



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

DEQUI
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

QUÍMICA ORGÂNICA
EXPERIMENTAL

QUI-186

Ouro Preto 2015

ÍNDICE

1. ANÁLISE ELEMENTAR QUALITATIVA.....	2
2. SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS	7
3. PURIFICAÇÃO DE SÓLIDOS: Recristalização	11
4. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO.....	15
5. TECNICAS DE EXTRAÇÃO.....	18
6. CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA	23
7. CROMATOGRAFIA EM COLUNA.....	27
8. TECNICAS DE DESTILAÇÃO	30

1. ANÁLISE ELEMENTAR QUALITATIVA

Combustão e Ensaio de Lassaigue

1.1. Fundamentação Teórica

A análise qualitativa dos elementos de uma amostra desconhecida é de grande importância para sua identificação, fornecendo resultados que irão contribuir com ensaios de caracterização posteriores. Em alguns casos pode fornecer os primeiros indícios para a classificação por solubilidade e dos possíveis grupos funcionais que existem no composto.

Os elementos mais comumente encontrados nos compostos orgânicos são o carbono, o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio, o enxofre e os halogênios. De acordo com o tipo de elemento que se deseja encontrar diferentes métodos podem ser empregados.

Para avaliar se a amostra é de natureza orgânica ou inorgânica pode ser realizado um ensaio direto que constata a presença dos elementos C e H. Neste método, a substância orgânica é queimada na presença de óxido de cobre (CuO) formando dióxido de carbono (CO_2), que ao ser colocado em contato com uma solução de hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), torna a solução turva, confirmando a presença de C, enquanto que gotículas de água são formadas nas paredes do tubo, confirmando a presença de H.

Para verificar a presença de N, S e halogênios em compostos orgânicos, faz-se necessário convertê-los em substâncias inorgânicas ionizáveis, de modo que os ensaios iônicos de análise qualitativa inorgânica possam ser aplicados. O melhor procedimento para essa conversão consiste em fundir o composto orgânico com sódio metálico, este método é chamado de ensaio de Lassaigue.

A fusão da amostra desconhecida com o sódio metálico pode levar a formação dos seguintes sais de sódio:

- i. Cianeto de sódio (NaCN): ocorre se a amostra conter nitrogênio (N), podendo ser detectado através de reações que levem formação do ferrocianeto férrico ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), conhecido como azul da Prússia. É possível que não ocorra formação do azul da Prússia se houver pouca quantidade de sódio;
- ii. Sulfeto de sódio (Na_2S): é formado se a amostra apresentar enxofre (S), que pode ser identificado a partir de reações que levem a formação do sulfeto de chumbo (PbS);
- iii. Haletos de sódio (NaF , NaCl , NaBr ou NaI): se estiver presente na amostra halogênios [flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I)], que podem ser

identificados através de reações que levem aos haletos de prata correspondentes (AgF, AgCl, AgBr ou AgI).

1.2. Objetivo

Investigar a natureza orgânica de um composto através da caracterização dos principais elementos químicos.

1.3. Materiais

Tubos de ensaio, béquer, conexões de vidro, rolhas de cortiça, pinças, bico de gás, funil, papel de filtro e espátula metálica.

1.4. Reagentes

Sódio metálico, solução a 10% de hidróxido de bário, solução aquosa a 10% de ácido acético, solução a 10% de acetato de chumbo, soluções aquosa de ácido nítrico, nitrato de prata, ácido sulfúrico, solução de amoníaco, nitrito de sódio a 20%, compostos orgânicos diversos, sulfato ferroso, óxido de cobre.

1.5. Procedimento

1.5.1. Avaliação da natureza orgânica (Caracterização de C e H)

- a) Misture bem cerca de duas pontas de espátula da amostra desconhecida e uma ponta de espátula de CuO em um tubo de ensaio.
- b) Prenda o tubo inclinado a um suporte e conecte uma rolha de um furo atravessado por um tubo de vidro dobrado em “U”, de acordo com o apresentado na Figura 1.1.
- c) Coloque 2 mL de solução de hidróxido de bário (Ba(OH)_2) em um segundo tubo de ensaio. Segurando esse tubo com uma pinça, faça com que a extremidade do tubo de vidro seja introduzida na solução de Ba(OH)_2 e mantenha-o mergulhado na mesma.
- d) Aqueça, cuidadosamente, com bico de gás, o tubo de ensaio que contém a amostra desconhecida até que se verifique formação de fumaça.
- e) Anote as observações.

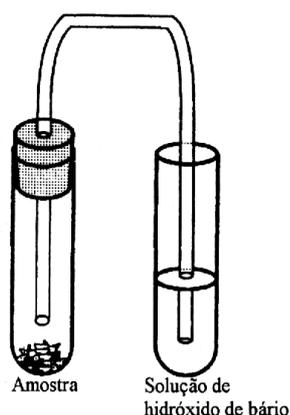


Figura 1.1 - Arranjo dos tubos para análise da presença de C e H

1.5.2. Caracterização dos elementos químicos N, S e X (Ensaio de Lassaigne)

- a) Coloque uma ponta de espátula da amostra desconhecida em um tubo de ensaio contendo um pequeno pedaço de sódio metálico recém-cortado.
- b) Prenda o tubo de ensaio com uma pinça e aqueça-o, cuidadosamente, no bico de gás (*devido a possível liberação de gases combustíveis, o aquecimento no início deve ser feito retirando o tubo periodicamente da chama*).
- c) Continue o aquecimento até que o conteúdo se torne vermelho, o que indica que houve a fusão e, conseqüentemente, a decomposição da amostra.
- d) Coloque o tubo de ensaio, ainda quente, dentro de um béquer vazio (*medida de precaução, pois o tubo pode se romper*) e adicione 10 mL de água destilada. O excesso de sódio reagirá energeticamente com a água e as substâncias minerais irão se dissolver.
- e) Filtre a solução obtida.
- f) Numere 4 tubos de ensaio e coloque de 1 mL da solução nos tubos de 1 a 3.

1.5.2.1. Ensaio para análise de nitrogênio

- a) Pegue o tubo “1” e adicione uma ponta de espátula de sulfato ferroso.
- b) Aqueça até perceber fervura e acidifique com algumas gotas de solução de ácido sulfúrico até a mudança de coloração (cerca de três gotas).
- c) Anote as observações.

1.5.2.2. Ensaio para análise de enxofre

- a) Pegue o tubo “2” e acidifique a solução com três gotas de solução de ácido acético.

- b) Adicione algumas gotas de solução de acetato de chumbo até a formação de precipitado (cerca de três gotas).
- c) Anote as observações.

1.5.2.3. Ensaio para análise de halogênios

- a) Pegue o tubo “3” e acidifique a solução com três gotas de solução de ácido nítrico.
- b) Adicione algumas gotas de solução de nitrato de prata até a formação de precipitado branco, amarelo ou amarelo esverdeado.
- c) Anote as observações.

1.5.2.4. Caracterização do halogênio

Se o teste for positivo para halogênio, ou seja se houver formação de precipitado no item 1.5.2.3:

- a) Decante a solução contendo o precipitado e trate-o com solução diluída e aquosa de amoníaco.
- b) Observe se o precipitado:
 - é branco e rapidamente solúvel na solução de amoníaco;
 - é amarelo-pálido e pouco solúvel;
 - é amarelo e insolúvel.

Caso o precipitado seja amarelo e insolúvel:

- c) Acidifique 1-2 mL da solução de fusão com um ligeiro excesso de ácido acético glacial.
- d) Adicione 1 mL de tetracloreto de carbono.
- e) Adicione, gota a gota, solução de nitrito de sódio a 20%, aplicando agitação constante.
- f) Observe se há o aparecimento de cor púrpura ou violeta na camada orgânica.
- g) Anote as observações

Tabela 1.I - Tabela para anotação das observações

Teste	Observação
Caracterização de C e H	
Análise de nitrogênio	
Análise de enxofre	
Análise de halogênios	
Caracterização do halogênio	

2. SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

2.1. Fundamentação Teórica

Existem diversas maneiras de se identificar uma substância, os procedimentos que variam de testes qualitativos simples (identificação de grupos funcionais) às mais sofisticadas técnicas instrumentais, como espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas, etc.

Quando se conhece algo sobre a origem do composto, como reagentes utilizados em seu preparo e condições reacionais, etc., é possível estimar algo sobre a natureza da substância desconhecida. Entretanto, há casos em que não se tem qualquer antecedente sobre o composto a ser identificado, o que torna bem mais difícil a tarefa de identificação.

Conhecendo a estrutura de um composto orgânico, é possível prever em que tipo de solvente o composto será solúvel. Isto, se baseando na presença de certos grupos funcionais (carboxila, hidroxila, grupo amino etc.) e na possibilidade de interações desses grupamentos com as moléculas do solvente.

Sendo conhecida a solubilidade do composto orgânico em determinados solventes, é possível seguir o raciocínio inverso ao anterior e prever que tipos de grupamentos funcionais estarão presentes na molécula. Unindo os testes de solubilidade a outras técnicas (análise elementar, preparação de derivados, espectroscopias etc.), é possível deduzir a estrutura de um composto orgânico.

Os testes de solubilidade são feitos utilizando-se solventes como água destilada, éter dietílico, ou soluções, como de hidróxido de sódio 5%, de bicarbonato de sódio 5%, de ácido clorídrico 5% e ácido sulfúrico concentrado.

Os resultados finais dos testes definem as classes de compostos orgânicos possíveis para o composto cuja solubilidade está sendo testada, conforme apresenta a Figura 2.1. As classes de substâncias determinadas pelos testes de solubilidade correspondem aos grupos de compostos orgânicos: S1, S2, SA, SB, A1, A2, B, N1, N2, I e MN, que estão detalhados na Tabela 2.I.

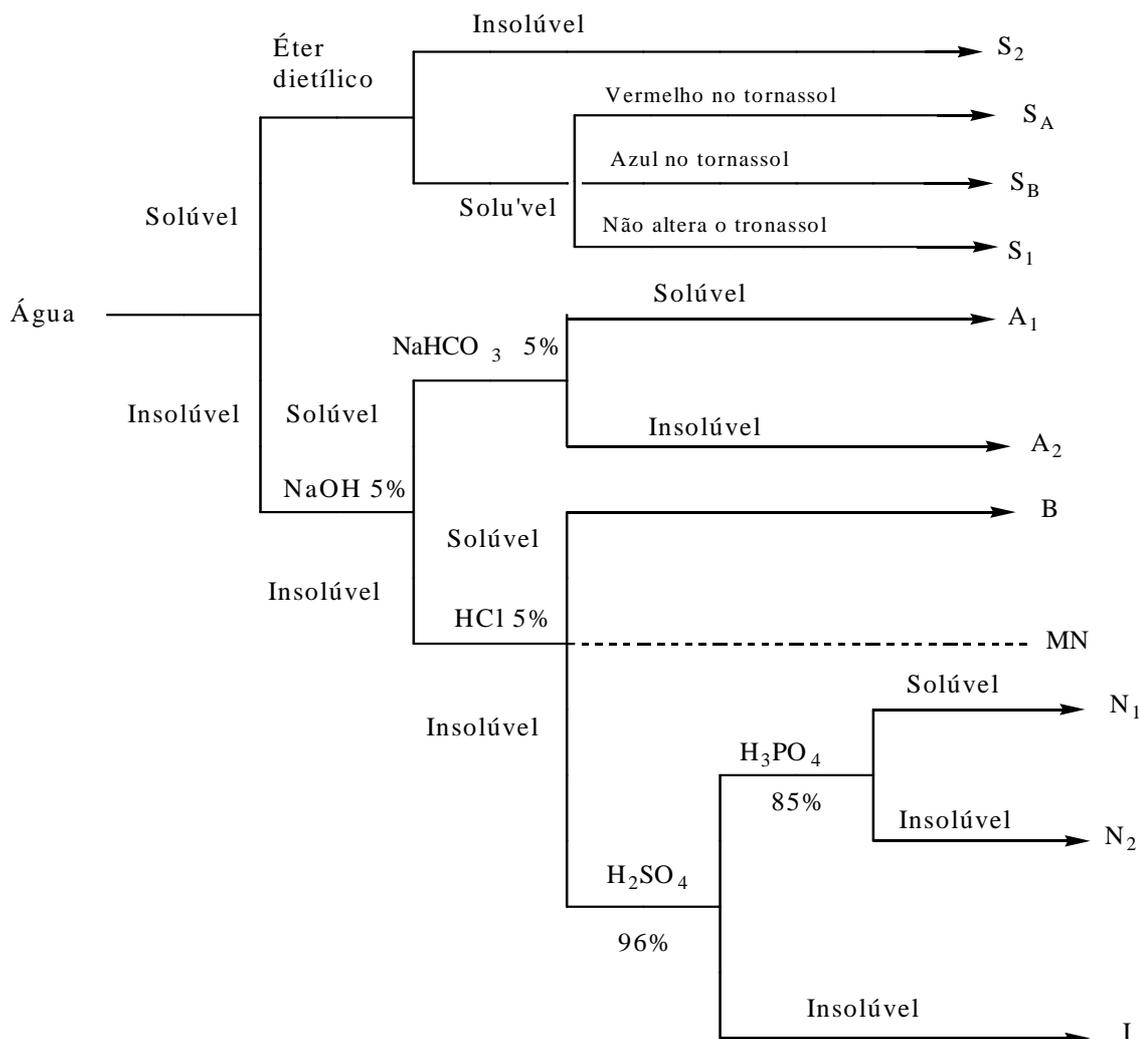


Figura 2.1 - Classificação dos compostos orgânicos pela solubilidade.

Tabela 2.I - Grupos de compostos orgânicos

Grupo	Descrição
S2	Sais de ácidos orgânicos, cloridratos de aminas, aminoácidos e compostos polifuncionais.
SA	Ácidos monocarboxílicos com cinco átomos de carbono ou menos e ácidos arenossulfônicos.
SB	Aminas monofuncionais com seis átomos de carbono ou menos.
S1	Alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres, nitrilas e amidas, com cinco átomos de carbono ou menos (monofuncionais).
A1	Ácidos orgânicos fortes: ácidos carboxílicos com mais de seis átomos de carbono, fenóis com grupos eletrofílicos em posição <i>orto</i> , <i>para</i> , e β -dicetonas.

A2	Ácidos orgânicos fracos: fenóis, enóis, oximas, imidas, sulfonamidas, tiofenóis, todos com mais de cinco átomos de carbono. Incluem-se também as β -dicetonas, os compostos nitro com hidrogênio em β e as sulfonamidas.
B	Aminas alifáticas com oito ou mais carbonos, anilinas (somente um grupo fenil ligado ao nitrogênio) e alguns oxitéteres.
N1	Álcoois, aldeídos, metilcetonas, cetonas cíclicas e ésteres com um só grupo funcional e mais de cinco e menos que nove átomos de carbono. Éteres com menos de oito átomos de carbono e epóxidos.
N2	Alquenos, alquinos, éteres, compostos aromáticos (especialmente os que têm grupos ativantes) e cetonas (exceto as da classe N1).
I	Hidrocarbonetos saturados, alcanos halogenados, haletos de arila, éteres diarílicos e compostos aromáticos não-ativos.
MN	Diversos compostos neutros, com mais de cinco átomos de carbono, contendo nitrogênio ou enxofre (esta informação deve ser obtida por meio de análise elementar).

2.2. Objetivo

Identificar as classes de substâncias orgânicas através do teste de solubilidade.

2.3. Materiais

Balança, béquer de 50 mL, bico de Bunsen, tubos de ensaio, pipetas de Pasteur, espátula metálica, papel de tornassol azul e vermelho, pipetas de 5 mL.

2.4. Reagentes

Ácido clorídrico (sol. 5%), ácido sulfúrico (conc.), amônia (conc.), amostras variadas, bicarbonato de sódio (5%), éter dietílico, hidróxido de sódio (sol. 10%), hidróxido de sódio (sol. 5%).

2.5. Procedimento

Os testes de solubilidade deverão ser realizados seguindo-se toda a sequência de testes de solubilidade apresentados na Figura 2.1. Após cada teste, medir a massa ou o volume de uma nova quantidade de amostra para dar prosseguimento aos testes de solubilidade.

O primeiro teste de solubilidade deve ser feito com a água e, a partir do resultado, seguir a sequência adequada (Figura 2.1).

Para cada teste a ser realizado, utilizar uma nova amostra. De modo a otimizar os experimentos, realize todos os testes necessários com cada amostra-problema até que ela seja definitivamente classificada.

Para todos os testes: devem ser utilizados 0,1 g da amostra sólida ou, no caso de amostra líquida, 0,2 mL em 3 mL do solvente em que se quer testar a solubilidade. Agite vigorosamente o tubo de ensaio por aproximadamente 3 minutos e observe se ocorreu solubilização da amostra.

Tabela 2.II - Tabela para anotação dos resultados

Amostra	Água	Éter	NaOH 5%	HCl 5%	NaHCO₃ 5%	H₂SO₄ conc.	Classe
1							
2							
3							
4							
5							

3. PURIFICAÇÃO DE SÓLIDOS: Recristalização

3.1. Fundamentação Teórica

Uma reação orgânica dificilmente conduz à formação de apenas um composto. Geralmente obtém-se uma mistura, em que um determinado produto encontra-se em maior quantidade e os demais podem ser considerados como impurezas. As impurezas podem retardar ou mesmo impedir a recristalização quando efetuada diretamente sobre o produto da reação.

A purificação de sólidos por recristalização é um método eficiente baseado na diferença de solubilidade do produto e da impureza em um determinado solvente ou mistura de solventes. Logo, a escolha de um solvente adequado representa um grande percentual do sucesso de uma recristalização. As características mais desejáveis para que um solvente seja escolhido são:

- alta dissolução da substância a ser purificada em elevadas temperaturas e baixa dissolução à temperatura ambiente ou inferior;
- dissolver ou não as impurezas à temperatura ambiente e/ou inferior;
- possuir ponto de ebulição relativamente baixo;
- não reagir com a substância a ser purificada.

O processo de recristalização consiste basicamente em:

- i. Dissolver a mistura em um solvente apropriado, no ponto de ebulição ou próximo.
- ii. Filtrar a solução a quente, eliminando assim impurezas insolúveis;
- iii. Deixar a solução esfriar e aguardar a cristalização.
- iv. Filtrar a solução, a vácuo e a frio, para separar os cristais da solução. O filtrado é chamado de “água-mãe”.
- v. Lavar os cristais com solvente adequado para remover solvente residual da “água-mãe”.
- vi. Secar os cristais para remover o solvente residual.
- vii. Realizar testes para verificação da pureza da substância.

A Figura 3.1, abaixo, apresenta o fluxograma do processo de recristalização descrito acima.

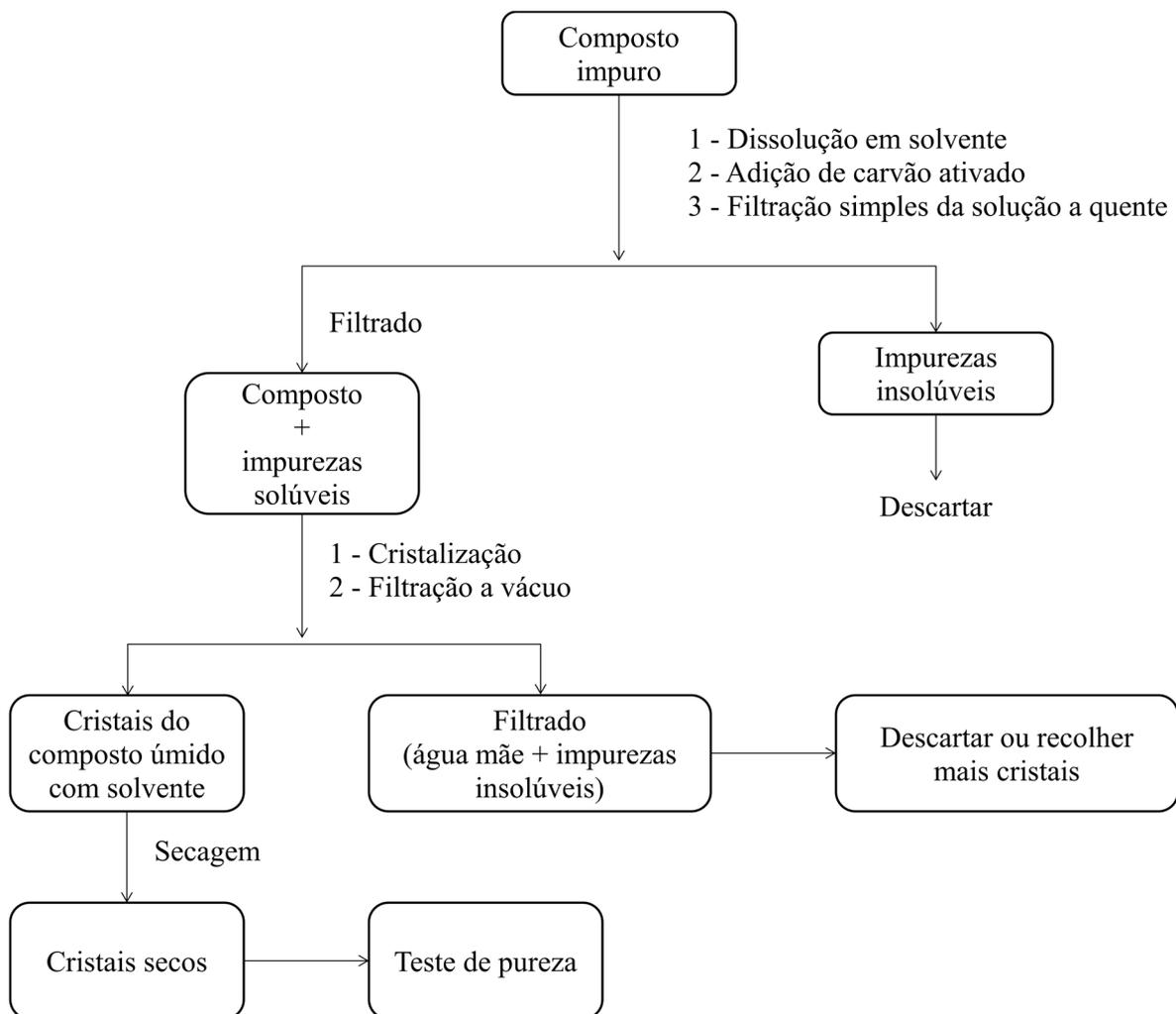


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas envolvidas na recristalização

Como pode ser observado na Figura 3.1, o método se baseia, basicamente, em operações de filtração e secagem, sendo que a primeira se divide em filtração a quente e a vácuo.

Na filtração à quente é importante que o processo seja realizado rapidamente para que a solução que contém a amostra, bem como a montagem não resfrie antes que o processo esteja totalmente terminado. Para minimizar a possibilidade de cristalização da amostra durante o processo, o funil deve ser aquecido antes de iniciar e o papel filtro deve ser pregueado.

A filtração a vácuo é um procedimento rápido que objetiva eliminar ao máximo a água mãe dos cristais. Diferentemente da filtração à quente, aqui se utiliza um funil de Büchner, associado a um papel de filtro mais fino, previamente umedecido com o solvente. O filtrado é coletado em um kitassato, onde o funil é acoplado através de uma rolha de borracha, para evitar que a perda do vácuo. É importante que haja um frasco de segurança entre o

kitassato coletor e a bomba de vácuo, para impedir que o líquido seja sugado para dentro da bomba de vácuo, o que pode danificar o equipamento. A montagem correta para uma filtração a vácuo é apresentada na Figura 3.2.

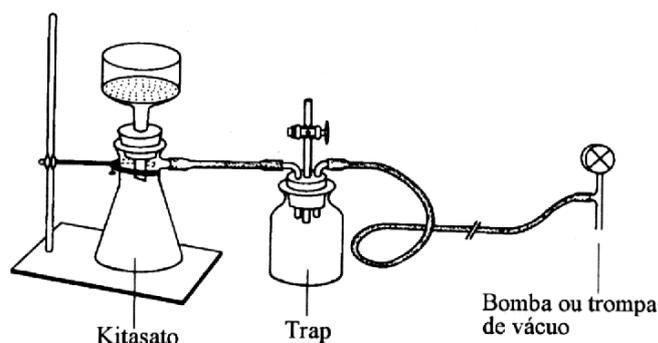


Figura 3.2 - Montagem para filtração a vácuo

A secagem de um composto, umedecido com água ou solvente orgânico volátil, pode ser realizada sob pressão reduzida, com o auxílio de um dessecador a vácuo. O uso de agentes secantes apropriados é normalmente recomendado para uma maior eficiência quanto à secagem da substância. Normalmente, introduz-se ácido sulfúrico concentrado na parte inferior do dessecador, enquanto que sobre a placa de porcelana, contido dentro de um recipiente, emprega-se hidróxido de sódio granulado. Desta forma garantimos a adsorção de solventes de natureza ácida e/ou básica.

3.2. Objetivo

Purificar um composto orgânico sólido utilizando a técnica de recristalização.

3.3. Materiais

Erlenmeyers, funil de Büchner, funil simples, kitassato, bico de Bunsen, bastão de vidro, papel de filtro, béquer e dessecador.

3.4. Reagentes

Solvente adequado e amostra a ser purificada.

3.5. Procedimento

3.5.1. Ensaio de solubilidade:

- a) Coloque uma ponta de espátula da amostra impura, em um tubo de ensaio, adicione 2-3mL do solvente.
- b) Agite o tubo e avalie a solubilidade.
- c) Se amostra for insolúvel a frio, aqueça o tubo de ensaio e observe.
- d) Se necessário, repita o processo com outro solvente, até achar o solvente provável para a purificação da amostra.

3.5.2. Recristalização

- a) Em um erlenmeyer de 500 mL, pese 3,0 g da amostra impura e adicione aos poucos o solvente pré-aquecido.
- b) Aqueça até a ebulição com constante agitação, até total dissolução da amostra, caso haja necessidade, adicione mais quantidade do solvente.
- c) Se o aspecto da solução não for incolor, adicione cuidadosamente uma pequena quantidade de carvão ativado, tenha muito cuidado, pois pode haver super-ebulição na primeira adição.
- d) Filtre a quente.
- e) Recolha o filtrado em um béquer de 500 mL e leve-o a um banho de água fria ou gelada.
- f) Mantenha o frasco em repouso e observe a recristalização.
- g) Filtre a vácuo, lavando com água fria e coloque a amostra recristalizada em um béquer tarado e proceda o processo de secagem da amostra.
- h) Pese a amostra purificada.

4. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO

4.1. Fundamentação teórica

O índice de pureza primário usado pelo químico orgânico para um composto cristalino é seu ponto de fusão. Na determinação do ponto de fusão duas temperaturas são anotadas: (i) aquela na qual a primeira gota de líquido é formada entre os cristais, chamado de ponto de degelo; (ii) e o ponto no qual toda a massa de cristais se torna um líquido, que é o ponto de fusão. Assim sendo, o intervalo de fusão é a diferença entre a temperatura em que se observa o início da desagregação dos cristais e a temperatura em que a amostra se torna completamente líquida.

Um composto sólido de alto grau de pureza, funde-se a uma temperatura bem definida, isto é, o intervalo de fusão não passa de 0,5 a 1,0°C. A presença de pequenas quantidades de impurezas, miscíveis ou parcialmente miscíveis produz um considerável aumento na faixa de fusão e provoca o início da fusão a uma temperatura inferior à de fusão da amostra pura, variando de 2 a 5°C, enquanto que, se o material for uma mistura a diferença entre as duas temperaturas é superior a 5°C.

A determinação do ponto de fusão pode ser feita em aparelhagem apropriada para este fim ou através de montagens e adaptações realizadas em laboratórios. A fonte de aquecimento dependerá do tipo de aparelhagem utilizada, que pode ser um banho de aquecimento ou aquecimento elétrico. Na Figura 4.1 são apresentados dois diferentes arranjos para determinação do ponto de fusão.

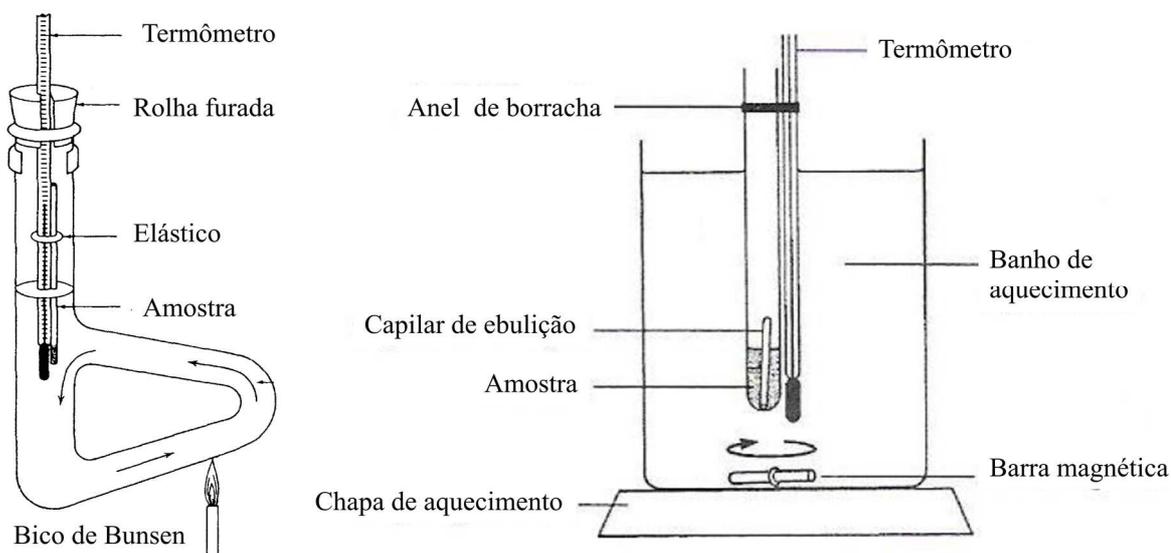


Figura 4.1- Montagens para determinação de ponto de fusão

Para a determinação correta da temperatura de fusão, deve-se estar atento as transformações apresentadas pela amostra durante o aquecimento, conforme mostradas na Figura 4.2.

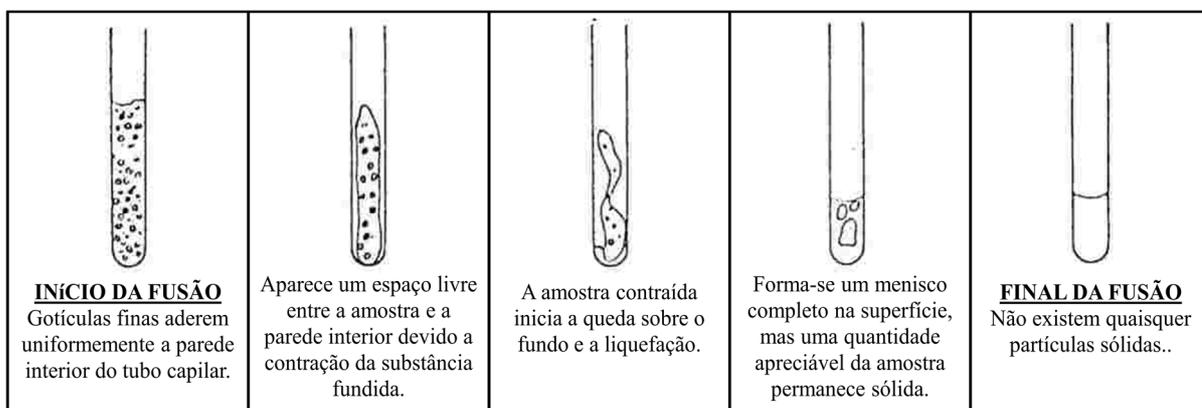


Figura 4.2 - Transformações ocorridas no intervalo de fusão

4.2. Objetivo

Determinar o ponto de fusão de uma amostra sólida.

4.3. Materiais

Tubos de Thiele, termômetro, tubos capilares, bico de Bunsen, suporte, tripé, garra e mufa.

4.4. Reagentes

Glicerina e amostra da substância sólida.

4.5. Procedimento

Utilizando um sistema apropriado, serão determinadas as faixas de fusão, ou seja, os valores de temperatura de início e término da fusão, para isso:

- Feche uma das extremidades de um capilar de fusão girando-o ao leve contato com a chama do bico de gás.
- Coloque um pouco da amostra num vidro de relógio e introduza a substância no capilar tocando-a com a extremidade aberta do mesmo, se necessário pulverize a amostra usando um bastão de vidro ou a espátula.
- Compacte o sólido no fundo do capilar.

- d) Verifique a quantidade de sólido no tubo capilar (*cerca de 2 mm de altura no capilar*) e codifique o tubo capilar.
- e) Com o auxílio de um elástico de látex fixe cuidadosamente os dois tubos capilares ao termômetro de modo que as substâncias fiquem à mesma altura do termômetro e o elástico fique o mais próximo possível das extremidades abertas dos capilares.
- f) Prenda o termômetro a uma garra, de modo que o bulbo do termômetro fique totalmente submerso no líquido.
- g) Cuide para que o elástico não seja atingido pelo óleo, nem mesmo após o aquecimento.
- h) Aqueça o sistema a uma taxa de 1°C/min, sob constante agitação.
- i) Observe atentamente o material dentro do capilar e anote as temperaturas de início (primeira gota de líquido) e fim da fusão (desaparecimento dos últimos cristais de sólido).

Amostra	Ocorrência	Temperatura (°C)
1	Aparecimento da primeira gota	
	Desaparecimento do último cristal	
2	Aparecimento da primeira gota	
	Desaparecimento do último cristal	
3	Aparecimento da primeira gota	
	Desaparecimento do último cristal	
4	Aparecimento da primeira gota	
	Desaparecimento do último cristal	
5	Aparecimento da primeira gota	
	Desaparecimento do último cristal	

5. TECNICAS DE EXTRAÇÃO

5.1. Fundamentação teórica

A extração é um processo de separação de compostos que consiste em transferir uma substância da fase na qual esta se encontra (dissolvida ou em suspensão) para outra fase líquida.

Quando um soluto "A", contido no solvente 1, é agitado com um segundo solvente 2, imiscível com o primeiro, o soluto se distribui entre as duas fases líquidas. Após a separação das fases, estabelece-se uma situação de equilíbrio em que a relação das concentrações do soluto nas duas fases é uma constante K, chamada de coeficiente de partição, dada por:

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

onde C_1 e C_2 são as concentrações do soluto "A" nos solventes 1 e 2.

O coeficiente de partição depende da natureza dos solventes usados e da temperatura. O soluto passa para o segundo solvente em uma quantidade determinada porque segue sendo solúvel no primeiro e porque pode saturar o segundo. Assim sendo, escolhe-se como solvente extrator um que solubilize o soluto muito mais que o solvente original. Na maior parte dos casos quanto maior a temperatura do solvente maior a solubilidade.

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

Extração contínua: É comumente utilizada nos casos onde a solubilidade do soluto é baixa, ou quando é necessário maximizar a extração do soluto. Para tanto, um aparelho muito utilizado para este fim é o Extrator de Soxhlet, representado na Figura 5.1.

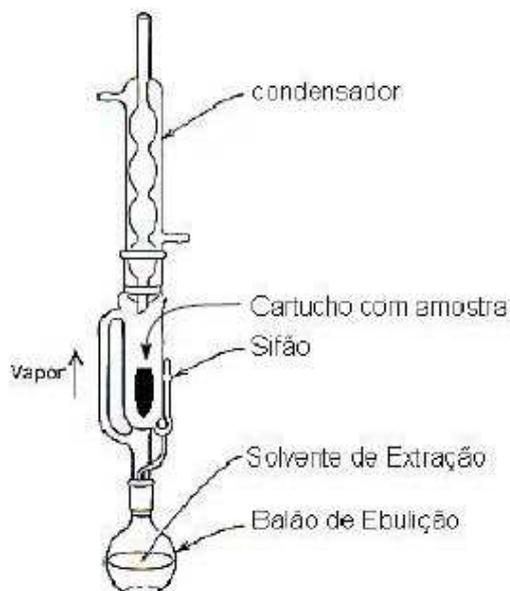


Figura 5.1 - Extrator Soxhlet

O extrator Soxhlet é utilizado para a extração de óleos não voláteis presentes em amostras sólidas e a eficiência do método depende: das propriedades e natureza do material a ser extraído, polaridade do solvente, ligação dos materiais de interesse com outros componentes, circulação do solvente através da amostra, tamanho das partículas, umidade da amostra, velocidade de refluxo e quantidade relativa de solvente.

O processo utiliza geralmente um solvente quente, a amostra é colocada em um cilindro poroso, confeccionado de papel de filtro resistente, que é, por sua vez, colocado no interior do aparelho de Soxhlet. Um balão é então conectado contendo o solvente de extração e um condensador de refluxo. Com o aparato devidamente montado, o balão contendo o solvente para extração, é aquecido. O vapor do solvente sobe pela conexão e ao entrar em contato com o condensador se liquefaz caindo no cilindro, o qual contém a amostra, que é lentamente enchedo pelo solvente. Estando o cilindro, com a amostra, completamente cheio, o solvente, já com a substância a ser extraída, é sifonado para o balão onde encontrava-se o solvente, até então puro, o processo se reinicia até que a extração seja completada.

Extração líquido-líquido: Neste caso a separação está relacionada com a distribuição diferenciada do soluto pelas duas fases imiscíveis em contato. A amostra líquida contendo o soluto de interesse é misturada com o solvente da extração, assim o soluto vai distribuir-se de forma desigual entre o solvente que se adicionou e o diluente inicial, passando,

preferencialmente, para o novo solvente. O solvente e o diluente devem ser os mais imiscíveis possível.

A extração é normalmente escolhida quando a separação por destilação é difícil, ou seja, em misturas azeotrópicas ou de volatilidade relativa próxima da unidade. Outra situação onde faz sentido recorrer à extração é no tratamento de misturas aquosas pouco concentradas.

Na extração líquido-líquido o diluente que contém o soluto a extrair é misturado com o solvente do processo, o qual deve ser o mais imiscível possível com o diluente. Em resultado deste processo produzem-se duas fases, uma rica no solvente e outra rica no diluente. O solvente que se seleciona para o processo de extração deve ter grande afinidade com o soluto, de tal modo que, no processo de mistura, a transferência de massa ocorra no sentido que o soluto fique preferencialmente retido na fase do solvente. Em seguida deve-se deixar repousar a mistura para separar as duas fases praticamente imiscíveis e, por diferença de densidade, serão produzidos extrato e o resíduo.

5.2. Objetivo

Demonstrar o funcionamento de um extrator de Soxhlet, separar compostos orgânicos através de extração sólido-líquido e extração líquido-líquido.

5.3. Materiais

Balão de fundo redondo de com boca esmerilhada, aparelho de Soxhlet, papel de filtro, manta de aquecimento, balão de separação, suporte universal e garras.

5.4. Reagentes

Amostra contendo material a ser extraído e solventes apropriados para realizar a extração.

5.5. Procedimento

5.5.1. Extração de Soxhlet

- a) Pese a amostra em um béquer.
- b) Com o auxílio do papel de filtro, faça um cartucho com diâmetro inferior ao do copo do extrator e altura inferior à do sifão. É importante que o cartucho tenha a parte inferior totalmente fechada.

- c) Coloque a amostra no cartucho.
- d) Feche a parte superior do cartucho (para fechar o cartucho na sua parte superior pode-se usar uma pequena quantidade de algodão, a fim de evitar a perda de material por dispersão através do papel).
- e) Introduza o cartucho no extrator Soxhlet e faça a montagem do equipamento.
- f) Em uma proveta, meça o volume necessário de solvente.
- g) Coloque 5 pérolas de vidro no balão de fundo redondo, a fim de evitar a ebulição branda, e transfira para ele o solvente contido na proveta.
- h) Coloque o balão novamente no sistema e verifique se todas as partes estão bem encaixadas.
- i) Ligue o aquecedor, deixando o sistema interagir.
- j) Após o número de refluxos necessários desligue o sistema e deixe esfriar.
- k) Transfira o material extraído para um recipiente adequado.

5.5.2. Extração líquido-líquido

- a) Meça 10 mL da solução aquosa, contendo o soluto de interesse, com o auxílio de uma proveta e transfira para o funil de decantação. **Antes, tenha certeza que a torneira esteja fechada.**
- b) Meça 10 mL de solvente orgânico com o auxílio de uma proveta e transfira para o funil de decantação. Observe que as fases orgânica e aquosa não se misturam.
- c) Feche o funil de decantação com rolha apropriada.
- d) Com uma das mãos segure a rolha para ter certeza que não soltará e com a outra mão segure a torneira.
- e) Em seguida, inverta o balão de ponta-cabeça fazendo um ângulo de 45° e agite vigorosamente com movimentos circulares.
- f) Incline a parte inferior do funil para cima e abra lentamente a torneira, para deixar sair os gases que possam ser formados. **Tome o máximo de cuidado para não dirigir a saída dos vapores para si ou para seus colegas.**
- g) Prenda o funil de decantação com uma garra de argola com um becker ou erlenmeyer afixado logo abaixo da saída do funil.
- h) Espere que as duas fases se separarem (a fase aquosa deverá ser a camada inferior e a orgânica a superior).
- i) Abra a tampa da parte superior e separe as duas fases abrindo a torneira.

- j) Transfira a fase orgânica pela tampa do funil de decantação para um becker.
- k) Recoloque a fase aquosa dentro do funil de decantação e adicione mais 10 mL de solvente.
- l) Separe novamente as fases. Faça esse processo ao todo 3 vezes.
- m) Faça os testes necessários para avaliar a eficiência do processo.

6. CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

6.1. Fundamentação teórica

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ganhou grande importância, devido a sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, sozinha ou em conjunto com outras técnicas. Além disso, é de fácil compreensão e execução, realiza separações em breve espaço de tempo, é versátil, de grande reprodutibilidade e baixo custo.

Trata-se de um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas, ou mais, fases que estão em contacto íntimo umas com as outras, sendo o processo de separação fundamentado, principalmente no fenómeno de adsorção. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra move-se através dela. Sob condições bem estabelecidas, um dado composto percorre sempre uma distância fixa em relação à distância percorrida pelo solvente. Esta relação é chamada de fator de retenção (R_f) e expressa como:

$$R_f = \frac{D_1}{D_2} = \frac{\text{Distância percorrida pela substância}}{\text{Distância percorrida pelo solvente}}$$

Os valores de R_f devem ser menores do que a unidade. Quando este for igual à zero, conclui-se que a substância não se deslocou, quando for igual à unidade, conclui-se que a mesma se moveu junto com o solvente. Para ambos os casos, a escolha do eluente não foi apropriada, devendo-se procurar então um novo eluente.

Diferentes métodos cromatográficos podem ser utilizados de acordo com o material a ser separado ou analisado. Trataremos apenas de aspectos seleccionados da cromatografia de partição sobre celulose (papel) e cromatografia em camada delgada (cromatoplasmas).

Cromatografia de Partição: Na cromatografia de papel o suporte é o próprio papel (o papel de filtro, constituído de celulose, que contém aproximadamente 22 % de água adsorvida), ou ainda um papel tratado com a introdução de grupos dietilaminoetíflicos, carboxílicos ou de grupos fosfatos. A técnica simplificada da cromatografia de partição em papel consiste em aplicar (com o auxílio de um capilar) uma solução, contendo a mistura a ser analisada, próximo à extremidade de uma tira de papel de filtro com 8,0 cm de comprimento e 3,0 cm de largura, conforme mostrado na Figura 6.1.a. Deposita-se então, a tira com a amostra

adsorvida, dentro da câmara cromatográfica previamente saturada com o vapor do eluente, como na Figura 6.1.b. O eluente passa, por ação de capilaridade, sobre a amostra adsorvida (Figura 6.1.c) arrastando os componentes com velocidades diferentes. Os componentes a separar sofrem uma partição entre a fase aquosa suportada numa matriz inerte de celulose e o solvente orgânico usado numa fase móvel.

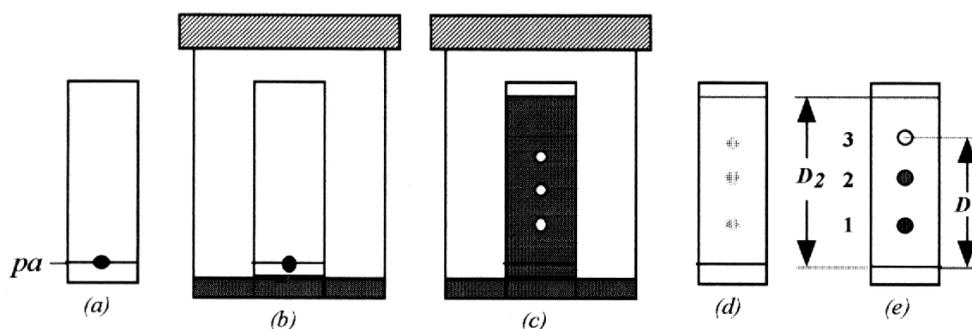


Figura 6.1 - Esquema de uma cromatográfica em papel

Muitas das substâncias separadas por este processo não são coloridas (Figura 6.1.d), a cor pode ser desenvolvida momentaneamente (para determinados compostos) por exposição do sistema à luz ultra-violeta (fluorescência), pode-se também converter tais substâncias incolores a derivados coloridos quando o sistema é pulverizado com um reagente apropriado (sulfato cérico, ninidrina, cloreto férrico, entre outros) ou expondo a atmosfera saturada com I_2 .

Cromatografia de Adsorção (cromatoplaça): Na cromatografia de camada fina o adsorvente é espalhado sob a forma de um revestimento numa placa de vidro, folha plástica ou de alumínio. O desenvolvimento do cromatograma é semelhante à cromatografia em papel. A cromatografia em camada fina apresenta algumas vantagens em relação à cromatografia em papel, tais como, maior nitidez, alta sensibilidade, grande rapidez e ainda, a possibilidade do emprego de solventes e reveladores normalmente nocivos ao papel (à base de ácidos concentrados e compostos fortemente oxidantes).

6.2. Objetivo

Separar, identificar, purificar e dosar misturas moleculares.

6.3. Materiais

Placas de vidro comum, béquer de 500 mL, capilares de vidro, tira de papel.

6.4. Reagentes

Solventes e compostos orgânicos.

6.5. Procedimento

6.5.1. Separação de uma mistura de três componentes:

- Usando um tubo capilar, aplique a 1,0 cm de altura em relação à extremidade da tira de papel, uma gota da amostra de interesse, de acordo com o esquema da Figura 6.2. Cuide para que a mancha formada não ultrapasse o diâmetro de 3 mm.
- Leve o sistema para a eluição dentro da câmara cromatográfica.
- Deixe o eluente subir até a demarcação superior da tira.
- Retire a tira e deposite-a sobre a bancada para secar.
- Observe e marque levemente as manchas e anote os resultados.
- Leve o sistema para a exposição à luz ultra-violeta, observe e marque as manchas reveladas por luminescência.
- Anote os resultados.

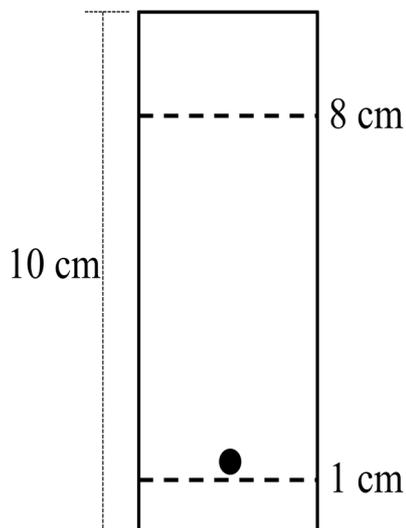


Figura 6.2 - Esquema de deposição da amostra

6.5.2. Identificação usando padrões como referência:

- a) Usando um tubo capilar, aplique a 1,0 cm de altura em relação à extremidade da cromatoplaca uma gota do padrão A, de acordo com o esquema da Figura 6.3. Cuide para que a mancha formada não ultrapasse o diâmetro de 3 mm.
- b) Aplicar em seguida, o padrão B, no local indicado na Figura 6.3.
- c) Aplique duas gotas da amostra de interesse de acordo com o esquema da Figura 6.3.
- d) Leve o sistema para a eluição dentro da câmara cromatográfica.
- e) Deixe o eluente subir até 8,0 cm da placa.
- f) Retire a cromatoplaca depositando-a sobre a bancada para secar.
- g) Leve o sistema para a exposição à luz ultra-violeta.
- h) Observe a diferença das manchas.
- i) Anote os resultados.

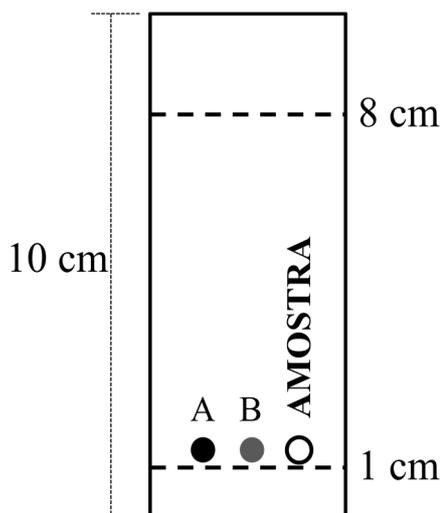


Figura 6.3 - Esquema de deposição da amostra

7. CROMATOGRAFIA EM COLUNA

7.1. Fundamentação teórica

A cromatografia em coluna é citada como o mais antigo procedimento cromatográfico existente, sendo descrita pela primeira vez pelo botânico russo M. S. Tswett, que utilizou a cromatografia em coluna para isolar os pigmentos existentes nas folhas verdes dos vegetais.

Assim como demais técnicas cromatográficas, a cromatográfica em coluna tem por princípio a partição entre duas fases, sólida e líquida, baseada na capacidade de adsorção e solubilidade da amostra de interesse. É importante que a fase sólida seja composta por um material insolúvel na fase líquida associada, evitando-se assim o arraste da fase estacionária pela fase móvel. A amostra/mistura a ser separada é colocada na coluna, inicialmente com um eluente menos polar, e então eluentes cada vez mais polares vão sendo gradativamente utilizados, sendo que quanto mais polar a fase móvel maior seu poder de arraste. Uma seqüência de eluentes normalmente utilizada é: éter de petróleo, hexano, éter etílico, tetracloreto de carbono, acetato de etila, etanol, metanol, água e ácido acético.

Em função do fluxo contínuo de solvente diferentes componentes da mistura irão se mover com velocidades distintas, dependendo de sua afinidade relativa pelo adsorvente, sendo que grupos polares interagem melhor com o adsorvente que com o eluente. Dessa forma, podemos concluir que, a capacidade de um determinado eluente em arrastar um composto adsorvido na coluna depende quase diretamente da polaridade do solvente com relação ao composto.

À medida que os compostos da mistura vão sendo separados, bandas ou zonas móveis começam a se formar; cada banda contém somente um composto. Geralmente, os compostos apolares passam através da coluna com uma velocidade maior do que os compostos polares, uma vez que os primeiros têm menor afinidade com a fase estacionária. Se o adsorvente escolhido interagir fortemente com todos os compostos da mistura, ela não se moverá. Por outro lado, se for escolhido um solvente muito polar, todos os solutos podem ser eluídos sem serem separados. Através da escolha adequada da fase estacionária e da fase sólida, praticamente qualquer mistura pode ser separada.

Os compostos mais utilizados como fase sólida são a sílica gel (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), geralmente na forma de pó. Outros adsorventes sólidos para cromatografia de coluna em ordem crescente de capacidade de retenção de compostos polares são: papel, amido, açúcares, sulfato de cálcio, sílica gel, óxido de magnésio, alumina e carvão ativo. Ainda, a

alumina usada comercialmente pode ser ácida, básica ou neutra. A alumina ácida é útil na separação de ácidos carboxílicos e aminoácidos; a básica é utilizada para a separação de aminas.

7.2. Objetivo

Purificação e separação de um composto orgânico.

7.3. Materiais

Coluna de vidro, erlenmeyer, béquer, funil, rolha de borracha e pipeta.

7.4. Reagentes

Solventes (fase móvel), composto para fase sólida (estacionária) e amostra/mistura de interesse.

7.5. Procedimento

7.5.1. Separação de uma mistura:

- a) Adapte um pedaço de algodão na parte inferior da coluna de vidro.
- b) Pese 2,0 g do material da fase sólida em um erlenmeyer e adicione cerca de 10 mL do solvente.
- c) Agite bem a suspensão e transfira todo o material para a coluna com o auxílio de um funil, recolhendo o solvente a eluir em outro recipiente.
- d) A fase estacionária deve ficar muito bem compactada, para isso utilize uma rolha de borracha presa a um bastão para golpear a coluna levemente, até que a altura permaneça inalterada. Durante toda a operação nunca permita que a fase estacionária fique sem o solvente.
- e) Depois de colocada toda a fase fixa na coluna, introduza a amostra/mistura de interesse com o auxílio de uma pipeta de Pasteur.
- f) Deixe o material acomodar (lembre-se de nunca deixar a coluna secar) e só então adicione mais quantidade do eluente.
- g) A separação terá início e uma primeira fração da amostra irá se separar. Eluída completamente a primeira fração, passe a utilizar um solvente com uma polaridade maior.

- h) Uma segunda fração da amostra começará a ser arrastada. Ao termino da eluição desta fase passe a utilizar um solvente com maior polaridade.
- i) Continue aumentando a polaridade do solvente até que todos os componentes da amostra/mistura tenham sido separados.

8. TECNICAS DE DESTILAÇÃO

8.1. Fundamentação teórica

Um processo de destilação é caracterizado pela vaporização de uma substância, seguido de sua condensação e coleta do condensado em outro frasco. Esta técnica é útil para separar uma mistura quando os componentes têm diferentes pontos de ebulição, caracterizando-se como principal método de purificação de um líquido.

Um exemplo largamente conhecido de utilização de técnicas de destilação é a produção de bebidas alcoólicas. A bebida é feita pela condensação dos vapores de álcool que escapam mediante o aquecimento de um mosto fermentado. Como o ponto de ebulição do álcool é menor que o da água presente no mosto, o álcool evapora, dando-se assim a separação da água e o álcool.

Os quatro métodos básicos de destilação são:

Destilação Simples: 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, conforme mostrado na Figura 8.1. Quando uma substância pura é destilada à pressão constante, a temperatura do vapor permanece constante durante toda a destilação. O mesmo comportamento é observado em misturas contendo um líquido e uma impureza não volátil, uma vez que o material condensado não está contaminado pela impureza. A destilação simples só deve ser usada na purificação de misturas líquidas onde somente um dos componentes seja volátil, ou a diferença entre os pontos de fusão das substâncias seja maior que 30°C.

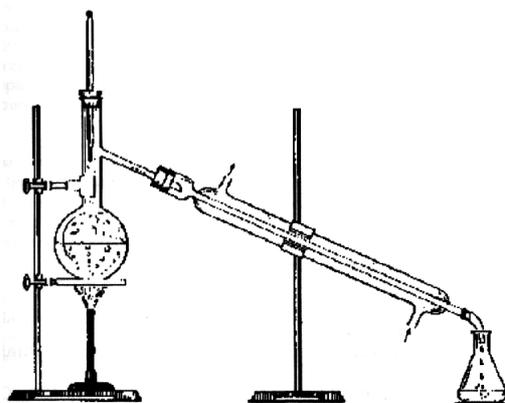


Figura 8.1 - Aparato experimental para destilação simples

Destilação Fracionada: Se as pressões de vapor de duas ou mais substâncias são tão próximas de modo que não possam ser separadas por destilação simples, deve-se usar uma coluna de fracionamento para separá-las.

Considerando uma solução de dois líquidos em equilíbrio com o seu vapor, o qual contém os dois componentes, a uma determinada temperatura, evidentemente este vapor estará mais rico no componente mais volátil. Se condensarmos este vapor e deixarmos que o condensado entre em equilíbrio com o seu vapor, esse segundo vapor, apresentará maior proporção do componente mais volátil do que o seu condensado, que assim sucessivamente.

Baseado neste princípio, na destilação fracionada, ao invés de fazermos destilações sucessivas das primeiras frações do destilado, utiliza-se uma coluna de fracionamento (coluna de Vigreux) à montagem da destilação simples, conforme mostrado na Figura 8.2.

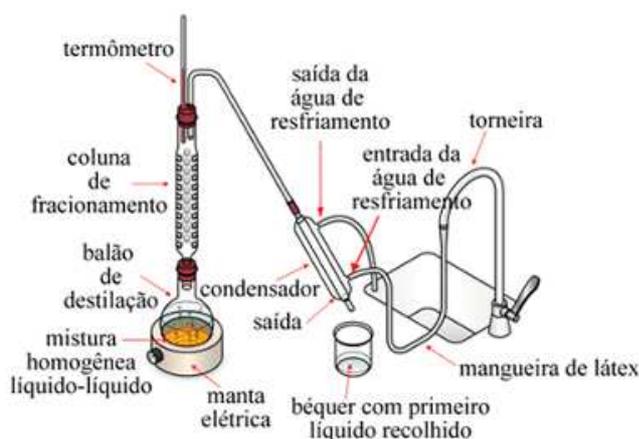


Figura 8.2 - Aparelhagem de destilação fracionada

Destilação à Vapor: É um método de isolamento e purificação de substâncias orgânicas voláteis e imiscíveis em água. Esta operação envolve co-destilação da substância a purificar com a água e tem como principal vantagem o fato de a mistura entrar em ebulição a uma temperatura inferior ao ponto de ebulição da água, uma vez que o vapor, imiscível a uma dada temperatura, é constituído dos produtos da mistura e a pressão total deste vapor é a soma das pressões parciais segundo a Lei de Dalton:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 \dots p_n$$

Quando a pressão P se iguala à pressão externa, a mistura entra em ebulição e o vapor condensado será a mistura dos produtos de pressão $p_1, p_2, p_3, \dots p_n$.

A destilação por arraste a vapor (ou corrente de vapor) é bastante utilizada na purificação de substâncias que se decompõem a temperaturas elevadas, bem como na separação de uma mistura reacional que contém outros compostos não voláteis. É também utilizada para a extração de certos óleos voláteis de plantas, e na manufatura de perfumes e cosméticos, a partir de flores e plantas em geral. Para que uma substância possa ser arrastada por vapor d'água, é necessário que ela seja insolúvel ou pouco solúvel em água, não sofra decomposição em água quente e possua considerável pressão de vapor (maior do que 5mmHg a 100°C).

A Figura 8.3 apresenta uma montagem típica de destilação por arraste a vapor.

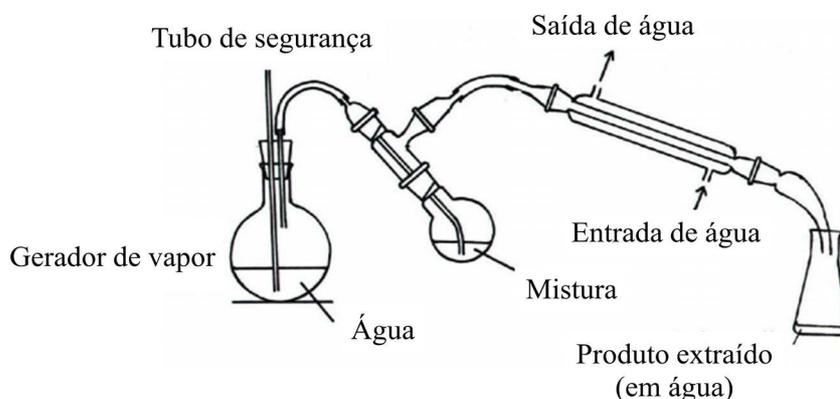


Figura 8.3 - Montagem para destilação por arraste a vapor

Destilação sob Pressão Reduzida: Muitas substâncias orgânicas não podem ser destiladas sob pressão ambiente, por terem ponto de ebulição muito alto ou porque sofrerem alteração química ou físicas antes que seu ponto de ebulição seja atingido.

Uma vez que quando a pressão de vapor do líquido é igual à pressão total externa exercida sobre ele, o líquido entra em ebulição. Reduzindo-se a pressão externa sobre o líquido, o ponto de ebulição é reduzido consideravelmente de modo que a destilação pode ser feita sem perigo de decomposição. Além disso, substâncias de alto ponto de ebulição podem ser mais facilmente destiladas através desta técnica.

8.2. Objetivo

Purificação de líquidos e familiarização com as técnicas de destilação.

8.3. Materiais

Coluna de vidro, balão de fundo redondo, condensador, erlenmeyer, béquer, rolha de borracha, pipeta, pedras de ebulição e manta aquecedora.

8.4. Reagentes

Amostras/misturas de interesse.

8.5. Procedimento

8.5.1. Destilação simples

- a) Adicione ao balão de destilação as pedras de ebulição e a mistura a ser destilada.
- b) Monte um sistema de destilação simples como mostrado na Figura 8.1.
- c) Inicie o aquecimento do sistema.
- d) Observe atentamente o sistema enquanto ocorre o aquecimento, constantemente observando a temperatura que é registrada no termômetro.
- e) Observe a temperatura de ebulição do primeiro componente da mistura. Ele vai destilar por algum tempo e a temperatura vai permanecer constante; **anote esta temperatura.**
- f) Quando a temperatura começar a subir rapidamente, troque o erlenmeyer imediatamente; esta fração vai conter uma mistura dos dois líquidos.
- g) Quando a temperatura estabilizar de novo, troque novamente o erlenmeyer e recolha o segundo líquido; **anote a temperatura (Não deixe que o balão fique completamente seco)**.
- h) Faça os testes necessários para avaliar se a destilação foi bem sucedida.

8.5.2. Destilação fracionada

- a) Transfira a mistura de líquidos ao balão de fundo redondo e adicione algumas pedras de ebulição.
- b) Monte o sistema de destilação fracionada, de acordo com a Figura 8.2, e ligue o aquecimento (monte em seu caderno um planilha relacionando o volume destilado versus a temperatura de ebulição).
- c) Observe a ebulição do primeiro componente. Ele vai destilar por algum tempo e a temperatura vai permanecer constante por algum tempo; **anote esta temperatura.**

- d) Quando a temperatura começar a subir, troque o erlenmeyer imediatamente; ele vai conter uma mistura dos líquidos.
- e) Quando a temperatura estabilizar de novo, **anote a temperatura e** troque novamente o erlenmeyer, recolhendo o segundo líquido.
- f) Repita os passos “d” e ”e” (se necessário) até que todos os componentes da mistura tenham sido coletados (**Não deixe que o balão fique completamente seco**).
- i) Faça os testes necessários para avaliar se a destilação foi bem sucedida.

8.5.3. Destilação por arraste a vapor

- a) Adicione ao balão gerador de vapor um volume de água correspondente à metade de sua capacidade.
- b) No outro balão, coloque o material de interesse. Para maior eficiência, utilize o material o mais particulado possível.
- c) Aqueça o sistema e colete frações até que a solução saia inteiramente límpida, ou quando o termômetro acusar 100°C (p.e. água).
- d) Quando terminar a destilação é necessário retirar a rolha do balão gerador de vapor antes de interromper o aquecimento, para evitar refluxo do material do balão que contem a amostra para o balão gerador de vapor.