



Universidade Federal
de São João del-Rei

Departamento de Ciências Naturais – DCNAT

Introdução ao Laboratório de Química Orgânica – ILQO

Roteiros de experimentos e orientações gerais

Elaboração: Professores Lucas Raposo Carvalho e Marcelo
Siqueira Valle

São João del Rei

Minas Gerais

2025

Conteúdo

1	Técnicas de separação	5
1.1	Parte A: Extração por solventes quimicamente ativos	6
1.1.1	Introdução	6
1.1.2	Experimento	16
1.1.3	Orientações para confecção do relatório	17
1.2	Parte B: Destilação	20
1.2.1	Introdução	20
1.2.2	Experimento	21
1.2.3	Orientações para confecção do relatório	24
1.3	Parte C: Extração da cafeína	26
1.3.1	Introdução	26
1.3.2	Experimento	26
1.3.3	Orientações para confecção do relatório	28
2	Purificação	31
2.1	Parte A: Cromatografia	32
2.1.1	Introdução	32
2.1.2	Experimento - Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	46
2.1.3	Experimento - Cromatografia em Coluna de Sílica (CCS)	51
2.2	Parte B: Recristalização	55
2.2.1	Introdução	55
2.2.2	Experimento	57
3	Síntese do cloreto de <i>terc</i>-butila (<i>terc</i>-BuCl)	63
3.1	Introdução	64
3.2	Experimento	64
3.2.1	Vidrarias e materiais	64
3.2.2	Substâncias químicas	65
3.2.3	Procedimento experimental	65
3.2.4	Orientações para o relatório	67

Referências

70

Prática 1

Técnicas de separação

1.1 Parte A: Extração por solventes quimicamente ativos

1.1.1 Introdução

As substâncias orgânicas obtidas de fontes naturais ou por meio de reações químicas raramente estão puras. No caso de uma reação química que gerou uma mistura de substâncias, o produto principal pode ser removido por filtração, caso seja um sólido insolúvel no meio reacional, ou pode ser destilado, se for um líquido de baixa temperatura de ebulição. No entanto, esses casos são minoria e o que se observa é a necessidade de realizar extrações seletivas ou lavagens do meio reacional para remoção das impurezas.

Na maioria das vezes, as impurezas e reagentes inorgânicos solúveis em água podem ser removidos com facilidade pela lavagem do composto orgânico ou de sua solução em um solvente orgânico volátil insolúvel em água, que em uma segunda etapa pode ser eliminado por evaporação.

Alguns compostos orgânicos, apesar da baixa solubilidade em água, podem facilmente ser transformados em derivados solúveis em meio aquoso. Compostos contendo grupos ácidos ou básicos, após tratamento com bases ou ácidos inorgânicos, respectivamente, originam sais solúveis.

Ambos os processos de separação e purificação descritos anteriormente envolvem a técnica denominada de extração, ou mais precisamente, extração líquido-líquido.

Teoria da extração líquido-líquido

A extração envolve a transferência de um soluto de um solvente para outro. Essa transferência ocorre porque o soluto é mais solúvel no segundo solvente do que no primeiro. Os dois solventes devem ser imiscíveis para que ocorra a formação de um sistema bifásico. Em geral, utiliza-se um funil de separação (**Figura 1.1**) para se realizar a extração líquido-líquido em escala laboratorial¹.

A (**Figura 1.2**) ilustra de maneira geral o processo de extração. No início (**Figura 1.2A**), as substâncias hipotéticas x (representada pelas partículas pretas) e y (representada pelas partículas vermelhas) estão misturadas na fase aquosa (representada pelo líquido azul). Após a adição de um solvente orgânico imiscível

¹Técnica mais modernas e automatizadas de extração envolvem o uso de tubos cônicos e tubos de centrifuga e técnicas de centrifugação.

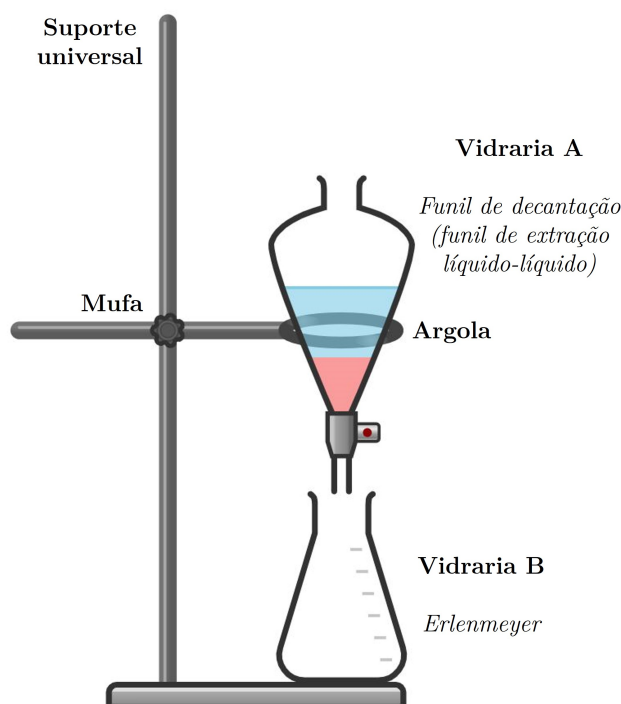


Figura 1.1: Esquema de montagem para extração líquido-líquido.

(representado pelo líquido amarelo) com a água, serão formadas duas fases e haverá uma migração diferencial da substância x para a fase orgânica, até o estabelecimento de um estado de *equilíbrio* (**Figura 1.2B**).

Com a separação das duas fases, há a consequente separação das substâncias x (**Figura 1.2C**) e y (**Figura 1.2D**).

Portanto, o processo de extração envolve a distribuição de um dado soluto entre duas fases líquidas imiscíveis (fase orgânica e fase aquosa). Quando as fases se separam por diferenças de densidade (ρ), estabelece-se um equilíbrio no qual a razão das concentrações do soluto em cada fase é uma constante, chamada de coeficiente de distribuição (ou coeficiente de partição), K (**WILLIAMSON; MASTERS, 2010**), que é definido como

$$K = \frac{C_2}{C_1}, \quad (1.1)$$

onde C_1 é a concentração (em g L^{-1}) *de equilíbrio* do soluto na fase aquosa e C_2 é a concentração (também em g L^{-1}) *de equilíbrio* do soluto na fase orgânica².

O valor de K é constante para cada soluto e independe das quantidades dos dois

²Deve-se atentar que as concentrações podem ser expressas em unidades equivalente, como mg mL^{-1} . O importante é utilizar unidades *iguais* de concentração, de modo que K fique adimensional.

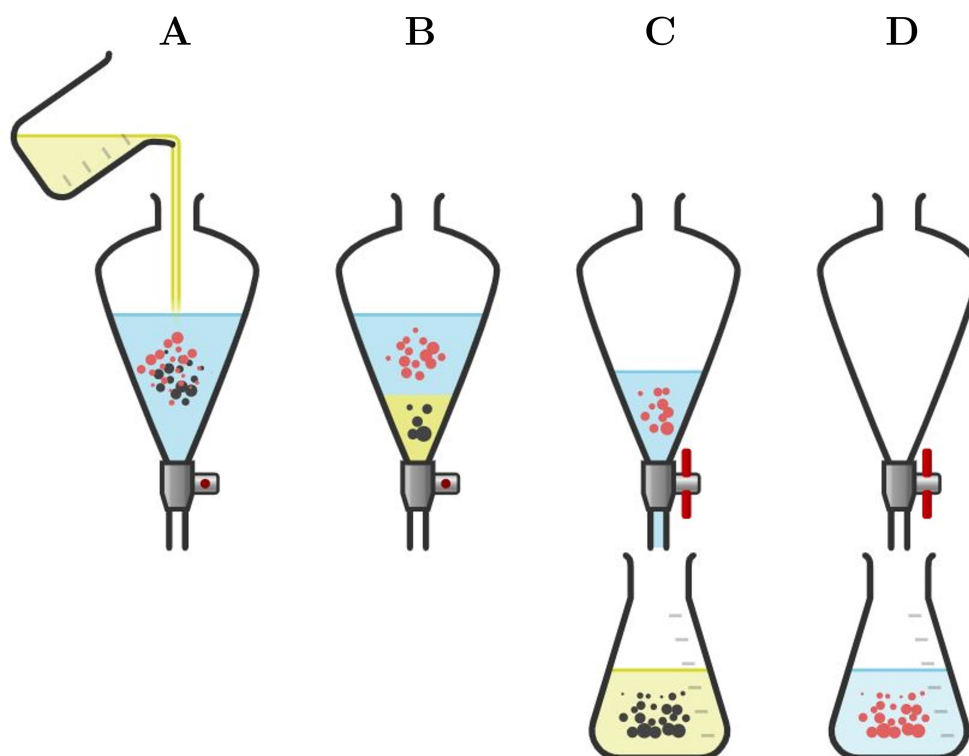


Figura 1.2: Esquema do processo de extração líquido-líquido.

solventes em contato. Entretanto, depende da **natureza** dos solventes utilizados e da **temperatura**. Assim, o valor do coeficiente de distribuição é fixo para um determinado par de solventes a uma dada temperatura.

Como a concentração em cada fase pode ser expressa pela relação entre a massa do soluto (m) e o volume (V) do solvente, é possível expressar a massa do soluto extraído (m_2) e a massa restante (m_1) em função do coeficiente de partição, K . A **Equação 1.2** mostra que, quanto maior o volume do solvente extrator (V_2), maior será a quantidade extraída (m_2).

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \frac{m_2}{V_2} \cdot \frac{V_1}{m_1} \quad \therefore \quad m_2 = m_1 \cdot K \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (1.2)$$

Processos de extração não são 100 % eficientes, ou seja, o soluto não será transferido totalmente de uma fase para outra em uma única etapa de extração, a não ser que o valor de K seja muito elevado. Logo, costuma-se empregar várias extrações para remover todo o soluto de uma das fases. De fato, o processo de extração é mais eficiente quando efetuado várias vezes com um pequeno volume de solvente do que quando efetuado uma única vez com um grande volume de solvente.

Escolha do solvente extrator

Conforme discutido anteriormente, a extração líquido-líquido envolve a distribuição diferencial de um soluto entre dois líquidos imiscíveis. Em geral, uma das fases é constituída pela água e, portanto, denominada fase aquosa e a outra fase é constituída por um solvente que seja imiscível na água, que é conhecido como fase orgânica ou solvente extrator.

Na escolha do solvente adequado para cada extração, devem ser considerados alguns critérios:

1. O solvente deve apresentar baixa solubilidade na água, possibilitando a formação de duas fases;
2. Deve solubilizar consideravelmente a substância que se deseja extrair;
3. Deve ser quimicamente inerte frente às substâncias extraídas;
4. Deve apresentar volatilidade razoável (baixa temperatura de ebulição) para que possa ser removido facilmente;
5. É desejável ainda que o seja de baixo custo e de baixa toxicidade.

Na **Tabela 1.1** estão listados os solventes mais utilizados para extrações líquido-líquido. Observe que dentre os solventes listados, apenas aqueles que possuem cloro em sua composição são mais densos que a água. Portanto, apenas quando for utilizado um solvente clorado para extração, que a fase orgânica será a inferior.

Aspectos práticos da extração líquido-líquido

A seguir são descritos aspectos práticos relevantes quando se realiza uma extração líquido-líquido em escala laboratorial.

Funil de separação Em escala laboratorial, o processo de extração líquido-líquido é geralmente realizado em um funil de separação (**Figura 1.1**). Deve-se ter cuidado para que o volume de líquido no funil de separação nunca ultrapasse 3/4 de sua capacidade nominal³. Deve-se sempre checar se a torneira está fechada e manter um erlenmeyer ou béquer abaixo do funil de separação para que eventuais vazamentos sejam contidos.

³Essa recomendação se baseia no acúmulo de pressão característico de se trabalhar com solventes voláteis em recipientes fechados. Ao agitar tais recipientes, a pressão acumulada pode resultar em acidentes.

Tabela 1.1: Propriedades físicas (massa molar, temperatura de ebulição e densidade) dos solventes mais utilizados em extrações líquido-líquido (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015).

Solvente	Massa molar (g mol ⁻¹)	Temperatura de ebulição (°C)	Densidade a 20 °C (g cm ⁻³)
Éter etílico	74	35	0,714
Pentano	72	36	0,626
Diclorometano	85	41	1,335
Clorofórmio	119	61	1,492
Hexano	86	66	0,659
Tetracloroeto de carbono	154	77	1,594
Benzeno	78	80	0,879
Tolueno	92	111	0,867

O processo de extração inicia-se com a adição da solução a ser extraída e do solvente extrator ao funil de separação. Tampa-se o funil e realiza-se a agitação, com movimentos circulares, mantendo o funil em um ângulo de 45° em relação à vertical. Com uma das mãos, segura-se firmemente a tampa e, com a outra, a torneira (Figura 1.3).

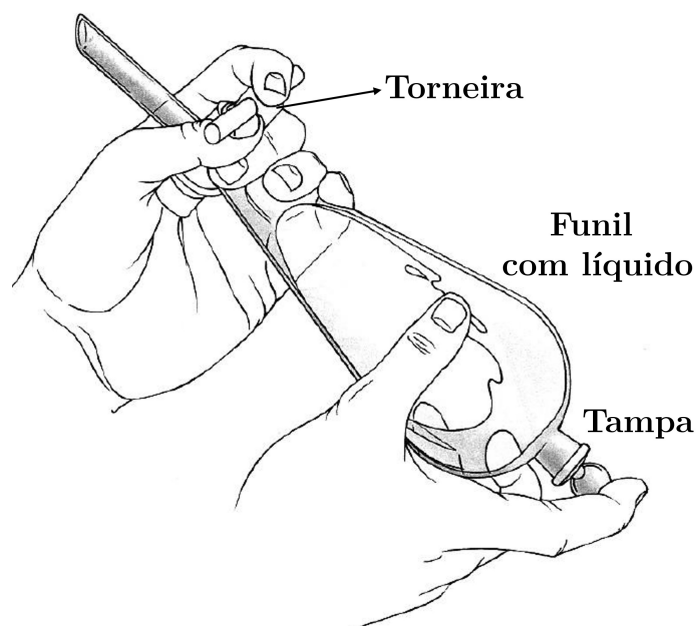


Figura 1.3: Forma correta de agitar e liberar a pressão de um funil de separação.

Ao agitar a mistura, devido à alta volatilidade do solvente, poderá haver aumento da pressão interna. Por isso, após o procedimento de agitação, deve-se realizar o “alívio” de pressão, inclinando-se a parte inferior do funil para cima e abrindo lentamente a torneira. Ao abrí-la, deve-se tomar o máximo de cuidado para não dirigir a saída dos vapores para si ou para alguém próximo.

O processo de agitação e alívio de pressão é usualmente realizado três vezes e, então, deve-se colocar o funil de separação em suporte apropriado – *i.e.*, uma argola presa a uma mufa em um suporte universal (**Figura 1.1**) –, retirar a tampa e esperar a separação das duas fases para realizar a separação.

Solventes utilizados Os solventes normalmente utilizados na extração possuem baixa temperatura de ebulição (**Tabela 1.1**). Alternativamente, pode-se realizar uma extração com um *solvente quimicamente ativo*, como uma solução de bicarbonato de sódio ($pK_a = 6,351$ (**HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015**)), que leva à liberação de gases quando esta solução entra em contato com um ácido. Por isso, é necessário que se faça o “alívio” de pressão. Entretanto, isto deve ser feito lentamente, porque os vapores podem se expandir de forma violenta, projetando o líquido para fora do funil.

Emulsão Após o processo de extração, algumas extração não produzem a separação completa das fases orgânica e aquosa. Nesses casos, gotículas de uma fase se mantêm dispersas na outra. Isto leva à formação de uma interface não definida, chamada de **emulsão**, comprometendo a eficiência da separação.

Uma das alternativas para “quebrar” a emulsão e promover a completa separação das fases consiste em deixar o funil de separação em repouso por alguns minutos. Entretanto, outros métodos podem ser empregados caso isso não seja suficiente. Por exemplo, a adição de mais solvente orgânico ou água pode ser suficiente. Se a emulsão persistir, a adição de sais inorgânicos – *e.g.*, NaCl e Na₂SO₄ – pode desfazer a emulsão⁴. Nos casos mais persistentes, a centrifugação pode ser usada.

Descarte de fases Um dos enganos mais comuns durante um processo de extração líquido-líquido é o descarte da fase errada. Como discutido anteriormente, somente quando se utilizam solventes orgânicos clorados, que possuem densidades maiores que da água (**Tabela 1.1**), a fase orgânica será a inferior.

⁴A adição de sais à fase aquosa pode fazer com a camada de solvatação das gotas da fase orgânica seja perturbada, quebrando a emulsão. Além disso, a adição de sal diminui as forças repulsivas entre as gotículas e favorece a coalescência das gotas.

Cuidado redobrado deve ser tomado quando se realiza a extração com solventes quimicamente ativos pois, muitas vezes, a substância de interesse está na fase aquosa na forma de um sal.

Considerando os fatos acima, é aconselhável que ambas as fases sejam guardadas até que se tenha isolado o produto desejado.

Agentes de secagem Após o processo de extração e de separação das fases, a fase orgânica, que usualmente contém o composto de interesse, deve ser seca através da utilização de agentes de secagem (ou agentes secantes). Isto é necessário, pois qualquer solvente orgânico absorverá água quando agitado com uma solução aquosa, mesmo tendo baixa afinidade pela água. Todavia, a quantidade de água dissolvida irá variar entre solventes.

Os agentes secantes são sais inorgânicos anidros capazes de adicionar água de hidratação quando expostos à umidade do ar ou às soluções úmidas. Os mais comumente usados são sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de magnésio (MgSO_4), cloreto de cálcio (CaCl_2), sulfato de cálcio (CaSO_4) e carbonato de potássio (K_2CO_3). Esses sais variam em propriedades e aplicações e não absorvem a mesma quantidade de água em uma dada massa de solvente. A **Tabela 1.2, Página 13**, compara os agentes secantes mais comuns.

Tabela 1.2: Agentes secantes e algumas de suas propriedades.

Agente	Acidez	Fórmula ¹	Capacidade ²	Inteireza ³	Velocidade ⁴	Uso
Sulfato de magnésio	Neutro	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Alta	Média	Rápida	Geral
Sulfato de sódio	Neutro	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Alta	Baixa	Média	Geral
Cloreto de cálcio	Neutro	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Baixa	Alta	Rápida	Hidrocarbonetos e haletos de alquila
Sulfato de cálcio	Neutro	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Baixa	Alta	Rápida	Geral
Carbonato de potássio	Básico	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Média	Média	Média	Aminas, ésteres, bases e cetonas

¹ Fórmula molecular com água de hidratação.² Quantidade de água removida, por unidade de agente secante.³ Quantidade de água em equilíbrio com o agente secante.⁴ Velocidade de secagem.

Extração com solventes quimicamente ativos

A extração líquido-líquido convencional permite, principalmente, a separação de substâncias orgânicas neutras. No caso da substância orgânica apresentar característica básica ou ácida, é possível aumentar a eficiência da extração aproveitando-se dessa característica e desenvolvendo um método especial de extração. Esse método, denominado **extração por solventes quimicamente ativos**, baseia-se na facilidade com que certas substâncias podem ser transformadas em derivados com solubilidades bastante diferenciadas das substâncias originais. Por exemplo, considere uma solução etérea contendo um ácido carboxílico, um fenol, uma amina e uma cetona. As quatro substâncias que constituem a mistura podem ser separadas utilizando-se de suas propriedades ácidas ou básicas (**Figura 1.4**).

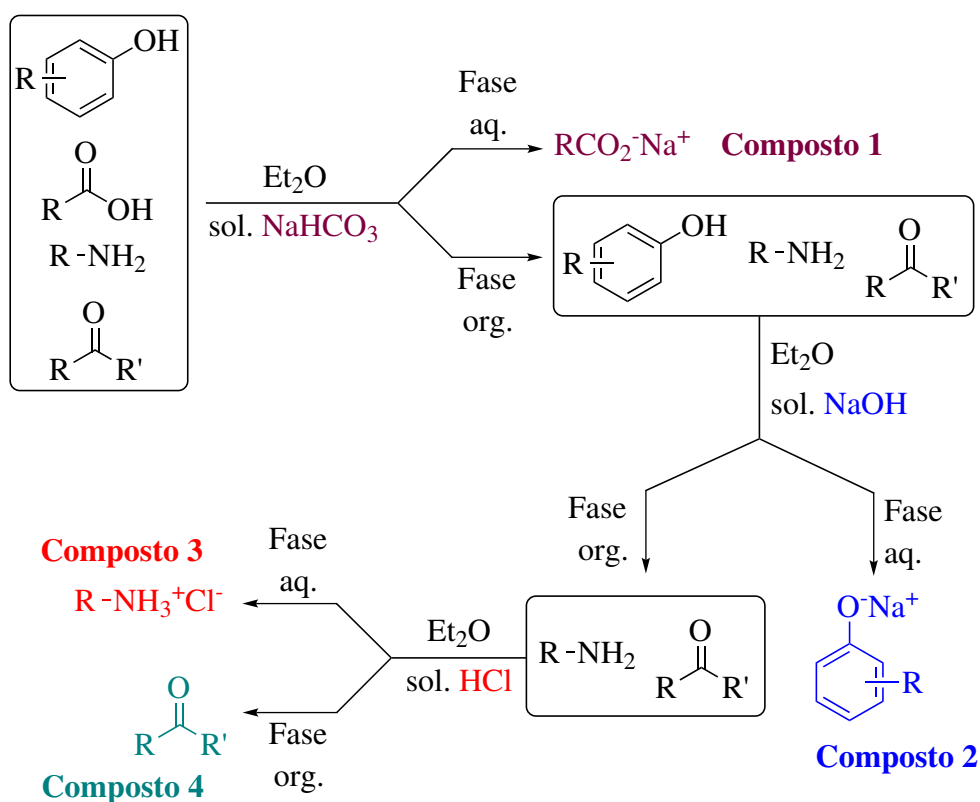
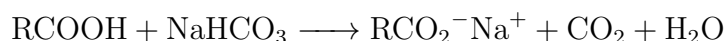
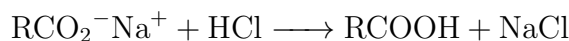


Figura 1.4: Extração de uma mistura de um composto fenólico, um ácido carboxílico, uma amina e uma cetona utilizando solventes quimicamente ativos.

Quando a solução etérea contendo os compostos é tratada com uma solução de NaHCO_3 , o ácido carboxílico é convertido no sal de sódio correspondente (um **carboxilato** de sódio, **Composto 1**), segundo a reação abaixo:

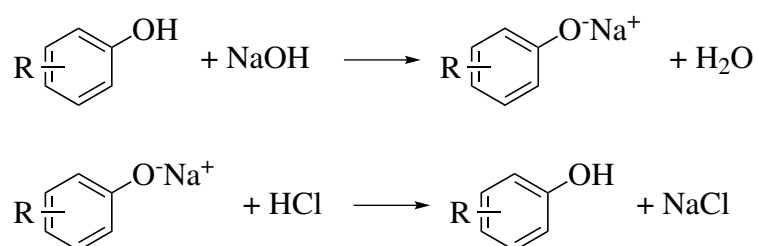


O carboxilato é mais solúvel em água, o que provoca a sua migração para a fase aquosa. Para a obtenção do ácido carboxílico, deve-se acidificar a fase aquosa com HCl, ocasionando a reação representada abaixo:

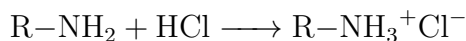


Nesse caso, o ácido carboxílico deve ser extraído da fase aquosa com a subsequente adição de solvente orgânico.

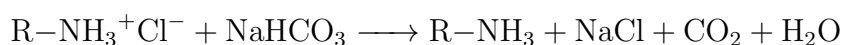
Na fase orgânica original restaram o fenol, a amina e a cetona (**Figura 1.4**). A essa fase, pode-se adicionar uma solução aquosa de NaOH, que irá reagir com o fenol – cujo caráter ácido é menor que o do ácido carboxílico –, resultando na formação de um fenóxido (ou fenolato) de sódio (**Composto 2**). Analogamente ao que foi descrito para o sal do ácido carboxílico, o fenóxido de sódio pode ser separado e, posteriormente, reconvertido ao fenol através da reação com HCl, segundo as reações mostradas a seguir.



Assim, na fase orgânica, ainda restaram a amina e a cetona (**Figura 1.4**). Com a adição de uma solução aquosa de HCl à fase orgânica, ocorrerá a reação de conversão da amina ao **cloridrato** correspondente (**Composto 3**) que, por ser um sal, é mais solúvel em água e migrará para a fase aquosa.



Após a separação das fases, a cetona (**Composto 4**) estará presente na fase orgânica e o cloridrato na fase aquosa. A posterior reação da fase aquosa com NaHCO_3 e a extração com éter etílico fornecerá a amina, segundo a reação mostrada a seguir.



Para a separação final dos componentes presentes nas respectivas fases etéreas, pode-se proceder a destilações ou, se conveniente, à evaporação do éter.

1.1.2 Experimento

Vidrarias e materiais

- Balança analítica;
- Espátula (2);
- Béquer de 50 mL;
- Funil de colo curto;
- Suporte universal (2);
- Funil de separação de 250 mL;
- Argola;
- Mufas (2);
- Garra;
- Béquer de 100 mL;
- Frasco Erlenmeyer de 100 mL (2);
- Bomba de vácuo;
- Alonga de borracha;
- Kitassato de 250 mL;
- Funil de Büchner;
- Papel de filtro (2);
- Mangueiras de silicone;
- Bastão de vidro (2).

Substâncias químicas

- β -Naftol;
- Ácido benzoico;
- Éter etílico;
- Solução de NaOH 100 g L⁻¹ ⁵;
- HCl concentrado (fração em massa de 37 %);
- Solução de NaHCO₃ 100 g L⁻¹ ⁶.

Procedimento experimental

1. Pese 0,45 g de β -naftol e 0,45 g de ácido benzóico em um frasco Erlenmeyer de 100 mL;
2. Solubilize a mistura em 20 mL de éter etílico;
3. Coloque a solução etérea em um funil de separação de 250 mL;
4. 1^a Extração:

⁵Solução aquosa 10 % de NaOH.

⁶Solução aquosa 10 % de NaHCO₃.

- Junte 15 mL de NaHCO_3 100 g L⁻¹ à solução etérea;
- Agite o funil de separação. Abra a torneira do funil para aliviar a pressão. Após repouso, extraia a fração aquosa (fase inferior);
- Repita a extração duas vezes, com 5 mL da solução de NaHCO_3 ;
- Junte as porções aquosas em um frasco Erlenmeyer e deixe a fase etérea no funil;
- Neutralize a solução aquosa com HCl concentrado. **CUIDADO:** o uso de HCl envolve a liberação de vapores tóxicos e essa reação libera gás carbônico, devendo ser feita na capela. **CUIDADO:** por liberar gás carbônico, o produto pode projetar para fora do frasco, comprometendo rendimentos;
- Pese um papel de filtro seco e recupere o precipitado por meio de filtração a vácuo. Lave o sólido com pequenas porções de água destilada fria.

5. 2ª Extração:

- Junte 15 mL de NaOH 100 g L⁻¹ à solução etérea remanescente;
- Agite o funil de separação. Abra a torneira do funil para aliviar a pressão. Após repouso, extraia a fração aquosa;
- Repita a extração mais duas vezes, com 5 mL da solução de NaOH;
- Junte as porções aquosas em um frasco Erlenmeyer e deixe a fase etérea no funil;
- Neutralize a solução aquosa com HCl concentrado. **CUIDADO:** o uso de HCl envolve a liberação de vapores tóxicos e essa reação deve ser feita na capela;
- Pese um papel de filtro seco e recupere o precipitado por meio de filtração a vácuo. Lave o sólido com pequenas porções de água destilada fria.

6. Seque os produtos em estufa à 60 °C;

7. Pese os papéis de filtro contendo os produtos e calcule os rendimentos de extração baseado nas quantidades iniciais de cada reagente.

1.1.3 Orientações para confecção do relatório

1. Quais os valores de pK_a do β -naftol, do ácido benzóico, do bicarbonato de sódio e do hidróxido de sódio? Utilize referências para citá-los;

2. Qual composto é extraído pelo NaHCO_3 e qual é pelo NaOH ? Quais os mecanismos das reações ácido-base envolvidas nas extrações individuais?
3. Qual a solubilidade do β -naftol e do ácido benzóico em água? Utilize referências para citar os valores e associá-los ao processo de precipitação ao adicionar HCl às respectivas fases aquosas;
4. Qual o rendimento de cada extração? Existe relação entre o rendimento e a diferença de $\text{p}K_{\text{a}}$ – *i.e.*, $\Delta\text{p}K_{\text{a}}$ – de cada par que reage? Qual seria o motivo dessa relação?
5. Quais modificações você faria no procedimento para garantir um rendimento maior de extração?

Parte A - Folha de dados

Essa folha deve ser usada durante o experimento para anotar os dados obtidos que serão utilizados na confecção do relatório.

Nome:	Data:
-------	-------

1. Massa de β -naftol aferida (g):

2. Massa de ácido benzóico aferida (g):

3. Volumes de NaHCO_3 0,1 g mL⁻¹ adicionados:

Primeiro volume (mL)	Segundo volume (mL)	Terceiro volume (mL)
----------------------	---------------------	----------------------

4. Volume de HCl concentrado para NaHCO_3 (mL):

5. Massas dos papéis de filtro (NaHCO_3):

Papel de filtro vazio (g)	Papel de filtro com sólido (g)
---------------------------	--------------------------------

6. Volumes de NaOH 0,1 g mL⁻¹ adicionados:

Primeiro volume (mL)	Segundo volume (mL)	Terceiro volume (mL)
----------------------	---------------------	----------------------

7. Volume de HCl concentrado para NaOH (mL):

8. Massas dos papéis de filtro (NaOH):

Papel de filtro vazio (g)	Papel de filtro com sólido (g)
---------------------------	--------------------------------

1.2 Parte B: Destilação

1.2.1 Introdução

A purificação de substâncias é um processo muito importante em laboratórios de química e indústrias. Os compostos orgânicos nem sempre são obtidos na sua forma pura, sendo freqüentemente acompanhados de impurezas. Um dos processos utilizados na purificação de compostos orgânicos líquidos é a destilação. A técnica baseia-se nas diferenças entre temperaturas de ebulição das substâncias. O fracionamento do petróleo, a obtenção de álcoois e a extração de essências são apenas alguns exemplos dos processos em que a destilação é empregada na indústria.

Existem diferentes técnicas para a destilação de compostos a partir de uma mistura. A destilação simples é uma das operações de uso mais comum na purificação de líquidos e consiste, basicamente, na vaporização de um líquido por aquecimento, seguida da condensação do vapor formado. Quando uma substância pura é destilada à pressão constante, a temperatura do vapor permanece constante durante a destilação. O mesmo comportamento é observado com misturas contendo um líquido e uma impureza não volátil, uma vez que o material condensado não se encontra contaminado com a impureza.

Misturas contendo líquidos voláteis se comportam de maneira diferente. Durante a destilação, a fase líquida se enriquece cada vez mais no componente menos volátil, refletindo em um aumento gradual do ponto de ebulição da mistura.

Os fatos descritos acima indicam que a destilação simples só deve ser empregada na purificação de misturas de líquidos em que só um dos componentes seja volátil.

A destilação fracionada é empregada na purificação de misturas de líquidos em que mais de um dos componentes seja volátil. Quando se destila uma mistura de dois líquidos voláteis, as primeiras frações do destilado apresentam composição mais rica no componente mais volátil do que a mistura original. No decorrer da 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 misturas desse tipo, seria necessário separar as primeiras frações do destilado e repetir várias destilações, até que as primeiras frações do destilado contivessem apenas o componente mais volátil. Para evitar essas repetições, utiliza-se uma coluna de fracionamento colocada entre o balão e a cabeça de destilação. O efeito dessa coluna é proporcionar, em uma única destilação, uma série de microdestilações simples sucessivas.

Uma coluna de fracionamento muito empregada é a do tipo Hempel, formada por um tubo de vidro empacotado com pequenas bolas ou anéis de vidro. A eficiência da coluna de fracionamento é medida pelo número de vezes que uma solução é vaporizada e recondensada durante a destilação, sendo expressa por “pratos teóricos”. A eficiência da separação depende também da velocidade de aquecimento do balão e da velocidade com que o líquido é destilado. Se o aquecimento é muito forte, a coluna sofrerá um aquecimento uniforme, prejudicando a separação. A destilação fracionada é empregada na separação de líquidos que tenham temperaturas de ebulição próximas.

1.2.2 Experimento

Vidrarias e materiais

- Suporte universal (4);
- Bico de Bunsen (2);
- Tripé (2);
- Tela de amianto (2);
- Garra (5);
- Mufa (5);
- Balão de fundo chato de 10 mL (2);
- Cabeça de destilação (2);
- Termômetro (2);
- Presilhas de fixação;
- Condensador de Liebig (2);
- Mangueiras de borracha (2);
- Proveta de 10 mL (2);
- Condensador de Allihn;
- Pérolas de vidro.

Substâncias químicas

- Hexano (C_6H_{14});
- Tolueno (metilbenzeno, C_7H_8);
- Cicloexano (C_6H_{12}).

Procedimento experimental

1. Divida o grupo de laboratório em dois. Uma parte irá realizar uma destilação simples e a outra, uma fracionada.

2. O grupo que irá realizar a destilação simples deverá montar o esquema de destilação de acordo com a **Figura 1.5**. **IMPORTANTE:** Note a direção **correta** para o fluxo de água no condensador;

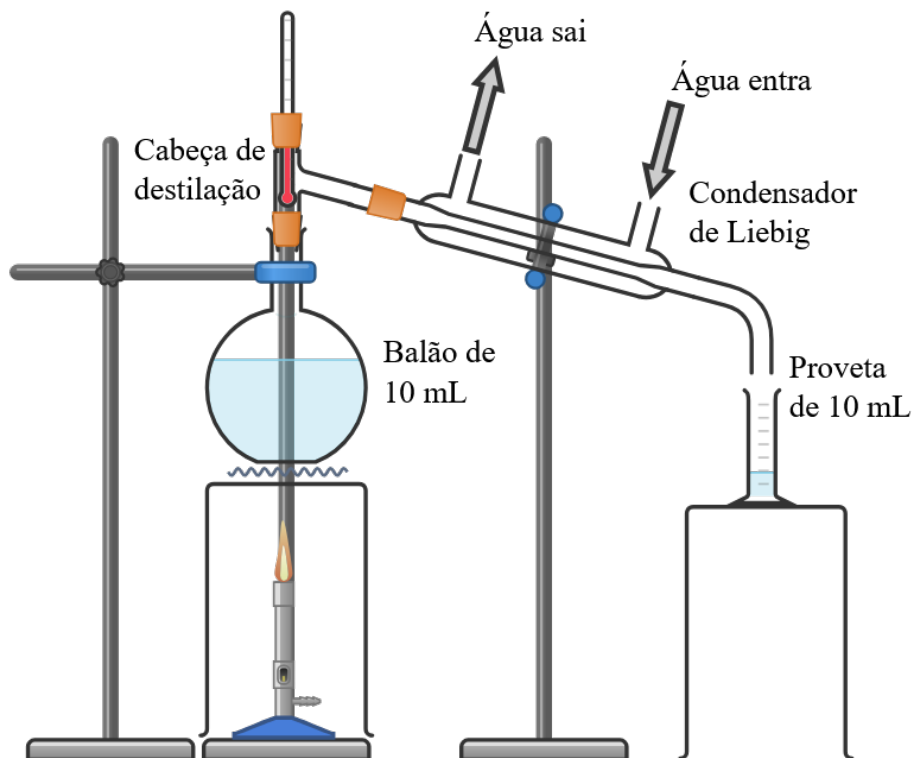


Figura 1.5: Aparato de destilação simples. O sistema de bico de Bunsen, tripé e tela de amianto pode ser substituído por uma manta de aquecimento.

3. O grupo que irá realizar a destilação fracionada deverá montar o esquema de destilação de acordo com a **Figura 1.6**. **IMPORTANTE:** Note a direção **correta** para o fluxo de água no condensador;

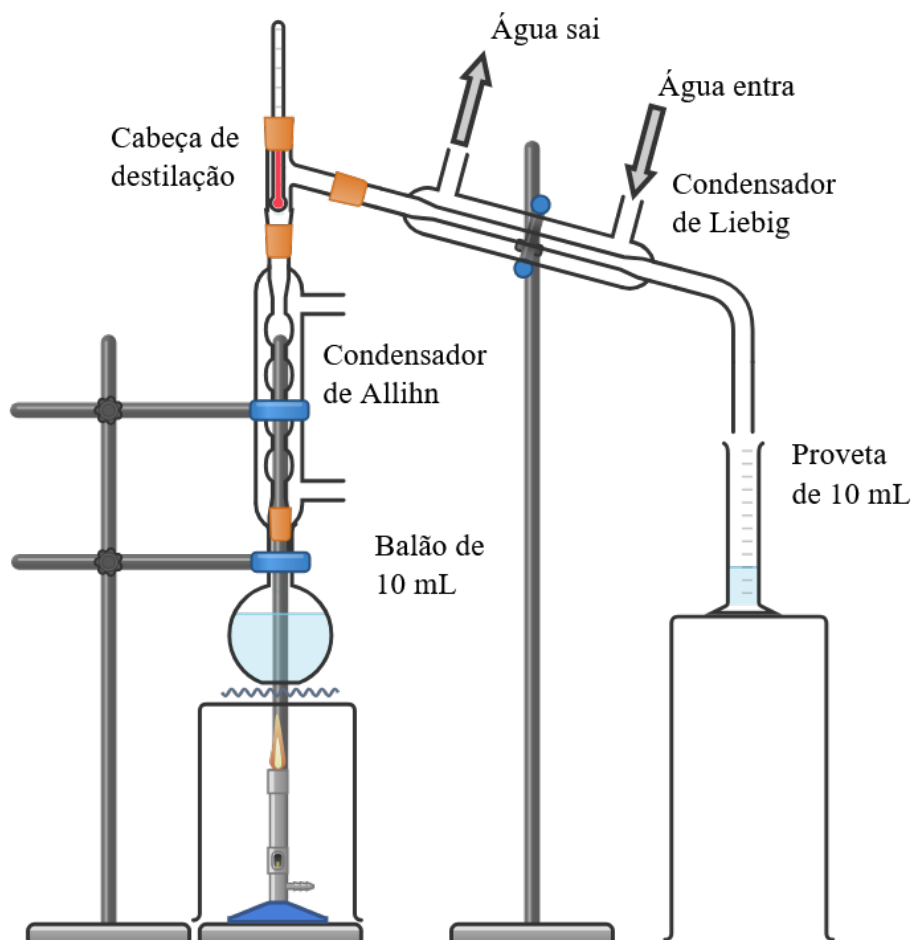


Figura 1.6: Aparato de destilação fracionada. O sistema de bico de Bunsen, tripé e tela de amianto pode ser substituído por uma manta de aquecimento.

4. Ao montar o aparato de destilação (simples ou fracionada), verta o conteúdo do béquer fornecido, contendo a mistura de solventes, em um balão de 10 mL contendo 3 pérolas de vidro e utilize uma prova de 10 mL para coletar o destilado;
5. Verifique que todas as conexões estão bem ajustadas, especialmente a que envolve o termômetro e a cabeça de destilação;
6. Inicie a circulação de água no sentido especificado em um fluxo moderado;
7. Aqueça o sistema de modo que se observe o desprendimento de vapores. Isso será evidenciado por um anel de vapor que crescerá ao longo das paredes do balão e da cabeça de destilação;
8. Quando observar o gotejamento de destilado, abaixe a temperatura do aquecimento de modo que uma gota de destilado pingue a cada *ca.* 5 s;

9. Assim que a destilação começar, anote a temperatura do termômetro a cada 0,5 mL de destilado com o auxílio da proveta;
10. Continue a destilação até coletar em torno de 5,0 mL de destilado. **IMPORTANTE: Caso esteja usando o bico de Bunsen, não destile até a secara do balão, sob hipótese nenhuma. O balão pode rachar caso fique muito quente enquanto seco;**
11. Use os dados obtidos de temperatura e volume de destilado para construir uma curva de destilação. A curva de destilação é um gráfico de volume de destilado (eixo x) por temperatura (eixo y). Note que o eixo x deve ser dividido em incrementos de 0,5 mL;
12. Com os resultados obtidos, identifique os dois componentes da sua mistura.

1.2.3 Orientações para confecção do relatório

1. Faça a curva de destilação usando um software de confecção de gráficos, como o MS Excel, gnuplot, Flourish, \LaTeX ou utilize linguagens de programação como o `python` com auxílio da biblioteca `matplotlib`;
2. Descreva a variação da temperatura com o volume de destilado de um ponto de vista termodinâmico. Especificamente, qual(is) o(s) motivo(s) da variação (ou não) de temperatura ao longo da destilação?
3. Com base nos dados obtidos, quais são os componentes da mistura? As temperaturas de ebulição dos componentes coincide, exatamente, com os plateaus das curvas de destilação? Se não, por quê?
4. Qual a vantagem de se utilizar a destilação fracionada ao invés da simples? Em quais casos essa vantagem fica mais evidente?
5. Por que a taxa de gotejamento ideal da destilação não deve ser muito mais rápida que 1 gota a cada 5 segundos? Por que não deve ser muito menor?
6. Qual a função das pérolas de vidro durante o aquecimento?

Parte B - Folha de dados

Essa folha deve ser usada durante o experimento para anotar os dados obtidos que serão utilizados na confecção do relatório.

Nome:

Data:

Valores de temperatura ($T/^{\circ}\text{C}$) obtidos a cada 0,5 mL de destilado para ambas as destilações.

Volume	$T/^{\circ}\text{C}$ (Dest. simples)	$T/^{\circ}\text{C}$ (Dest. fracionada)
0,5 mL		
1,0 mL		
1,5 mL		
2,0 mL		
2,5 mL		
3,0 mL		
3,5 mL		
4,0 mL		
4,5 mL		
5,0 mL		

1.3 Parte C: Extração da cafeína

1.3.1 Introdução

A cafeína é um composto químico identificado como 1,3,7-trimetilxantina e classificado como alcaloide. Apresenta-se na forma de um pó branco cristalino muito amargo, sem gosto, pertencente ao grupo das xantinas (**Figura 1.7**), juntamente com a teofilina e a teobromina.

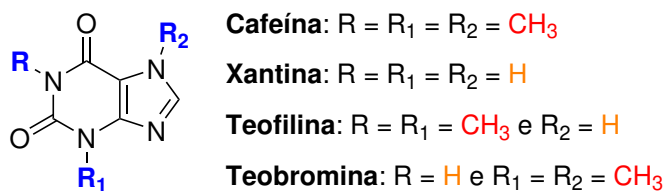


Figura 1.7: Fórmula estrutural de alguns alcaloides xantínicos.

Este alcaloide é encontrado em grande quantidade nas sementes de café (*Coffea* sp.) e nas folhas de chá verde (*Camilla sinensis*). Ele também ocorre em outros vegetais, particularmente no cacau (*Theobroma cocoa*), no guaraná (*Paullinia cupana*) e na erva-mate (*Ilex paraguayensis*).

1.3.2 Experimento

Vidrarias e materiais

- Béquer de 500 mL;
- Bico de Bunsen;
- Tripé;
- Tela de amianto;
- Vidro de relógio;
- Sachê de chá preto (10)⁷;
- Suporte universal
- Funil de Büchner;
- Alonga de borracha;
- Papel de filtro (2);
- Bastão de vidro (2).
- Kitassato de 1000 mL;
- Bomba de vácuo;
- Funil de separação de 500 mL;
- Frasco Erlenmeyer de 250 mL (2);
- Espátula;

⁷Fornecidos pelo professor.

- Funil de colo curto;
- Balão de fundo redondo de 250 mL;
- Rotaevaporador;
- Béquero de 25 mL;
- Mangueiras de silicone.

Substâncias químicas

- Água destilada (H_2O);
- Solução saturada de Na_2CO_3 ;
- Diclorometano (CH_2Cl_2);
- Sulfato de sódio anidro.

Procedimento experimental

1. Coloque 300 mL de água destilada em um béquer de 500 mL e aqueça a água até a ebulição. Cubra o béquer com um vidro de relógio para evitar a perda excessiva de água;
2. Pese 10 sachês de chá preto juntos;
3. Retire o béquer da fonte de aquecimento e adicione os 10 sachês, deixando-os em infusão por 15 minutos. Anote o tempo de infusão;
4. Filtre o chá obtido por filtração à vácuo e adicione 100 mL de uma solução saturada de Na_2CO_3 ;
5. Deixe a solução esfriar em cima da bancada até a temperatura ambiente e, em seguida, transfira-a para um funil de separação de 500 mL;
6. Realize a extração da solução aquosa com diclorometano. Faça três extrações utilizando 30 mL do CH_2Cl_2 em cada uma. Anote os volumes de diclorometano adicionados. **CUIDADO:** Alivie a pressão do funil durante a extração e evite agita-lo violentamente para evitar a formação de espuma;
7. Reúna as fases orgânicas em um frasco Erlenmeyer de 250 mL devidamente identificado. Descarte a fase aquosa em outro frasco Erlenmeyer de 250 mL também identificado;
8. Adicione uma ponta de espátula de Na_2SO_4 anidro à fase orgânica, agite com o auxílio do bastão de vidro e filtre a solução (filtração simples) em um balão de fundo redondo de 250 mL;
9. Pese um béquer de 25 mL vazio;

10. Realize a evaporação da maior parte do solvente à pressão reduzida com o auxílio do rotaevaporador. **CUIDADO: Não aqueça o banho** para evitar que o solvente projete e, caso perceba que há iminência de projeção, alivie a pressão do equipamento;
11. Transfira a quantidade remanescente de solução para o béquer de 25 mL previamente pesado;
12. Insira o béquer em um banho-maria (45 °C) e aguarde a evaporação total do solvente;
13. Pese o béquer novamente e calcule o rendimento percentual da extração.

1.3.3 Orientações para confecção do relatório

1. Por que a água foi aquecida para a infusão do chá? O processo poderia ser feito à frio?
2. Quais propriedades físico-químicas e estruturais da cafeína fazem com que o diclorometano seja um solvente adequado para a extração?
3. Com base nas densidades da água e do solvente orgânico, como fica a organização das fases no funil de separação? Por que a extração foi feita três vezes?
4. Qual a porcentagem de cafeína por grama de chá? Qual o rendimento percentual da extração?
5. De acordo com a característica visual do produto e do procedimento adotado, o produto está puro? Caso não, como poderia aumentar a pureza do produto?

Parte C - Folha de dados

Essa folha deve ser usada durante o experimento para anotar os dados obtidos que serão utilizados na confecção do relatório.

Nome:

Data:

1. Massa dos sachês de chá (g):
2. Tempo de infusão:
3. Volumes de CH_2Cl_2 adicionados:

Primeiro volume (mL)	Segundo volume (mL)	Terceiro volume (mL)
----------------------	---------------------	----------------------

4. Massa do béquer de 25 mL vazio (g):
5. Massa do béquer de 25 mL cheio (g):

Prática 2

Técnicas de purificação

2.1 Parte A: Cromatografia

2.1.1 Introdução

Cromatografia em camada delgada (CCD)

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura e é realizada através da distribuição de tais componentes entre duas fases, uma estacionária e outra móvel, que estão em contato íntimo. A fase estacionária é fixa e possui grande área superficial, enquanto a fase móvel é um fluido que percola através da fase estacionária. O termo cromatografia origina-se das palavras gregas *chrom* (cor) e *graphie* (escrever), pois era inicialmente uma técnica para separação de misturas de substâncias coloridas.

Existem vários critérios para a classificação das técnicas cromatográficas, como (i) o mecanismo de separação, (ii) a técnica empregada e (iii) o tipo de fase móvel. O critério mais importante para classificação das cromatografias baseia-se no **mecanismo de separação**.

Todos os métodos cromatográficos dependem, basicamente, das solubilidades ou das adsorvidades diferenciais das substâncias que constituem a mistura em relação às fases estacionária e móvel.

Quando a fase estacionária é líquida, o processo ocorre por adsorção ou *partição* e, portanto, está baseado na solubilidade dos componentes de uma dada mistura na fase estacionária e na fase móvel. Por exemplo, quando se tem uma fase móvel líquida com um analito dissolvido e que se move através da fase estacionária, ele terá mobilidade dependente da relação de sua solubilidade na fase móvel e na fase estacionária. Este fenômeno é conhecido como partição. Assim, este tipo de cromatografia envolve a partição da amostra entre duas fases líquidas imiscíveis, devido à diferença de solubilidade dos componentes da amostra entre as fases. Neste tipo de cromatografia, a fase estacionária costuma ser a água.

A cromatografia com fase estacionária líquida normalmente requer um suporte que pode ser, por exemplo, sílica gel, celite (terra diatomácea) ou celulose. O tipo mais simples dessa cromatografia é a cromatografia em papel, na qual a água (fase estacionária) fica presa nos polímeros de celulose. O papel pode conter de 5 % a 20 % de água. As técnicas mais sofisticadas desse tipo envolvem a cromatografia gás-líquido.

Quando a fase estacionária é sólida, o principal mecanismo de separação está

baseado no fenômeno de *adsorção*. O sólido utilizado como fase estacionária pode ser qualquer material que não se dissolva na fase líquida. As fases estacionárias mais comuns são sílica gel – $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – e alumina – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ –, que são utilizadas na forma pulverizada.

A adsorção da amostra ocorre na interface entre as fases móvel e estacionária, devido à presença de grupos ativos na superfície da fase sólida. Por exemplo, se alumina finamente dividida é utilizada como fase estacionária (**Figura 2.1**), as substâncias orgânicas irão adsorver (aderir) nas partículas de sólido. Algumas forças intermoleculares de intensidades diferentes que estão envolvidas no processo de adsorção incluem a (i) atração eletrostática (íon-íon), (ii) forças de dispersão de London, (iii) interações dipolo-dipolo e (iv) ligações de hidrogênio (**Figura 2.1**).

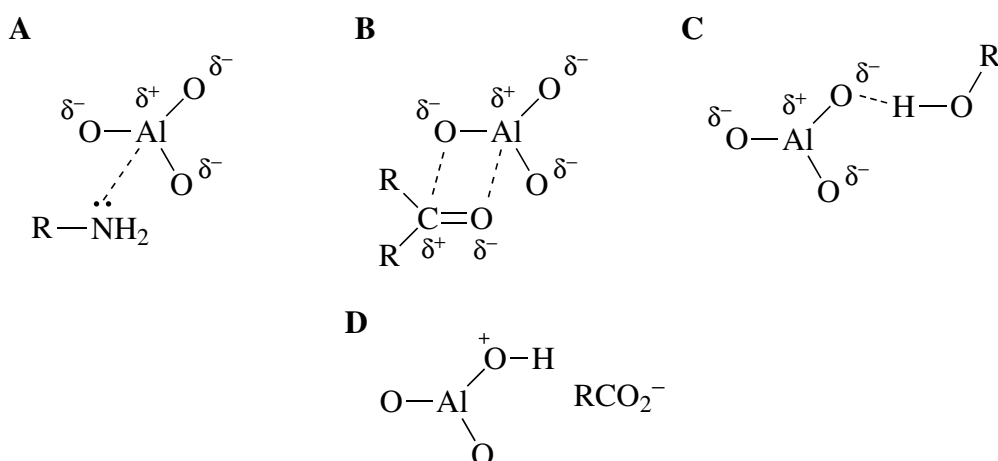


Figura 2.1: Principais tipos de interações intermoleculares entre compostos orgânicos e a alumina. Interações similares são observadas para a sílica ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). **A** mostra a interação de coordenação formada entre o ácido de Lewis – alumina – e uma base de Lewis – amina primária. **B** mostra a interação dipolo-dipolo entre as ligações polares $\text{O}-\text{Al}$ e $\text{C}=\text{O}$ de um composto carbonílico. **C** mostra a ligação de hidrogênio estabelecida entre o oxigênio da alumina e o grupo hidroxila de um álcool. **D** mostra a protonação da alumina e o estabelecimento de um par iônico com um ânion carboxilato.

Deste modo, a força de interação varia com os tipos de compostos presentes no analito. Quanto mais polar o analito, maior a sua interação com a alumina e com a sílica gel. O equilíbrio de distribuição das moléculas sobre a superfície da fase estacionária sólida é dinâmico, com moléculas sendo constantemente adsorvidas e dessorvidas. Esse equilíbrio e as diferenças de adsorção entre os compostos de uma mistura são a base do processo de *separação* cromatográfica.

Uma classificação bastante comum dos métodos cromatográficos baseia-se na **geometria da superfície** na qual a separação ocorre:

- Se ocorre dentro de um **tubo** (de vidro ou metal), a cromatografia é denominada em **coluna**;
- Se ocorre em uma **superfície plana** (placa de vidro ou metal impregnada com a fase estacionária ou então uma folha de papel de filtro embebida com solvente), a cromatografia é **planar**.

A cromatografia em camada delgada (CCD) é um caso particular de cromatografia planar e de adsorção. Na química orgânica, a CCD é utilizada principalmente como uma ferramenta eficaz para várias análises. Dentre elas, tem-se:

1. Análise *qualitativa* da pureza de uma amostra;
2. Avaliação do número de componentes de uma mistura;
3. Determinação da identidade de uma amostra por comparação com um padrão;
4. Identificação de uma ou mais substâncias presentes em uma mistura por comparação com padrões;
5. Monitoramento do progresso de uma reação química;
6. Escolha de uma fase móvel apropriada para uma separação cromatográfica em coluna; e
7. Monitoramento de uma separação por cromatografia em coluna.

A CCD consiste em uma fase estacionária sobre uma placa de vidro, alumínio ou material plástico, na qual se aplica a amostra (**Figura 2.2**). Então, a amostra é eluída na placa de forma ascendente em uma câmara fechada (**Figura 2.3**), chamada de cuba cromatográfica, contendo a fase móvel apropriada.

Aspectos práticos da CCD

Placas de CCD As principais fases estacionárias utilizadas na CCD são sílica gel, alumina, sílica gel de fase reversa, celulose e poliamida. Essas fases são impregnadas sobre placas de vidro, plástico ou alumínio.

As placas de CCD podem ser adquiridas comercialmente ou ser preparadas em laboratório. Nesse último caso, elas devem ser secas ao ar e, então, “ativadas” em estufa a 110 °C a 120 °C, durante 1 hora. As placas devem ser guardadas em lugares onde a atmosfera seja a mais seca possível.

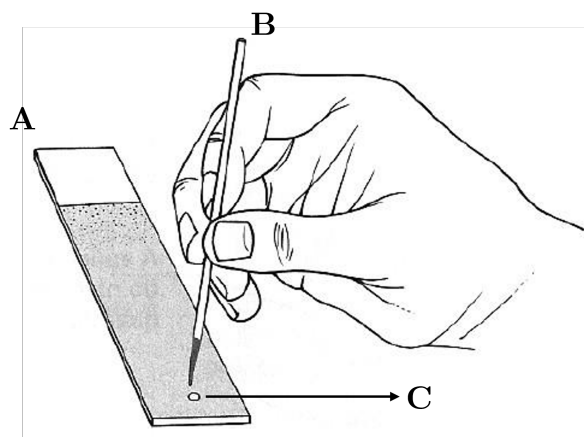


Figura 2.2: Aplicação de uma amostra em uma (A) placa cromatográfica. A amostra é succionada por um (B) tubo capilar, que é responsável por depositar uma pequena quantidade de amostra em uma altura pré-determinada da base da placa, formando um (C) *spot*.

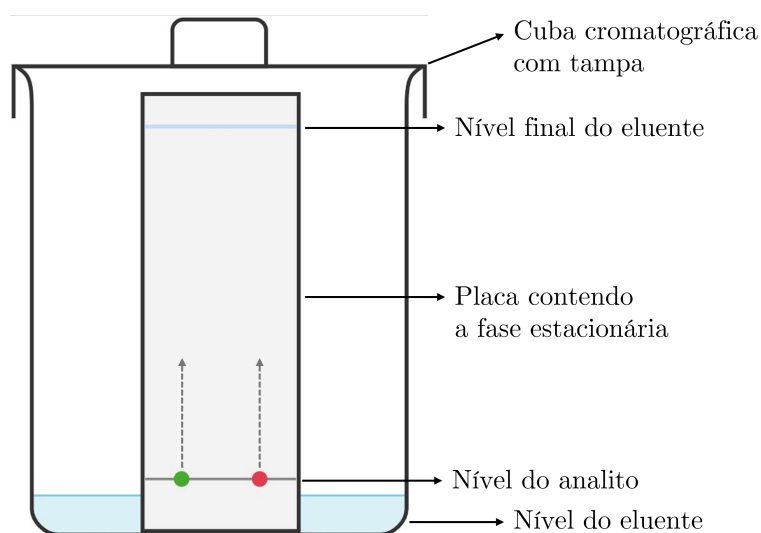


Figura 2.3: Cuba cromatográfica para eluição da placa de CCD. A figura mostra que o eluyente, cujo nível inicial deve ser menor que o da aplicação da amostra, promove a eluição da amostra por ação capilar.

Aplicação das amostras As amostras a serem analisadas por CCD devem ser previamente dissolvidas em solvente orgânico volátil. A aplicação dessa solução sobre a placa cromatográfica deve ser efetuada a aproximadamente 1 cm de sua base inferior.

Nessa aplicação, pode-se utilizar um tubo capilar (**Figura 2.2**), cuja extremidade inferior esteja uniformemente seccionada. O capilar não pode danificar a fina camada de adsorvente, pois os resultados não serão reprodutíveis. Quando mais de uma amostra for aplicada sobre uma mesma placa, os pontos de aplicação devem

ser separados por, no mínimo, 1 cm.

Desenvolvimento da cromatografia (eluição) Após a aplicação da amostra sobre a placa, ela deve ser introduzida em uma cuba cromatográfica contendo a fase móvel apropriada (**Figura 2.3**). A altura da fase móvel na cuba não pode ultrapassar o ponto de aplicação da amostra na placa. Para que bons resultados sejam obtidos na CCD, é necessário que a cuba fique saturada com vapores da fase móvel. Para isso, as paredes laterais internas da cuba devem ser recobertas com papel filtro.

Uma vez introduzida a placa na cuba cromatográfica, o solvente ascenderá, por capilaridade, até a extremidade superior. Ao ascender, o solvente arrastará mais os compostos menos adsorvidos na fase estacionária, separando-os dos compostos mais adsorvidos. A placa deve ser retirada da cuba um pouco antes da frente do solvente alcançar a extremidade superior da placa.

Após a eluição da placa, seca-se a placa por simples exposição ao ar ou com um secador de ar quente. Como a maioria dos compostos orgânicos é incolor, deve-se realizar a **revelação** da placa cromatográfica.

Um exemplo de cromatograma final é mostrado na **Figura 2.4**. Nessa figura, pode-se observar que a amostra contém dois componentes: o componente 1, que ficou mais adsorvido à fase estacionária, e o 2, que ficou menos adsorvido à fase estacionária, tendo uma maior afinidade pela fase móvel. Se, para esse exemplo, a fase estacionária fosse sílica, uma conclusão plausível seria que a substância 1 é mais polar que a substância 2.

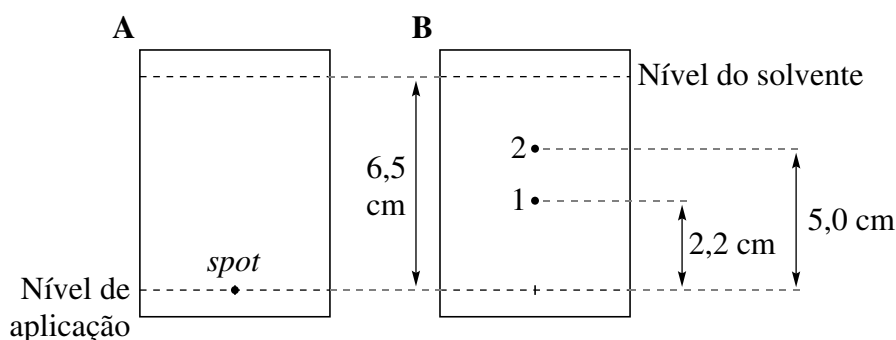


Figura 2.4: Exemplo de Cromatograma em Camada Delgada (CCD) com dimensões da placa (A) no estágio inicial e (B) após a eluição, e extensão de eluição, em cm.

Além disso, são apresentados os valores métricos necessário para calcular o R_f (do inglês, *Retention factor*, fator de retenção) para os componentes 1 e 2. O R_f

é definido como a razão entre a distância percorrida por um dado componente da amostra (desde o ponto de aplicação até o centro da mancha), r_x , e a distância percorrida pelo solvente (desde o ponto de aplicação até a linha final de avanço do solvente), r_{solv} (**Equação 2.1**).

$$R_f = \frac{r_x}{r_{\text{solv}}}. \quad (2.1)$$

O valor de R_f é um número adimensional, que varia entre 0 e 1. Dentro dessa faixa, substâncias com pequenos valores de R_f possuem maior afinidade pela fase estacionária, e substâncias com valores de R_f próximos a 1 possuem maior afinidade pela fase móvel do que pela fase estacionária. Para o exemplo mostrado na **Figura 2.4**, tem-se que o R_f do composto 1 é 0,34 e o do composto 2 é 0,77.

Embora seja característico de cada substância, o valor de R_f pode sofrer alterações devido a condições experimentais – *e.g.*, variação de fase estacionária, eluente e temperatura –. Portanto, para fins comparativos, é essencial realizar a análise sob as mesmas condições.

Escolha da fase móvel A escolha da fase móvel adequada para uma determinada separação por CCD é uma tarefa trabalhosa, para qual não existem regras fixas. Entretanto, considerando-se os conceitos básicos de polaridade de moléculas orgânicas e, através da experiência adquirida no trabalho de laboratório, a escolha da fase móvel se torna mais fácil.

Para se obter um bom cromatograma por CCD, o composto deve alcançar uma altura entre a metade e 2/3 da placa. Na **Figura 2.5A**, a fase móvel possui polaridade baixa a ponto dos dois componentes da amostra terem muita afinidade pela fase estacionária e nenhuma pela fase móvel, resultando em um R_f baixo. **Figura 2.5C**, a situação é totalmente oposta, ou seja, como a polaridade do eluente é muito alta, os dois componentes têm igual afinidade pela fase móvel, percorrendo a placa cromatográfica juntamente com a linha de frente do solvente. Assim, não se observa separação alguma.

Na **Figura 2.5B**, têm-se o eluente ideal, ou seja, com polaridade intermediária, que permite a interação das substâncias tanto com a fase móvel quanto com a fase estacionária. Essa interação permite a diferenciação entre as interações dos dois componentes pelo eluente e fase estacionária, promovendo a separação.

Nos casos em que a utilização de solventes puros não é suficientemente eficaz para se obter a separação desejada, pode-se usar mistura de solventes. A **Tabela 2.1**

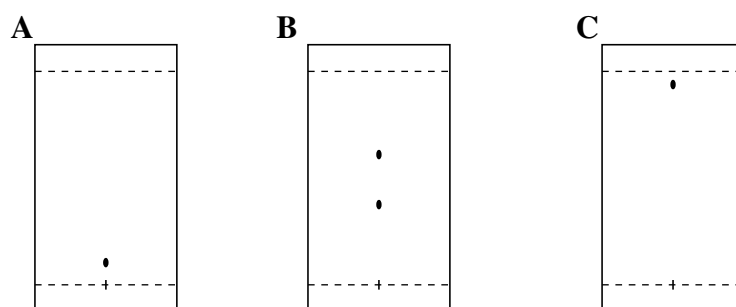


Figura 2.5: Exemplo de escolhas de solventes para CCD. Na placa **A**, o solvente utilizado possui polaridade baixa, não promovendo separação e mantendo o *spot* na base da placa. Em **B**, a polaridade promoveu a separação ideal dos compostos. Em **C**, o solvente foi polar demais, fazendo com que ambos os compostos fossem eluídos até o nível do solvente e não promovendo a separação.

(**Página 39**) mostra alguns solventes orgânicos em ordem crescente de polaridade (SNYDER, 1968; KOWALSKA; KACZMARSKI; PRUS, 2003).

Reveladores Como a maioria das substâncias orgânicas é incolor, após a eluição e secagem da placa cromatográfica, ela deve ser revelada. Os reveladores mais comuns são: luz ultravioleta (UV), iodo, e reagentes químicos (ácido fosfomolibdico, solução de permanganato de potássio, etc).

Para a placa ser revelada em câmara UV, a fase estacionária deve conter substâncias fluorescentes, na proporção em massa de aproximadamente 1 %. A substância fluorescente absorverá luz na região do ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$) e emitirá luz em outra região do espectro. Essa emissão tem uma coloração característica esverdeada e brilhante. Assim, os locais onde houver substâncias orgânicas, principalmente aquelas contendo duplas ligações conjugadas ou sistemas aromáticos, impedirão a emissão de luz, aparecendo como manchas escuras.

Outra forma de revelação é introduzir a placa cromatográfica em uma câmara contendo cristais de iodo. Este, na forma de vapor, interage com os compostos orgânicos insaturados da placa, resultando em manchas de coloração marrom. Normalmente a interação com o iodo é reversível. A placa revelada dessa maneira deixada em repouso por algum tempo resulta no desaparecimento das manchas e pode ser revelada por outros métodos químicos. Somente compostos orgânicos que interagem com o iodo podem ser revelados dessa forma. Compostos, saturados, por exemplo, não se revelam e devem ser visualizados utilizando outros reagentes químicos, que constituem métodos destrutivos de revelação.

Os métodos destrutivos de revelação consistem usualmente na oxidação dos com-

Tabela 2.1: Série eluotrópica de solventes e força de eluição (ε^0) determinada em alumina.

Solvente	$\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$	Solvente	$\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$
Pentano	0,00	1,2-diCloroetano	0,49
Hexano	0,01	Etil metil cetona	0,51
Heptano	0,01	Acetona	0,56
Cicloexano	0,04	Dioxano	0,56
Dissulfeto de carbono	0,15	Acetato de etila	0,58
Tetracloroeto de carbono	0,18	Acetato de metila	0,60
Éter isopropílico	0,28	Pentan-1-ol	0,61
2-Cloropropano	0,29	Dimetilsulfóxido (DMSO)	0,62
Tolueno	0,29	Anilina	0,62
1-Cloropropano	0,30	Nitrometano	0,64
Clorobenzeno	0,30	Acetonitrila	0,65
Benzeno	0,32	Piridina	0,65
Bromoetano	0,37	Propan-2-ol	0,82
Éter dietílico	0,38	Etanol	0,88
Clorofórmio	0,40	Metanol	0,95
Diclorometano	0,42	Etilenoglicol	1,11
Tetraidrofurano (THF)	0,45	Ácido acético	> 1

postos orgânicos que estão sobre a superfície da placa, utilizando-se oxidantes fortes e às vezes temperaturas elevadas. Exemplos desses reagentes são o ácido fosfomolibdico e o permanganato de potássio. Esses reveladores são preparados na forma de solução, que é aspergida sobre a placa. A placa deve ser então aquecida em estufa, chapa de aquecimento ou com soprador térmico. As substâncias orgânicas serão oxidadas e reveladas na forma de pontos escuros.

Além dos reveladores de aplicação geral, existem reveladores que detectam apenas alguns compostos contendo certos grupos funcionais. Solução de 2,4-dinitrofenilidrazina, por exemplo, produz manchas amarelo-avermelhadas quando o composto possui função aldeído e/ou cetona, e o reagente de Dragendorff origina manchas alaranjadas na presença de alcalóides. A **Tabela 2.2** descreve alguns reveladores

gerais e específicos.

Tabela 2.2: Reveladores de compostos orgânicos em CCD.

Reagente	Revelador
Vanilina e H_2SO_4	Universal
Ácido fosfomolibdico	Universal
Ninidrina	Aminas primárias e secundárias
Anisaldeído	Compostos carbonílicos
Ftalato de anilínio	Açúcares redutores

Cromatografia em coluna

Se a fase estacionária sólida estiver contida em um tubo cilíndrico – usualmente de vidro – ao invés de estar sobre a superfície de um suporte, a cromatografia é classificada como cromatografia em coluna. Analogamente à CCD, a cromatografia em coluna também é uma cromatografia de adsorção. Ela é utilizada para separação e purificação de substâncias e os princípios que regem esse tipo de cromatografia são similares aos discutidos para CCD em 2.1.1.

A técnica da cromatografia em coluna consiste em adicionar um sólido adsorvente apropriado (fase estacionária) a um tubo de vidro na posição vertical, acrescentando-se, no topo da coluna, a mistura que se deseja fracionar (**Figura 2.6**).

Um eluente líquido (fase móvel), que pode ser constituído por um ou mais solventes miscíveis entre si, é adicionado ao sistema e, ao percorrer a coluna, “arrasta” as substâncias adsorvidas na fase estacionária. Os componentes da mistura que interagem mais fortemente com a fase estacionária apresentarão um deslocamento mais lento pela coluna. Os componentes que apresentarem interações mais fracas com a fase estacionária e mais fortes com a fase móvel se deslocarão mais rápido pela coluna. A diferença na velocidade de eluição dos componentes da mistura, devido às suas diferentes interações com a fase móvel e estacionária, fará com que eles se separem e formem bandas na coluna, que podem, então, ser coletadas. Assim, se alumina for utilizada como adsorvente, um composto de menor polaridade formará uma banda que será eluída mais rapidamente do que a banda de um composto mais polar (**Figura 2.7**).

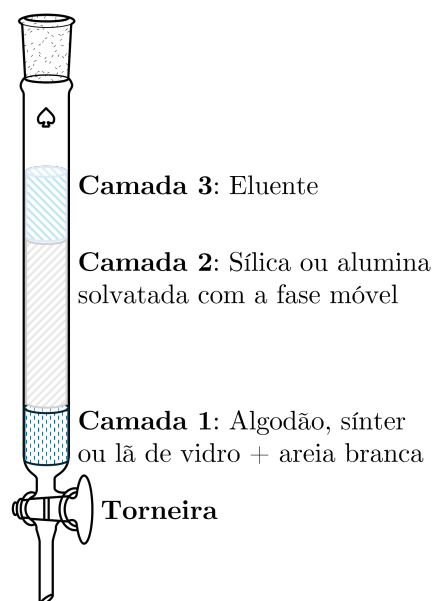


Figura 2.6: Coluna cromatográfica com as seções relevantes destacadas.

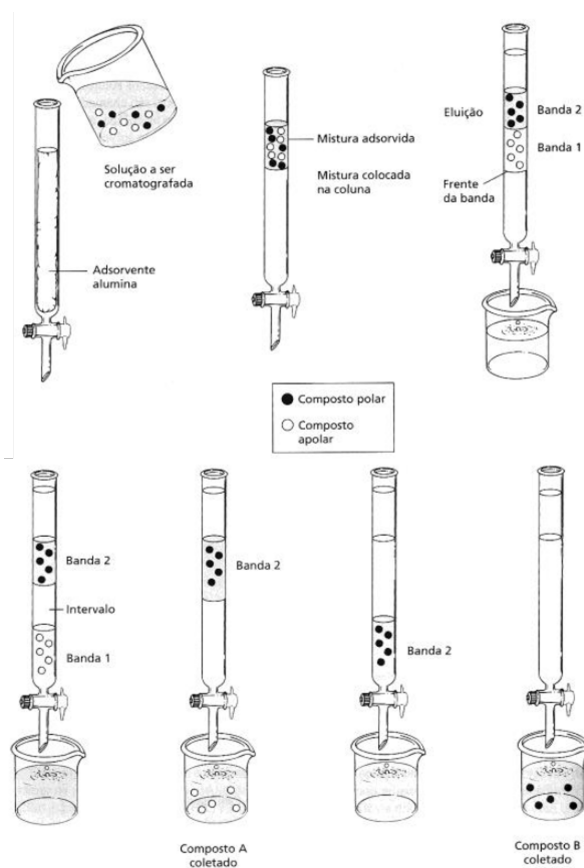


Figura 2.7: Etapas de uma separação em coluna cromatográfica com adsorvente polar.

Aspectos práticos da cromatografia em coluna Apesar da cromatografia em coluna ser uma técnica versátil, sua eficiência depende do ajuste de alguns fatores, tais como (i) escolha do adsorvente, (ii) polaridade da fase móvel, (iii) tamanho (comprimento e diâmetro) da coluna em relação ao material a ser cromatografado e (iv) velocidade de eluição (fluxo). Além disso, uma separação cromatográfica eficiente depende da realização correta dos procedimentos envolvidos na cromatografia em coluna – *e.g.*, empacotamento e aplicação da amostra.

Escolha do adsorvente Vários tipos de adsorventes podem ser usados em cromatografia em coluna – *e.g.*, sílica gel, alumina, celulose e florisil. A escolha do adsorvente depende dos tipos de compostos a serem separados. Celulose, amido e açúcares são usados para separar compostos polifuncionais de origem natural, que são muito sensíveis às interações ácido-base. Sílica gel e florisil são adsorventes usados para separar muitos tipos de compostos – *e.g.*, hidrocarbonetos, álcoois, cetonas, ésteres, azocompostos e aminas. Alumina também é amplamente empregada para separações por cromatografia em coluna.

Escolha da fase móvel Os mesmos solventes empregados na CCD podem ser utilizados como fase móvel na cromatografia em coluna. A CCD pode ser, inclusive, empregada para a escolha da fase móvel que será utilizada na cromatografia em coluna. Às vezes, um único solvente é capaz de separar todos os componentes de uma mistura. Outras vezes, deve-se utilizar uma mistura de solventes. Entretanto, uma prática muito comum é começar a eluição com um solvente apolar e aumentar gradualmente a polaridade da fase móvel. Isto é chamado de eluição gradiente. A eluição é dita isocrática quando se mantém a mesma polaridade da fase móvel durante todo o processo de separação.

Em geral, os compostos apolares são eluídos mais rapidamente que os compostos polares, quando se utiliza um adsorvente polar como sílica ou alumina.

Escolha do tamanho da coluna e da quantidade de adsorvente O tamanho da coluna e quantidade de adsorvente são parâmetros que também devem ser corretamente selecionados para que se tenha uma separação eficiente por cromatografia em coluna.

Como regra geral, a quantidade recomendada de adsorvente é de 25 a 30 vezes (em massa) da quantidade de material a ser separado e a coluna deve ter uma razão de 8:1 entre o comprimento e o diâmetro. Entretanto, a escolha do tamanho da coluna e da quantidade de adsorvente depende significativamente da dificuldade de

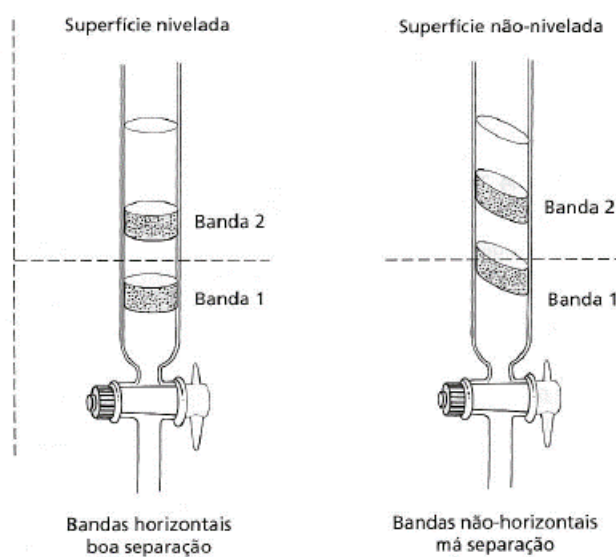


Figura 2.8: Comparação das bandas obtidas com e sem nivelamento.

separação entre os componentes da mistura. Compostos que são difíceis de separar (por exemplo, compostos com valores de R_f próximos) podem exigir colunas mais longas e maior quantidade de adsorvente do que o especificado pela regra geral. Contrariamente, se os compostos se separam facilmente, uma coluna mais curta e menor quantidade de adsorvente podem ser utilizados.

Fluxo de fase móvel A velocidade com que a fase móvel flui pela coluna também é um importante fator na eficiência da separação. Em geral, o tempo que a mistura a ser separada fica na coluna é diretamente proporcional ao grau atingido pelo equilíbrio entre as fases móvel e estacionária. Assim, compostos semelhantes podem ser separados, se ficarem na coluna tempo suficiente. Entretanto, se o fluxo é muito lento, as substâncias dissolvidas da mistura podem difundir mais rapidamente do que serem eluídas. Neste caso, as bandas ficam mais largas e a separação piora. Portanto, um fluxo adequado de fase móvel deve ser utilizado para permitir a separação eficiente dos constituintes da mistura. Como regra geral, fluxo de 5-50 gotas por minuto costuma fornecer separações satisfatórias.

Empacotamento da coluna O empacotamento da coluna deve ser “homogêneo”, ou seja, livre de irregularidades, bolhas de ar ou falhas. Além disso, a face superior do adsorvente empacotado deve estar na horizontal assim como a coluna deve estar perfeitamente na vertical. A falha desses fatores pode ocasionar bandas não-horizontais (**Figura 2.8**), que prejudicam a separação.

Outro fenômeno, que pode prejudicar a separação, é a ondulação ou canalização

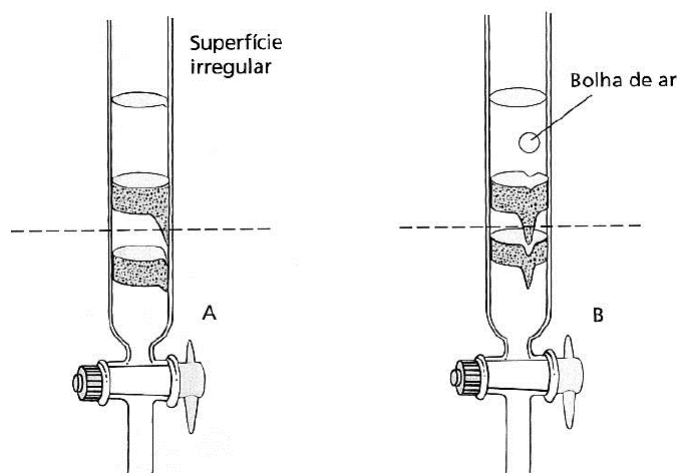


Figura 2.9: Problemas de canalização na coluna cromatográfica.

(Figura 2.9). Isto ocorre quando a superfície do adsorvente tem falhas ou irregularidades ou se existirem bolhas de ar. Nesse caso, a parte da frente da banda avança mais rapidamente do que a maior parte da banda, pois se move pelo canal.

Antes do empacotamento, coloca-se uma pequena quantidade de algodão na extremidade inferior da coluna, de forma a evitar o escoamento da fase estacionária. Pode-se adicionar uma camada de areia sobre o algodão e depois sobre a fase estacionária empacotada. As camadas de areia têm a finalidade de manter a coluna de fase estacionária nivelada.

A introdução da fase estacionária na coluna pode ser feita na forma de uma suspensão na fase móvel. Essa suspensão deve ser adicionada lentamente à coluna, batendo-se continuamente ao longo da mesma, para que todo ar seja expulso e uma compactação uniforme seja obtida. Nunca o nível do solvente pode ficar abaixo do nível da fase estacionária, pois isso poderia causar a entrada de ar e a consequente formação de rachaduras na fase estacionária, que prejudicariam a separação.

Aplicação da amostra Se a amostra a ser purificada for líquida (e de baixa viscosidade), ela pode ser aplicada diretamente na coluna. Entretanto, se a amostra for um líquido viscoso ou um sólido, a amostra pode ser introduzida na coluna na forma de uma solução, que contém a amostra dissolvida em uma pequena quantidade de solvente (em geral, 2 mL a 3 mL). Essa pequena quantidade de solvente é necessária para que uma banda estreita da amostra seja obtida, que é ideal para a melhor separação dos constituintes da amostra.

Em casos em que a amostra é muito viscosa ou de solubilidade muito baixa na fase móvel, incorpora-se essa amostra em pequena quantidade da fase estacionária

e, então, distribui-se uniformemente a amostra na forma de pó no topo da coluna.

Eluição Uma vez introduzida a amostra, deve-se iniciar a eluição, utilizando a fase móvel adequadamente escolhida. Ao contrário da CCD, na qual se utiliza eluição isocrática, na cromatografia em coluna é mais comum utilizar-se a eluição gradiente, que permite alterar gradativamente a composição da fase móvel. Assim, a eluição da amostra começa com um solvente apolar e, ao longo da análise, aumenta-se gradativamente a polaridade da fase móvel, através da adição de maior porcentagem de solventes mais polares à fase móvel.

Geralmente, a polaridade da fase móvel não pode ser drasticamente mudada. Se os calores de solvatação do adsorvente nos dois solventes forem muito diferentes, pode-se gerar aumento de temperatura na coluna, provocando “rachaduras” no seu interior, que prejudicam a eficiência da separação. A coluna pode rachar também se o nível da fase móvel ficar abaixo do nível da fase estacionária, ou seja, se a coluna secar. O uso de colunas com reservatório de solvente ou mesmo de funil de adição é conveniente para evitar a adição contínua de pequenas quantidades de solvente, aumentando a chance da ocorrência da secagem da coluna.

Monitoramento das frações coletadas Quando os compostos a serem separados são coloridos, pode-se monitorar visualmente a separação das bandas e coletá-las separadamente. Entretanto, como a maior parte dos compostos orgânicos não é colorida, outros métodos devem ser utilizados para a análise das frações, como a CCD. Então, o que se faz é coletar frações de volume fixo, que depende da quantidade de amostra e da facilidade de separação. Em separações mais difíceis, devem ser recolhidas frações com volumes menores. Após a coleta, as frações são analisadas por CCD (**Figura 2.10**). De acordo com os resultados obtidos nessa análise, algumas frações podem ser reunidas e o processo é encerrado.

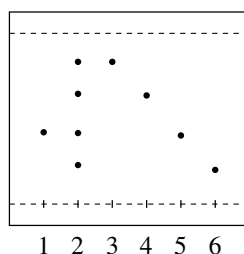


Figura 2.10: Monitoramento por CCD das frações coletadas em uma separação em coluna. A linha 1 possui apenas o *spot* do produto de interesse e a linha 2 é relativa à mistura reacional obtida. As linhas subsequentes são referentes às coletas.

2.1.2 Experimento - Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Vidrarias e materiais

- Canetas vermelhas de 3 marcas diferentes¹;
- Pipeta de Pasteur ou de plástico de 2 mL (3);
- Papel de filtro;
- Placas de alumínio recobertas com sílica (2);
- Estante para tubos de ensaio;
- Tubo capilar (3);
- Tubo de ensaio (3);
- Cuba cromatográfica²;
- Pipeta graduada de 5 mL;
- Proveta de 10 mL (3);
- Pinça metálica;
- Câmara UV (254 nm).

Substâncias químicas

- Etanol;
- Clorofórmio;
- Acetato de etila;
- Metanol.
- Revelador de iodo;

Procedimento experimental

1. Preparo das soluções de tinta de caneta:
 - (a) Para cada caneta vermelha, faça uma quantidade generosa de traços em uma tira pequena de papel de filtro;
 - (b) Separe três tubos de ensaio e, com o auxílio de uma pipeta graduada, adicione 1 mL de etanol a cada um deles;
 - (c) Insira uma tira do papel de filtro no respectivo tubo de ensaio para que o etanol faça a extração da tinta do papel. Identifique cada tubo de ensaio com a marca da caneta utilizada. Após a extração da tinta, remova o papel com o auxílio de uma pinça;

¹As canetas serão fornecidas pelo professor. De preferência, serão fornecidas uma caneta vermelha da marca Compactor, uma da marca Bic e uma da marca Pilot.

²Alternativamente, um bquer alto de 50 mL e um vidro de relógio podem ser utilizados.

2. Aplicação das soluções na placa cromatográfica:

- (a) Utilizado um lápis ou lapiseira, faça um risco **fino** horizontal na placa de sílica ($2,5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$) para indicar a altura da aplicação da amostra, que deverá ser de 1 cm. Faça outro risco **fino** horizontal na placa para indicar a altura máxima de eluição, que deverá ser de 0,5 cm. **CUIDADO:** Não faça um risco forte pois a sílica irá esfarelar, comprometendo a qualidade da análise;
- (b) Utilizando um tubo capilar, aplique um “spot” de cada solução sobre a placa de sílica a 1,0 cm da extremidade inferior e aproximadamente 3 mm de cada lateral, mantendo os “spots” equidistantes. As soluções devem ser aplicadas na placa da seguinte forma: (i) solução etanólica de tinta da caneta 1; (ii) solução etanólica de tinta da caneta 2 e (iii) solução etanólica de tinta da caneta 3 (**Figura 2.11**);

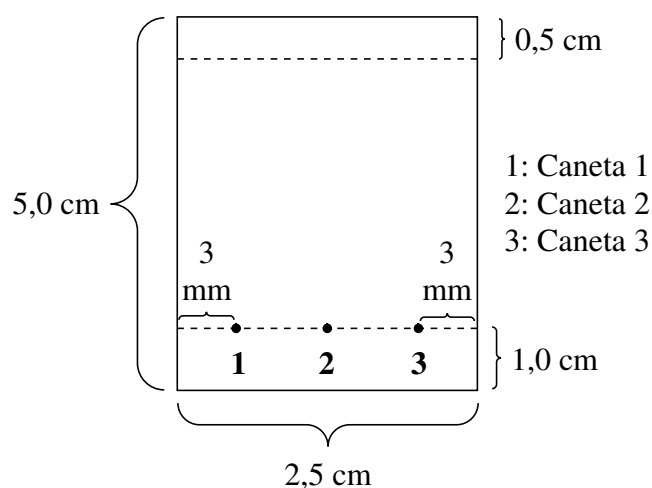


Figura 2.11: Modelo de placa de CCD com dimensões e locais de aplicação dos “spots” das soluções etanólicas de tintas de caneta.

- (c) Evite a difusão do “spot” de forma que seu diâmetro não ultrapasse 1 mm durante a aplicação da amostra e deixe o solvente evaporar;
- (d) Dependendo da concentração das soluções, faça a aplicação das soluções múltiplas vezes para aumentar a nitidez dos resultados obtidos. Para tal, aplique um “spot”, deixe o solvente evaporar, e aplique outro “spot” do mesmo tamanho, no mesmo lugar. Aplicações sucessivas aumentam a concentração do composto que se deseja analisar.

3. Desenvolvimento do cromatograma:

- (a) Prepare uma cuba com, aproximadamente, 4 mL de acetato de etila (a altura do solvente não deve ultrapassar a altura dos “spots”);
- (b) Caso esteja usando um béquer como cuba cromatográfica, corte uma tira de papel de filtro cuja largura seja levemente menor que a altura do béquer e cujo comprimento deve ser suficiente para que, ao dobrar a tira na forma de um círculo, as pontas se encontrem. Coloque essa tira no interior da cuba. A função da tira é saturar a atmosfera dentro do béquer com o solvente, aumentando a qualidade da análise;
- (c) Coloque cuidadosamente a placa na cuba, evitando que o ponto de aplicação da amostra fique submerso. A placa deve ser colocada com o auxílio de uma pinça, de modo que ela seja inserida totalmente na vertical;
- (d) Quando o solvente atingir a marca de 0,5 cm do topo da placa, previamente marcada, remova-a da cuba e deixe secar ao ar;
- (e) Introduza sua placa em uma câmara UV (254 nm), observe e anote, **com cuidado**, as posições das manchas. Faça o mesmo procedimento para as manchas observadas no visível. Faça o mesmo procedimento usando uma câmara de revelação por iodo. Um exemplo de marcação de manchas está disposto na **Figura 2.12**;

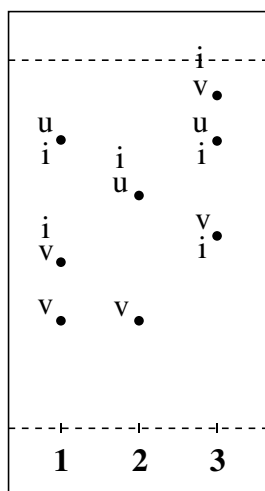


Figura 2.12: Modelo de placa de CCD manchas marcadas de acordo com a revelação. Manchas marcadas com “u” são visíveis no ultravioleta, com “v”, no visível, e com “i”, usando o revelador de iodo.

- (f) Copie a placa com as substâncias separadas no seu caderno, obedecendo fielmente a distância entre o ponto de aplicação e a frente do solvente, bem como a distância percorrida por cada substância, iniciando pelo ponto de aplicação até o **centro** de maior concentração da mancha;

- (g) Repita os procedimentos utilizando uma mistura clorofórmio:metanol 9:1 (v:v) como eluente. Para preparar tal solução, adicione, com auxílio de uma pipeta graduada de 5 mL, 1 mL de metanol a uma proveta de 10 mL. Então, com auxílio de uma pipeta graduada de 10 mL, adicione 9 mL de clorofórmio a mesma proveta.

Orientações para o relatório

1. Quais os pigmentos mais comuns de tintas vermelhas de canetas esferográficas? Faça uma busca dos valores de momento de dipolo elétrico (μ/D) desses compostos e verifique se essa grandeza está relacionada à polaridade dos compostos. Qual a relação entre a polaridade e a estrutura? Utilize referências para citar essas informações;
2. Qual a força de eluição do acetato de etila puro? Faça uma estimativa por interpolação da mistura clorofórmio:metanol 9:1 (v:v) e relacione os resultados observados nas análises com esse parâmetro. Utilize os dados da série eluotrópica e referencie ao citá-los;
3. Qual a relação entre a polaridade da sílica, a dos eluentes usados e dos compostos analisados? Como os valores de R_f refletem essa relação?

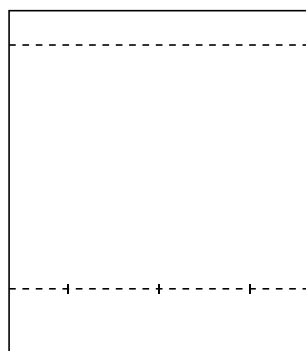
Experimento - Folha de dados (CCD)

Essa folha deve ser usada durante o experimento para anotar os dados obtidos que serão utilizados na confecção do relatório.

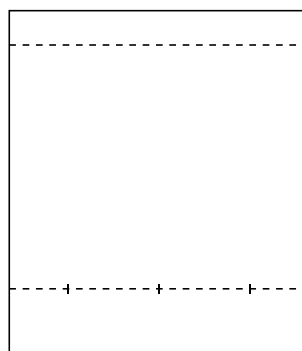
Nome:

Data:

1. Perfis cromatográficos observados:



Eluente 1: **Acetato
de etila**



Eluente 2: **Clorofórmio:
metanol 9:1 (v:v)**

2.1.3 Experimento - Cromatografia em Coluna de Sílica (CCS)

Vidrarias e materiais

- Pipeta de plástico ou de Pasteur (3);
- Tubos de ensaio (17);
- Estante para tubos de ensaio;
- Bureta de 25 mL;
- Suporte universal;
- Garras (2);
- Mufas (2);
- Algodão;
- Bastão de vidro;
- Funil de color curto;
- Béquer de 50 mL;
- Pipetador de borracha (pêra);
- Béquer de 100 mL;
- Pipeta de Paster;
- Cuba cromatográfica;
- Placas de alumínio recobertas com sílica (5);
- Tubos capilares (3);
- Câmara UV (254 nm).

Substâncias químicas

- Acetato de etila;
- Etanol;
- Sílica gel (70-230 mesh);
- Revelador de iodo.

Procedimento experimental

1. Preparo de uma solução o pigmento de caneta vermelha:
 - (a) Com o auxílio de uma pipeta de plástico ou de Pasteur, coloque duas gotas de uma tinta vermelho de caneta tinteiro em um tubo de ensaio;
 - (b) Com o auxílio de uma pipeta de plástico ou de Pasteur, adicione cerca de 1,0 mL de acetato de etila ao tubo de ensaio contendo a tinta;
 - (c) Com o auxílio de uma pipeta de plástico ou de Pasteur, separe, em um outro tubo de ensaio, um padrão da mistura a ser colocada na coluna (aproximadamente 0,05 mL da solução inicial). Identifique esse tubo de ensaio como P.

2. Preparo da coluna cromatográfica:

- (a) Coloque a bureta em um suporte universal e utilize duas garras para fixá-la;
- (b) Prepare duas esferas pequenas de algodão de aproximadamente 1 cm de diâmetro, molde-as na forma de um cogumelo e, com o auxílio de um bastão de vidro, empurre uma delas até o final da coluna;
- (c) Em um béquer de 50 mL, meça aproximadamente 7 g de sílica-gel (70-230 mesh). Em seguida, adicione 13 mL de acetato de etila, misture bem e despeje a suspensão resultante na coluna. Utilize um funil de colo curto para essa operação. Coloque um béquer abaixo da coluna para coleta o excesso de solvente;
- (d) Enquanto a sílica estiver sendo empacotada na coluna, certifique-se que está nivelada horizontalmente na parte superior. Caso necessite ajustar o nível, dê leves batidas com um pipetador de borracha nas partes laterais da coluna até que o nível fique horizontal;
- (e) Após escoar o solvente em excesso, tomando o cuidado não deixar que a sílica seque, adicione a solução de tinta previamente preparada com o auxílio de uma pipeta de 1 mL. **CUIDADO:** É muito importante que a adição da solução seja feita com extremo cuidado para que a coluna não fique com buracos;
- (f) Prepare 50 mL de acetato de etila e adicione o eluente na coluna até a marcação inicial da bureta. Prepare-se para que essa fase móvel sempre esteja pronta para ser colocada na coluna;
- (g) Recolha frações em tubos de ensaio de 1,5 mm de diâmetro, preenchendo o tubo até a altura de 3 cm. Fique atento para sempre colher a mesma quantidade de eluente e para que o fluxo de eluente saindo da coluna fique entre 1 a 3 gotas por segundo;
- (h) Acompanhe, por cromatografia em camada delgada (CCD), a separação dos pigmentos. Para tal, adicione à placa, um *spot* da solução padrão previamente separada e mais três *spots*, um de cada tubo de ensaio. Utilize a luz UV como revelador (254 nm) e o mesmo eluente utilizado na coluna. Esse processo deverá ser repetido até que os constituintes da tinta sejam eluídos;
- (i) Após revelar na câmara de UV e anotar a posição das manchas, revele a placa em iodo e anote as manchas observadas;

- (j) Para o presente experimento, a coluna pode ser aberta com etanol após a saída total do antipenúltimo composto. A abertura da coluna com etanol faz com a polaridade do eluente se eleve substancialmente, removendo o último composto com mais facilidade.

Orientações para o relatório

1. Como os dados observados no experimento de CCD refletem os parâmetros utilizados no experimento de CCS (Cromatografia em Coluna de Sílica)?

Experimento - Folha de dados (CCS)

Essa folha deve ser usada durante o experimento para anotar os dados obtidos que serão utilizados na confecção do relatório.

Nome:

Data:

1. Perfis cromatográficos observados:

P	1	2	3

P	4	5	6

P	7	8	9

P	10	11	12

P	13	14	15

2.2 Parte B: Recristalização

2.2.1 Introdução

As reações químicas costumam fornecer produtos contaminados com pequenas quantidades de impurezas formadas juntamente com o produto principal. Compostos naturais obtidos de organismos vivos, como vegetais e fungos, também podem conter impurezas mesmo após serem submetidos a processos cromatográficos de purificação. Nesses casos, a técnica indicada para purificação final de compostos cristalinos é a recristalização, a qual se baseia nas diferenças de solubilidade entre o produto e as impurezas em um solvente específico ou em uma mistura de solventes. A **Figura 2.13** apresenta a seqüência de etapas envolvidas em um processo de recristalização.

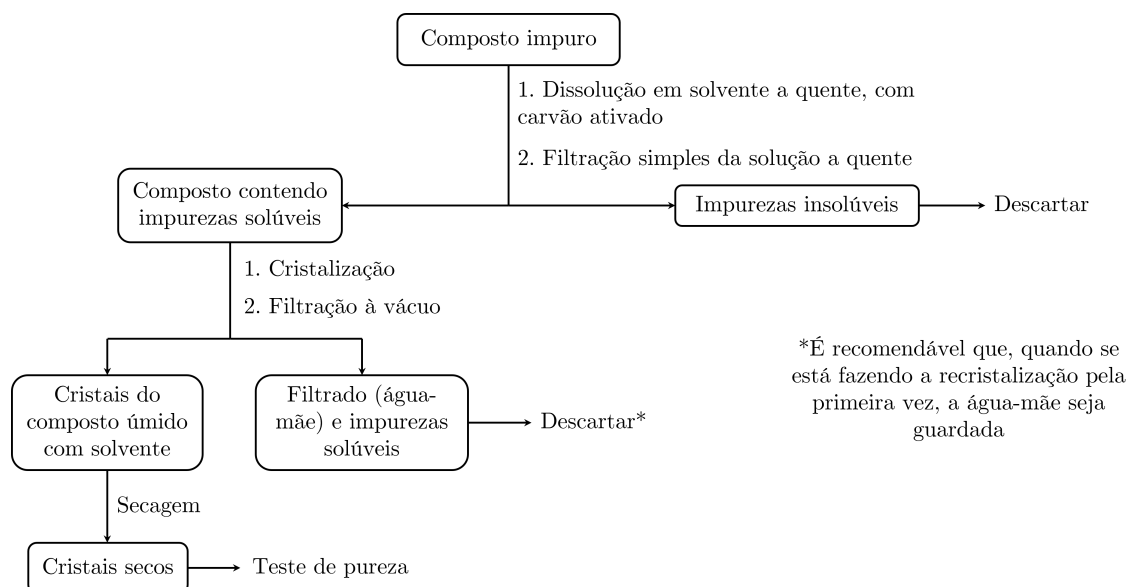


Figura 2.13: Fluxograma mostrando as etapas envolvidas em uma recristalização.

Especificamente, as etapas envolvidas são:

1. dissolução da mistura (produto e impurezas), a quente, em um dado solvente;
2. filtração da solução, a quente, para remover as impurezas insolúveis;
3. cristalização, que consiste em deixar o filtrado em repouso, em temperatura ambiente ou em baixa temperatura, para permitir a cristalização do produto;
4. filtração, a vácuo e a frio, da solução contendo o material cristalizado para separá-lo da solução; nesse caso, o filtrado chama-se água-mãe;

5. lavagem dos cristais com solvente adequado (normalmente a frio) para remover o solvente residual (água-mãe);
6. secagem dos cristais para completar a remoção de solvente residual;
7. realização de testes para verificação da pureza da substância.

A seleção de um solvente, ou uma mistura de solventes, é muito importante para o processo de recristalização. Qualquer que seja o solvente (ou mistura de solventes), ele deve ser quimicamente em relação à substância a ser purificada. O solvente deve ter elevada capacidade de dissolução em temperatura ambiente.

As impurezas que forem insolúveis no solvente a quente serão removidas durante a primeira filtração. Entretanto, se houver alguma impureza solúvel nesse solvente, esta deverá também ser solúvel a frio, pois será separada dos cristais durante a segunda filtração.

Durante a solubilização do material a quente, é importante que seja utilizada a menor quantidade possível do solvente, a fim de minimizar as perdas do produto por solubilização. Entretanto, se a quantidade do solvente utilizada for muito pequena, é possível que, durante a filtração a quente, o produto comece a cristalizar no funil. Para contornar esse problema, deve-se utilizar pequeno excesso (2 % a 3 %) de solvente na dissolução e ainda aquecer o funil previamente em estufa.

Por fim, a temperatura de ebulição do solvente deve ser baixa, de modo a facilitar sua remoção durante a etapa de secagem.

Além desses critérios para a seleção de um bom solvente para recristalização, devem-se considerar ainda fatores como periculosidade, inflamabilidade e custo.

Os solventes comumente utilizados em recristalização são água, acetato de etila, acetona, diclorometano e etanol.

Caso não seja encontrado um solvente adequado para realizar a recristalização, deve-se utilizar uma mistura de solventes, os quais podem ser miscíveis entre si e o composto ser solúvel em um deles e insolúvel no outro. Nesse caso, a metodologia de recristalização consiste em dissolver o composto na quantidade mínima de um dos solventes e então adicionar o outro, a quente, até que a solução fique turva. Nesse ponto, deixa-se a mistura em repouso para que a recristalização ocorra. Em seguida, os cristais deverão ser separados por filtração a vácuo. Uma montagem para filtração a vácuo é apresentada na **Figura 2.14**.

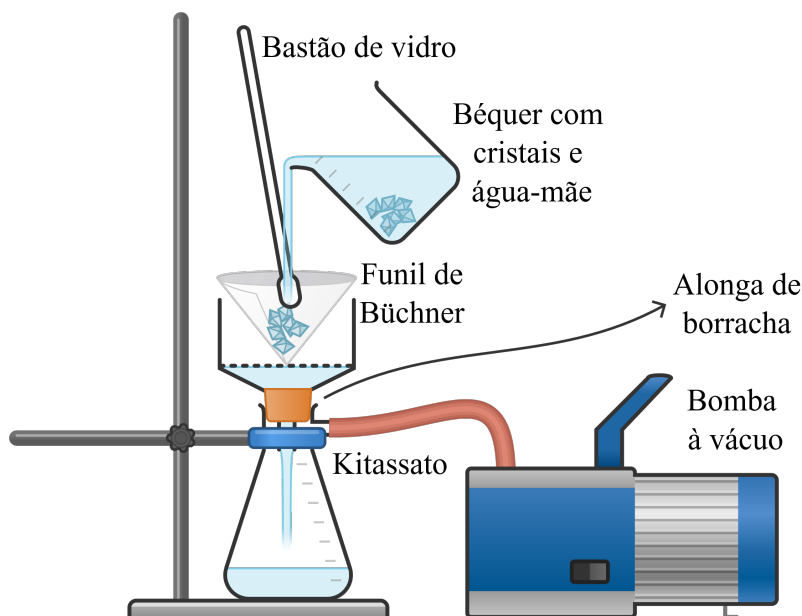


Figura 2.14: Esquema de filtração à vácuo para obtenção de cristais após uma recristalização.

Algumas vezes o material a ser recristalizado pode conter impurezas coloridas ou resinosas, as quais podem ser separadas levando a mistura à ebulição na presença de pequena quantidade de carvão ativado (adsorvente), por 5 minutos a 10 minutos, seguindo-se a filtração simples (em funil de vidro), a quente. A quantidade de carvão normalmente utilizada corresponde a cerca de 1 % a 2 % da massa da amostra.

Dependendo do tipo e da quantidade de solvente utilizados na recristalização, boa parte do produto que está sendo purificado poderá ficar no filtrado (água mãe). Assim, o filtrado pode ser concentrado ligeiramente para permitir a formação de novos cristais e, então, a partir de uma nova filtração, é possível aumentar a quantidade do composto cristalizado.

Para avaliar a eficiência da recristalização, o produto obtido deve ser submetido a testes de pureza. Inicialmente, pode ser determinada a temperatura de fusão seguida de análises cromatográficas (cromatografia em camada fina, em fase gasosa etc.). Caso o produto não se encontre devidamente puro, ele pode ser submetido a nova recristalização como apresentado na **Figura 2.13**.

2.2.2 Experimento

Vidrarias e materiais

- Frasco Erlenmeyer de 100 mL (2);
- Balança analítica;
- Vidro de relógio (2);
- Papel de filtro (6);
- Espátula (4);
- Agitador magnético (2);
- Placa de aquecimento com agitação (2);
- Funil de colo curto (2);
- Béquer de 100 mL (2);
- Banho de gelo;
- Bastão de vidro (2);
- Funil de Büchner (2);
- Suporte universal (2);
- Alonga de borracha (2);
- Kitassato de 150 mL (2);
- Garra (2);
- Mufa (2);
- Bomba de vácuo;
- Aparelho medidor de ponto de fusão;
- Estufa;
- Dessecador.

Substâncias químicas

- Água destilada;
- Etanol;
- Acetanilida;
- Carvão ativado;
- Ureia;
- Éter etílico (etoxietano).

Procedimento experimental

Divida o grupo do laboratório em dois. Uma parte irá recristalizar a acetanilida e a outra, a ureia;

1. Recristalização da acetanilida:

- (a) Adicione 50 mL de água destilada e 10 mL de etanol a um frasco Erlenmeyer de 125 mL;
- (b) Pese 2,0000 g de acetanilida em um vidro de relógio e anote a massa até a quarta casa decimal. Com o auxílio de um papel de filtro e uma espátula, transfira a massa pesada para o frasco;

- (c) Adicione um agitador magnético ao Erlenmeyer e submeta-o a aquecimento e agitação com auxílio de uma placa de aquecimento com agitação;
- (d) Mantenha a agitação e o aquecimento até que todo o sólido tenha se dissolvido e a solução esteja límpida;
- (e) Caso a solução apresente cor, retire o Erlenmeyer da placa e adicione uma ponta de espátula de carvão ativado e filtre a mistura **a quente** por filtração simples. **IMPORTANTE:** Caso faça a filtração a quente, deixe o funil e o bquer que irá receber o filtrado aquecendo na estufa;
- (f) Resfrie a solução resultante (oriunda da filtração ou da simples dissolução) em um banho de água gelada e deixe o sistema em repouso até que a acetanilida recristalize completamente;
- (g) Caso a recristalização não inicie, evapore o excesso de solvente na placa de aquecimento. Alternativamente, com o auxílio de um bastão de vidro, raspe o fundo do recipiente, de modo a produzir ranhuras que servirão como sítios de nucleação;
- (h) Pese um papel de filtro seco e anote sua massa até a quarta casa decimal;
- (i) Realize a filtração a vácuo dos cristais e lave-os com pequenas porções de água gelada;
- (j) Coloque o papel de filtro contendo os cristais em um vidro de relógio e deixe-o secar em uma estufa à 60 °C;
- (k) Determine a massa de acetanilida obtida, determine seu ponto de fusão e calcule o rendimento da recristalização.

2. Recristalização da ureia:

- (a) Adicione 50 mL de etanol a um frasco Erlenmeyer de 125 mL;
- (b) Pese 7,0000 g de ureia em um vidro de relógio e anote a massa até a quarta casa decimal. Com o auxílio de um papel de filtro e uma espátula, transfira a massa pesada para o frasco;
- (c) Adicione um agitador magnético ao Erlenmeyer e submeta-o a aquecimento e agitação com auxílio de uma placa de aquecimento com agitação;
- (d) Mantenha a agitação e o aquecimento até que todo o sólido tenha se dissolvido e a solução esteja límpida;
- (e) Caso a solução apresente cor, retire o Erlenmeyer da placa e adicione uma ponta de espátula de carvão ativado e filtre a mistura **a quente**

- por filtração simples. **IMPORTANTE:** Caso faça a filtração a quente, deixe o funil e o béquer que irá receber o filtrado aquecendo na estufa;
- (f) Deixe a solução resultante (oriunda da filtração ou da simples dissolução) resfriar lentamente e deixe o sistema em repouso a temperatura ambiente até que a ureia recristalize completamente. Caso seja necessário acelerar o processo, resfrie o recipiente em um banho de gelo;
 - (g) Caso a recristalização não inicie, evapore o excesso de solvente na placa de aquecimento. Alternativamente, com o auxílio de um bastão de vidro, raspe o fundo do recipiente, de modo a produzir ranhuras que servirão como sítios de nucleação;
 - (h) Pese um papel de filtro seco e anote sua massa até a quarta casa decimal;
 - (i) Realize a filtração a vácuo dos cristais e lave-os com pequenas porções de éter etílico gelado;
 - (j) Coloque o papel de filtro contendo os cristais em um vidro de relógio e deixe-o secar em um dessecador;
 - (k) Determine a massa de ureia obtida, determine seu ponto de fusão e calcule o rendimento da recristalização.

Orientações para o relatório

1. Quais os rendimentos das recristalizações?
2. Há etapas do processo que poderiam ser melhoradas para que o rendimento fosse maior?
3. Qual a função do carvão ativado durante a recristalização?
4. Na eventualidade da recristalização não se iniciar, quais outros procedimentos poderiam ser feitos além de introduzir ranhuras no recipiente?
5. Caso o uso de banho de gelo não seja necessário durante a recristalização, seu uso   desejável? Se não, quais impactos esse uso pode gerar?
6. Como o ponto de fusão pode ser usado como parâmetro para avaliar a eficiência da recristalização?

Experimento (Parte B) - Folha de dados

Essa folha deve ser usada durante o experimento para anotar os dados obtidos que serão utilizados na confecção do relatório.

Nome:	Data:
-------	-------

1. Recristalização da acetanilida:

- (a) Massa de acetanilida (g):
- (b) Massa do papel de filtro seco (g):
- (c) Massa do papel de filtro após a filtração (g):
- (d) Massa de acetanilida recristalizada (g):
- (e) Ponto de fusão do sólido obtido (°C):

2. Recristalização da ureia:

- (a) Massa de ureia (g):
- (b) Massa do papel de filtro seco (g):
- (c) Massa do papel de filtro após a filtração (g):
- (d) Massa de ureia recristalizada (g):
- (e) Ponto de fusão do sólido obtido (°C):

Prática 3

Síntese do cloreto de *terc*-butila (*terc*-BuCl)

3.1 Introdução

Os haletos orgânicos são de extrema importância na química orgânica, principalmente com intermediários em sínteses, já que os halogênios ligados a carbono são bons grupos abandonadores e podem ser convertidos em uma grande variedade de compostos.

Os haletos de alquila podem ser obtidos por diferentes processos. A interconversão de um álcool em um haleto tem lugar por uma reação de substituição nucleofílica. Se o álcool é terciário, a reação ocorre por um mecanismo em duas etapas chamado substituição nucleofílica de 1ª ordem (S_N1): na primeira etapa há formação de um carbocátion terciário estável; na segunda, o nucleófilo ataca o carbocátion para dar o produto. Se o álcool é primário, a reação ocorre por um mecanismo concertado chamado substituição nucleofílica de 2ª ordem (S_N2): o nucleófilo ataca o carbono da hidroxila, deslocando-a e gerando o haleto.

3.2 Experimento

3.2.1 Vidrarias e materiais

- Funil de colo curto;
- Pipeta graduada de 10 mL;
- Funil de separação de 125 mL;
- Suporte universal (2);
- Mufa (3);
- Argola;
- Pipeta graduada de 50 mL;
- Pipeta de plástico;
- Frasco Erlenmeyer de 100 mL;
- Proveta de 10 mL (2);
- Frasco Erlenmeyer de 50 mL (2);
- Espátula;
- Funil de Büchner;
- Kitassato;
- Papel de filtro;
- Balão de fundo redondo de 50 mL;
- Pérolas de vidro;
- Manta de aquecimento;
- Garra (3);
- Condensador de Allihn;
- Cabeça de destilação;
- Termômetro;

- Condensador de Liebig;
- Balança analítica;
- Pipeta de Pasteur;
- Tubo de ensaio;
- Estante para tubos de ensaio;
- Banho-maria.

3.2.2 Substâncias químicas

- *Terc*-butanol;
- Ácido clorídrico (HCl) concentrado (fração mássica, *w*, de 37 %);
- Água destilada;
- Solução aquosa de NaHCO₃, com concentração igual a 50 g L⁻¹ ¹;
- Sulfato de sódio anidro;
- Solução aquosa de AgNO₃, com concentração igual a 20 g L⁻¹ ².

3.2.3 Procedimento experimental

1. Preparo do cloreto de *terc*-butila:

- Com o auxílio de um funil de colo curto, adicione 10,0 mL de *terc*-butanol a um funil de separação de 125 mL. **CUIDADO:** Verifique se o funil de separação está devidamente fechado;
- Com o auxílio de um suporte universal, uma mufa e uma argola, fixe o funil de separação e, com o auxílio de um funil de colo curto, adicione 25 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. **Não tampe o funil.** **CUIDADO:** o ácido clorídrico concentrado é capaz de causar queimaduras na pele e nos olhos e é irritante ao trato respiratório, devendo ser cuidadosamente manuseado na capela;
- Segurando o funil pela saída de líquido, faça movimentos circulares, **gentilmente**, para misturar os reagentes. Faça isso por 1 minutos. **Não tampe o funil;**
- Tampe o funil de separação e inverta-o **cuidadosamente**. **Sem sacudir o funil**, imediatamente abra a válvula para aliviar a pressão;
- Feche a válvula, sacuda o funil diversas vezes e novamente alivie a pressão. Sacuda o funil por 2 minutos a 3 minutos, com alívio ocasional da pressão;

¹Solução aquosa 5 % de NaHCO₃.

²Solução aquosa 2 % de AgNO₃.

- (f) Volte o funil ao suporte universal e deixe a mistura em repouso para que as fases separem. **ATENÇÃO:** ambas as fases serão incolores, mas a interface será visível. Além disso, o cloreto de *terc*-butila deve ser a fase superior e isso pode ser testado adicionando algumas gotas de água ao funil e verificando em qual das fases ela dissolve;
- (g) Drene a fase aquosa em um frasco Erlenmeyer de 100 mL devidamente identificado;

2. Extração do produto:

IMPORTANTE: As operações de extração devem ser feitas com cuidado, porém, **com rapidez**. Isso se deve à instabilidade do cloreto de *terc*-butila em água e em soluções aquosas com alta força iônica (**GRUNWALD; WINSTEIN, 1948; WINSTEIN; GRUNWALD; JONES, 1951**), sendo facilmente hidrolisado de volta ao álcool de partida. Em cada uma dessas etapas, a **fase orgânica** deve ser a **superior**. Porém, caso necessário, adicione algumas gotas de água e verifique se ela dissolve na fase inferior.

- (a) Lave a fase orgânica com 10 mL de água destilada;
- (b) Aguarde a separação das fases e drene a fase aquosa no Erlenmeyer previamente utilizado;
- (c) Adicione 10 mL de uma solução aquosa de NaHCO_3 , com concentração igual a 50 g L^{-1} , ao funil. **IMPORTANTE:** a adição da solução irá promover a liberação de gases e, portanto, deve ser feita porções de 2 mL;
- (d) **Com o funil destampado**, segure o funil pela saída de líquido e faça movimentos circulares, **gentilmente**, para misturar os reagentes;
- (e) Tampe o funil e, **cuidadosamente**, inverta-o. Abra a válvula para liberar a pressão;
- (f) Sacuda o funil gentilmente, com alívio frequente de pressão;
- (g) Então, sacuda o funil vigorosamente, com alívio eventual de pressão, por volta de 1 minuto;
- (h) Volte o funil ao suporte universal, aguarde a separação de fases e descarte a fase aquosa no Erlenmeyer previamente utilizado;
- (i) Lave a fase orgânica com 10 mL de água destilada e, novamente, drene a fase aquosa no Erlenmeyer previamente utilizado;

- (j) Transfira a fase orgânica para um frasco Erlenmeyer de 50 mL, adicione duas pontas de espátula de sulfato de sódio anidro e agite o frasco com movimentos circulares para melhorar a secagem;
 - (k) Filtre a solução, por filtração simples, em um balão de fundo redondo de 50 mL.
3. Destilação do produto:
- (a) Adicione duas pérolas de vidro ao balão e monte um sistema de destilação fracionada;
 - (b) Pese um frasco Erlenmeyer de 50 mL e anote sua massa até a quarta casa decimal;
 - (c) Faça a destilação fracionada do produto e recolha a fração cuja temperatura do vapor esteja na faixa entre 49 °C e 51 °C no frasco Erlenmeyer previamente pesado;
 - (d) Aguarde a temperatura do Erlenmeyer atingir a temperatura ambiente e, então, pese o frasco para verificar a massa de produto obtida.
4. Teste qualitativo para a presença de cloreto:
- (a) Com auxílio de uma pipeta de Pasteur, adicione por volta de 3 mL do cloreto de *tert*-butila destilado a um tubo de ensaio;
 - (b) Adicione 2 mL de uma solução etanólica de AgNO₃, com concentração 20 g L⁻¹, ao tubo de ensaio;
 - (c) Caso não observe a formação de um precipitado branco em dois minutos, aqueça o tubo em banho-maria.

3.2.4 Orientações para o relatório

1. Qual o mecanismo dessa reação? Associe as particularidades do mecanismo com as condições reacionais empregadas, como escolha de solvente e temperatura;
2. Considerando as densidades do cloreto de *tert*-butila, *tert*-butanol, ácido clorídrico e da água, explique o motivo da fase aquosa na extração líquido-líquido ser a inferior;

3. Qual é o propósito da lavagem do produto com a solução de NaHCO_3 ? Mostre qual reação ocorre. A solução poderia ser substituída por uma solução aquosa de NaOH ?
4. A reação possui potenciais subprodutos? Se sim, quais são eles e como as condições reacionais ajudam a minimizar a formação desses subprodutos?
5. Como o álcool *terc*-butílico residual é removido após a reação?
6. Discuta sobre a necessidade da secagem do cloreto de *terc*-butila com o sulfato de sódio anidro antes de realizar a destilação fracionada;
7. Calcule o rendimento da reação e forneça caminhos para sua melhoria.

Referências

GRUNWALD, E.; WINSTEIN, S. The Correlation of Solvolysis Rates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, p. 846–854, 1948. DOI:

[10.1021/ja01182a117](https://doi.org/10.1021/ja01182a117). Citado na p. 66.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 95. ed. [S.l.]: CRC Press, 2015. P. 2666. ISBN 978-1482208672.

Citado nas pp. 10, 11.

KOWALSKA, T.; KACZMARSKI, K.; PRUS, W. Handbook of Thin-Layer Chromatography. In: [s.l.]: CRC Press, 2003. Theory and Mechanism of Thin-Layer Chromatography, p. 44. ISBN 9780429223174. Citado na p. 38.

SNYDER, L. R. **Principles of Adsorption Chromatography: The Separation of Nonionic Organic Compounds**. [S.l.]: Marcel Dekker Inc, 1968. v. 3, p. 429. ISBN 9780824716394. Citado na p. 38.

WILLIAMSON, K. L.; MASTERS, K. M. **Macroscale and Microscale Organic Experiments**. 6. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2010. P. 816. ISBN 978-0538733335. Citado na p. 7.

WINSTEIN, S.; GRUNWALD, E.; JONES, H. W. The Correlation of Solvolysis Rates and the Classification of Solvolysis Reactions into Mechanistic Categories. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 2700–2707, 1951. DOI: [10.1021/ja01150a078](https://doi.org/10.1021/ja01150a078). Citado na p. 66.