

**MANUAL DE EXPERIMENTOS -
QUÍMICA ORGÂNICA
EXPERIMENTAL I-A**

SUMÁRIO

PREFÁCIO	3
NORMAS DE SEGURANÇA	4
RELATÓRIOS	9
1 - TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO - PROCESSOS CONTÍNUOS E DESCONTÍNUOS	10
2 - DESTILAÇÃO.....	18
3 - DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR E EXTRAÇÃO ÁCIDO-BASE	29
4 - SUBLIMAÇÃO.....	34
5 – CRISTALIZAÇÃO/RECRISTALIZAÇÃO	37
6 - CROMATOGRAFIA.....	41
7 – POLIMERIZAÇÃO	49
8– SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA α -FENILETILAMINA.....	55
9 – RESOLUÇÃO DA α -FENILETILAMINA	58
BIBLIOGRAFIA GERAL	62
APÊNDICE – PROPRIEDADES DE SOLVENTES ORGÂNICOS.....	63

PREFÁCIO

A disciplina de Química Orgânica Experimental I-A oferece aos estudantes a oportunidade de desenvolverem habilidades e o conhecimento necessários para a síntese, purificação e determinação de propriedades físico-químicas de compostos orgânicos. Oferece também a oportunidade de utilização de equipamentos comuns à prática de Química Orgânica, bem como a interpretação de diferentes dados obtidos a partir destas análises relacionando-as com conceitos teóricos. Além disso, o trabalho em grupo ao longo do semestre estimula a discussão das atividades desenvolvidas e permite o uso vocabulário comum da Química. O seminário também tem este objetivo, assim como familiarizar-se com as fontes de referências da Química Orgânica e a possibilidade de expressão para um grupo, que será comum na vida profissional.

Esperamos que você aproveite esta oportunidade,

Professores da QUI 02004

NORMAS DE SEGURANÇA

A adoção das normas de segurança previne acidentes que poderiam colocar em risco a integridade física dos ocupantes do laboratório e a melhor forma de prevenção de acidentes requer:

1. reconhecer a existência do perigo;
2. conhecer as normas de segurança e **adotá-las**.

PROTEÇÃO INDIVIDUAL

A utilização de um guarda-pó ou avental, de preferência de algodão, é OBRIGATÓRIO nas aulas de QUI02004, pois confere proteção contra respingos de substâncias tóxicas e/ou corrosivas. O USO DE ÓCULOS DE PROTEÇÃO É OBRIGATÓRIO NOS LABORATÓRIOS DE QUI02004, mesmo que você não esteja executando nenhum experimento. Seus olhos são especialmente susceptíveis a sofrerem danos por qualquer uma das classes de perigos acima citadas.



Procure no laboratório e imediações a localização e o modo de operação de extintores, chuveiros e equipamentos de lavagem de olhos. Estes últimos podem ser substituídos por uma mangueira de borracha adaptada à torneira de um tanque ou de uma pia, o que permite dirigir um jato d'água ao rosto.

Nunca trabalhe sozinho no laboratório, pois em caso de acidente ninguém poderá lhe ajudar ou socorrer.

O laboratório químico é um lugar que potencialmente oferece perigos, que podem ser divididos em três categorias:

- SUBSTÂNCIAS TÓXICAS E CORROSIVAS;
- FOGO E EXPLOSÃO;
- VIDRARIA FRÁGIL.

PRECAUÇÕES COM SUBSTÂNCIAS TÓXICAS E CORROSIVAS

Ao trabalhar com produtos químicos, as precauções gerais a serem tomadas são:

1. Não permitir que reagentes e solventes entrem em contato com a sua pele e, em caso de contaminação, lavar a parte afetada com água e sabão. Não utilizar nesta lavagem solventes orgânicos, tais como acetona ou etanol, porque o resultado será o aumento da absorção do contaminante através da pele. A transferência de sólidos deve ser efetuada com o auxílio de espátulas, líquidos devem ser transferidos com o auxílio de provetas ou de pipetas (JAMAIS FAZER SUCÇÃO COM A BOCA!)
2. Não degustar nada no laboratório, exceto se for especificamente orientado para fazê-lo.
3. Ao transferir ou manejar solventes voláteis ou substâncias que desprendem vapores tóxicos ou corrosivos, utilize uma capela com tiragem boa ou então um local bem ventilado. Nas reações onde ocorre desprendimento de vapores ou gases corrosivos, providenciar a instalação de um "trap" eficiente.
4. Apesar de muitas vezes o odor constituir-se como característica própria de uma determinada substância, EVITE ASPIRAR VAPORES, pois muitos compostos são extremamente irritantes e tóxicos.
5. Cuidar para que um líquido, ao ser vertido do frasco que o contém, não escorra sobre o respectivo rótulo, danificando-o.
6. Ácidos concentrados devem ser vertidos sobre a água e não o contrário.

Os dados conhecidos sobre os produtos químicos podem ser obtidos nas fichas MSDS (*Material Safety Data Sheet*), que no Brasil deve conter:

- Identificação do produto e fornecedor

- Composição
- Identificação de perigos
- Medidas de primeiros socorros
- Medidas de combate a incêndio
- Medidas de controle para derramamento ou vazamento
- Manuseio e armazenamento
- Controle de exposição e proteção individual
- Propriedades físico-químicas
- Estabilidade e reatividade
- Informações toxicológicas
- Informações ecológicas
- Considerações sobre tratamento e disposição
- Informações sobre transporte
- Informações sobre regulamentações

Durante o semestre será solicitado que os alunos pesquisem e informem os dados relativos aos produtos químicos utilizados ou sintetizados.

PRECAUÇÕES CONTRA FOGO E EXPLOSÕES

Sempre que possível evite a utilização de chamas abertas no laboratório. Se a utilização do bico de gás é necessária, observe os seguintes cuidados:

- não deixe solventes inflamáveis próximos a uma chama;
- não transfira ou verta líquidos inflamáveis de um recipiente para outro nas proximidades de uma chama;
- o aquecimento de líquidos inflamáveis com o uso de chama direta deve ocorrer em recipientes providos de condensador (de refluxo ou de destilação);
- jamais aqueça solventes, inflamáveis ou não, em sistema fechado, pois o aumento da pressão interna, causado pelo aquecimento, pode levar à explosão da aparelhagem e à ignição de seu conteúdo;
- a destilação de líquidos inflamáveis altamente voláteis (especialmente éter etílico) deve ser feita com manta elétrica ou, na sua ausência, com água quente;

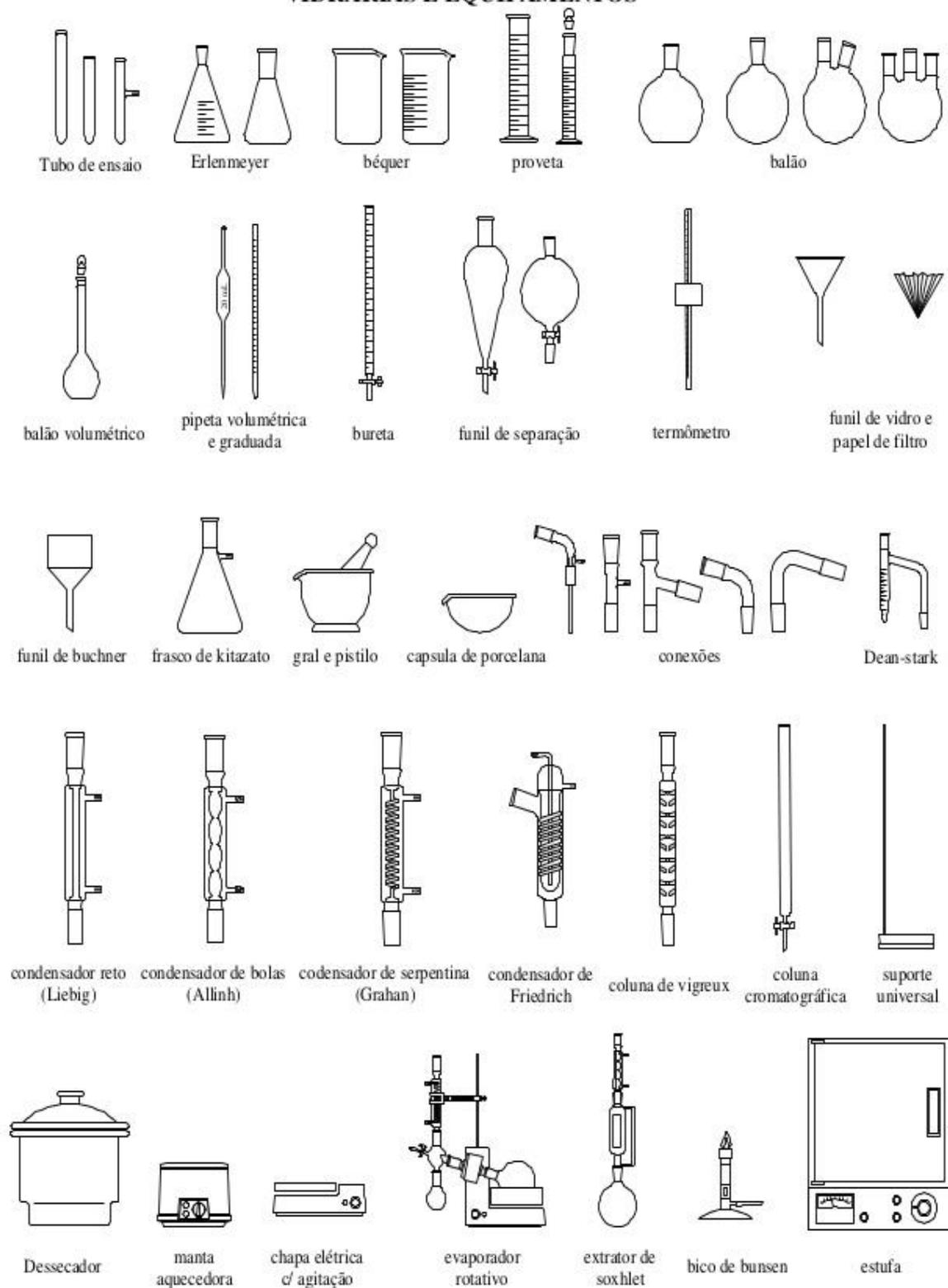
- verifique a localização dos extintores de incêndio e informe-se acerca de sua operação.

PRECAUÇÕES RELATIVAS À VIDRARIA

A Regra básica para o manuseio de vidraria é a seguinte: **JAMAIS SUBMETA UMA PEÇA DE VIDRO À PRESSÕES OU TENSÕES DESNECESSÁRIAS.** Esta regra aplica-se principalmente para a inserção de termômetros e tubos de vidro em rolhas ou em mangueiras de borracha. Nestes casos, a lubrificação com água ou glicerina muitas vezes facilita a inserção. Ao montar uma aparelhagem, deve-se estar atento para que os componentes desta não sejam submetidos a tensões excessivas, devidas aos agarradores muito apertados.

Em muitos laboratórios encontra-se generalizado o uso de material de vidro provido de juntas esmerilhadas padrão que, a cada montagem, devem ser devidamente lubrificadas, com um pouco de graxa de silicone, para evitar o travamento.

VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS



RELATÓRIOS

Nos relatórios das práticas deverão constar o nome do aluno, turma, data da prática realizada e o título. Nesse relatório, deverão constar os principais dados dos experimentos, alterações realizadas durante o procedimento e as conclusões.

No final de cada procedimento, constam alguma questões que deverão constar no relatório, mas o aluno é estimulado a ir um pouco mais além nas discussões.

1 - TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO - PROCESSOS CONTÍNUOS E DESCONTÍNUOS

A extração é um processo de separação de compostos que consiste em transferir uma substância da fase na qual se encontra (dissolvida ou em suspensão) para outra fase líquida. Quando um soluto "A", contido no solvente 1, é agitado com um segundo solvente 2, imiscível com o primeiro, o soluto se distribui entre as duas fases líquidas. Após a separação das duas fases, se estabelece uma situação de equilíbrio em que a relação das concentrações do soluto nas duas fases é uma constante "K" (coeficiente de partição). Segundo a lei de Nerst:

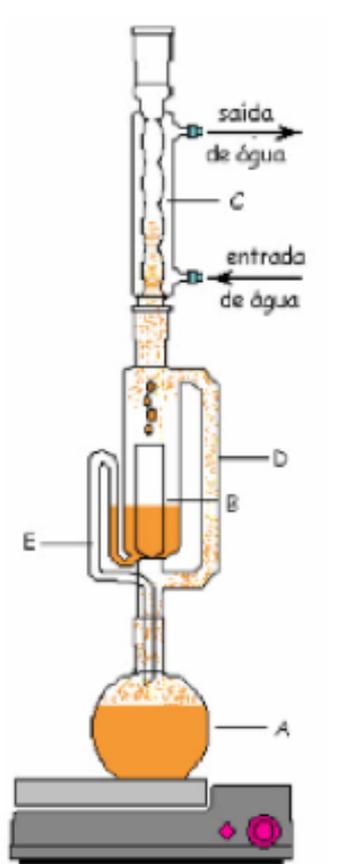
$$K = \frac{[A]_{\text{solvente 1}}}{[A]_{\text{solvente 2}}}$$

O coeficiente de partição depende da solubilidade relativa do soluto em cada par de solventes utilizados e da temperatura. Para a extração, escolhe-se como solvente extrator um que solubilize o soluto muito mais que o solvente original. Na maior parte dos casos quanto maior a temperatura do solvente, maior a solubilidade (um exemplo de comportamento anômalo é o oxalato de cálcio que é mais solúvel em água a frio do que a quente).

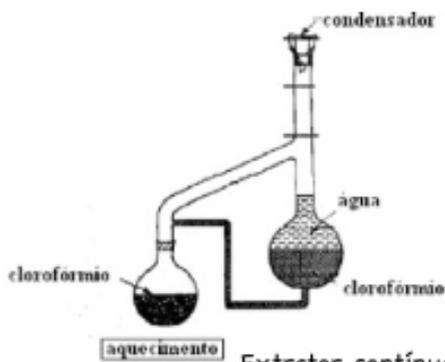
A eficiência da extração está diretamente relacionada com a quantidade de solvente empregado e, principalmente, com o número de vezes (ciclos) em que a extração é repetida. Assim, mesmo que o volume final de solvente extrator a ser empregado seja o mesmo (por exemplo, 50 mL) obtém-se maior quantidade de soluto extraído realizando-se 2-3 extrações com volumes menores (por exemplo, duas extrações com 15 mL e uma com 20 mL) que uma única com o volume total do solvente. A explicação para este resultado pode ser facilmente comprovada experimental e matematicamente.

Processos de extração contínua: os processos de extração contínua visam facilitar o processo de extração tornando-o mais prático, mais econômico, mais seguro e com um maior rendimento em material extraído. Geralmente são empregados quando o composto a ser extraído é pouco solúvel no solvente utilizado, quando o solvente possui custo elevado ou quando o soluto se encontra presente em baixa concentração na matéria-prima.

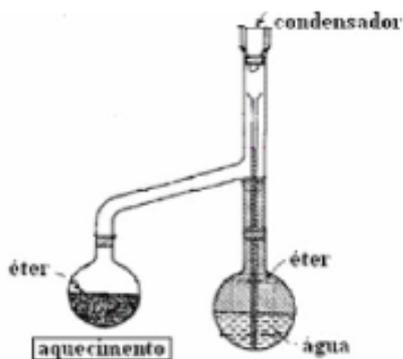
Os processos contínuos possuem largo emprego industrial especialmente para a obtenção de óleos vegetais (soja, amendoim, algodão, girassol, arroz, milho, semente de uva e de tomate e, parcialmente, de oliva). Os principais processos contínuos são a extração sólido-líquido e a extração líquido-líquido. Esta última pode ser realizada com solvente extrator de maior ou menor densidade que a do solvente que contém a substância a ser extraída. Os principais equipamentos utilizados em escala laboratorial para a extração contínua, são mostrados nas figuras a seguir.



CONJUNTO EXTRATOR DE SOXLET



Extrator contínuo para líquido extrator de maior densidade
Ex: extração de substância dissolvida em água utilizando clorofórmio



Extrator contínuo para líquido extrator de menor densidade
Ex: extração de substância dissolvida em água utilizando éter

O conjunto extrator de Soxhlet foi desenhado de modo a permitir que uma determinada quantidade de solvente puro passe repetidas vezes sobre a substância a extrair (realização de ciclos) e cada ciclo corresponde a uma extração descontínua. O funcionamento do extrator Soxhlet é engenhoso: o solvente puro contido no balão **A** entra em ebulição e sobe, na forma de vapor, pela tubulação **D** sofrendo condensação no condensador **C** (geralmente de tipo Allihn) e caindo sobre a amostra a ser extraída que se

encontra no compartimento **B**. Quando o solvente neste compartimento atinge um nível elevado, começa a gotejar de volta ao balão **A** através da tubulação **E**. O ligeiro abaixamento de pressão que ocorre faz com que todo o líquido do compartimento **B** (solvente e o extrato de interesse) seja sifonado para o balão **A**. O processo recomeça quando o solvente entra novamente em ebulição. O extrato, de ponto de ebulição maior, permanece no balão **A** enquanto o solvente puro sobe para reiniciar o ciclo, que pode ser repetido até o total esgotamento do material.

Os extratores de tipo líquido-líquido possuem um funcionamento parecido ao extrator Soxhlet, isto é, realizam "lavagens" em uma solução da substância a ser extraída.

EXPERIMENTAL

Experimento 1: Determinação do coeficiente de partição do ácido salicílico em água e álcool amílico.

Em um béquer de 250 mL de capacidade colocar 50 mL de água destilada, 50 mL de álcool amílico (1-pentanol) e 0,5 g de ácido salicílico (ácido *o*-hidróxi-benzoico). Agitar a mistura durante alguns minutos com um agitador magnético ou com um bastão de vidro para que o ácido salicílico se distribua entre os dois solventes. Passar o líquido para funil de separação de capacidade adequada. Esperar que as duas fases se separem e transferir cada uma delas para um Erlenmeyer. Titular as soluções conforme os itens 1 e 2, tomando o cuidado de utilizar primeiro a solução de NaOH mais diluída.

1) Retirar uma alíquota de 10 mL da fase aquosa e titular com uma solução de NaOH (mais diluída, de concentração indicada pelo professor), utilizando solução de fenolftaleína como indicador. Repetir a operação.

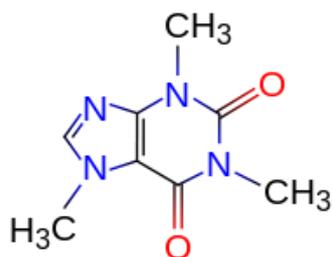
2) Retirar uma alíquota de 10 mL da fase orgânica e titular com uma solução de NaOH (mais concentrada, de concentração indicada pelo professor). Repetir a operação.

Utilizar as médias dos resultados obtidos para cada fase para calcular o coeficiente de partição do ácido salicílico nos dois solventes. Transferir o resíduo de titulação da fase orgânica para um funil de decantação grande, disponível na capela. Transferir o resíduo de titulação da fase aquosa para o frasco de rejeitos aquosos disponível na capela.

Experimento 2: Extração contínua do óleo de oleaginosas

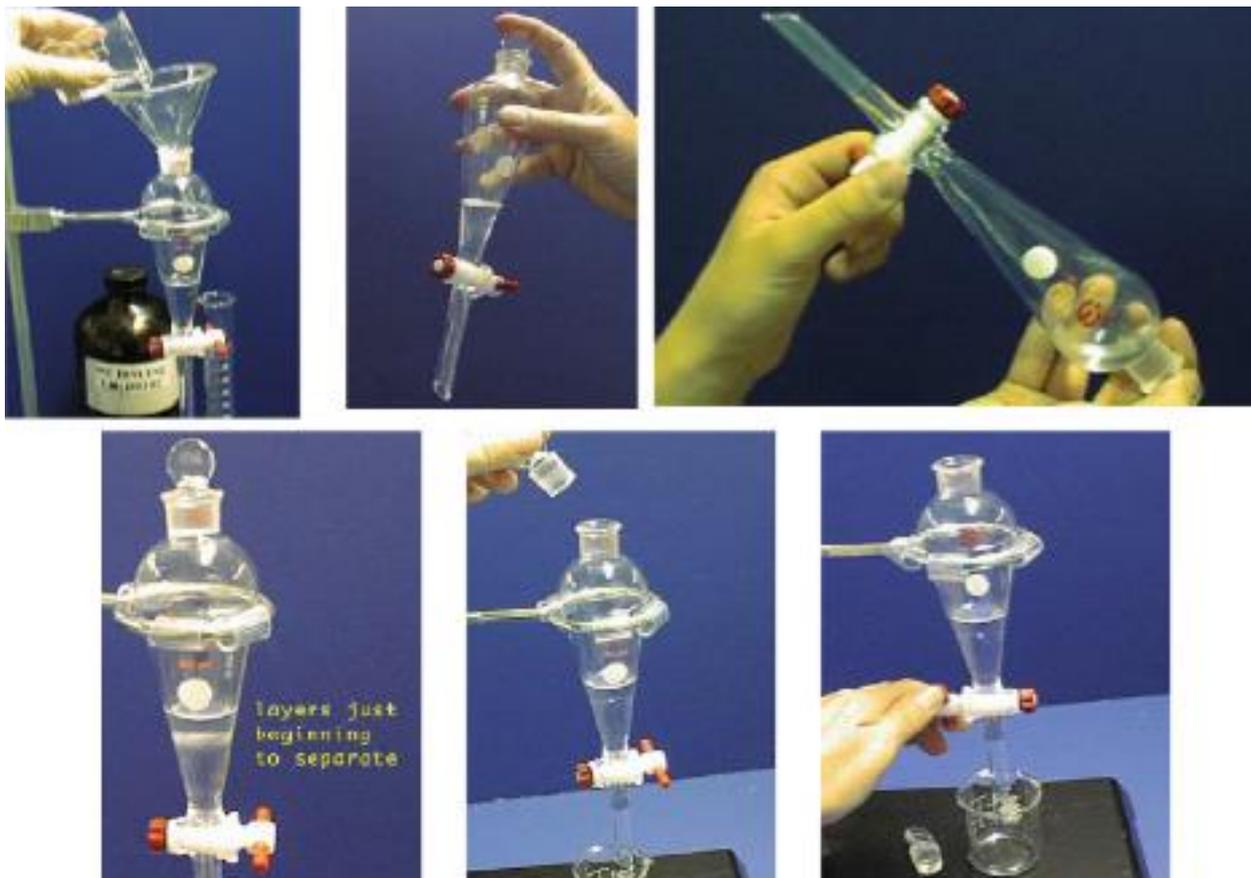
Montar um conjunto extrator de Soxhlet. Pesar uma quantidade de sementes de amendoim (ou qualquer oleaginosa à sua disposição) compatível com o tamanho do extrator Soxhlet. Triturar as sementes para facilitar o contato com o solvente e colocar no cartucho próprio para o extrator (de papel ou de vidro). Tampar o cartucho com um chumaço de algodão (não apertar) para evitar que parte do produto caia para o balão e/ou venha a entupir a tubulação do sifão. Colocar hexano no balão até atingir 2/3 de sua capacidade, adicionando algumas pedras de ebulição e iniciar o processo, aquecendo o balão com manta de aquecimento. Deixar que o conjunto realize ciclos durante aproximadamente 1h 30min. interromper o aquecimento e evaporar o solvente (em evaporador rotatório ou por destilação simples), utilizando um balão pré- pesado. Pesar o óleo obtido para os cálculos de rendimento e transferir para o frasco correspondente, adequadamente rotulado. Comparar a massa de óleo obtida com a massa obtida a partir das diferentes sementes.

Experimento 3: Extração da cafeína do mate.



Cafeína

Em um béquer de 250 mL de capacidade, aquecer uma mistura de 125-150 mL de água e 10 g de folhas de mate picado (ou pó de café ou guaraná), durante 15 minutos. Transcorrido este período, adicionar ~1 g de carbonato de cálcio para precipitar os taninos. Filtrar a suspensão através de uma pequena camada de Celite colocada sobre papel filtro, usando pressão reduzida. Esfriar, colocar em funil de separação, adicionar 25 mL de diclorometano e misturar (não agitar energicamente para evitar a formação de emulsão). Se ocorrer a formação de emulsão, utilizar uma solução saturada de NaCl durante a extração.



Separar as fases, recolher a fração orgânica em um Erlenmeyer e adicionar mais 25 mL de diclorometano à fração aquosa, repetindo o procedimento e juntando as duas frações orgânicas. Adicione sulfato de sódio ou de magnésio anidros (1 ou 2 espátulas). Estes compostos atuam como agentes secantes, retirando a água do solvente. A quantidade de agente secante deve ser suficiente até que o sólido fique solto pelo fundo do Erlenmeyer. Após 5 a 10 minutos, filtrar a solução para balão de fundo redondo de 100 mL previamente pesado e evaporar o solvente em evaporador rotatório. Pesar a cafeína bruta para cálculo de rendimento. Ao final, dissolver a cafeína obtida em alguns mililitros de diclorometano, verificar a pureza fazendo uma placa de cromatografia e transferir o restante para frasco de armazenamento adequadamente rotulado.

Experimento 4: Extração do D-limoneno da casca de laranja com CO₂

1) Montar com arame e papel filtro um suporte que garanta que as cascas não caiam no fundo do tubo e inserir o suporte no tubo de centrífuga de 15 mL que foi previamente pesado.



2) Raspar aproximadamente 3 gramas de casca da laranja (evitar de raspar a parte branca).

3) Adicionar as raspas de laranja ao tubo e compactar.



4) Colocar 5 cubos de gelo seco num pano e bater com um martelo ou qualquer instrumento que deixe o gelo seco “em pó”. Adicionar o gelo seco até a borda do tubo e fechar bem o tubo.



5) Dentro da capela, inserir o tubo o mais reto possível num banho de água a 50°C e fechar a capela. Após alguns instantes começa a formação de líquido que irá extrair o limoneno e levá-lo para o fundo do tubo.



6) Quando não houver mais líquido retira o tubo do banho e, dentro da capela, abrir a tampa com cuidado.



7) Repetir os processos mais duas vezes.

8) Retirar o suporte de arame com as cascas de laranja.



- 12) Pesar o tubo com o limoneno extraído.
- 13) Analisar no infravermelho e polarímetro.

Experimento baseado em:

<https://www.youtube.com/watch?v=4OU65Y6KG00>

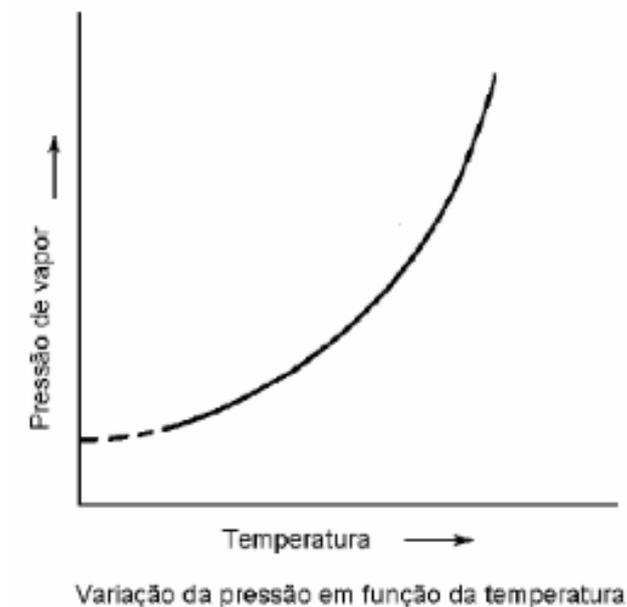
Relatório

- 1- Descrever os resultados obtidos na titulação e calcular o coeficiente de partição
- 2- Calcular o teor de óleo obtido pelo resíduo no balão e pela perda de peso da semente utilizada. Discutir os resultados.
- 3- Na extração da cafeína, calcular o rendimento e relacionar com o valor teórico, responder porque não se pode utilizar a extração direta com o solvente.
- 4- Discutir os procedimentos para a quebra de uma “emulsão”.
- 5- Discutira o procedimento da extração do limoneno com CO₂ apontando as vantagens de desvantagens do método empregado.

2 - DESTILAÇÃO

2.1 - DESTILAÇÃO SIMPLES

A destilação é uma operação na qual um líquido é aquecido à ebulição em aparelhagem adequada, seus vapores são condensados e recolhidos. É usada para separar misturas de líquidos, líquidos de sólidos e, mais raramente, sólidos de sólidos. A pressão de vapor depende da substância e da temperatura. O aumento de temperatura aumenta a pressão de vapor da substância. Quando a pressão de vapor do líquido se iguala à pressão externa, o líquido entra em ebulição e a temperatura em que a pressão de vapor iguala a pressão atmosférica é chamada de ponto de ebulição e encontra-se tabelada para um grande número de substâncias.



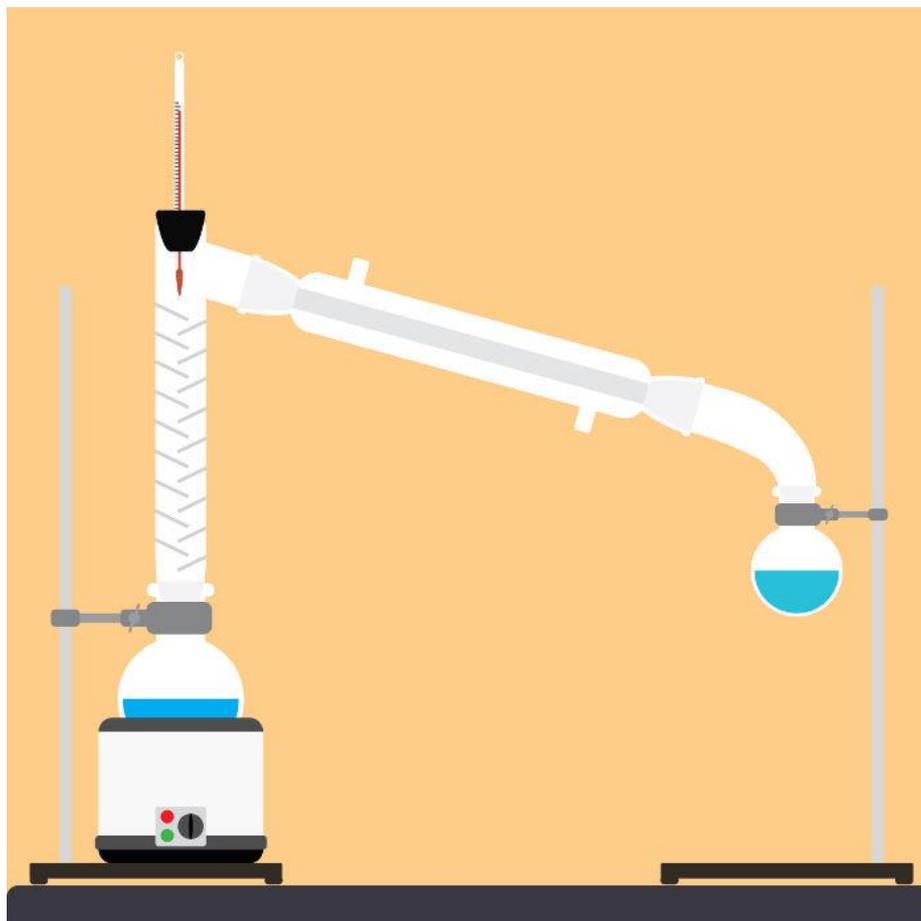
Para que dois compostos possam ser separados eficientemente por destilação simples, é necessário que a diferença entre seus pontos de ebulição seja superior a 80°C.

2.2 - DESTILAÇÃO FRACIONADA

A destilação fracionada é um processo semelhante ao da destilação simples, porém emprega uma coluna de fracionamento (conforme é mostrado na figura a seguir), adaptada entre o frasco gerador de vapores e o equipamento de condensação dos mesmos, permitindo separar misturas de líquidos cujos pontos de ebulição dos componentes puros diferem de menos de 80°C.

Como descrito anteriormente, um líquido puro entra em ebulição quando sua

pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica. Já uma mistura binária entra em ebulição quando a soma das pressões de vapor parciais atinge a pressão externa.



Lei de Raoult: a pressão de vapor parcial de um componente A em uma mistura (p_A) é igual à sua pressão de vapor quando puro (P_A) multiplicada por sua fração molar (X_A) na mistura.

$$p_A = x_A \cdot P_A$$

A fração molar de cada componente é dada pela razão entre o número de moles desse componente na mistura e a soma do número de moles de todos os componentes presentes.

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$$

A composição do vapor da mistura em relação a cada componente depende das

pressões parciais, segundo a Lei de Dalton.

$$x_A = \frac{p_A}{p_A + p_B + p_C}$$

Exemplo: uma mistura equimolecular de EtOH + *n*-BuOH destila a 93°C, à pressão normal. O EtOH puro destila a 78°C e o *n*-BuOH a 117,3°C. A primeira fração do destilado possuirá uma maior concentração em EtOH devido a maior volatilidade deste álcool.

$$P.V._{\text{EtOH}} \text{ a } 93^\circ\text{C} = 1260 \text{ mmHg (valor tabelado)}$$

$$p_{\text{EtOH}} = P_{\text{EtOH}} \cdot X_{\text{EtOH}}$$

$$p_{\text{EtOH}} = 1260 \cdot 0,5 \quad p_{\text{EtOH}} = 630 \text{ mmHg}$$

$$P.V._{n\text{-BuOH}} \text{ a } 93^\circ\text{C} = 260 \text{ mmHg (valor tabelado)}$$

$$p_{n\text{-BuOH}} = P_{n\text{-BuOH}} \cdot X_{n\text{-BuOH}}$$

$$p_{n\text{-BuOH}} = 260 \cdot 0,5 \quad p_{n\text{-BuOH}} = 130 \text{ mmHg}$$

$$630 \text{ mmHg} + 130 \text{ mmHg} = 760 \text{ mmHg}$$

$$760 \text{ mmHg} - 100\%$$

$$630 \text{ mmHg} - X$$

$$X = 83\% \text{ de EtOH no destilado (e 17\% de } n\text{-BuOH)}$$

A pressão de vapor total da mistura é, então, intermediária entre as pressões de vapor dos componentes puros, por isso a temperatura de ebulição da mistura é intermediária entre seus pontos de ebulição. O vapor terá maior concentração do componente mais volátil (menor ponto de ebulição – PE). Serve para misturas ideais.

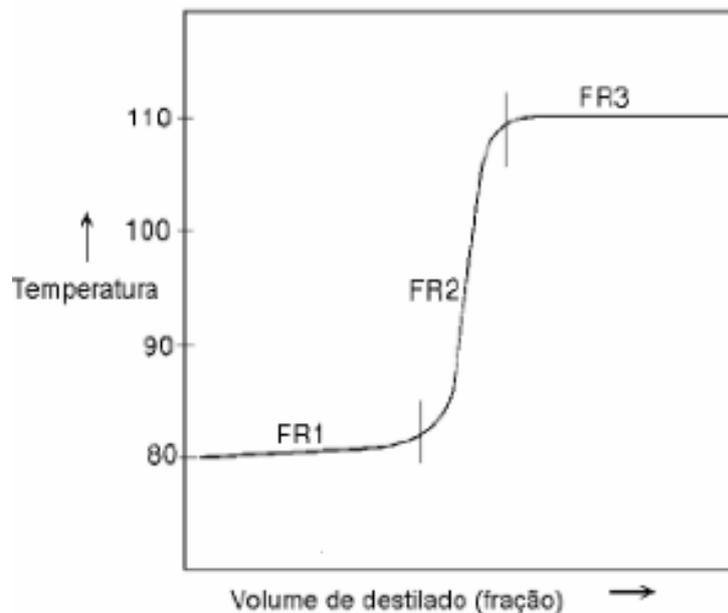
O ponto de ebulição da mistura é a temperatura onde a soma das pressões parciais dos componentes é igual a pressão atmosférica.

Exemplo:

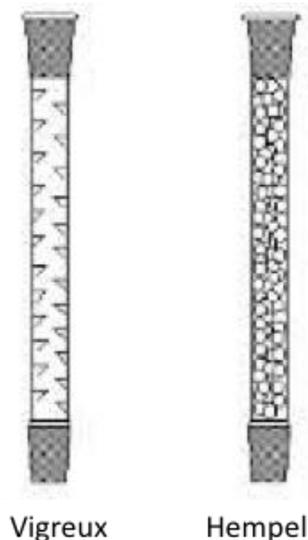
- 25 mols de ciclohexano + 75 mols de tolueno: destilam a 100 °C
- pressão de vapor parcial do ciclohexano a 100 °C = 433 mmHg

- pressão de vapor parcial de tolueno a 100 °C = 327 mmHg
- composição do destilado = 57% de ciclohexano e 43% de tolueno

Na destilação, o ponto de ebulição da mistura sofre uma elevação gradual uma vez que a composição do vapor se torna cada vez mais rica no componente menos volátil. Para purificar estas misturas separam-se as primeiras frações do destilado, ricas no componente mais volátil. Estas frações são novamente destiladas e as primeiras frações são novamente separadas, sofrendo um crescente enriquecimento no componente mais volátil. O procedimento pode ser repetido várias vezes até que se atinja o adequado grau de purificação da mistura. Este tipo de destilação representa o princípio da destilação fracionada.



O efeito da coluna de fracionamento é proporcionar em uma única destilação uma série de microdestilações simples sucessivas. Existem muitos tipos, porém as mais usadas em laboratórios químicos são as de Vigreux e de Hempel, conforme é mostrado na figura a seguir.



Coluna de Vigreux: tubo de vidro com várias reentrâncias em forma de espinhos onde as pontas de um par quase se tocam.

Coluna de Hempel: tubo de vidro preenchido com pequenos tubos ou anéis de vidro ou de outro material inerte.

A eficiência de uma coluna de fracionamento é medida pelo número de vezes que a solução é vaporizada e recondensada durante uma destilação e se expressa em número de pratos teóricos. O comprimento da coluna (dimensão) necessário para a obtenção de um prato teórico é a altura equivalente a um prato teórico (AEPT). Quanto menor esta grandeza, mais eficiente é a coluna.

Número de pratos teóricos necessários para separar misturas em função das diferenças nos pontos de ebulição de seus componentes

Diferenças nos Pontos de ebulição	Número de pratos teóricos Necessários para a separação
108	1
72	2
54	3
43	4
36	5
20	10
10	20
7	30
4	50
2	100

Sendo assim, a escolha da coluna depende da diferença entre os pontos de

ebulição dos componentes da mistura. Quanto menor a diferença entre os pontos de ebulição, maior o número de pratos teóricos necessários para uma separação eficiente. A eficiência depende, também, da intensidade do aquecimento do balão e do fluxo com que o líquido é destilado. Para um bom fracionamento é necessário um bom controle do aquecimento e razão de refluxo, que é a razão entre a quantidade de vapor condensado que retorna à coluna e a porção que destila por unidade de tempo. Para evitar perda de eficiência da coluna costuma-se isolá-la do ambiente com lã de vidro, tiras de amianto, algodão, etc. O gráfico abaixo mostra um diagrama de fracionamento de uma mistura com uma coluna de três pratos teóricos.

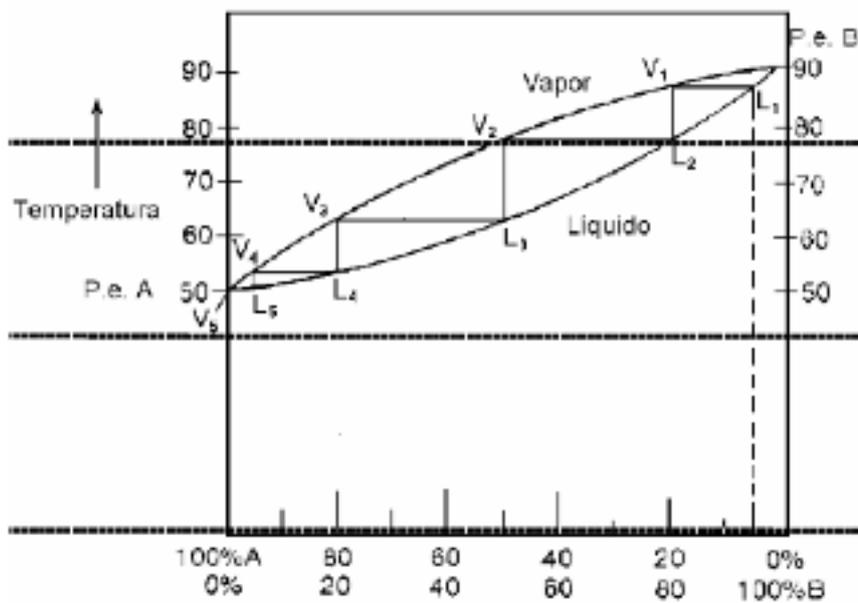


Diagrama de fase para a destilação de um sistema de dois componentes conhecidos

L1 = líquido com 5% de A e 95% de B submetido a 4 ciclos de vaporização e condensação.

L5 = composição do líquido destilado com aproximadamente 95% de A e 5% de B.

As linhas horizontais, L1-V1 , L2-V2 , L3-V3 , L4-V4 representam 4 vaporizações na coluna. As linhas verticais V1 L2 , V2 L3 , V3 L4 , V4 L5 representam as condensações correspondentes. Para melhor separação desta mistura torna-se necessário um maior número de ciclos de destilação (maior número de pratos teóricos).

Misturas de líquidos com pontos de ebulição entre 40-150°C são destiladas, geralmente, em aparelhagem para destilação simples, desde que a diferença entre seus

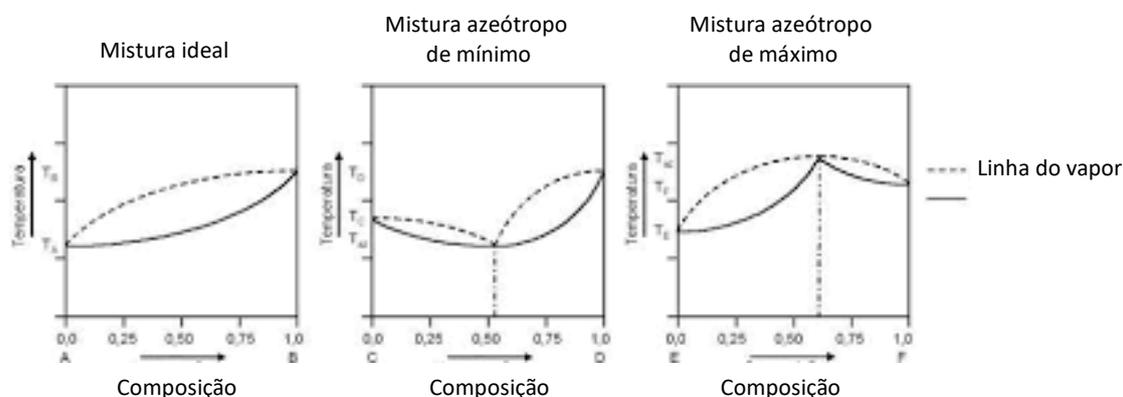
pontos de ebulição seja maior que 80°C. O vapor sobe pela conexão de Claisen, envolve o termômetro, passa para o condensador e é recolhido pelo balão coletor. O bulbo do termômetro deve estar em contato com a saída do vapor.

Misturas azeotrópicas

A maior parte das misturas líquidas homogêneas se comportam como soluções ideais. Há desvios da lei de Raoult decorrentes de forte atração entre moléculas, os quais podem ser positivos ou negativos.

Desvios positivos: ocorrem quando a pressão de vapor da solução é maior do que a esperada porque as forças de atração entre as moléculas dos componentes são mais fracas do que entre moléculas idênticas.

Desvios negativos: ocorrem quando as forças de atração entre as moléculas dos componentes são mais fortes do que entre moléculas idênticas, ocorrendo um decréscimo da pressão de vapor da mistura em relação ao esperado.



As misturas azeotrópicas apresentam composição fixa para cada mistura de solventes, com ponto de ebulição constante. O ponto de ebulição pode estar abaixo (azeótropo mínimo) ou acima (azeótropo máximo) do ponto de ebulição dos componentes. As misturas azeotrópicas têm grande importância na remoção de substâncias indesejáveis presentes em alguns líquidos. A adição de uma terceira substância, que forma uma mistura azeotrópica com a impureza, permite a obtenção da outra pura. Por exemplo, a água pode ser eliminada de solventes orgânicos pela adição de certa quantidade de benzeno, tolueno ou xileno, que formam misturas azeotrópicas com a água que, assim, pode ser eliminada facilmente do outro solvente por destilação. A operação envolve a co-destilação da substância a purificar com a água e as vantagens

desta técnica são: - a mistura entra em ebulição em temperatura inferior ao ponto de ebulição da água (forma-se uma mistura azeotrópica, isto é, a mistura resultante comporta-se como um líquido com ponto de ebulição definido, não separável em seus componentes por destilação); - ocorre um desvio positivo da Lei de Raoult. Desvios positivos grandes, por exemplo, **EtOH / H₂O** conduzem a um máximo na curva de pressão de vapor total da mistura, originando um azeótropo de ponto mínimo.

Quando o desvio é positivo, a pressão de vapor da solução é maior que a esperada, porque as forças de atração entre as moléculas dos componentes são mais fracas do que entre moléculas idênticas. Quando é muito grande, os dois componentes se separam em duas fases imiscíveis (exemplo: uma mistura de *n*-butanol e água). No limite positivo da Lei de Raoult, os dois componentes são completamente imiscíveis e cada componente entra em ebulição independentemente do outro, a uma pressão total de vapor igual à soma das pressões de vapor se cada componente puro.

$$P_{\text{TOTAL}} = p_A + p_B \text{ (Lei de Dalton)}$$

Assim, a pressão de vapor da mistura a qualquer temperatura é maior que a pressão de vapor de qualquer componente. A composição do vapor é determinada através da relação:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{P_A^o}{P_B^o}$$

Exemplo:

$$PE_{\text{EtOH (95\%)}} = 78,3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$PE_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$PE_{\text{mistura}} = 78,15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2.3 – DESTILAÇÃO À PRESSÃO REDUZIDA

A destilação à pressão reduzida é utilizada para purificar substâncias que se decompõem em temperaturas abaixo de seu ponto de ebulição ou que tenham pontos de ebulição muito elevados. O procedimento é semelhante ao realizado para a destilação fracionada, porém o conjunto é submetido ao abaixamento da pressão, realizado por meio de uma bomba de vácuo ou de uma simples trompa d'água. O resultado prático é o abaixamento da temperatura de ebulição, pois a pressão de vapor do líquido se iguala à

pressão externa em uma temperatura menor. O sistema deve sofrer algumas adaptações, tais como, a substituição das "pedras de ebulição" por um microcapilar conectado ao exterior (ou submetendo o líquido a uma agitação enérgica) e o fechamento do sistema (o sistema coletor não mais poderá ficar aberto ao ar), entre outras.

Dicas e precauções sobre destilação:

Para evitar que o líquido no balão sofra superaquecimento, são adicionadas "pedras de ebulição" cujas superfícies porosas proporcionam uma ebulição controlada. Caso a destilação seja interrompida e o destilado esfrie deve-se adicionar mais as pedras de ebulição pois os originais perdem sua eficácia.

Obs: as pedras de ebulição não podem ser colocadas no líquido próximo ao ponto de ebulição, senão ocorre uma ebulição repentina, com risco de projeção do líquido quente para fora do sistema. Deve-se esperar esfriar para uma temperatura abaixo de 10°C do ponto de ebulição do solvente.

A fonte de aquecimento pode ser uma manta de aquecimento, um banho de água, de óleo, de areia e, por vezes, um bico de Bunsen (CUIDADO: A MAIOR PARTE DOS LÍQUIDOS ORGÂNICOS SÃO ALTAMENTE INFLAMÁVEIS).

O fluxo da destilação deve ser de aproximadamente 2 gotas de condensado por segundo, para manter-se uma boa temperatura de equilíbrio líquido-vapor. A destilação muito rápida ocasiona sobreaquecimento do vapor e erro na leitura do ponto de ebulição. Para a obtenção de um produto mais puro, descarta-se uma pequena quantidade da fração inicial e final do condensado (as chamadas "cabeça e cauda" da destilação) e destila-se até que a leitura do p.e. aumente 2-3 °C acima do valor constante observado.

Atenção: nunca destilar qualquer líquido até secar o balão!

EXPERIMENTAL

Experimento 1: Destilação do vinho

Montar uma aparelhagem de destilação fracionada à pressão normal, com termômetro acoplado. Colocar em um balão monotubulado de 300 mL cerca de 200 mL

de vinho tinto. Adicionar pedras de ebulição. Aquecer utilizando uma manta elétrica. Coletar em provetas graduadas quatro frações sucessivas de 20 mL de destilado na proveta, anotando para cada fração a temperatura inicial e final de coleta.

Experimento 2: Determinação do teor alcoólico

a) Determinação do teor alcoólico através do índice de refração.

Determinar o índice de refração de cada fração, utilizando o refratômetro de Abbe. Corrigir o valor do índice de refração com a temperatura, sabendo que o mesmo diminui com a temperatura. Assim, se a medida for feita acima de 20°C, o valor do fator de correção deve ser somado para chegar ao valor em 20°C.

Fator de correção:

$$n^{20} = n_{\text{observado}} \pm \Delta t \times 0,00045$$

Relacionar o índice de refração determinado com o teor de álcool presente, utilizando uma curva de calibração previamente obtida com o mesmo equipamento, baseada em soluções de concentração conhecida, disponível no laboratório. Anotar os resultados. Juntar as quatro frações e determinar o índice de refração da mistura obtida. Determinar, também, o índice de refração do vinho original.

b) Determinação do teor alcoólico através da densidade.

Determinar a densidade da mistura das 4 frações utilizando um densímetro (mede diretamente a densidade em g/mL) . Uma vez conhecida a densidade da amostra, essa pode ser convertida no teor alcoólico pela relação

$$y = - 0,0021x + 1,0124$$

Em que y é a densidade da amostra em g/mL e x é o teor alcoólico.

Determinar, também, o teor alcoólico do vinho através das medidas de densidade. Comparar com o dado informado no rótulo.

b) Determinação do teor alcoólico através do efeito “salting out”

Utilizar 50 mL do destilado unificado e colocar em Erlenmeyer de 125 mL,

adicionando 15 g de carbonato de potássio. Tampar e agitar vigorosamente. Se não separar em duas fases, adicionar mais carbonato de potássio. Separar as fases em funil de separação e medir o volume de álcool obtido. Comparar com os valores obtidos pelos outros métodos.

Relatório

Fração	T _{inici} al (°C)	T _{fin} al (°C)	n _o bservado	T _{medid} a (°C)	n corrigido	Teor alcólico (%)
1						
2						
3						
4						
M istura						

Nas observações da coleta das frações do destilado, responder porque a temperatura do destilado aumenta continuamente e comentar os resultados dos teores alcoólicos das frações de do destilado e do destilado total.

Comentar o resultado do *salting out*.

Comparar os três métodos de determinação do teor alcoólico do vinho.

BIBLIOGRAFIA

1. NTAMILA, M. S.; HASSANALI, A. J. Chem. Educ. 53(4), 263 (1976).

3 - DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR E EXTRAÇÃO ÁCIDO-BASE

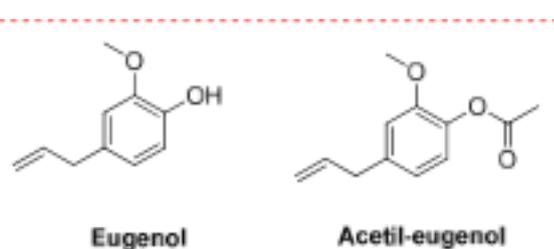
A destilação por arraste a vapor d'água é um método usado para purificar substâncias que se decompõem a temperaturas elevadas e para a separação de compostos voláteis de uma mistura de outros não-voláteis.

O vapor passa pela amostra aquecida e extrai material volátil, que é condensado em outro recipiente. A separação de óleos essenciais a partir da matéria vegetal é um dos usos mais comuns desta técnica.

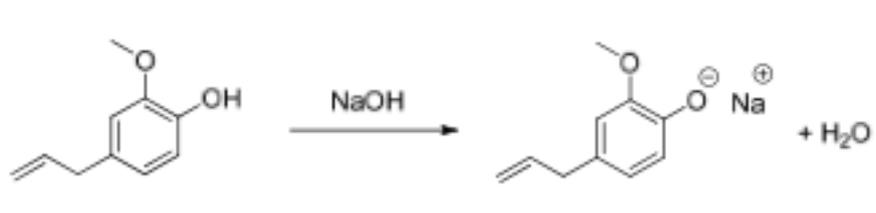
Características para que uma substância orgânica possa ser separada/purificada por este processo:

- ser insolúvel ou pouco solúvel em água;
- não sofrer alteração/decomposição pelo vapor d'água aquecido;
- possuir apreciável pressão de vapor ($> 5\text{mmHg}$ a 100°C).

O óleo do cravo da Índia que será destilado por arraste a vapor contém, entre outros componentes, quantidades apreciáveis de eugenol e acetileugenol, os quais podem ser separados entre si, considerando que o eugenol é um fenol e possui características ácidas ($\text{pK}_a \approx 10$; reage com base forte).



Em uma extração ácido-base as espécies que apresentam este comportamento são convertidas em sais solúveis em água, que podem ser separados dos compostos insolúveis em água.

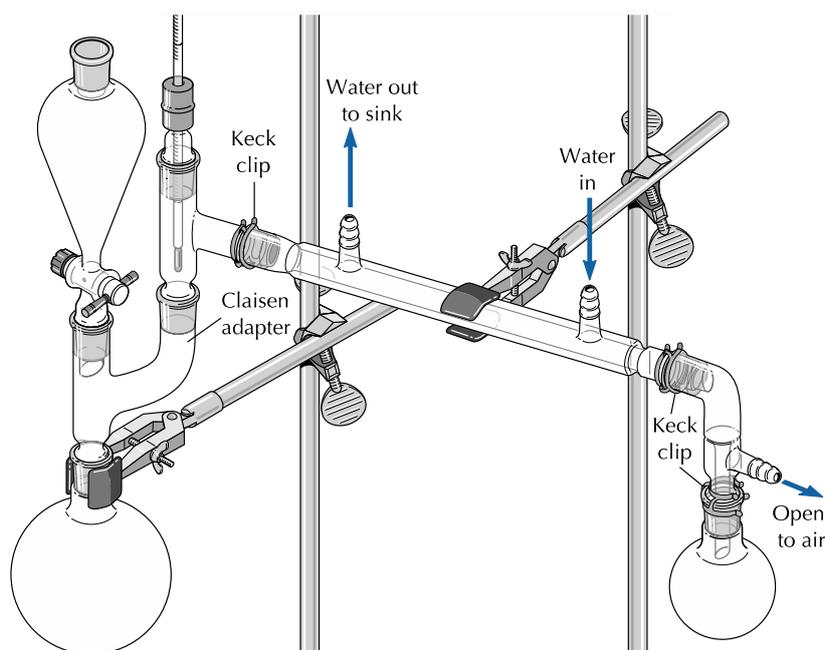


EXPERIMENTAL

Experimento 1: Destilação por arraste a vapor

O processo de arraste a vapor possui grande aplicabilidade podendo ser usado para a extração do óleo de cravo da Índia, de casca ou folhas de limão, de casca ou de folhas de laranja, de folhas de eucalipto e de folhas de capim cidró.

Montar a aparelhagem para a destilação por arraste conforme a figura a seguir.

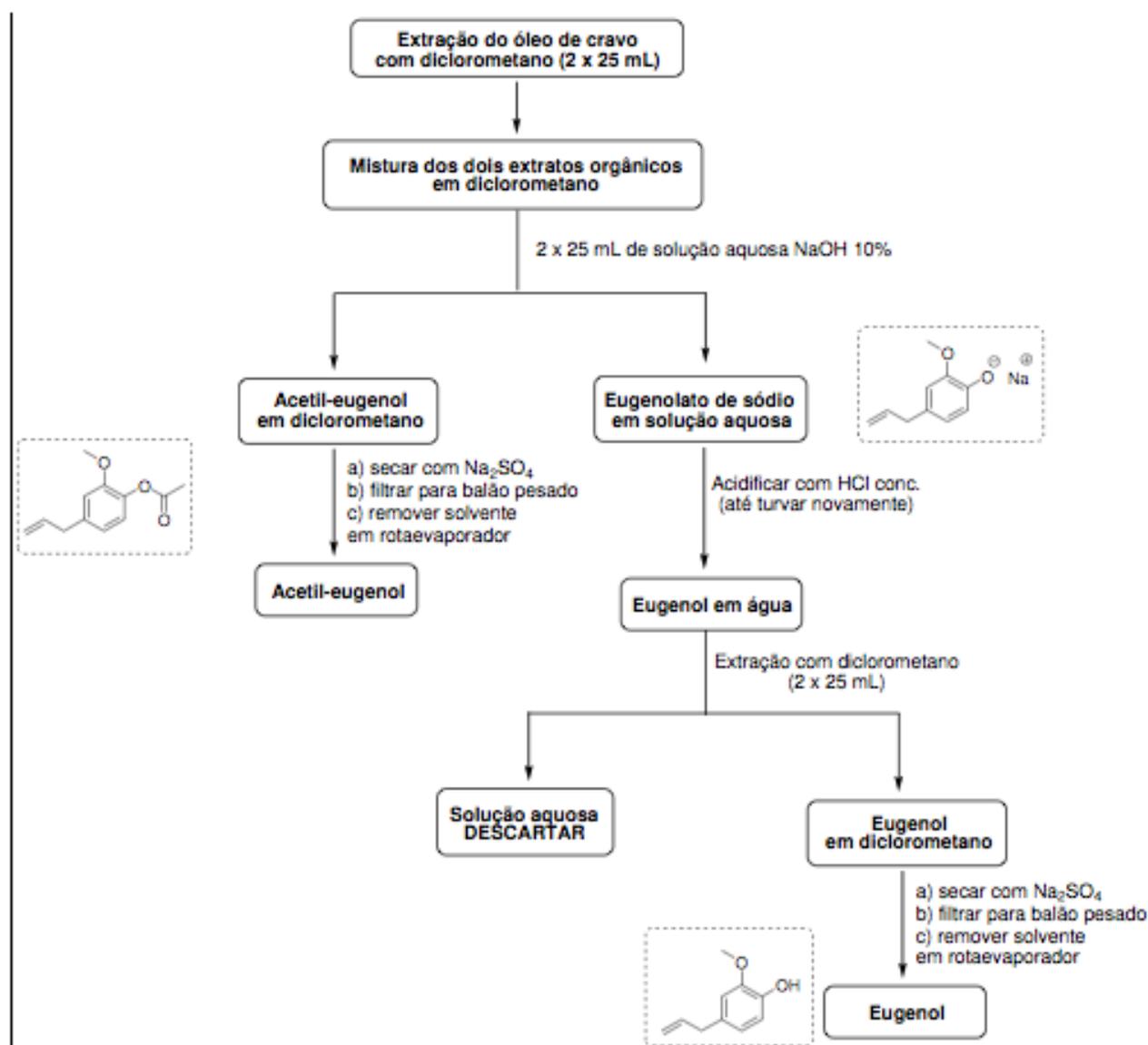


Adicionar água no funil de adição (50-100 mL). Triturar aproximadamente 15 g de cravo da Índia em um gral, transferir para um balão que pode ser bitubulado ou tritubulado e adicionar 100 mL de água ao cravo. Aquecer e deixar destilando até obter cerca de 110 mL de destilado. Durante o tempo da destilação, adicionar água do funil de adição de maneira a deixar sempre o volume de água do balão próximo ao inicial. O destilado (que possui odor agradável) contém parte do óleo como sobrenadante e parte disperso na água. Para separar o sobrenadante da água utiliza-se um funil de separação de capacidade adequada.

Experimento 2: Extração ácido-base dos constituintes do óleo do cravo

Transferir 100 mL da suspensão de óleo de cravo da Índia para um funil de separação de capacidade adequada. Extrair a suspensão com duas porções de 25 mL de diclorometano, isto é, adicionar 25 mL de diclorometano, agitar, deixar separar as fases,

recolher a fração orgânica, acrescentar 25 mL de diclorometano à fase aquosa, repetindo o procedimento. Reunir os extratos orgânicos, e realizar a separação dos compostos através de extração com base. O acetileugenol não reage com base e permanece na fase orgânica. Para retornar ao eugenol a partir do sal, é adicionada uma solução de HCl, diminuindo a sua solubilidade em água, e assim o eugenol pode ser extraído por diclorometano. O resumo deste procedimento está representado no esquema abaixo:



Atenção: não trocar as fases e fazer a segunda extração na fase correta.

Após as secagens, filtre as soluções orgânicas para balões pré-pesados e remova

o solvente em evaporador rotatório, pesando as massas de eugenol e acetileugenol.

Experimento 3: Caracterização dos produtos obtidos

a) Análise por CCD

Verificar a eficiência da extração ácido-base por cromatografia em camada delgada, aplicando nas placas de sílica ativada pontos do eugenol e do acetileugenol obtidos, dissolvidos em diclorometano, bem como do óleo de cravo original. Como eluente utilizar clorofórmio ou Hexano/Acetato de Etila (70/30). Se forem utilizadas placas com indicador fluorescente, fazer a revelação na câmara de UV. Caso contrário, revelar na câmara de iodo.

b) Análise por cromatografia gasosa

Em um recipiente limpo (presente no kit de vidraria), com a ajuda de uma pipeta de pasteur limpa, juntar 3-4 gotas da amostra em ~0,5 ml de solvente (indicado pelo professor).

Tomar o cuidado de utilizar uma pipeta para cada amostra para não ocorrer contaminação. Vedar o frasco e proceder a análise.

c) Análises por via úmida

Testar o eugenol e o acetileugenol através dos testes de insaturação ativa (teste de adição de Bromo) e testes para fenóis (complexação com FeCl_3).

- **Teste da adição de bromo:** A adição de bromo a uma ligação dupla forma um di-haleto vicinal. Dissolver cerca de 0,2 mL de cada amostra em 0,5 mL de diclorometano, em um tubo de ensaio, e adicionar gota a gota uma solução de bromo em diclorometano. Se houver o descolorimento da solução de bromo considera-se que o composto possui insaturação ativa. Obs.: Verificar se não há desprendimento de HBr gasoso, o que caracteriza uma reação de substituição. Isso pode ser feito colocando um pedaço de papel tornassol azul umedecido em água na saída do tubo de ensaio – se houver liberação de HBr o papel ficará vermelho. Nesse caso a reação não será uma adição e, portanto, não vai caracterizar a presença de insaturação ativa.

- **Teste de complexação com cloreto férrico:** o cloreto de ferro III reage com fenóis, produzindo complexos coloridos (coloração violeta, azul, vermelha ou verde intensa). Fenóis solúveis em água são testados com FeCl_3 aquoso (teste i), fenóis insolúveis em

água são testados com FeCl_3 dissolvido em CHCl_3 (teste ii).

i) Dissolver 5 gotas ou 0,03 g da amostra em 0,5 mL de água e adicionar solução aquosa de FeCl_3 2,5%. O aparecimento imediato de uma coloração vermelha, azul, púrpura ou verde é indicativo da presença de fenol.

ii) Em um tubo de ensaio seco colocar 0,03 g ou 5 gotas de amostra e adicionar 2 mL de clorofórmio. Agitar, se não houver dissolução mesmo que parcial, adicionar mais 2-3 mL de clorofórmio e aquecer suavemente. Resfriar a 25°C e então adicionar 2 gotas de uma solução de FeCl_3 a 1% em clorofórmio e, a seguir, 3 gotas de piridina. Agitar e observar a formação de cor. Positividade pelo aparecimento imediato de coloração azul, violeta, púrpura, verde ou vermelho-tijolo. Obs.: Coloração amarelo-pálida ou castanho indica teste negativo.

d) Análises por espectroscopia no infravermelho

Analise os espectros no infravermelho do eugenol e do acetileugenol, identificando os grupos responsáveis pelas principais bandas de absorção.

Relatório

No relatório deverá constar as reações envolvidas no processo de separação ácido-base, as quantidades utilizadas de material e o teor de eugenol e acetileugenol obtidos.

BIBLIOGRAFIA

1. NTAMILA, M. S.; HASSANALI, A. J. Chem. Educ. 53(4), 263 (1976).

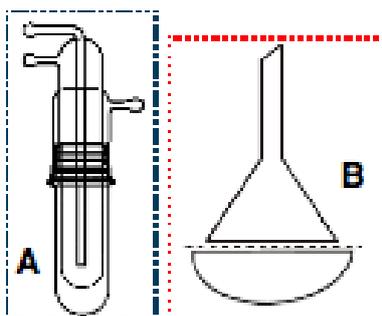
4 - SUBLIMAÇÃO

A sublimação é um processo que consiste na passagem de uma substância do estado sólido para o estado de vapor e, novamente, para o estado sólido, sem passar pelo estado líquido. É uma característica de substâncias que, quando aquecidas, alcançam pressão de vapor igual à atmosférica em temperaturas inferiores às necessárias para a fusão das mesmas. O naftaleno e a cânfora são exemplos de substâncias que sublimam lentamente à temperatura ambiente. O gelo seco (dióxido de carbono) é outro exemplo de substância que passa diretamente do estado sólido para o vapor.



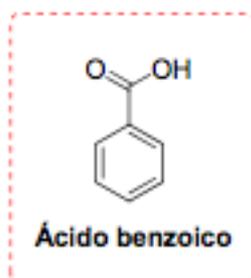
Observa-se que essas substâncias "desaparecem sem fundir e sem deixar vestígios" quando abandonadas em recipientes abertos. A sublimação é um processo simples de purificação de substâncias, especialmente levando-se em consideração que muitos sólidos que fundem à pressão atmosférica podem ser sublimados à pressão reduzida. Em teoria, todos os sólidos poderiam ser purificados por este processo bastando, para tal, encontrar-se as condições de pressão e de temperatura adequadas. Para um melhor entendimento do processo e de suas possibilidades, amplie seus conhecimentos na bibliografia indicada para a disciplina dando ênfase aos gráficos de pressão de vapor *versus* temperatura.

Este experimento poderá ser realizado utilizando uma aparelhagem (**A**) específica para sublimação (tubo com saída lateral para vácuo e condensador tipo "dedo frio") ou uma aparelhagem mais simples (**B**) (cápsula de porcelana, folha de papel filtro e funil de vidro atuando como condensador), mostrados na figura a seguir.



EXPERIMENTAL

Experimento 1: Purificação de ácido benzoico por sublimação



Para este experimento, preparar a aparelhagem conforme indicado por seu professor. Colocar de 0,5 a 1 g da amostra de ácido benzoico contaminado com benzaldeído no tubo de vidro ou na cápsula de porcelana e adaptar o sistema de resublimação. Aquecer suavemente o recipiente que contém a amostra para que não ocorra a fusão e observar o processo de sublimação. Ao final da reação, raspar o sólido condensado no funil com uma espátula e pesar para calcular o rendimento do processo. Anotar e explicar suas observações.

Experimento 2: Análises do ácido benzoico purificado

a) Ponto de fusão;

b) Ensaio via úmida:

- **Teste da 2,4-dinitrofenilhidrazina** (teste geral para a determinação de carbonila de aldeídos e cetonas):

Dissolver 0,05 g da amostra em 2 mL de etanol 95%. Adicionar 1 mL do reagente de 2,4- dinitrofenil-hidrazina. Agitar vigorosamente e observar. A positividade do teste é dada pelo aparecimento de um precipitado colorido em, no máximo, 15 minutos.

- **Teste da fucsina** (teste específico para aldeídos):

Em um tubo de ensaio colocar 0,05 g ou 5 gotas de amostra e adicionar 2 mL do reagente de Schiff. Agitar suavemente. A positividade é dada pela formação de uma cor que varia de púrpura ao violeta. Obs.: uma coloração rósea indica teste negativo.

- **Teste com bicarbonato de sódio** (teste de acidez para ácidos carboxílicos):

Dissolver algumas gotas ou alguns cristais da amostra em 1 mL de metanol e lentamente adicionar uma solução saturada de NaHCO_3 , gota a gota. A positividade é dada pela evolução de CO_2 gasoso. Ao final, transferir o produto puro para o frasco correspondente, adequadamente rotulado.

Relatório

Deverão ser discutidos o ponto de fusão do produto obtido e o tabelado e os resultados dos testes químicos realizados.

5 – CRISTALIZAÇÃO/RECRISTALIZAÇÃO

A recristalização é uma das técnicas de purificação de compostos sólidos mais importantes a ser dominada pelo químico orgânico. Essencialmente, o método consiste no rompimento da estrutura cristalina do sólido por dissolução a quente em solvente apropriado, seguido pelo resfriamento da solução que produz novamente os cristais, deixando as impurezas no solvente. Isto ocorre porque, geralmente, moléculas estranhas não entram na rede cristalina que está sendo formada. A recristalização desenvolve-se em várias etapas:

1 - Escolha do solvente

O solvente deve atender a certos critérios para ser usado na recristalização de um dado composto:

- a) O composto a ser purificado deve ser bem solúvel a quente e relativamente insolúvel a frio (isto minimiza perdas), enquanto que as impurezas devem ser solúveis a frio. Outra possibilidade a ser considerada é que as impurezas sejam insolúveis no solvente a quente, de forma que possam ser separadas por filtração a quente;
- b) o solvente deve ser inerte frente ao soluto;
- c) é necessário que o ponto de ebulição do solvente seja menor que o ponto de fusão do soluto, evitando-se com esta precaução que o soluto precipite como um "óleo".

Caso o composto seja conhecido, uma consulta à literatura pertinente informará o solvente a utilizar. Se for desconhecido, será necessário determinar o melhor solvente por tentativas, utilizando pequenas quantidades de material. Deve-se ter em mente os princípios gerais de solubilidade: compostos polares são insolúveis em solventes apolares e solúveis em solventes polares e compostos apolares são mais solúveis em solventes não-polares. Muitas vezes são utilizadas misturas de solventes.

2 – Dissolução

Deve ocorrer na capela para evitar a inalação de vapores de solventes. O material a ser purificado é colocado em frasco de Erlenmeyer de tamanho apropriado, juntamente com alguns mililitros etanol. O frasco é então aquecido (chapa elétrica ou banho de água quente) com agitação, adicionando-se lentamente mais solvente, em sua temperatura de ebulição, à mistura em ebulição, até que todo sólido esteja dissolvido. No caso de uma pequena porção de material permanecer insolúvel, deve-se evitar adicionar muito

solvente, pois pode se tratar de impureza insolúvel, que será removida posteriormente.

Quando o meio de dissolução mais apropriado é uma mistura de solventes, procede-se da seguinte forma: o sólido a ser purificado é dissolvido a quente no solvente onde for mais solúvel e, a seguir, adiciona-se também a quente e lentamente o solvente responsável pelo decréscimo da solubilidade do soluto no meio, até o aparecimento de uma ligeira turvação. Adicionam-se então algumas gotas do primeiro solvente. Impurezas solúveis e coloridas podem muitas vezes ser removidas com tratamento com pequenas quantidades de carvão ativo, adicionadas cuidadosamente à solução quente (não adicione à solução em ebulição!), com subsequente aquecimento à ebulição da mistura resultante por alguns minutos.

3 - Filtração a quente

Para remover as impurezas sólidas, a solução quente deverá ser filtrada, empregando funil de colo curto (preferencialmente pré-aquecido) e papel de filtro pregueado. O filtrado será recolhido em um béquer. No caso de ocorrer cristalização no papel ou no filtro, pode-se dissolver os cristais com um pouco de solvente quente.

4 – Cristalização

Deixar a solução resfriar lentamente, sempre em frasco de Erlenmeyer, permitindo que os cristais cresçam bem formados. Se não ocorrer a cristalização, esta poderá ser induzida com a adição de alguns cristais puros do composto ou por atrito das paredes do frasco com um bastão de vidro. Algumas vezes será necessário completar a cristalização imergindo o frasco num banho de gelo-água.

5 – Filtração

A mistura resfriada de cristais e solução deverá ser filtrada empregando-se funil de Büchner e frasco de Kitassato conectado em trompa d'água. Os cristais resultantes deverão ser lavados com um pouco de solvente frio.

6 - Secagem dos cristais

Dependendo da natureza do composto recristalizado e do solvente empregado, a secagem dos cristais pode ser efetuada:

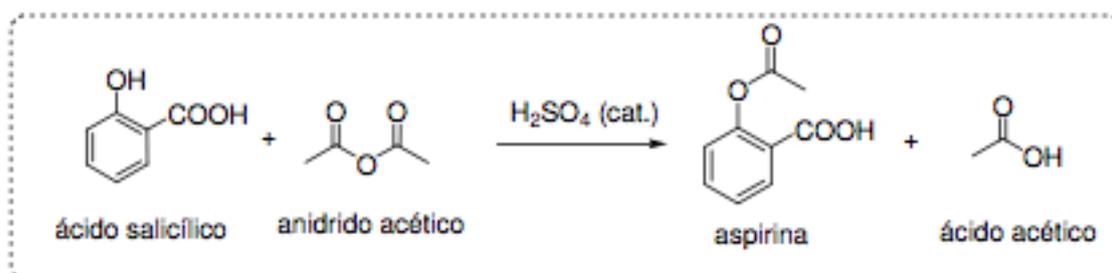
a) por simples exposição ao ambiente (compostos estáveis ao ar, não-higroscópicos e provenientes de recristalização em que se empregou solvente volátil);

b) em estufa (compostos estáveis ao ar, não-higroscópicos e solvente menos volátil);

c) em dessecador (compostos sensíveis às condições atmosféricas).

EXPERIMENTAL

Preparação e Purificação do Ácido Acetilsalicílico (AAS, aspirina)



Composto	Quantidades	M (g.mol ⁻¹)	mmol
Ácido salicílico	5 g	138	36
Anidrido acético (d = 1,08 g.mL ⁻¹)	10 mL	102	106
H ₂ SO ₄ conc.	2-5 gotas	-	-

Em balão de fundo redondo de boca esmerilhada de 100 mL colocar 5 g de ácido salicílico, cuidando para que não fique aderido às paredes do balão. Adicionar 10 mL de anidrido acético e, com cuidado, 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Adaptar um condensador para refluxo e aquecer a mistura em banho-maria entre 50-60 °C, sob agitação magnética durante 30 minutos. Observa-se, durante o aquecimento, a formação de precipitado de coloração branca. Transcorrido o período de aquecimento verificar se ocorreu a conversão completa do ácido salicílico testando a presença de hidroxila fenólica. Para tal, tomar uma pequena alíquota da mistura, colocar em um tubo de ensaio e adicionar algumas gotas de solução aquosa de FeCl₃ a 1%. O teste positivo para fenol é a formação de cor violeta e a ausência de hidroxila fenólica é indicada pela manutenção da coloração do reagente. Fazer também o teste com o ácido salicílico de partida, para fins de comparação. Se o teste da reação se mostrar negativo para hidroxila fenólica, resfriar o frasco da mistura reacional em banho de gelo, adicionar 100 mL de água gelada,

agitar para suspender o sólido e filtrar em funil de Büchner lavando-o com uma pequena porção de água gelada. Reserve uma pequena porção do produto bruto para testes cromatográficos.

Recristalizar o restante dissolvendo o sólido na menor quantidade possível de etanol 95% à ebulição (aproximadamente 10 mL), adicionar água morna até a solução começar a ficar turva. Se ela ficar turva, adicionar uma ou duas gotas de etanol até que ela fique límpida novamente. Resfriar lentamente, recolher o precipitado em funil de Büchner e secar ao ar. Repetir o teste para hidroxila fenólica para certificar-se de que não ocorreu hidrólise durante a recristalização. Após completamente seco, pesar o produto para o cálculo de rendimento e determinar o ponto de fusão, comparando-o com o valor descrito na literatura. Ao final, transferir o AAS para o frasco correspondente, adequadamente rotulado.

Relatório

Discutir a reação realizada com o cálculo do rendimento obtidos, as variações nos procedimentos experimentais, resultados dos testes realizados.

6 - CROMATOGRAFIA

A cromatografia é um método de separação de substâncias baseado na distribuição seletiva dos diferentes componentes de uma mistura entre duas fases imiscíveis. Os métodos cromatográficos permitem separar os componentes de uma mistura através da migração seletiva e diferencial dos solutos através de um sistema constituído de duas fases: uma sólida (ou fixa) e outra fluida (ou móvel). A fase sólida é denominada adsorvente e é estacionária. A cromatografia é muito utilizada para análise, separação e purificação (em pesquisa e em escala industrial) de numerosos produtos naturais: antibióticos, vitaminas, hormônios, corantes, etc., qualificando este método para exames "*anti doping*", entre outros.

A seguir serão abordados os seguintes tópicos:

1.1 Cromatografia em papel

1.2 Cromatografia em camada delgada

1.3 Cromatografia em coluna

1.4 Cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia de permeação em gel (GPC)

6.1. CROMATOGRAFIA EM PAPEL

Esta técnica cromatográfica utiliza uma tira de papel-filtro de qualidade especial como fase estacionária. Este tipo de cromatografia é de execução muito simples e necessita quantidades muito pequenas das substâncias para realizar-se a análise. A amostra é aplicada na borda inferior de uma tira de papel-filtro (cromatografia ascendente) ou na borda superior (cromatografia descendente). A seguir, a tira é colocada em contato com o eluente escolhido, cuidando para que o mesmo não entre em contato direto com a amostra, deixando que ascenda ou descenda pela superfície do papel-filtro. A identificação das substâncias pode ser feita por visualização direta (quando possuem cor) ou pela utilização de reveladores adequados. Este método é muito útil para separar substâncias muito polares como os açúcares e os aminoácidos. A limitação é a pequena quantidade das substâncias que podem ser analisadas.



6.2. CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

A cromatografia em camada delgada é uma técnica cromatográfica similar à realizada em papel. Consiste em cobrir uma placa de vidro, alumínio ou plástico, com uma fase estacionária adequada e com uma granulação conhecida. Placas de alumínio de CCD com espessura determinada são disponíveis comercialmente. A espessura da camada de adsorvente varia de 0,1 a 2,0 mm e deve ser a mais uniforme possível. O adsorvente pode conter um aglutinante (geralmente gesso ou amido), suspenso em água ou outro solvente adequado e depositado uniformemente sobre a placa (manualmente ou por intermédio de aplicadores apropriados). Ao secar, o adsorvente permanece aderido à placa que, em geral, deve ser ativada por aquecimento em estufa. A revelação e identificação das substâncias é feita da mesma maneira que na cromatografia em papel. Possui a vantagem, no entanto, de poder utilizar reveladores mais agressivos pois seu suporte é mais resistente que o papel.

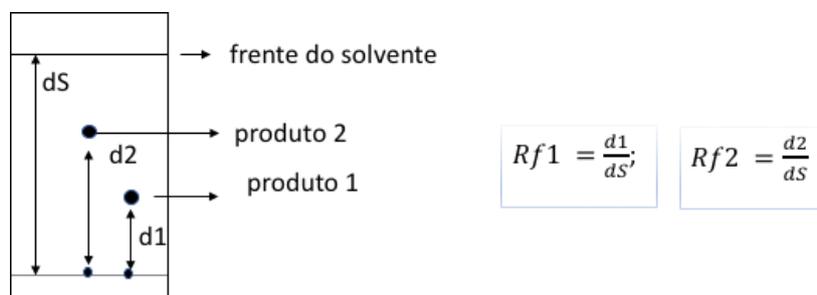
A CCD é utilizada habitualmente na análise qualitativa e quantitativa devido à sua grande sensibilidade e precisão, mas pode ser utilizada em placas maiores, em escala preparativa para amostras de até 250 mg. Para quantidades maiores prefere-se a cromatografia em coluna que será vista mais adiante.

Pela comodidade, rapidez, perfeição e confiabilidade dos resultados esta técnica cromatográfica é largamente utilizada em laboratórios clínicos e de controle de qualidade. Em alguns aspectos ela perde para a cromatografia gasosa e para a cromatografia líquida de alta eficiência. Estas últimas, porém, são muito menos acessíveis e mais dispendiosas e não estão acessíveis em qualquer laboratório ou indústria.

O parâmetro relacionado ao deslocamento de um determinado composto em um solvente ou mistura de solventes em camada delgada é o "Rf" (*rate of flow*), definido como a razão entre a distância percorrida pela mancha e a distância percorrida pelo

solvente.

Rf = distância percorrida pela mancha / distância percorrida pelo solvente.



Estes valores são reprodutíveis em condições idênticas de trabalho (fase estacionária, fase móvel e temperatura) e servem para caracterizar e identificar as substâncias. A medida é feita desde a linha de base (ponto onde foi aplicada a amostra) até o centro da mancha em estudo. O valor obtido é comparado aos tabelados na literatura especializada podendo servir para identificar a substância em questão.

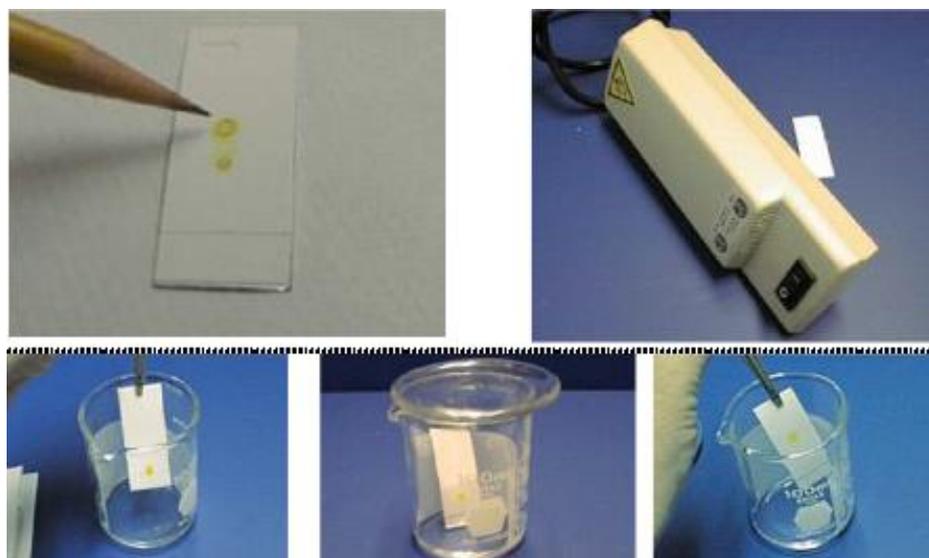
Para realizar este tipo de cromatografia algumas etapas devem ser seguidas. Corta-se uma tira da placa, na medida indicada pelo professor (ou já previamente cortada), desenha-se uma linha entre 0,5-1 cm da extremidade com um lápis de ponta fina. Nesta linha (denominada de linha de base) serão colocadas as amostras a analisar, em intervalos adequados.

Para aplicação das amostras, utilizam-se tubos capilares ou micro conta-gotas de maneira que o diâmetro das manchas não exceda 2 mm. Caso a substância se encontre em concentração baixa repete-se a aplicação a intervalos de tempo suficientes para secar a aplicação anterior. Antes do desenvolvimento do cromatograma as manchas deverão estar secas.



A câmara cromatográfica onde será feita a eluição das amostras deve ser um

recipiente de vidro capaz de conter folgadoamente a tira de papel-filtro e possuir tampa. Aconselha-se colocar o eluente escolhido na cuba algum tempo antes de proceder à análise para permitir que o ambiente fique saturado com seus vapores (pode-se também agitar a cuba para facilitar a saturação).



Para a revelação do Cromatograma, se as manchas forem coloridas, o cromatograma pode ser observada diretamente. Se forem “invisíveis”, a placa pode ser revelada com auxílio de uma cuba de Iodo. A placa revelada na cuba de Iodo é mostrada na Figura 6c. Pode-se utilizar ainda a lâmpada de emissão de luz UV para a iluminação da superfície da placa com luz Ultravioleta, mostrada na figura abaixo.



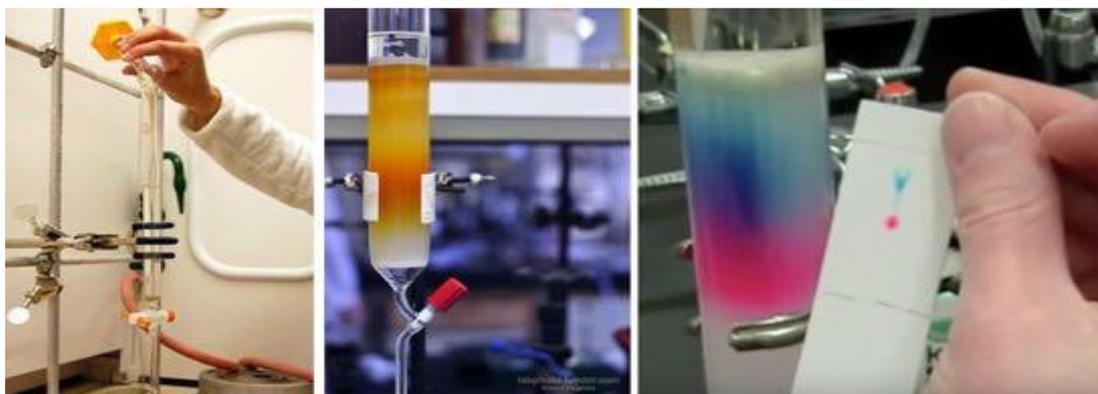
Revelação na cuba de iodo e com lâmpada de UV

6.3. CROMATOGRAFIA EM COLUNA

A cromatografia em coluna é o mais antigo procedimento cromatográfico, descrito pela primeira vez pelo botânico russo M. S. Tswett que o utilizou para o isolamento dos

pigmentos existentes nas folhas verdes dos vegetais. Consiste em uma coluna de vidro, metal ou plástico, preenchida com um adsorvente adequado. O adsorvente pode ser colocado na coluna diretamente (seco) ou suspenso em um solvente adequado (geralmente o próprio eluente a ser usado no processo de separação). Os principais adsorventes normalmente utilizados são a sílica-gel, a alumina, o carbonato de cálcio, o óxido de magnésio, o carvão ativado, a sacarose e o amido, entre outros. Os principais eluentes são: éteres de petróleo, éter etílico, clorofórmio, acetato de etila, acetona, etanol, metanol, água destilada ou misturas dos eluentes anteriores, entre outros.

A substância a ser separada ou analisada é colocada na coluna pela parte superior e o eluente é vertido após, em quantidade suficiente para promover a separação. A coluna pode ser um simples tubo de vidro, aberto em ambas extremidades, ou semelhante a uma bureta. Em alguns casos aplica-se vácuo pela parte inferior da coluna ou uma ligeira sobrepressão pela parte superior da mesma. É possível visualizar a eluição pela coluna quando as amostras são coloridas, e com o decorrer da análise são recolhidas separadamente, pela extremidade inferior. Quando a amostra não possui cor recolhem-se várias frações iguais de eluente, testando-as da presença ou não de substâncias dissolvidas pelo uso de reveladores adequados (luz UV, reveladores químicos como iodo, solução de vanilina, ácido fosfomolibdico, permanganato de potássio, etc).



Cromatografia em coluna de sílica-gel

EXPERIMENTAL

Experimento 1: Efeito da polaridade dos compostos orgânicos e do solvente no R_f.

Utilizando placas cromatográficas de sílica determine o R_f de compostos orgânicos indicados pelo professor (naftaleno, benzofenona, β-naftol, etc) na mesma placa usando mistura de solvente de diferentes polaridades (hexano puro, hexano:acetato

de etila: 95:5, 90:10, 80:20, 75:25). Estabeleça uma relação entre a variação do Rf em função da polaridade do solvente. Para a revelação da mancha dos produtos que são incolores utilizar UV ou outro indicador apropriado. Determine o valor de Rf e estabeleça uma relação entre eles e a polaridade dos compostos e a polaridade dos solventes.

Experimento 2: Determinação da sequência de solventes necessária para separar uma mistura de corantes em cromatografia em coluna.

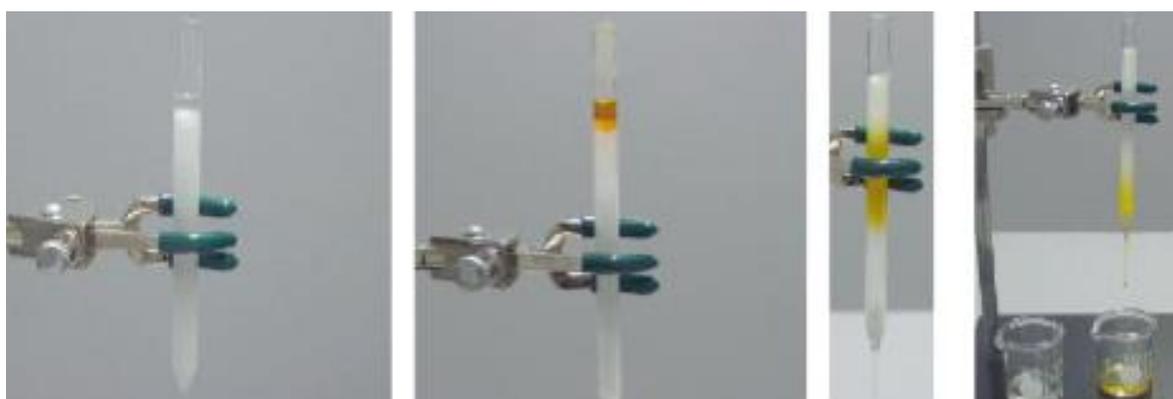
Determinar o Rf dos compostos numa mesma placa cromatográfica utilizando diferentes solventes (acetona, ácido acético, acetato de etila, etanol, hexano, etc) iniciando pelo menos polar.

Experimento 3: Separação de mistura de corantes

Prepare a coluna cromatográfica (um tubo de vidro de 5 x 250mm, afilado em uma das pontas) cobrindo a extremidade afilada com um pequeno chumaço de algodão e preenchendo-a com sílica gel (70-230 mesh) seca, ou na forma de uma suspensão no solvente que será utilizado como solvente. Caso tenha optado por esta última forma, espere o adsorvente compactar-se antes de prosseguir e tenha o cuidado de manter a coluna na vertical durante todo este processo

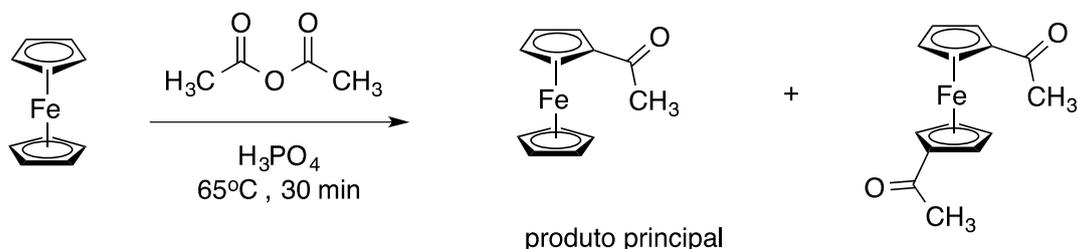
ATENÇÃO: A altura da camada de sílica deve ser de aproximadamente 5-7cm. Evite, portanto, o desperdício de eluente e de adsorvente.

Adicione, cuidadosamente, a amostra pela extremidade superior da coluna, dissolvida na menor quantidade possível do eluente a ser empregado na separação (aprox. 0,5 mL). Espere alguns instantes para que a amostra penetre na camada de adsorvente, iniciando então a adição do eluente puro para que se proceda à separação dos constituintes da amostra. Recolha as diferentes frações em tubos de ensaio, evitando deixar secar a coluna.



Anote suas observações e resultados.

Experimento 4: Acetilação do Ferroceno e sua separação por cromatografia em coluna



Coloque um agitador magnético menor possível num balão de 5 ou 10 mL. Use um agitador com aquecimento e prepare um banho de água a 65°C (use um termômetro no banho para controlar a temperatura). Pré-aqueça o balão no banho e adicione na seguinte ordem:

- 1) 93 ± 3 mg de ferroceno
- 2) 0,35 mL de anidrido acético
- 3) 0,1 mL de ácido fosfórico 85%

Atenção:

- A ordem deve ser seguida, qualquer alteração na ordem de adição leva a decomposição do ferroceno
- a medida das quantidades é crucial para o sucesso da reação.
- Anidrido acético deve ser destilado antes do uso.

Feche o balão com um septo e adicione ao septo uma agulha. Mantenha a mistura sob agitação e aquecimento por 30 minutos. Resfrie o balão no gelo, adicione 0,5 mL de água gelada e deixe sob agitação. Adicione gota a gota solução 3 M de NaOH (20 a 30 gotas), ir testando com indicador de pH para evitar excesso de base. Pode molhar a ponta do bastão de vidro e passar no papel teste. Filtre o produto, e lave com 4 x 1 mL de água. Coloque o papel filtro com o produto num vidro de relógio e deixe secando até a próxima aula.

Próxima aula

- Pesar o produto para determinar o rendimento
- Separar por cromatografia*
- Fazer infravermelho do produto

* *Os alunos vão definir na aula o solvente para a separação (mistura hexano:acetato de etila funciona bem). Se for observado na placa a presença de ferroceno retirá-lo com hexano. A coluna deve ser realizada com uma mistura hexano-acetato de etila.*

Relatório:

- 1- Comente os resultados de Rf obtidos na cromatografia em fase delgada no experimento 1, relacionando com a polaridade dos solventes e dos compostos utilizados
- 2- Calcule o rendimento bruto da reação de acetilação do ferroceno, comentando os resultados obtidos
- 3- Racionalize os Rf obtidos no experimento do ferroceno e, com base nesses resultados, indique qual (ais) o (s) solvente(s) que você usaria para separação desse composto em cromatografia em coluna
- 4- Descreva os resultados do experimento de separação por cromatografia em coluna
- 5- Discuta os resultados da análise de FTIR

REFERÊNCIAS:

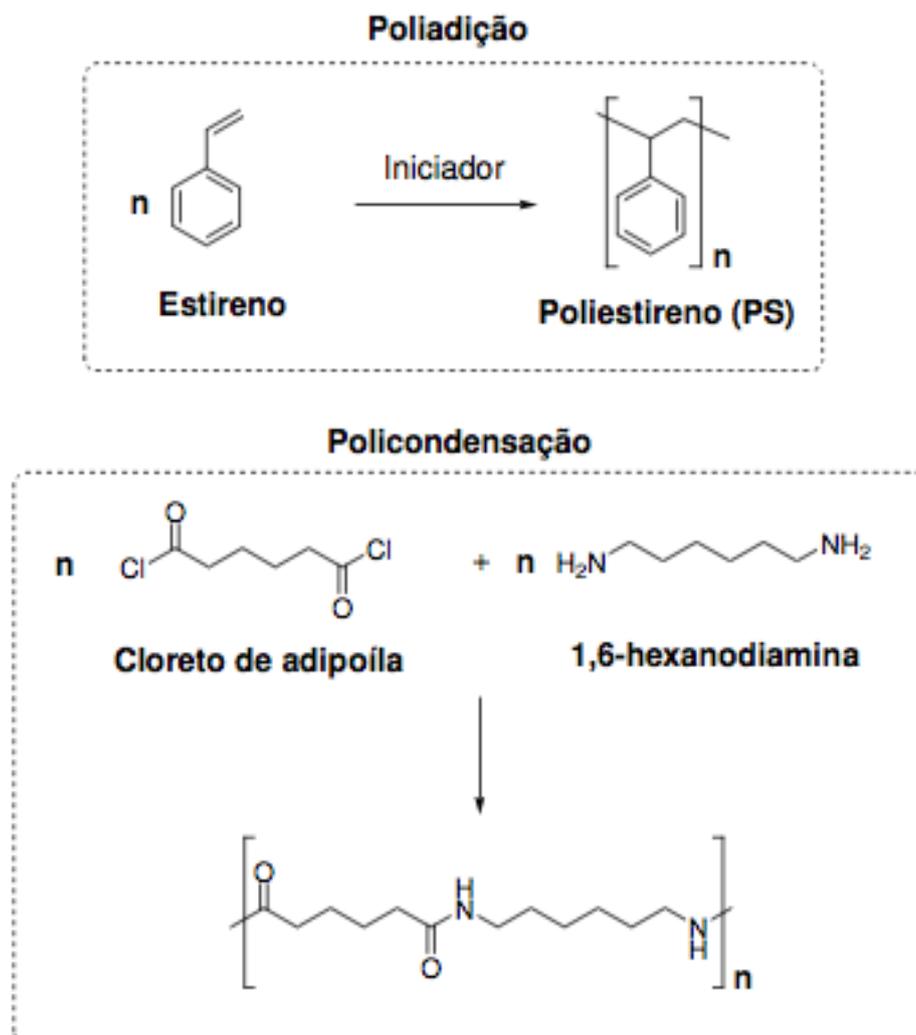
1. BIRD, E. W.; STURTEVANT, F. J. Chem. Educ. 69 (12), 996 (1992)
2. BUCCIGROSS, J. M. J. Chem. Educ. 69 (12), 977 (1992).
3. BECKER, R.; IHDE, J.; COX, K.; SARQUIS, J. L. J. Chem. Educ. 69 (12), 979 (1992).
4. KIMBROUGH, D. R. J. Chem. Educ. 69 (12), 987 (1992).

7 – POLIMERIZAÇÃO

Os plásticos são usados em grande escala na produção de embalagens, principalmente de produtos alimentícios, utensílios domésticos e eletrodomésticos, além de suas aplicações científico-tecnológicas e em diversas áreas da indústria.

A popularização dos plásticos se deve, basicamente, ao seu baixo custo de produção, baixa densidade, elevada resistência química e à possibilidade de seu uso na fabricação de peças nas mais variadas formas, tamanhos e cores. O plástico é, geralmente, uma molécula sintética, ou seja, produzida pelo homem, chamada de polímero (do grego: *poli* - muitas, *mero* - partes). Os polímeros são moléculas gigantes, geralmente de origem orgânica, constituídas pela união de moléculas de baixa massa molecular, denominadas monômeros, através de reações químicas. Portanto, os polímeros podem ser definidos quimicamente como sendo moléculas relativamente grandes, de massas moleculares da ordem de 1.000 a até mais de 1.000.000, cujas estruturas apresentam unidades repetitivas. Polietileno, polipropileno, poliestireno, poliéster, nylon e teflon® são exemplos de polímeros produzidos em larga escala industrial. Os polímeros são classificados quanto às suas propriedades químicas, físicas e estruturais. De acordo com as suas propriedades mecânicas, eles podem ser classificados como fibras, elastômeros, plásticos rígidos ou flexíveis. Entretanto, também podem ser agrupados em função do tipo de reação utilizada em sua obtenção e quanto à técnica de polimerização empregada, que afetam significativamente as características dos polímeros produzidos.

Em 1929, Carothers dividiu as polimerizações em dois grupos, de acordo com a composição ou estrutura dos polímeros. Segundo esta classificação, as polimerizações podem ser por adição (poliadição) ou por condensação (policondensação). Na poliadição, a cadeia polimérica é formada através de reações de adição dos monômeros (geralmente com uma dupla ligação), enquanto na policondensação a reação se passa entre monômeros polifuncionais ou entre monômeros diferentes, usualmente ocorrendo a eliminação de moléculas de baixo peso molecular, como a água e amônia.



Anos mais tarde, em 1953, Flory generalizou e aperfeiçoou esta classificação, utilizando como critério o mecanismo de reação envolvido na polimerização, dividindo as reações em polimerizações em cadeia e em etapas, que correspondem, respectivamente, às poliadições e policondensações. Com esta nova classificação, polímeros que antes eram incorretamente considerados como produtos de poliadição, como os poliuretanos (que não liberam moléculas de baixo peso molecular, mas são caracteristicamente obtidos por uma reação de condensação), receberam uma classificação mais precisa, sendo considerados provenientes de polimerizações em etapas.

O nylon foi a primeira de todas as fibras sintéticas, feita a partir do petróleo, gás natural, ar e água. Foi desenvolvido em 1937 pelo professor americano de química orgânica W.H. Carothers. O termo nylon é o nome genérico utilizado para descrever as poliamidas sintetizadas; as poliamidas são um grupo importante de polímeros as quais incluem as proteínas de ocorrência natural. O número que se encontra depois do termo nylon refere-se ao número de carbonos existentes entre sucessivos grupos de amidas na

cadeia. Por exemplo, o nylon 6,6 é preparado a partir de dois monômeros (conforme é apresentado na figura anterior) com seis átomos de carbono nas suas cadeias.

A polimerização interfacial é uma técnica de polimerização dentre muitas outras, como polimerização em emulsão, em suspensão, em massa, etc. Consiste na dissolução de dois monômeros “complementares” em dois solventes imiscíveis. O polímero forma-se na superfície de contato da fase aquosa com a fase orgânica, originando uma fina camada de polímero, que é posteriormente retirada e tratada. Este tipo de polimerização baseada na inexistência de equilíbrio tem certas vantagens relativamente à polimerização em massa: não necessita de elevadas temperaturas, pois ocorre à temperatura ambiente; o tempo de reação é curto; não necessita de equivalência estequiométrica exata.

Massa molar do polímero: em um polímero, a massa molar vai ser caracterizada pela soma das massas das unidades repetitivas. Na formação do polímero, nem todas as cadeias iniciam ou terminam ao mesmo tempo, levando a formação de cadeia com tamanho variadas. Dessa forma, dependendo da forma de medição da massa molar, tem mais de um tipo de massa. A massa molar numérica média, M_n , está relacionada a massa molar do somatório de todas as cadeias dividido pelo número total de cadeias. A massa molar ponderal média, M_w , está relacionada a à massa molar de cada fração de maneira ponderada. Quando as cadeias não são do mesmo tamanho o M_w é maior que o M_n . A distribuição das massas molares é dada por M_w/M_n . Assim, polímeros com distribuição igual a 1 ocorre quando todas as cadeias são do mesmo tamanho e esse valor aumenta quanto mais cadeias com tamanhos diferenciados ocorrer.

Comportamento Térmico: a estrutura no estado sólido de um polímero depende da forma como as cadeias moleculares estão empacotadas, que podem ser desordenadas - fase amorfa ou ordenada e regular – fase cristalina. A cristalinidade é formada pelo ordenamento dos segmentos da cadeia numa rede tridimensional. Ela difere dos compostos de baixa massa molar por causa do comprimento da cadeia que dificulta o ordenamento dos segmentos da cadeia. Os domínios cristalinos são menores, contem mais imperfeições e estão interconectados com as regiões amorfas. A mobilidade da cadeia polimérica e a presença de cristalinidade determina se o polímero pode ser um plástico, uma fibra ou uma borracha ou elastômero. De forma geral, os polímeros podem apresentar pelo menos três temperaturas de transição importantes: transição vítrea - T_g , fusão cristalina - T_m , cristalização – T_c .

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_t^0} \times 100$$

$$\Delta H_t^0 = 197 \text{ J/g do Nylon 6,10}$$

EXPERIMENTAL

1- Polimerização interfacial

Em um béquer de 250 mL dissolver 7,0 mmol de cloreto de sebacoíla ($d = 1,12 \text{ g.mL}^{-1}$, P.M. = $239,14 \text{ g.mol}^{-1}$) em 50 mL de solvente clorado. Em seguida dissolver 14,0 mmol de NaOH em 50 mL de água em um béquer de 100 mL e adicionar 7,0 mmol de hexametilenodiamina ($d = 0,84 \text{ g.mL}^{-1}$, P.M. = $116,20 \text{ g.mol}^{-1}$), ou solução aquosa desta conforme disponibilizado. Transferir cuidadosamente essa solução para o copo que contém a solução de cloreto de sebacoíla. Evitar turbulência, vertendo pela parede do béquer. Com a ajuda de uma pinça remover o filme que se forma na interface das soluções. O fio que se forma deve ser lavado em uma solução contendo uma mistura 1:1 acetona/água e depois numa solução 1:1 etanol/água. Lavar o novelo com bastante etanol e depois água. Espalhar no vidro de relógio e deixar secar ao ar.

Determinar o ponto de fusão do polímero e caracterizar por IV.

2- Polimerização em massa do estireno

O Estireno a ser utilizado será purificado previamente seguindo o procedimento abaixo:

Purificação do estireno: para evitar a sua polimerização, um composto inibidor é adicionado ao frasco do estireno, sendo necessário fazer a sua remoção antes da reação de polimerização. Este inibidor, geralmente terc-butilcatecol, pode ser removido através da filtração do estireno em coluna contendo alumina básica. Assim, uma coluna de vidro contendo cerca de 50 gramas de alumina básica deve ser montada na capela, por onde serão filtrados cerca de 30 mL de estireno e recolhidos em um balão Schlenk.

Em um tubo de ensaio Pyrex adicionar as quantidades de peróxido de benzoíla descritas na tabela abaixo.

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
Iniciador (g)	0,015	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125

Em seguida, adicionar 2,5 gramas de estireno, purgar a mistura com gás inerte por cerca de 1 a 2 minutos e fechar o tubo com um septo de silicone. Colocar o tubo em um banho de água aquecido próximo ao ponto de ebulição (90-92 °C), mantendo-o por cerca de 45 minutos nestas condições. Após decorrido este tempo, retire o tubo do banho e mergulhe-o em um banho de gelo por 5 minutos, removendo o septo de silicone para expor o frasco à pressão atmosférica. Quando o tubo estiver completamente resfriado, adicione 5 mL de tolueno para a solubilização do polímero sintetizado. Em um béquer de 100 mL contendo 50 mL de etanol e uma barra magnética, goteje esta solução utilizando uma pipeta Pasteur mantendo a agitação constante. Após a completa precipitação, recupere o polímero por filtração e deixe-o secando até a próxima aula.

Caracterização:

- FTIR: Em um tubo de ensaio limpo, pegar uma alíquota do produto e dissolver em clorofórmio. Colocar uma ou duas gotas dessa solução sobre um cristal de KBr e analisar por FTIR.
- RMN-¹ H - Em um tubo de ensaio limpo, pesar cerca de 15 mg de amostra e dissolver em 0,6 – 0,7 mL de clorofórmio deuterado (CDCl₃) para a realização da análise do produto por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H).
- Peso Molecular - Em um tubo de ensaio limpo, dissolver 10 mg de cada polímero em 5 mL de THF e enviar para análise de SEC.
- Tg - Sob a orientação de seu professor, pesar cerca de 5 mg do polímero diretamente em um porta-amostra de alumínio (panelinha), a qual é utilizada para a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

No relatório responda as questões:

Nylon:

- 1- Equacione a reação de condensação
- 2- Porque a solução aquosa deve ser alcalina
- 3- Explique os resultados de FTIR e DSC do Nylon 6,10

Polimerização em Massa:

1. Discuta o efeito da concentração do iniciador no rendimento total e na massa molar obtida para o polímero.
2. Interprete os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C .
3. Apresente os cálculos de rendimento por gravimetria.
4. Interprete o resultado da análise de SEC e correlacione com a massa molar teórica.
5. Construa um gráfico correlacionando os efeitos de concentração do iniciador na conversão, massa molar e polidispersidade de todas as amostras sintetizadas reunindo os dados obtidos de todos os grupos.

REFERÊNCIAS

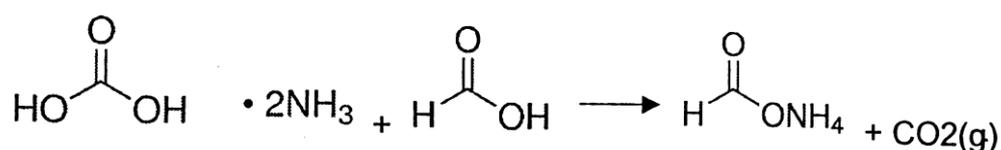
1. MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C.M.F; Química experimental de polímeros, Edgard Blücher, São Paulo, 2004. 2. MANO, E. B.; MENDES, L.C.; Introdução a polímeros, 2ed, Edgard Blücher, São Paulo , 2004.
2. Canevarolo Jr, S. V.; Ciência dos Polímeros, 2ed, Artliber, São Paulo, 2006.

8– SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA α -FENILETILAMINA

A α -feniletilamina será sintetizada a partir da acetofenona em uma síntese sequencial. Numa primeira etapa a acetofenona reage com o formiato de amônio formando a α -feniletilformamida. A amida é, então, hidrolisada em meio ácido, resultando no cloridrato (sal com HCl) que em meio básico forma a amina, conforme é apresentado nos esquemas a seguir.

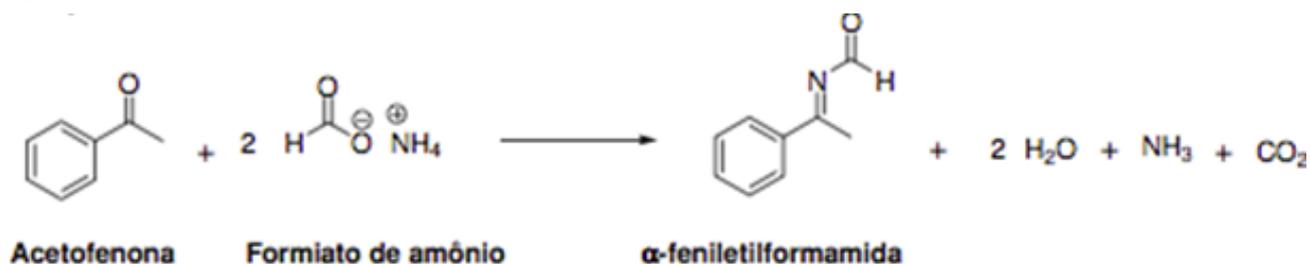
EXPERIMENTAL

Experimento 1: Síntese do formiato de amônio



Pesar 100 g (1,04 mol) de carbonato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ em béquer de 500 mL; adicionar cuidadosamente ácido fórmico a 85 % (HCO_2H , 84 mL, 2,04 mol). Observar a forte evolução de CO_2 durante a adição. Após a adição, aquecer o conteúdo do béquer em chapa quente até dissolução total e resfriar em banho de gelo-água para cristalizar o formiato de amônio. Filtrar em funil de Büchner sob vácuo e guardar os cristais em dessecador para a próxima aula. Pesar e determinar o rendimento.

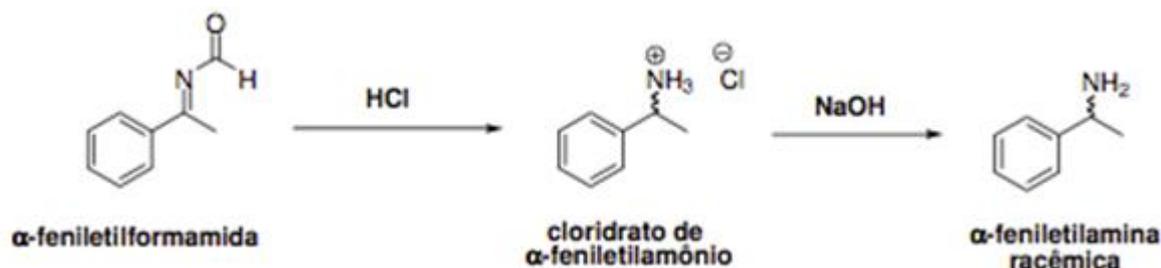
Experimento 2: Síntese da α -feniletilformamida



Montar o sistema para a reação a seguir em capela, pois há forte desprendimento de amônia.

Adicionar 50 g de formiato de amônio, 30 g de acetofenona (~29,1 mL) e algumas aparas de porcelana porosa em um balão de 250 mL provido de uma entrada lateral para inserção de termômetro. Conectar o balão a um separador de Dean-Stark modificado, o qual deve ser encabeçado por um condensador de refluxo. Aquecer o balão utilizando uma manta de aquecimento. A mistura inicialmente funde, produzindo duas fases e depois começa a destilação (destilam água e acetofenona). O destilado acumula-se no reservatório lateral do aparelho de Dean-Stark. A torneira de duas vias permite remover a fase aquosa e devolver a acetofenona ao balão. A mistura torna-se homogênea a cerca de 150-155 °C e a reação prossegue, com formação de um pouco de espuma. Continuar o aquecimento até 180°C, sempre removendo periodicamente a fase aquosa e devolvendo a acetofenona destilada à mistura reacional. Manter o aquecimento por mais 45 minutos, cuidando para que a temperatura fique entre 180-185°C. Resfriar a mistura reacional.

Experimento 3: Hidrólise da α -feniletilformamida



Remover o aparelho de Dean-Stark e o condensador de refluxo do balão de reação, adicionar 30 mL de tolueno e, cuidadosamente, 50 mL de ácido clorídrico concentrado. Recolocar um condensador de refluxo sobre o balão e aquecer a mistura bifásica sob refluxo brando por 30 minutos. Resfriar à temperatura ambiente, dissolver os cristais que tenham se formado com uma quantidade mínima de água (cerca de 45 mL são suficientes), separar as fases e lavar a fase aquosa com éter etílico (2 vezes, 30 e 15 mL). Guardar a fase aquosa que contém o cloreto de α -feniletilamônio em um Erlenmeyer de 500 mL.

Experimento 4: Purificação da α -feniletilamina

Adicionar cautelosamente uma solução de NaOH (preparada pela dissolução de 35 g de NaOH em 80 mL de água) à solução ácida de cloreto de α -feniletilamônio obtida na aula anterior. Se o pH da mistura ficar abaixo de 10 adicionar mais NaOH. Deixar resfriando até a temperatura ambiente, adicionar 30 mL de éter etílico e separar as fases. Extrair a fase aquosa com 2 porções de 15 mL de éter etílico. Juntar as fases orgânicas, secar com pastilhas de NaOH (pode ser necessário decantar a fase orgânica para outro Erlenmeyer seco e repetir a secagem com mais pastilhas de NaOH) e filtrar. Evaporar o éter etílico num evaporador rotatório e destilar o líquido restante, coletando a α -feniletilamina entre 180-185 °C. Pesar e determinar o rendimento.

Experimento 5: Caracterização da α -feniletilamina

O produto pode ser caracterizado por índice de refração, IV, RMN ^1H , teste de Rimini.

Teste de Rimini: Determina a presença de aminas primárias alifáticas.

Em um tubo de ensaio, dissolver 2 ou 3 gotas da amostra em 1 mL de acetona (livre de acetaldeído). Agitar e adicionar 2 gotas de solução de nitroprussiato de sódio 5%. A positividade é dada pelo aparecimento de cor roxa em 2 minutos.

Obtenha os espectros de infravermelhos e RMN- ^1H e relacione com a estrutura molecular.

REFERÊNCIAS

1. INGERSOLL, A. W.; Organic Syntesis, Collective vol. 2, 503-506.

9 – RESOLUÇÃO DA α -FENILETILAMINA

A maior parte das moléculas da vida apresentam quiralidade e uma ampla gama de funções biológicas depende do reconhecimento da assimetria molecular, podendo atuar com enantiômeros de maneiras totalmente distintas. As propriedades de macromoléculas altamente estereoregulares, sejam naturais ou produzidas sinteticamente, são muito diferentes dos polímeros randômicos.

Sempre que uma reação é conduzida sob condições aquirais, não existe a predominância de um dos enantiômeros no produto final, isto é, se forma uma mistura racêmica. A separação de uma mistura racêmica nos respectivos enantiômeros é conhecida como resolução. Pasteur desenvolveu no século passado a separação enantiomérica de uma mistura racêmica deixando a mesma reagir com um **auxiliar quiral**, o que converte os dois enantiômeros em dois diastereoisômeros, que apresentam propriedades físico-químicas distintas, e podem ser separados através de técnicas como cristalização fracionada ou cromatografia. Essa separação é eficiente porque as propriedades físico-químicas dos diastereoisômeros são diferentes entre si, permitindo sua separação. A purificação dos diastereoisômeros seguida pela decomposição de cada um separadamente permite isolar ambos os enantiômeros.

O auxiliar quiral deve:

- reagir quantitativamente;
- os diastereoisômeros obtidos devem ser separáveis por algum método prático;
- os diastereoisômeros separados devem ser facilmente reconvertidos aos enantiômeros de partida.

A reação mais utilizada é a reação ácido-base, que se processa com rapidez e usualmente origina sais capazes de serem facilmente separados por cristalização fracionada. Uma vez purificados esses sais são tratados com ácidos minerais ou soluções aquosas básicas para liberar os enantiômeros desejados. As bases orgânicas mais comuns são as aminas, que podem ser combinadas com ácidos carboxílicos ou sulfônicos. Se a amina é a forma racêmica a ser resolvida, a reação é feita com um ácido quiral para dar os sais diastereoisoméricos. A separação dos sais, seguida pelo tratamento de cada um com hidróxido de sódio, produz os enantiômeros da amina. Do mesmo modo, um ácido racêmico pode ser resolvido com o uso de uma amina quiral.

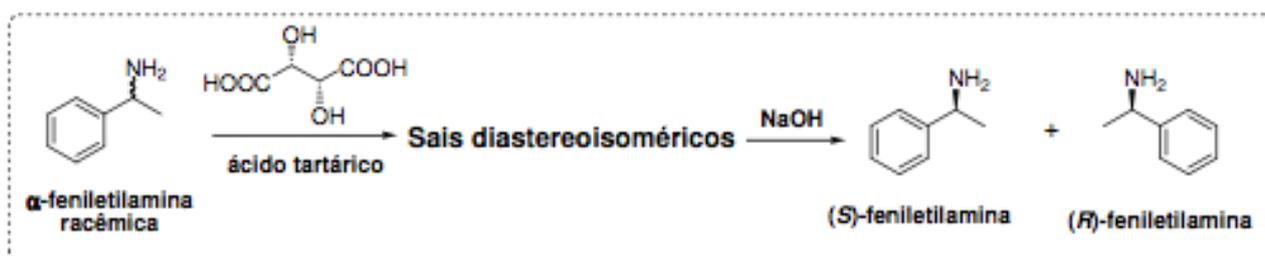
Na prática, muitas biomoléculas enantiomericamente puras são ácidos e bases opticamente ativos, e por isso são usados comumente como agentes de resolução.

Para comparar com precisão as medidas de desvio da luz plano-polarizada de várias amostras, todas as variáveis (solvente, concentração, temperatura) devem ser especificadas. Desta maneira, para converter as medidas a uma base mais sistemática, define-se uma quantidade chamada ROTAÇÃO ESPECÍFICA $[\alpha]_D^{25}$ - como sendo a rotação em graus produzida em luz plano-polarizada por 1 g de substância em 1 mL de solução quando o comprimento da célula é de 1 decímetro. O valor da rotação $[\alpha]_D^{25}$ pode ser positivo (sentido horário) ou negativo (sentido anti-horário) e é uma característica do composto examinado nas mesmas condições de concentração, solvente e pH.

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{[\alpha]}{l(dm) \cdot [A]}$$

O símbolo D expressa a linha D de emissão da lâmpada de sódio (589,3 nm), a temperatura de 25°C. A rotação depende do solvente e da concentração, e é comum especificar a concentração e o solvente logo após o valor de $[\alpha]_D^{25}$.

EXPERIMENTAL



Experimento 1: Obtenção dos sais diastereoisoméricos

Uma mistura de 6,0 g de ácido tartárico (enantiômero natural - 2R, 3R) e 85 mL de metanol em um Erlenmeyer de 500 mL é aquecida próximo à ebulição, em capela, até a dissolução do ácido. A seguir são adicionados lentamente (3 - 5 min) 5 mL de α -feniletilamina racêmica, mantendo-se o sistema aquecido. A solução resultante é tampada e armazenada até a aula seguinte.

Experimento 2: Recuperação da (S)-(-)- α -feniletilamina

Após o período de repouso observa-se a formação de cristais prismáticos do sal, que é menos solúvel. A formação de cristais na forma de agulhas resulta em uma pureza óptica menor. O precipitado é filtrado e lavado com um pequeno volume de metanol. O filtrado é rico no sal do correspondente enantiômero *R*, e será utilizado posteriormente.

Em um béquer de 250mL são colocados os cristais prismáticos, com 15 mL de água; em seguida são adicionados 5 mL de solução de NaOH 50%, que converte o feniletilamônio na feniletilamina, insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos. A mistura resultante é agitada por 5 minutos e depois transferida para um funil de separação. A solução aquosa é extraída usando 3 porções de 15 mL de éter etílico (fase superior), que depois são combinadas.

A fase orgânica (em éter etílico) retorna ao funil de separação para ser lavada com 15 mL de solução aquosa saturada de cloreto de sódio; a seguir, transferida para um Erlenmeyer e seca com sulfato de sódio ou magnésio anidros. A mistura é filtrada para um balão pesado previamente e o solvente é removido em rotaevaporador. A amina resultante é pesada e analisada em um polarímetro para determinação da pureza óptica.

Experimento 3: Recuperação da (R)-(+)- α -feniletilamina

Evaporar no evaporador rotatório o metanol presente no líquido armazenado anteriormente (solução rica do sal correspondente ao enantiômero *R*). Adicionar 15 mL de água ao sal residual, seguido de 5 mL de solução aquosa de NaOH 50%. A mistura resultante é agitada por 5 minutos e depois colocada em um funil de separação. A amina dispersa na fase aquosa é extraída usando 3 porções de 15 mL de éter etílico. As 3 frações orgânicas obtidas são combinadas, lavadas com 15 mL de solução aquosa saturada de cloreto de sódio e secas com sulfato de magnésio ou sódio anidros. O éter etílico é removido em evaporador rotatório e a amina resultante é pesada e analisada em um polarímetro para determinação da pureza óptica.

Experimento 4: Determinação da pureza óptica da amostra

Para determinação da rotação específica da amostra cada grupo deverá utilizar a amina pura ou preparar uma solução a 1% em acetato de etila. Utilizar balão volumétrico de 25 mL. Realizar a medida no polarímetro e determinar a pureza óptica da amostra.

A partir do valor de rotação observada calcule: $[\alpha]$, a pureza ótica e a proporção de

cada enantiômero nas duas frações. A pureza óptica é a razão entre a rotação específica determinada para a solução e a rotação específica da substância enantiomericamente pura encontrada na literatura (pode-se considerar o valor $+35^\circ$ para o isômero *R* enantiomericamente puro e -35° para o isômero *S* enantiomericamente puro).

REFERÊNCIA:

INGERSOLL, A.W.; FUSON, R.C.; ROSS, E. Organic Synthesis, Collective Vol. 2, 503-506. Assymetric Synthesis, Ed. Morrison, J.D.; Academic Press, Vol. 1 a 5.

BIBLIOGRAFIA GERAL

1. PAVIA, D. L., LAMPMAN. G. M.; KRIZ Jr., G. S., ENGEL, R.G. Introduction to organic laboratory techniques: a microscale approach. 3 ed. Fort Worth:, Saunders 1999. 2. <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/TLC/TLC.html> 3.
2. VOGEL, A. I.; FURNISS, B.S., Practical Organic Chemistry, Prentice Hall, 1996
3. STEFANI, V. Introdução às práticas de química orgânica superior. 2 ed. Porto Alegre, Sagra, 1976. 157p.
4. HARWOOD, L. M.; MOODY, C. J. Experimental organic chemistry. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1989.
5. CHRISTIAN, G. Analytical Chemistry, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1994.
6. SHRINER, R. L.; FUSON, R. C.; CURTIN, D. Y.; MORRILL, T. C.; Identificação Sistemática dos compostos orgânicos: Manual de laboratório, 6ª ed. Guanabara Dois. Rio de Janeiro. 1983.
7. SHRINER, R. L.; FUSON, R. C.; CURTIN, D. Y.; MORRILL, T. C.; The Systematic Identification of Organic Compounds, 7th ed. John Wiley and Sons, New York, USA, 1998.
8. The Merck Index - <https://www.rsc.org/merck-index?e=1>

APÊNDICE – PROPRIEDADES DE SOLVENTES ORGÂNICOS

	p.eb. (°C)	p.f (°C)	d (g/mL) a 25°C	Sol H ₂ O (g/100 mL)	cte. dielétrica	P.M. (g/mol)
acetato de etila	77	-83,6	0,895	8,7	6	88
água	100	0	0,998	Miscível	78,5	18
clorofórmio	61	-63,7	1,498	0,8	4,8	119,4
diclorometano	39	-96,7	1,326	1,32	9,1	85
éter etílico	35	-116,3	0,713	7,5	4,34	74
metanol	65	65	-98	0,791	32,6	73
benzeno	80	5,5	0,879	0,879	0,18	78
tolueno	110,6	-93	0,867	0,05	2,38	92,1
dimetilformamida	153	18	1,092	25,3	47	73
etanol	78	-114	0,789	Miscível	24,6	46
tetrahidrofurano	66	-108,4	0,886	30	7,6	72
acetona	56	-94,3	0,786	Miscível	20,7	58
hexano	69	-95	0,659	0,014	1,89	86