

Código

**XXIV OLIMPÍADA
IBERO-AMERICANA
DE QUÍMICA
Porto, Portugal, 2019**



PROVA LABORATORIAL

**SOCIEDADE PORTUGUESA
DE QUÍMICA**



**UNIVERSIDADE DO PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA E BIOQUÍMICA**



Tema

O Vinho do Porto é mais do que um produto português e, com legitimidade, muito mais que um vinho. É também um produto cultural e um impulsionador do desenvolvimento técnico-científico e económico da sua região de origem, o Douro, e, em particular, da cidade do Porto que lhe dá o nome. Dono de singularidades, manifestações e rituais que despertam um contagiante fascínio a começar pelo local de origem, classificado pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) como património da humanidade, desde 2001, e primeira região demarcada do mundo, desde 1756. Nas últimas décadas tem sido objeto de intensa investigação científica nas Universidades Portuguesas e que em muito tem contribuído para a afirmação do vinho do Porto no mundo.

Pela história que encerram e portugalidade que ostentam, a vinha do Douro e o vinho do Porto são os temas aglutinadores da XXIV edição das Olimpíadas Ibero-Americanas de Química.

Enunciado da Prova

O enunciado da prova inclui:

- 1 uma folha de rosto e uma nota introdutória (5 folhas);
- 2 uma tabela periódica dos elementos químicos (1 folha);
- 3 Lista de soluções, reagentes e amostras (1 folha);
- 4 Lista de frases de risco e segurança (1 folha);
- 5 Lista de material fornecido
- 6 a prova laboratorial (25 folhas).

Caracterização da Prova

- 1 A prova é cotada para 1000 pontos e representa 40% da classificação final;
- 2 Durante o período em que permanece no interior do laboratório, deverá manter-se equipado com bata e óculos de segurança. Se for portador de óculos de correção, pergunte ao assistente de laboratório se os óculos de correção poderão substituir os óculos de proteção. Use luvas sempre que necessário. Se tiver cabelo comprido, prenda-o durante a prova laboratorial;
- 3 Espera-se que o estudante trabalhe de forma segura, respeitadora e em silêncio, mantendo limpo o material e o lugar de trabalho. Pergunte ao assistente de laboratório se tiver alguma dúvida relativa às normas de segurança;
- 4 Verifique se o seu código se encontra em todas as folhas da prova;
- 5 A prova tem a duração de 270 minutos, a que acresce a tolerância de 30 minutos. Deve ser iniciada apenas quando ouvir o sinal de início e interrompida imediatamente após ter sido declarado o seu final;
- 6 Um sinal de aviso será dado 15 minutos antes do final do tempo previsto para a prova. Quando soar o sinal de fim da prova, deverá deixar de trabalhar imediatamente. Caso contrário, a tarefa que está a realizar será anulada. Uma vez terminada a prova, deixe todo o material na bancada de trabalho;
- 7 Antes de iniciar o trabalho experimental, leia cuidadosamente a prova laboratorial e verifique os espaços destinados para as respostas. Verifique todo o material que vai utilizar, bem como as soluções e reagentes disponíveis na sua banca de trabalho;

- 8 É proibido comer ou beber no laboratório. São permitidas saídas temporárias para ir à casa de banho e para beber ou comer, mas somente depois de solicitada e autorizada pelo assistente de laboratório. O tempo consumido nas saídas temporárias não é compensado;
- 9 A prova é constituída por 3 tarefas, que poderão ser realizadas pela ordem que desejar. Em cada tarefa são colocadas várias questões, que deverão ser respondidas nos espaços adequados. Não deve responder fora dos espaços assinalados para esse efeito, pois não será considerada para a pontuação da resposta;
- 10 Se necessitar de mais reagentes ou se tiver que repor algum material, peça-o ao assistente de laboratório. O primeiro pedido não será penalizado. A partir do segundo pedido, será penalizado com 1 (um) ponto por cada pedido;
- 11 Não haverá papel de rascunho de suporte à prova. Pode usar o verso das folhas da prova como papel de rascunho;
- 12 Explícite todos os cálculos que efetuar nos espaços destinados à resposta. Só poderá receber a pontuação máxima se apresentar explicitamente todos os passos e cálculos necessários à obtenção do resultado final;
- 13 Os cálculos devem ser efetuados com o auxílio da calculadora científica que lhe for fornecida;
- 14 Sempre que necessitar da massa atómica de um elemento deve usar o correspondente valor referido na tabela periódica que acompanha a prova;
- 15 A cotação de cada tarefa e das respetivas questões encontram-se assinaladas no início da descrição de cada tarefa;
- 16 Escreva todas as respostas a caneta ou esferográfica de tinta azul ou preta. Não use lápis. Não é permitido o uso de corretor;
- 17 Após o fim da prova, deverá seguir as instruções dadas pelo assistente de laboratório Não saia do laboratório sem autorização prévia.

Critérios gerais de classificação

- 1 O texto ou cálculos que se encontrem fora da área de resposta serão ignorados na avaliação da questão;
- 2 A classificação a atribuir a cada resposta resulta da aplicação dos critérios gerais e dos critérios específicos apresentados para cada questão;
- 3 As respostas ilegíveis são classificadas com zero pontos no todo ou na parte onde a ilegibilidade acontece;
- 4 Se for apresentada mais do que uma resposta para a mesma questão, atribui-se a classificação de zero pontos a menos que as respostas sejam idênticas.

Questões de Construção sem Cálculo

- 5 Nas questões de construção sem cálculo, podem ser atribuídas pontuações a respostas parcialmente corretas, de acordo com os critérios específicos;
- 6 A classificação das respostas às questões cujos critérios se apresentam organizados por etapas resulta da soma das pontuações atribuídas às etapas apresentadas, à qual podem ser subtraídos pontos em função dos erros cometidos;

- 7 As respostas que não apresentem exatamente as etapas previstas nos critérios de avaliação são classificadas em igualdade de circunstâncias com aquelas que os apresentem, desde que o seu conteúdo seja cientificamente válido;
- 8 As etapas que evidenciem contradições devem ser pontuadas com zero pontos.

Questões de Construção que Requerem a Realização de Cálculos

- 9 Erros de tipo 1:
- a) erros de cálculo numérico;
 - b) transcrição incorreta de valores numéricos na resolução;
 - c) conversão incorreta de unidades, desde que coerentes com a grandeza calculada;
 - d) apresentação de unidades incorretas no resultado final, também desde que coerentes com a grandeza calculada;
 - e) Resultado final com nº errado de algarismos significativos.
- 10 Erros de tipo 2:
- a) erros de cálculo analítico;
 - b) ausência de conversão de unidades;
 - c) ausência de unidades no resultado final;
 - d) apresentação de unidades incorretas no resultado final não coerentes com a grandeza calculada;
 - e) Leitura incorreta de volumes de bureta;
 - f) outros erros que não possam ser considerados de tipo 1.
- 11 À soma das pontuações atribuídas às etapas apresentadas deve(m) ser subtraído(s):
- a) 15% da cotação da questão se forem cometidos apenas erros de tipo 1, qualquer que seja o seu número;
 - b) 30% da cotação da questão se for cometido apenas um erro de tipo 2, qualquer que seja o número de erros de tipo 1 cometidos;
 - c) 70% da cotação da questão se forem cometidos mais do que um erro de tipo 2, qualquer que seja o número de erros de tipo 1 cometidos.
- 12 As questões que envolvem a determinação dos teores de uma ou mais espécies químicas por análise volumétrica referentes às tarefas 2 e 3 irão ser avaliadas também quanto à qualidade do resultado obtido.
- a) Quando a resposta apresenta um ou mais erros do tipo 1 ou do tipo 2, a qualidade do resultado é classificada com zero pontos;
 - b) Quando a resposta não apresenta erros do tipo 1 e do tipo 2, mas o resultado final é rejeitado pelos critérios de Cochran ou de Grubs, a qualidade do resultado é classificada com zero pontos.;
 - c) Quando a resposta não apresenta erros do tipo 1 e do tipo 2, nem o resultado final é rejeitado pelos critérios de Cochran ou de Grubs, a qualidade do resultado é classificada pelo termo Zscore (Figura 0.1):
 - i) 100 (%); quando $|Zscore| \leq 1$
 - ii) $-50 |Zscore| + 150$ (%); quando $1 \leq |Zscore| \leq 3$
 - iii) 0 (%); quando $|Zscore| \geq 3$

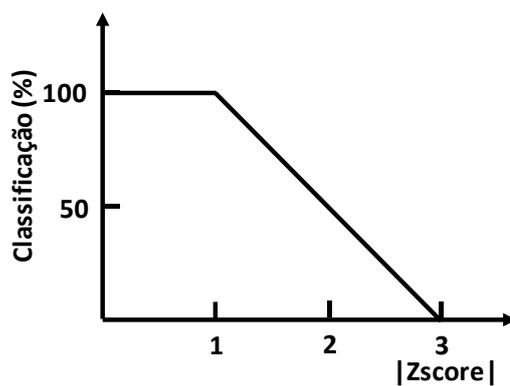


Figura 0.1

Resíduos Químicos e Material de Vidro Partido

- 1 Trate os resíduos químicos como se indica no procedimento de cada tarefa. Antes do início da prova laboratorial, dar-se-ão instruções precisas quanto ao modo como os resíduos químicos são rejeitados.
- 2 O material de vidro partido deve ser colocado no recipiente para resíduos de vidro partido.

Soluções, Reagentes e Amostras

Soluções, reagentes e amostras	Tarefa	Identificação dos perigos Regulamento (CE) 1272/2008		
		Pictograma	Código de advertência de perigo	Código de advertência de precaução
100 cm ³ de amostra de vinho do Porto	2			
150 cm ³ de fração destilada de vinho do Porto	3			
175 cm ³ de solução de NaOH 0,1 mol·dm ⁻³	1, 2 e 3		H290; H314	P280; P303+P361+P353 P304+P340+P310 P305+P351+P338
75 cm ³ de solução padrão de HCl 0,1 mol·dm ⁻³	1	 	H280; H314; H331	P305+P351+P338
40 cm ³ de solução de HCl 1 mol·dm ⁻³	3			
15 cm ³ de solução indicadora de fenolftaleína	1 e 3		H341; H350; H361f	P201 P280 P308 + P313
15 cm ³ de solução indicadora de azul bromotimol	2	Não é uma substância perigosa		
25 cm ³ de solução tampão pH 7,0 (H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻)	2	Não é uma substância perigosa		
30 cm ³ de solução indicadora de cozimento de amido	3	Não é uma substância perigosa		
25 cm ³ de solução de KI 5%	3		H372	P260; P264; P270; P314; P501
40 cm ³ de solução de bórax 55 g·dm ⁻³	3		H360FD	P201 P308 + P313
140 cm ³ de solução padrão KIO ₃ 2x10 ⁻³ mol·dm ⁻³	3	 	H272; H302; H317; H334	P220; P261 P305+P351+P338

Regulamento (CE) 1272/2008	
Advertência de perigo	
Código	Declaração
H280	Contém gás sob pressão; risco de explosão sob a ação do calor
H290	Pode ser corrosivo para os metais
H314	Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves.
H331	Tóxico por inalação.
H341	Suspeito de provocar anomalias genéticas
H350	Pode provocar cancro
H361f	Suspeito de afetar a fertilidade

Regulamento (CE) 1272/2008	
Advertência de precaução	
Código	Declaração
P201	Pedir instruções específicas antes da utilização.
P220	Manter/guardar afastado de roupa/matérias combustíveis
P260	Não respirar pó/ fumo/ gás/ névoa/ vapores/ borrião
P261	Evitar respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis
P264	Lavar a pele cuidadosamente após manuseamento
P270	Não comer, beber ou fumar durante a utilização deste produto
P280	Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/proteção ocular/ proteção facial.
P308 + P313	Em caso de exposição ou suspeita de exposição: consulte um médico.
P303 + P361 + P353	Se entrar em contacto com a pele (ou o cabelo): retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar um duche.
P304 + P340 + P310	Em caso de inalação: retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração. Contacte imediatamente um Centro de Informação Antivenenos ou um médico.
P305 + P351 + P338	Se entrar em contacto com os olhos: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

Material Fornecido

Material	Tarefa
1 suporte universal	1, 2 e 3
1 garra com noz	1, 2 e 3
1 bureta de 25 cm ³	1, 2 e 3
1 funil de polietileno para bureta	1, 2 e 3
2 balões de Erlenmeyer de 250 cm ³	1, 2 e 3
1 pipeta volumétrica de 10,00 cm ³	1 e 2
1 pipeta volumétrica de 25,00 cm ³	3
1 pipeta graduada de 5 cm ³	2 e 3
1 proveta de polietileno de 50 cm ³	1, 2 e 3
3 pipetas de Pasteur	1, 2 e 3
1 gobelé (copo) de 250 cm ³	1, 2 e 3
1 enchedor de pipetas (pompete)	1, 2 e 3
1 esguicho de água desmineralizada de 500 cm ³	1, 2 e 3
1 folha de papel branco	1, 2 e 3
1 rolo de papel absorvente	1, 2 e 3
1 suporte de pipetas (uso partilhado)	1, 2 e 3

Tabela periódica dos elementos químicos

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Número atómico		Elemento		Massa atómica relativa													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
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 24,31	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 72,63	33 As 74,92	34 Se 78,97	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 95,95	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 Lantanídeos	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 Actínidos	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
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			

Tarefa 1: Titulação volumétrica de uma solução de NaOH 0,1 mol·dm⁻³

Questão	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	Total
Cotação	10	10	20	2	28	50	10	50	180
Classificação									

Enquadramento

A determinação da acidez total e volátil do vinho do Porto requer o uso de uma solução padrão de NaOH. Não sendo o NaOH sólido uma substância primária, as soluções padrão de NaOH não podem ser preparadas por pesagem rigorosa daquele sólido. O procedimento alternativo é preparar uma solução de NaOH com concentração próxima da requida e que depois se titula com uma solução padrão de um ácido. Todavia, as soluções padrão de NaOH não mantêm a concentração durante muito tempo, razão pela qual devem ser tituladas antes da sua utilização como solução padrão.

O objectivo desta tarefa consiste em titular uma solução de NaOH 0,1 mol·dm⁻³ com uma solução padrão de HCl 0,1 mol·dm⁻³, usando a fenolftaleína como indicador.

1.1 Indique por que é que a concentração das soluções de NaOH varia ao longo do tempo.

Resposta 1.1

Procedimento

- 1 Todas as fases do procedimento experimental devem ser executadas em conformidade com os princípios das boas práticas de laboratório.
- 2 Deve proceder ao registo de todos os dados necessários ao preenchimento das tabelas de resultados obtidos que se encontram disponíveis no tópico seguinte.
- 3 Prepare a bureta com a solução de NaOH 0,1 mol·dm⁻³ a titular. Tenha atenção para não derramar solução de NaOH durante o enchimento da bureta.
- 4 Para um balão de Erlenmeyer, boca larga, de 250 cm³, previamente lavado, adicione 10,00 cm³ de uma solução padrão de HCl 0,1 mol·dm⁻³, cuja concentração rigorosa está assinalada no rótulo do frasco que contém a solução. Adicione, ainda, 50 cm³ de água desmineralizada e 4 gotas da solução de fenolftaleína.
- 5 Agite suavemente o balão de Erlenmeyer para homogeneizar a solução, que deverá permanecer incolor.

- 6 Dê início à titulação, prolongando-a até atingir o ponto final, que é assinalado pelo aparecimento da primeira cor rósea persistente à agitação.
- 7 Repita a titulação usando o segundo balão de Erlenmeyer.
- 8 Verifique se a diferença dos volumes equivalentes da solução de NaOH obtidos nos dois ensaios, ΔV , satisfaz o critério de concordância seguinte: $|\Delta V| \leq 0,10 \text{ cm}^3$.
- 9 Se o critério de concordância não for satisfeito, repita a titulação, até um máximo de mais dois ensaios, de modo a encontrar um par de ensaios que cumpra o critério de concordância.
- 10 A tarefa 1 estará concluída quando encontrar um par de ensaios que cumpra o critério de concordância ou quando concluir o limite máximo de 4 ensaios.
- 11 As soluções residuais que permanecem nos balões de Erlenmeyer devem ser rejeitadas para o coletor de resíduos que se encontra no laboratório.
- 12 Mantenha a bureta com a solução de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

1.2 Nas titulações ácido/base, recomenda-se que a solução de NaOH seja colocada na bureta. Explique a vantagem desta recomendação.

Resposta 1. 2

1.3 Estabeleça a diferença entre ponto de equivalência e ponto final de uma titulação. Indique 2 motivos para que os dois pontos não coincidam.

Resposta 1.3

Registo dos Resultados Experimentais

1.4 Indique a concentração rigorosa da solução de HCl usada na titulação volumétrica da solução de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Resposta 1.4

1.5 Preencha a tabela abaixo com os resultados dos ensaios da titulação da solução de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Resposta 1.5

Ensaio	Leitura da bureta / cm^3		Sol. NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
	inicial	final	Volume gasto / cm^3
Ensaio 1			
Ensaio 2			
Ensaio 3			
Ensaio 4			

1.6 seleccione o par de ensaios que cumpre com o critério de concordância ou o que mais se aproxima do critério de concordância e complete a tabela de resultados.

Resposta 1.6

Ensaio	Solução NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	Volume gasto / cm^3	Amplitude / cm^3	Volume médio / cm^3
nº:			
nº:			

Critério de classificação:

- i) 100 (%); quando $|\Delta V| \leq 0,10 \text{ cm}^3$
- ii) $-1000 |\Delta V| + 200$ (%); quando $0,10 \leq |\Delta V| \leq 0,20 \text{ cm}^3$
- iii) 0 (%); quando $|\Delta V| \geq 0,20 \text{ cm}^3$

Tratamento dos Resultados Experimentais

1.7 Escreva a equação química que traduz a reação de titulação da solução de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ com a solução padrão de HCl.

Resposta 1.7

1.8 Calcule a concentração rigorosa da solução de NaOH, expressa em $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Apresente todos os cálculos que efetuar.

Resposta 1.8

Tarefa 2: Determinação da Acidez Total do Vinho do Porto

Questão	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Total
Cotação	10	60	20	2	28	60	20	50	50	300
Classificação										

Enquadramento

Segundo a Organização Internacional da Vinha e do Vinho, OIV, designa-se por acidez total de um vinho a acidez titulável com uma base forte até pH 7. Do somatório dos ácidos tituláveis exclui-se o dióxido de carbono.

Os ácidos são constituintes fundamentais do vinho, ajudando a promover não apenas o aroma e o sabor, mas também a cor, a estabilidade e a longevidade do vinho. Na análise sensorial, a acidez dá uma sensação de frescura ao vinho quando o nível de concentração ácida é moderado ou de manifesta agressividade quando é exageradamente elevado.

Os ácidos que se encontram no vinho têm várias proveniências. Uns provêm da uva, como por exemplo o ácido málico, o ácido cítrico e o ácido tartárico, que além de ser o ácido mais forte e mais importante, é o ácido predominante. Enquanto outros resultam da atividade de leveduras e bactérias, de processos químicos naturais que ocorrem durante a evolução do mosto ou vinho e de práticas enológicas. Os ácidos acético, láctico, succínico, glucónico, pirúvico e fórmico são alguns dos ácidos formados em consequência da atividade de leveduras, bactérias e de reações de envelhecimento.

A acidez total de um vinho é vulgarmente expressa em unidades de “miliequivalentes (meq) por unidade de volume de vinho” para exprimir a contribuição dos vários ácidos para a acidez total, sendo o nº de miliequivalentes ácidos numericamente igual ao nº de milimoles de H⁺ cedidos pelos diferentes ácidos e tituláveis com uma base forte até pH 7.

A acidez total dos vinhos do Porto, de acordo com o caderno de especificações da Denominação de Origem Porto, deve apresentar um teor superior a 34,6 meq·dm⁻³ (2,6 g·dm⁻³, expresso em massa de ácido tartárico) e 40 meq·dm⁻³ (3,0 g·dm⁻³, expresso em massa de ácido tartárico), para os vinhos brancos e tintos respetivamente.

2.1 Qual é a principal característica organolética dos ácidos?**Resposta 2.1**

2.2 De acordo com a definição de acidez total de um vinho, os ácidos mais fracos têm apenas uma contribuição parcial (< 95%) para a acidez total, podendo mesmo ser nula, dependendo do respetivo valor de pK_a . Classifique as afirmações seguintes em verdadeiras (VE) ou falsas (FA).

	Um ácido com um $pK_a = 5,5$ contribui totalmente para a acidez total
	Um ácido com um $pK_a = 8,0$ tem uma contribuição nula para a acidez total
	Um ácido com um $pK_a = 6,0$ contribui totalmente para a acidez total
	Um ácido com um $pK_a = 9,5$ tem uma contribuição nula para a acidez total
	Um ácido com um $pK_a = 4,5$ contribui totalmente para a acidez total
	Um ácido com um $pK_a = 7,0$ contribui parcialmente para a acidez total

Procedimento

- 1 Todas as fases do procedimento experimental devem ser executadas em conformidade com os princípios das boas práticas de laboratório.
- 2 Deve proceder ao registo de todos os dados necessários ao preenchimento das tabelas de resultados obtidos que se encontram disponíveis no tópico “Registo dos Resultados Experimentais”.
- 3 Complete o enchimento da bureta com a solução de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Tenha atenção para não derramar solução de NaOH durante o enchimento da bureta.

Ensaio Prévio para Definição da Cor da Solução Titulada no Ponto Final da Titulação

- 4 Para um balão de Erlenmeyer, boca larga, de 250 cm^3 , previamente lavado, adicione $10,00 \text{ cm}^3$ de amostra de vinho do Porto. Adicione, ainda, 50 cm^3 de água desionizada e 10 gotas da solução de azul de bromotimol.
- 5 Agite suavemente o balão de Erlenmeyer para homogeneizar a solução, que deverá desenvolver uma cor amarelo-avermelhado (Figura 2.1).
- 6 Dê início à titulação, interrompendo-a no momento em que a cor da solução mude para azul-esverdeada.
- 7 Para o balão de Erlenmeyer, adicione 5 cm^3 da solução tampão pH 7,0. Agite suavemente o balão de Erlenmeyer e observe atentamente a cor da solução (Figura 2.1). Reserve o balão de Erlenmeyer até à conclusão da determinação da acidez total do vinho, pois a cor da solução final tamponada a pH 7,0 vai servir de referência (solução de referência) para a deteção do ponto final da análise volumétrica da acidez total do vinho do Porto.

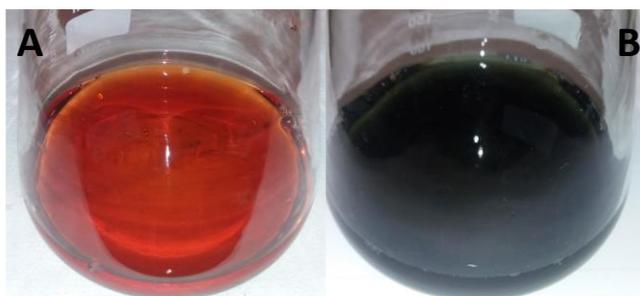


Figura 2.1: **A)** Cor da solução titulada no início da titulação do vinho do Porto e após a adição do indicador azul de bromotimol. **B)** Cor da solução titulada a pH 7,0.

Titulação Volumétrica do Vinho do Porto

- 8 Para o segundo balão de Erlenmeyer, boca larga, de 250 cm³, previamente lavado, adicione sucessivamente 10,00 cm³ de amostra de vinho do Porto, 50 cm³ de água desionizada e 10 gotas da solução de azul de bromotimol.
- 9 Dê início à titulação, prolongando-a até que a solução titulada adquira a cor da solução de referência.
- 10 Rejeite o conteúdo do segundo balão de Erlenmeyer para o coletor de resíduos que se encontra no laboratório.
- 11 Repita a titulação do vinho do Porto após a lavagem do balão de Erlenmeyer.
- 12 Se necessário, repita a titulação até um máximo de mais dois ensaios.
- 13 A tarefa 2 estará concluída quando encontrar um par de ensaios que o satisfaça ou quando atingir o nº máximo de 4 ensaios.
- 14 As soluções residuais que permanecem nos balões de Erlenmeyer devem ser rejeitadas para o coletor de resíduos que se encontra no laboratório.
- 15 Mantenha a bureta com a solução de NaOH 0,1 mol·dm⁻³.

2.3 Atendendo às características dos indicadores assinalados na Tabela abaixo, indique, justificando, os que poderiam ser usados na titulação volumétrica da acidez total do vinho do Porto.

Indicador	Zona de viragem	Mudança de cor
Tornesol	5,0 – 8,0	vermelho - azul
Alizarina	5,9 – 6,9	Amarelo - vermelho
α-Naftolftaleína	7,3 – 8,7	Amarelo - azul
Fnolftaleína	8,2 – 9,8	Incolor - rosa

Resposta 2.3

Registo dos Resultados Experimentais

2.4 Indique a concentração rigorosa da solução padrão de NaOH usada na titulação.

Resposta 2.4

2.5 Preencha a Tabela abaixo com os resultados dos ensaios da determinação da acidez total do vinho do Porto.

Resposta 2.5

Ensaio	Leitura da bureta / cm ³		Sol. NaOH 0,1 mol·dm ⁻³
	inicial	final	Volume gasto / cm ³
Ensaio 1			
Ensaio 2			
Ensaio 3			
Ensaio 4			

2.6 Registe o par de ensaios que selecionou para proceder à determinação da acidez total do vinho do Porto e preencha a tabela de resposta.

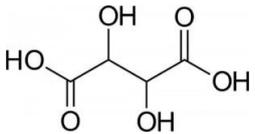
Resposta 2.6

Ensaio	Solução NaOH 0,1 mol·dm ⁻³		
	Volume gasto / cm ³	Amplitude / cm ³	Volume médio / cm ³
n.º:			
n.º:			

Tratamento dos Resultados Experimentais

2.7 Admitindo que a acidez total do vinho é atribuída ao ácido tartárico (C₄H₆O₆), escreva a equação química que traduz a reação de titulação.

Resposta 2.7



Fórmula de estrutura do ácido tartárico

2.8 Calcule a acidez total do vinho do Porto, expressa em miliequivalentes ácidos por volume de vinho do Porto (dm^3) para os dois ensaios selecionados na resposta 2.6. Apresente todos os cálculos que efetuar e preencha a tabela de resposta.

Resposta 2.8

Ensaio	Acidez total do vinho do Porto (A_{tot}) / $\text{meq}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	A_{tot}	Amplitude	Média
nº:			
nº:			

2.9 Calcule a acidez total do vinho do Porto, expressa em massa (g) de ácido tartárico por volume de vinho do Porto (dm^3) para os dois ensaios selecionados na resposta 2.6. Apresente todos os cálculos que efetuar e preencha a Tabela de resposta.

Resposta 2.9

Ensaio	Acidez total do vinho do Porto ($A_{\text{tot}}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$) / $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	$A_{\text{tot}}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$	Amplitude	Média
nº:			
nº:			

Tarefa 3: Determinação da Acidez Volátil do Vinho do Porto

Questão	Cotação	Classificação
3.1	58	
3.2	2	
3.3	18	
3.4	35	
3.5	2	
3.6	20	
Σ	135	

Questão	Cotação	Classificação
3.7	35	
3.8	20	
3.9	35	
3.10	10	
3.11	40	
3.12	40	
Σ	180	

Questão	Cotação	Classificação
3.13	25	
3.14	40	
3.15	40	
3.16	50	
3.17	50	
Σ	205	
Total	520	

Enquadramento

Segundo a definição da OIV, a acidez volátil de um vinho identifica-se com a acidez titulável da fração destilada do vinho com uma base forte, usando a fenoltaleína como indicador. Não se incluem neste parâmetro os ácidos salicílico, succínico, carbónico, sulfuroso e sórbico. Quando um ou mais destes ácidos está presente na fração destilada do vinho, é necessário proceder-se à respetiva correção da acidez volátil.

O ácido acético representa mais de 90% dos ácidos voláteis, forma-se durante a fermentação alcoólica e malolática. Podem ocorrer formação de teores anormalmente elevados por ação de bactérias lácticas por decomposição de açúcares, ácido tartárico ou glicerol ou simplesmente por ação de bactérias acéticas com oxidação do etanol. Durante o envelhecimento dos vinhos, o ácido acético pode ser originado por via química.

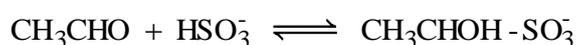
Quando a concentração da acidez volátil aumenta há o perigo do odor avinagrado se destacar do resto da matriz aromática, o que é indesejável que aconteça. Por esta razão, a acidez volátil admissível para o vinho do Porto está majorada a concentrações que dependem da idade do vinho.

- Os vinhos com idade menor ou igual a cinco anos, aquando do engarrafamento, devem apresentar um teor em acidez volátil menor ou igual a $6,5 \text{ meq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ($0,39 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, expresso em massa de ácido acético por volume de vinho do Porto);
- Os vinhos com a menção “Velho ou “Old” podem apresentar um teor em acidez volátil menor ou igual a $20 \text{ meq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ($1,2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, expresso em massa de ácido acético por volume de vinho do Porto);
- Os vinhos com a menção de “Muito velho” ou “Very Old” podem apresentar um teor em acidez volátil menor ou igual a $30 \text{ meq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ($1,8 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, expresso em massa de ácido acético por volume de vinho do Porto).

O procedimento de determinação da acidez volátil no vinho do Porto proposto nesta tarefa é uma adaptação do método OIV-MA-AS313-02 de modo a torná-lo exequível dentro das limitações temporais e materiais desta prova laboratorial. O vinho do Porto não será destilado durante a prova. Foi destilado previamente na presença de água, tendo-se recolhido 1,25 unidades de volume de fração destilada por cada unidade de volume de vinho do Porto submetido a destilação.

Os ensaios preliminares efetuados à fração destilada revelaram a presença de ácido sulfuroso sob a forma livre e ligada. Por esta razão, esta tarefa incluirá também a quantificação das formas livre e ligada do ácido sulfuroso na fração destilada para permitir a correção da acidez volátil obtida pela titulação ácido/base.

De referir que a chamada forma ligada do ácido sulfuroso resulta da formação de adutos (produto formado pela combinação direta de duas substâncias A e B sem que se produzam mudanças estruturais nas porções A e B do aduto) entre o anião hidrogenossulfito e vários compostos orgânicos, como por exemplo os compostos carbonílicos, açucares, quinonas e antocianinas. Outras estequiometrias diferentes da proporção 1:1 são também possíveis de ocorrer, mas dado que a estequiometria do aduto é irrelevante para satisfazer o objetivo desta tarefa, pode considerar, sempre que necessitar, que a forma ligada do ácido sulfuroso ocorre na proporção de 1:1 com os vários compostos orgânicos. A reação de formação do aduto é exemplificada com a forma ligada do ácido sulfuroso ao etanal, cuja equação química é traduzida por:



Como se pode inferir da equação química, a forma ligada do ácido sulfuroso exhibe comportamento ácido/base característico de uma partícula monoprotónica.

As titulações das formas livre e ligada do ácido sulfuroso baseiam-se na reação do ácido sulfuroso com o anião triiodeto. Neste trabalho, o anião triiodeto é gerado no seio da solução titulada por adição de uma solução padrão de KIO_3 $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, em meio ácido e na presença de largo excesso de anião iodeto. Nestas condições, os aniões iodato e iodeto reagem entre si quantitativamente, dando origem ao anião triiodeto.

3.1 Escreva as equações químicas de semi-elemento e global, devidamente acertadas, que traduzem a formação do anião triiodeto no seio da solução titulada por adição de uma solução padrão de KIO_3 nas condições acima referidas. Pares óxido/redutores: $(\text{IO}_3^-/\text{I}_3^-)$ e $(\text{I}_3^-/\text{I}^-)$.

Resposta 3.1

Procedimento

- 1 Todas as fases do procedimento experimental devem ser executadas em conformidade com os princípios das boas práticas de laboratório.
- 2 Deve proceder ao registo de todos os dados necessários ao preenchimento das Tabelas de resultados obtidos que se encontram disponíveis no tópico seguinte.
- 3 Complete o enchimento da bureta com a solução de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ previamente titulada. Tenha atenção para não derramar solução de NaOH durante o enchimento da bureta.

Titulação Volumétrica da Acidez da Fração Destilada do Vinho do Porto

- 4 Para um balão de Erlenmeyer, boca larga, de 250 cm^3 , previamente lavado, adicione sucessivamente $25,00 \text{ cm}^3$ da fração destilada do vinho do Porto, 50 cm^3 de água desionizada e 4 gotas da solução de fenolftaleína.
- 5 Agite suavemente o balão de Erlenmeyer para homogeneizar a solução, que deverá permanecer incolor.
- 6 Dê início à titulação, prolongando-a até atingir o ponto final, que é assinalado pelo aparecimento da primeira cor rósea persistente à agitação. Reserve a solução final, conservando-a no balão de Erlenmeyer.
- 7 Repita a titulação usando o segundo balão de Erlenmeyer.
- 8 No fim da titulação, reserve e mantenha a solução final no interior dos balões de Erlenmeyer.

Titulação da Forma Livre de Ácido Sulfuroso na Fração Destilada do Vinho do Porto

- 9 Remova a solução de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ que se encontra na bureta para o coletor de resíduos que se encontra no laboratório.
- 10 Lave a bureta com água desionizada.
- 11 Prepare a bureta com uma solução padrão de KIO_3 $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, cuja concentração rigorosa está assinalada no rótulo do frasco que contém a solução.
- 12 Para cada balão de Erlenmeyer, adicione sucessivamente 1 cm^3 de solução de HCl $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 2 cm^3 de solução de cozimento de amido e 2 cm^3 de solução de KI 5%. Agite suavemente. A solução final deve perder a cor rosa e manter-se incolor (Figura 2.2).
- 13 Dê início à titulação, prolongando-a até atingir o ponto final, que é assinalado pelo aparecimento da primeira cor azul persistente à agitação (Figura 2.2). Reserve a solução final, conservando-a no balão de Erlenmeyer.



Figura 3.1: **A)** Cor da solução titulada no início da titulação do ácido sulfuroso na fração destilada de vinho do Porto na presença do indicador de cozimento de amido. **B)** Cor da solução titulada no ponto final da titulação.

- 14 Repita a titulação usando o segundo balão de Erlenmeyer. No fim da titulação, reserve e mantenha a solução final no interior do balão de Erlenmeyer.
- 15 Mantenha a bureta com a solução padrão de KIO_3 $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Titulação da Forma Ligada de Ácido Sulfuroso na Fração Destilada do Vinho do Porto

- 16 Para cada balão de Erlenmeyer, adicione 5 cm^3 de solução de borax $55 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Agite suavemente durante cerca de 1 minuto. A solução final deve perder a cor azul e adquirir de novo a cor rósea.
- 17 Para apenas um dos balões de Erlenmeyer, adicione 5 cm^3 de solução de HCl $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Agite suavemente por breves instantes. A solução final deve perder a cor rosa e manter-se incolor. Dê início, de imediato, à titulação.
- 18 Prolongue a titulação até atingir o ponto final, que é assinalado pelo aparecimento da primeira cor azul persistente à agitação.
- 19 Para o segundo balão de Erlenmeyer, adicione 5 cm^3 de solução de HCl $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Agite suavemente por breves instantes e dê início, de imediato, à titulação.
- 20 Uma vez concluída a titulação, as soluções residuais que permanecem nos balões de Erlenmeyer devem ser rejeitadas para o coletor de resíduos que se encontra no laboratório.
- 21 Remova a solução padrão de KIO_3 $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ que se encontra na bureta para o coletor de resíduos que se encontra no laboratório.
- 22 Lave a bureta com água desionizada.
- 23 Se necessário, repita o procedimento integral da determinação da acidez da fração destilada do vinho do Porto até um máximo de mais dois ensaios. Comece por preparar a bureta com a solução padrão de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e repita o procedimento experimental a partir do ponto 4.
- 24 A tarefa 3 estará concluída quando encontrar um par de ensaios que o satisfaça ou quando atingir o nº máximo de 4 ensaios.

Registo dos Resultados Experimentais

Titulação Volumétrica da Acidez da Fração Destilada do Vinho do Porto

3.2 Indique a concentração rigorosa da solução padrão de NaOH usada na titulação.

Resposta 3.2

3.3 Preencha a Tabela abaixo com os resultados dos ensaios da titulação da fração destilada do vinho do Porto com a solução padrão de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Resposta 3.3

Ensaio	Leitura da bureta / cm^3		Sol. NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
	inicial	final	Volume gasto / cm^3
Ensaio 1			
Ensaio 2			
Ensaio 3			
Ensaio 4			

3.4 Assinale o par de ensaios selecionado e preencha a tabela de resposta.

Resposta 3.4

Ensaio	Solução NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	Volume gasto / cm^3	Amplitude / cm^3	Volume médio / cm^3
nº:			
nº:			

Titulação da Forma Livre de Ácido Sulfuroso da Fração Destilada do Vinho do Porto

3.5 Indique a concentração rigorosa da solução padrão de KIO_3 $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ usada na titulação da forma livre de ácido sulfuroso da fração destilada do vinho do Porto.

Resposta 3.5

3.6 Preencha a Tabela abaixo com os resultados dos ensaios da titulação da forma livre de ácido sulfuroso da fração destilada do vinho do Porto.

Resposta 3.6

Ensaio	Leitura da bureta / cm^3		Sol. Padrão KIO_3 $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$
	inicial	final	Volume gasto / cm^3
Ensaio 1			
Ensaio 2			
Ensaio 3			
Ensaio 4			

3.7 Assinale o par de ensaios selecionado e preencha a Tabela de resposta.

Resposta 3.7

Ensaio	Solução Padrão KIO_3 $2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	Volume gasto / cm^3	Amplitude / cm^3	Volume médio / cm^3
nº:			
nº:			

Titulação da Forma Ligada de Ácido Sulfuroso da Fração Destilada do Vinho do Porto

3.8 Preencha a Tabela abaixo com os resultados dos ensaios da titulação da forma ligada de ácido sulfuroso da fração destilada do vinho do Porto.

Resposta 3.8

Ensaio	Leitura da bureta / cm ³		Sol. Padrão KIO ₃ 2 mmol·dm ⁻³
	inicial	final	Volume gasto / cm ³
Ensaio 1			
Ensaio 2			
Ensaio 3			
Ensaio 4			

3.9 Assinale o par de ensaios selecionado e preencha a tabela de resposta.

Resposta 3.9

Ensaio	Solução Padrão KIO ₃ 2 mmol·dm ⁻³		
	Volume gasto / cm ³	Amplitude / cm ³	Volume médio / cm ³
n ^o :			
n ^o :			

Tratamento dos Resultados Experimentais

Titulação Volumétrica da Acidez da Fração Destilada do Vinho do Porto

3.10 Admitindo que a acidez volátil do vinho do Porto é atribuída ao ácido acético, escreva a equação química que traduz a reação de titulação.

Resposta 3.10

3.11 Calcule a acidez volátil do vinho do Porto, expressa em miliequivalentes ácidos por volume de vinho do Porto (dm^3), para os dois ensaios selecionados na resposta 3.4. Apresente todos os cálculos que efetuar e preencha a Tabela de resposta.

Ensaio	Acidez volátil do vinho do Porto (A_{vol}) / $\text{meq}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	A_{vol}	Amplitude	Média
n.º:			
n.º:			

3.12 Calcule a acidez volátil do vinho do Porto, expressa em massa (mg) de ácido acético por volume de vinho do Porto (dm^3) para os dois ensaios selecionados na resposta 3.4. Apresente todos os cálculos que efetuar e preencha a Tabela de resposta.

Resposta 3.12

Ensaio	Acidez volátil do vinho do Porto ($A_{\text{Vol}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$) / $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	A_{Vol}	Amplitude	Média
nº:			
nº:			

Titulação da Forma Livre de Ácido Sulfuroso na Fração Destilada do Vinho do Porto

3.13 Escreva as equações químicas de semi-elemento e global, devidamente acertadas, que traduzem a reação de titulação da forma livre de ácido sulfuroso na fração destilada do vinho do Porto. Pares óxido/redutores: ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$) e (I_3^-/I^-).

Resposta 3.13

3.14 Calcule a concentração da forma livre de ácido sulfuroso no vinho do Porto, expresso em $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ para os dois ensaios selecionados na resposta 3.7. Apresente todos os cálculos que efetuar e preencha a Tabela de resposta.

Resposta 3.14

Ensaio	Concentração livre de H_2SO_3 no vinho do Porto ($C_{\text{livre}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$) / $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	$C_{\text{livre}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$	Amplitude	Média
nº:			
nº:			

Titulação da Forma Ligada de Ácido Sulfuroso na Fração Destilada do Vinho do Porto

3.15 Calcule a concentração da forma ligada de ácido sulfuroso no vinho do Porto, expresso em $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, para os dois ensaios selecionados na resposta 3.9. Apresente todos os cálculos que efetuar e preencha a Tabela de resposta.

Resposta 3.15

Ensaio	Concentração ligada de H_2SO_3 no vinho do Porto ($C_{\text{ligada}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$) / $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	$C_{\text{ligada}}(\text{H}_2\text{SO}_3)$	Amplitude	Média
nº:			
nº:			

Correção da Acidez volátil do Vinho do Porto

3.16 Calcule a acidez volátil corrigida do vinho do Porto, expressa em miliequivalentes ácidos por volume de vinho do Porto (dm^3). Apresente todos os cálculos que efetuar e preencha a Tabela de resposta.

Resposta 3.16

Ensaio	Acidez volátil corrigida do vinho do Porto (A_{volCorr}) / $\text{meq}\cdot\text{dm}^{-3}$		
	A_{volCorr}	Amplitude	Média
nº:			
nº:			

3.17 Calcule a acidez volátil corrigida do vinho do Porto, expressa em massa (mg) de ácido acético por volume de vinho do Porto (dm³). Apresente todos os cálculos que efetuar e preencha a Tabela de resposta.

Resposta 3.17

Ensaio	Acidez volátil corrigida do vinho do Porto ($A_{VoCorr}(C_2H_4O_2)$) / mg·dm ⁻³		
	$A_{VoCorr}(C_2H_4O_2)$	Amplitude	Média
nº:			
nº:			