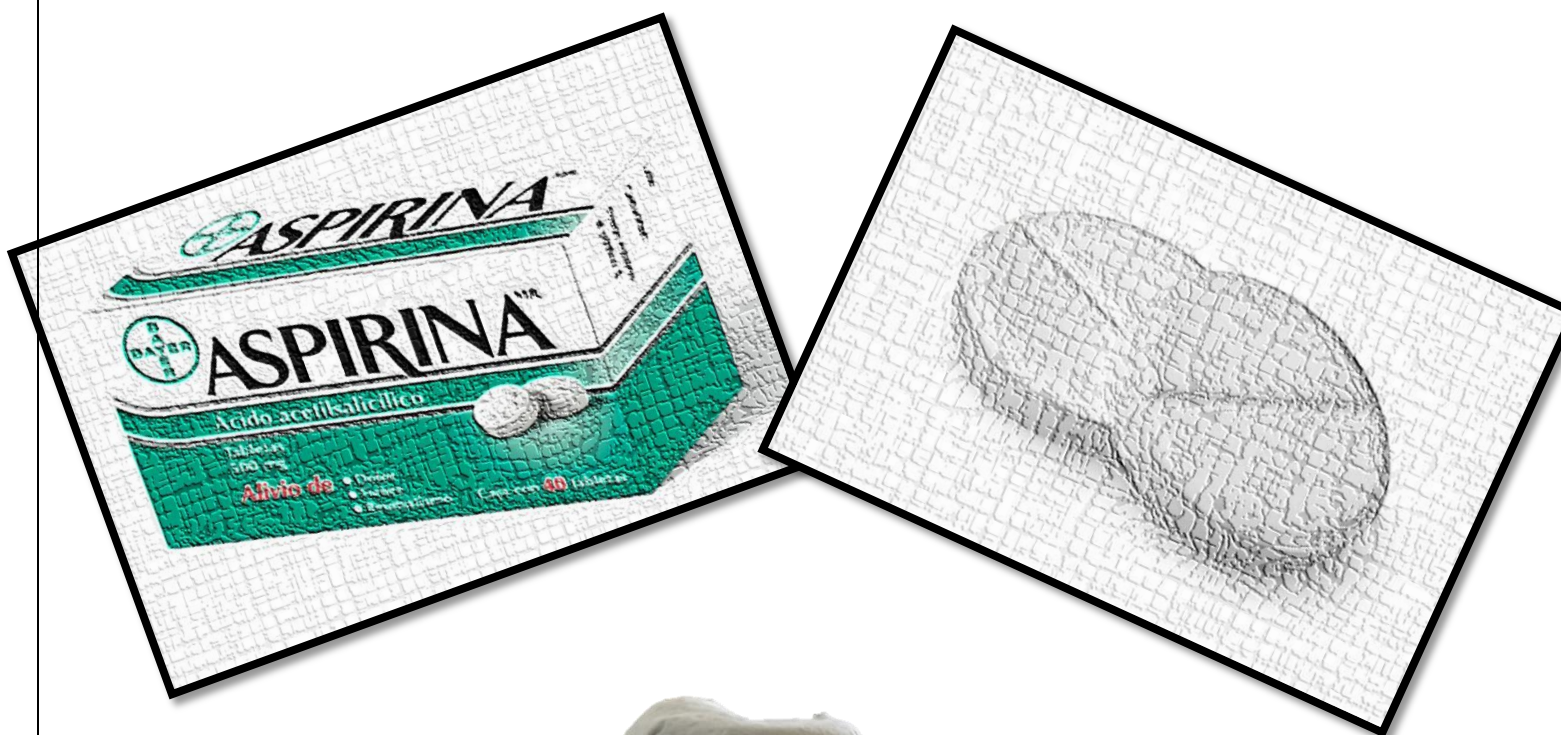


# Química Orgânica

## Síntese de Aspirina



79613 | Ana Rafaela Saraiva

78680 | Luís Rita

Lisboa, 12 de Março de 2015

## Considerações Gerais

Aquando da enumeração dos materiais utilizados em cada um dos passos, apenas foram tidos em conta, os mais importantes.

## Objetivos

O objetivo central deste trabalho laboratorial foi a síntese de aspirina. Para além disto, pretendia-se também que os alunos se familiarizassem com diversas técnicas laboratoriais: filtração a vácuo; purificação por recristalização...

O objetivo final passou por se avaliar a pureza do composto obtido, tendo por base o seu ponto de fusão.

## Procedimento Experimental

## Materiais Utilizados

1. Balança digital;
2. Balão de 3 tubuladuras;
3. Condensador de refluxo;
4. Termómetro;
5. Barra agitação magnética;
6. Placa elétrica de agitação e aquecimento;
7. *Vaselina*;
8. Mangueiras;
9. Fúnil plástico;
10. Suporte de cortiça.



Esta atividade experimental teve início com a pesagem de 5 g de ácido salicílico, diretamente colocado no interior de um balão de 3 tubuladuras. Para tal, utilizou-se uma balança digital com uma precisão de 0,001 g e um fúnil plástico que facilitou a colocação do ácido no interior do balão (Fig. I).

Posteriormente, adicionou-se na *hotte* 10 ml de anidrido acético ao ácido que se encontrava depositado no balão. Feito isto, procedeu-se à montagem dos restantes componentes:

inseriu-se o condensador na abertura que se situa no topo do balão (tendo em atenção que a passagem de água fria no interior deste, era importante, para evitar a libertação de vapores); numa das aberturas laterais colocou-se um termómetro, de modo a conseguir-se controlar a variação da temperatura com o evoluir das reações químicas; e por fim, a terceira abertura ficou livre de qualquer componente laboratorial, para que fosse possível adicionar, mais tarde,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fig. II). Em todas as junções entre o balão e os diferentes instrumentos laboratoriais colocou-se *vaselina*, de modo a garantir um encaixe superior entre todas as peças e consequentemente um aumento da segurança.



III



#### Materiais Utilizados

11. Pompete;
12. Pipeta graduada;
13. Panela;
14. Gelo.

Seguidamente, pipetou-se 1 ml de ácido sulfúrico para o interior do balão, recorrendo a uma pipeta graduada e a uma pompete. Este procedimento foi realizada fora da

*hotte*, uma vez que o perigo de inalação de vapores mais fortes já era bem menor do que anteriormente. No entanto, esta representou, uma das operações mais perigosas de todo o trabalho laboratorial, isto porque o ácido sulfúrico quando em contato com qualquer parte do corpo pode causar danos irreparáveis.

A importância do termómetro torna-se bem evidente nesta fase. Isto porque, será fundamental manter a temperatura da solução a valores mais ou menos constantes durante os 10 min. posteriores à adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $50^\circ\text{C}$ - $60^\circ\text{C}$ ). O dispositivo responsável pela elevação da temperatura para estes valores foi, previsivelmente, a placa de aquecimento, que inicialmente se colocou próxima do valor máximo e gradualmente diminui-se a intensidade de aquecimento para manter a temperatura da solução a rondar os valores anteriormente descritos (Fig. III). Este aquecimento repentino inicial permitiu economizar alguns minutos.

Depois de se ter aguardado o intervalo de tempo atrás referido, desligou-se a parte responsável pelo aquecimento da placa elétrica e manteve-se a barra de agitação magnética em movimento. Paralelamente, mergulhou-se o balão de 3 tubuladuras num balde com gelo

IV



até que se começaram a observar a formação de cristais de aspirina (Fig. IV). Após precipitação completa deste mesmo composto, procedeu-se à sua filtração.

V



### Materiais Utilizados

15. Fúnil de *Buchner*;
16. Papel de filtro;
17. Bomba de vácuo;
18. *Kitasato*;
19. Balão fundo redondo.

Começou-se por humedecer a superfície do fúnil de *Buchner* com água e posteriormente fixar o filtro à superfície do mesmo (o mais centralizado possível). De seguida, verteu-se a solução preparada anteriormente para o fúnil, ligou-se a bomba de vácuo e esperou-se até que a fase líquida escoresse na totalidade para o *kitasato* (Fig. V). Realizou-se um passo adicional para retirar alguns cristais de aspirina que permaneceram nas paredes do *kitasato*. Isto foi conseguido adicionando alguma água fria que se acumulara no fundo

do balde ao balão e através de um processo de agitação manual foi possível minimizar este tipo de perdas e, portanto, aumentar o rendimento do processo.

Invariavelmente, os cristais de aspirina que se acumularam no filtro foram removidos com o auxílio de uma espátula, para um balão de fundo redondo (balão este, que se encontrava na vertical graças a um suporte de cortiça disponível, Fig. VI).

VI





VII



#### Materiais Utilizados

- 20. Filtro com camisa de água;
- 21. Papel de filtro;
- 22. Bico de *Bunsen*;
- 23. *Erlenmeyer*;
- 24. Elevador;
- 25. Alguidar;
- 26. Gelo;
- 27. Balança digital;
- 28. Vareta;
- 29. Agitador magnético;

Após ter-se dissolvido os cristais de aspirina em etanol, procedeu-se a uma filtração da mesma solução, agora recorrendo a um filtro com camisa de água (Fig. VII). É extremamente importante o facto deste se encontrar aquecido, uma vez que permitiu evitar que a aspirina fosse filtrada, e

consequentemente, não seguisse para o *Erlenmeyer*. Mais uma vez, removeram-se os vestígios de ácido acetilsalicílico das paredes do recipiente, utilizando etanol, e verteu-se novamente a solução obtida para o filtro.

Feito isto, transferiu-se o *Erlenmeyer* para o interior de um alguidar cheio de gelo (Fig. VIII). Isto permitiu diminuir razoavelmente a temperatura a que se encontrava a solução e, consequentemente, precipitar o ácido acetil salicílico. Para apressar este mesmo processo, colocou-se o alguidar sobre a placa de agitação magnética e, como não poderia deixar de ser, introduziu-se no interior do recipiente uma barra magnética. A solução foi, também, agitada manualmente, recorrendo a uma vareta (tal como se pode observar pela Fig. VIII). Mesmo após

VIII



IX



todas estas tentativas para acelerar a precipitação, esta revelou-se um processo extremamente demoroso (cerca de 15 min.).

Por fim, procedeu-se, novamente, a uma filtração a vácuo (descrita na pág. 5) que permitiu separar o produto de interesse da restante solução. Por forma, a aumentar ainda mais o níveis de pureza, colocou-se o composto obido no interior de um frasco previamente pesado (Fig. IX), que por sua vez foi colocado no interior de um exsiccador.



### Materiais Utilizados

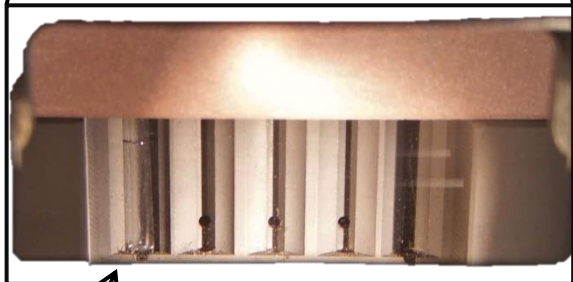
8. Capilar;
9. Balança digital;
10. Tubo plástico comprido;
11. Medidor ponto de fusão.

O último passo deste trabalho laboratorial (realizado 1 semana após a conclusão do último procedimento descrito, consistiu, invariavelmente, na pesagem final do frasco contendo ácido acetil salicílico e na posterior determinação do ponto de fusão do composto. Uma vez que logo após a conclusão da recristalização, o composto ainda se apresentava bastante hidratado, foi necessário aguardar 1 semana até que a concentração de H<sub>2</sub>O se encontrasse a níveis aceitáveis para continuar/concluir a experiência levada a cabo.

### Pesagem

Pesou-se o frasco e calculou-se a massa de ácido presente no interior do mesmo.

Utilizando a seguinte fórmula:  $m_{Composto} = m_{Frasco+Composto} - m_{Frasco}$

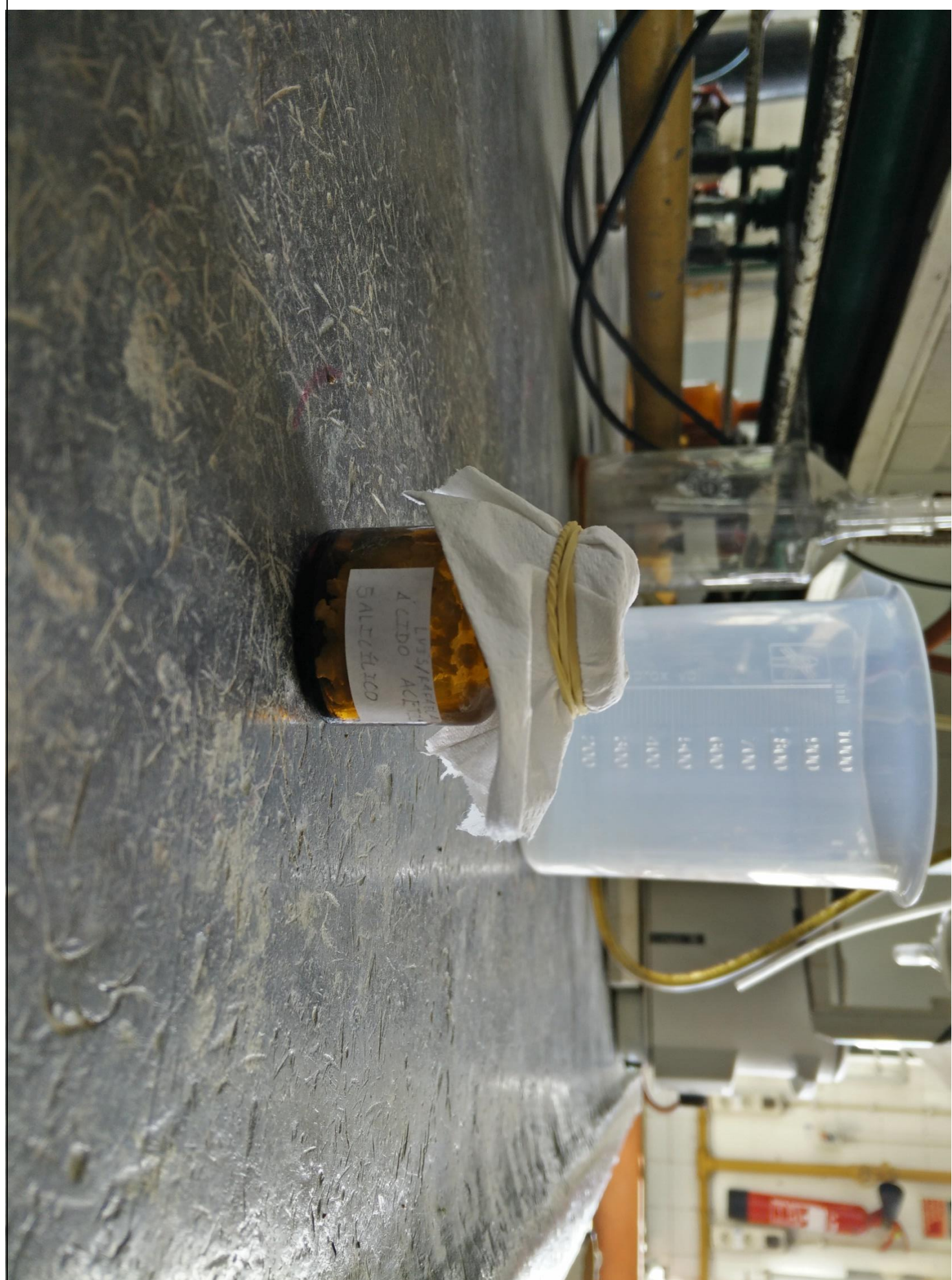
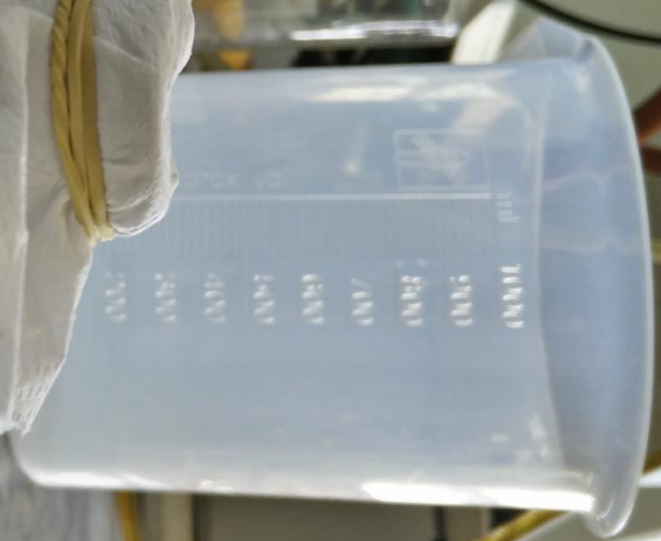


A partir destes dados e dos disponíveis inicialmente, pôde-se calcular o rendimento da experiência.

### Medição do ponto de fusão

Retirou-se um pouco de amostra para o interior de um capilar, e com o auxílio de um tubo plástico comprido, fez-se a amostra progredir no sentido de cima para baixo. Passou-se então, à medição do ponto de fusão. Colocou-se o capilar, com a amostra no interior, no medidor de pontos de fusão e ajustou-se a escala do aparelho para um aumento gradual da temperatura. Obteve-se um valor, provavelmente, sem um grande grau de precisão, uma vez que a medição assentou na observação humana. Na Fig. X pode-se observar o capilar no interior do medidor de pontos de fusão. A amostra de aspirina já se encontrava no estado líquido, no momento da captura da fotografia.





## Tabela de Resultados

Produto	Massa obtida (g)	$\eta$ extração (%)	pftab (°C) [2]	pf <sub>exp</sub> (°C)
Aspirina	1.894	38	135	105

## Rendimento

De forma a calcular o rendimento da reação, determinou-se a massa da aspirina obtida. Para isso fez-se a diferença entre a massa do recipiente com a aspirina (depois de ter sido colocada 1 semana no exsicador para remover a fase aquosa que restava) e a massa do recipiente vazio.

$$\text{Massa obtida (g)} = \text{Massa total (g)} - \text{Massa recipiente (g)} \quad (1)$$

Assim, a fórmula do rendimento é dada por:

$$\eta(\text{rendimento}) = \frac{\text{massa}_{\text{obtida}} (\text{g})}{\text{massa}_{\text{teórica}} (\text{g})} * 100 \quad (2)$$

Para se decidir qual a massa inicial utilizada, tem que se ver qual o reagente limitante da reação e utilizar o valor da massa desse reagente para o cálculo do rendimento.

Ao calcular-se o número de moles dos reagentes, do ácido salicílico e do anidrido acético podemos decidir qual o reagente limitante, isto é, aquele que tiver um número de moles inferior.

$$n(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) = \frac{m}{M} = \frac{5}{138.123[2]} = 0.036 \text{ mol}$$

No caso do anidrido acético como apenas se conhece o volume utilizado (10ml), calcula-se a massa através da densidade, sendo que a densidade do anidrido acético é de 1.08g/cm<sup>3</sup>[3].

$$\rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow m = \rho * V = 1.08 * 10 = 10.8 \text{ g}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3) = \frac{m}{M} = \frac{10.8}{102.1[3]} = 0.106 \text{ mol}$$

Verifica-se que o reagente limitante é o ácido salicílico.

- Aspirina (Ácido acetil salicílico)

Massa obtida(g)=Massa total(g)-Massa recipiente(g)=33.424-31.530=1.894g

Quantidade prevista de ácido acetil salicílico produzida:

M (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOHOCOCH<sub>3</sub>) = 180,14 g / mol [2]

massa<sub>teórica</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOHOCOCH<sub>3</sub>) = M (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOHOCOCH<sub>3</sub>) \* 0.036 = 6,485 g

$$\eta(\text{rendimento}) = \frac{\text{massa}_{\text{obtida}}(g)}{\text{massa}_{\text{teórica}}(g)} * 100 = \frac{1,894}{6,485} \simeq 29\%$$

Analisando o valor do rendimento obtido, cerca de 29%, constatamos que é um rendimento relativamente baixo, o que se deve a vários fatores, tais como:

- O composto pode não ter precipitado completamente e alguns cristais de aspirina podem não ter sido formados.
- Na filtração pode ter-se perdido alguma quantidade nas paredes do balão de 3 tubuladuras (apesar deste ter sido limpo com água fria para tentar remover-se o máximo de fase orgânica possível) e também pode ter ficado alguma quantidade no filtro após a realização da filtração, na passagem do ácido acetilsalicílico para o frasco.
- O rendimento da filtração a vácuo é inferior a 100%.
- Na recristalização, foi adicionado etanol e filtrou-se a solução através de uma filtração a quente para evitar que a aspirina fosse filtrada, no entanto pode ter ficado retida no filtro alguma quantidade de aspirina.
- Após esta filtração arrefeceu-se a amostra para haver precipitação, no entanto foi um processo bastante demorado e pode ter ficado alguma aspirina por precipitar que acabou por ser filtrada na filtração a vácuo realizada de seguida. Nessa filtração pode também ter-se perdido alguma quantidade nas paredes do *erlenmeyer* e no filtro.

6

### Pontos de fusão

A temperatura de fusão de uma substância pura a uma determinada pressão é um valor característico dessa substância, pelo que constitui um método qualitativo de avaliação do seu grau de pureza.



No caso da aspirina, o valor teórico corresponde a 135°C [2].

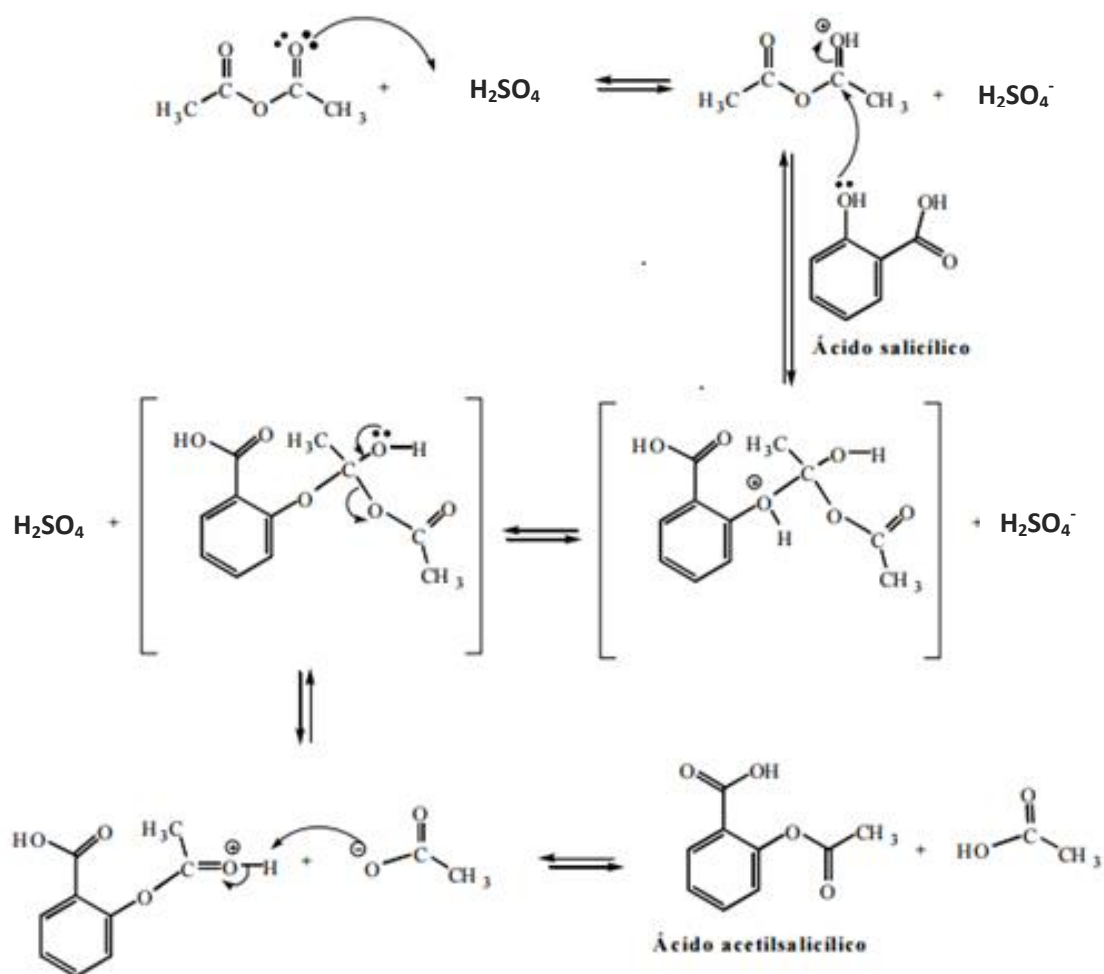
O valor que obtivemos foi de aproximadamente 105°C. Este valor não é absoluto e corresponde ao momento em que visualizámos o início da passagem do estado sólido da aspirina para o estado líquido, pelo que pode estar associado a um erro de leitura.

Calculando o valor do erro do ponto de fusão obtido constatamos que é aproximadamente 22% pelo que a aspirina sintetizada possui um grau de pureza relativamente reduzido e por isso mesmo, tem bastantes impurezas.

7

### Nome e mecanismo da reação

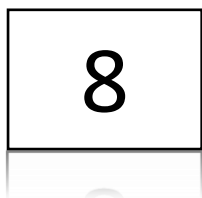
O mecanismo da reação de síntese de aspirina encontra-se representado de seguida:



O anidrido acético é protonizado pelo ácido sulfúrico e forma-se um catião. Este catião é adicionado ao grupo hidroxilo do ácido salicílico que fica com carga positiva.

Depois ocorre uma reação de eliminação que origina ácido acético e ácido acetilsalicílico.

Nome: Reação de Eliminação



#### **Função ácido sulfúrico**

O ácido sulfúrico atua como catalisador, acelerando a velocidade da reação, protonizando o anidrido acético.

## Bibliografia

[1] Simão D et al., 2º semestre 2014/2015, Química Orgânica-Guia de Laboratórios, IST  
Departamento de Engenharia Química

[2] [http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_acetilsalic%C3%ADlico](http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_acetilsalic%C3%ADlico)

[3] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Anidrido\\_ac%C3%A9tico](http://pt.wikipedia.org/wiki/Anidrido_ac%C3%A9tico)

[4] [https://nenol.wikispaces.com/file/view/5-sintese\\_da\\_aspirina\\_enologia.pdf](https://nenol.wikispaces.com/file/view/5-sintese_da_aspirina_enologia.pdf)