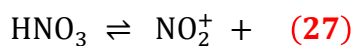
Óxidos (V). – O nitrogênio não pode apresentar um número de coordenação superior a (1) , já que carece de orbitais (2) em sua segunda camada quântica principal. Os três orbitais p se investem totalmente na formação de (3) ligações (4) e a única possibilidade de ligação com um quarto átomo seria pela doação do (5) de (6) não-compartilhado a um elemento que se comporte como (7) . Em consequência, o nitrogênio não pode ser pentavalente. Porém, existe um óxido de nitrogênio (V), (8) , o anidrido do ácido nítrico, que se obtém pela desidratação do ácido:



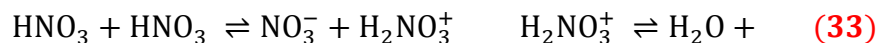
É um sólido branco, (11) , que funde a 30°C e ferve entre 45°C e 50°C. Sua ligação deve ser (12) , porém de caráter intermediário entre simples e dupla. Os estudos de N₂O₅ cristalino mostram que na realidade se trata de um (13) de (14) , NO₂⁺NO₃⁻, porém com um caráter (15) não muito evidente a julgar pela sua fácil volatilização. O baixo calor de formação indica que o composto não é muito mais (16) que os elementos livres, contribuindo para sua instabilidade a pequena polaridade das (17) , revelada pelas cargas parciais, e os elevados calores de associação dos átomos de nitrogênio e oxigênio. De fato, a energia de atomização por equivalente manifesta que as ligações são bastante (18) , porém o composto se decompõe com violência como se fosse termodinamicamente (19) . Em consequência, o caráter explosivo deve ser atribuído mais a uma mudança rápida de sólido a (20) , do que a uma liberação de grande energia. Posto que o processo não requer uma absorção de muita (21) , a mudança daria lugar a uma elevação quase (22) da pressão.

A formação do íon (23) pode ser justificada em parte tendo-se em conta a grande estabilidade do CO₂, com o qual é isoeletrônico, e de estrutura provavelmente análoga: (24)

O íon nitrônio existe também nas soluções de HNO₃ em solventes (25) anidros, como o HF e H₂SO₄, nos quais o HNO₃ se ioniza como (26) :



Portanto, pode-se imaginar que o (31) puro se (32) segundo:



A desidratação com (37) favorece esta reação e com ela a formação de N₂O₅. Dado que a estabilidade do N₂O₅ é praticamente igual a de uma (38) em proporções equivalentes de (39) e (40) , e que neste último, a força das ligações individuais é muito maior, não é estranho que o N₂O₅ seja obtido apenas por (41) de HNO₃ e não por síntese direta a partir de seus elementos.