

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LABORATÓRIO DE QUÍMICA ORGÂNICA I

MATERIAL INDIVIDUAL

JALECO: não será permitida a permanência no laboratório de alunos sem jaleco, calçando chinelos ou sandálias, usando bermuda, short ou mini-saia.

PIPETADOR DE SEGURANÇA (3 VIAS): pode ser comprado na MACALÉ Ltda (Rua Humberto de Campos, 42 – Sta Terezinha - Juiz de Fora; Fone: (32) 3224-3035)

TESOURA SIMPLES

ÓCULOS DE SEGURANÇA

LUVAS (LÁTEX, DESCARTÁVEL)

INTRODUÇÃO AO LABORATÓRIO DE QUÍMICA

1 – INSTRUÇÕES GERAIS PARA O TRABALHO NO LABORATÓRIO

Nos laboratórios de química, estamos expostos às mais variadas situações de risco: substâncias corrosivas, tóxicas e inflamáveis fazem parte do nosso dia-dia. O laboratório de química orgânica é, potencialmente, um dos mais perigosos laboratórios de graduação. Por isso você precisa ter uma série de diretrizes de segurança. O primeiro passo para se evitar um acidente é saber reconhecer as situações que podem desencadeá-lo. A partir daí há uma série de regras básicas de proteção individual e coletiva que devem ser conhecidas e aplicadas. Seguir as recomendações não somente contribuirá para seu bem estar pessoal como também para sua formação profissional.

Acidentes no laboratório ocorrem muito freqüentemente em virtude da pressa excessiva na obtenção de resultados. Cada um que trabalha deve ter responsabilidade no seu trabalho e evitar atitudes impensadas de desinformação ou pressa que possam acarretar um acidente e possíveis danos para si e para os demais. Deve-se prestar atenção a sua volta e prevenir-se contra perigos que possam surgir do trabalho de outros, assim como do seu próprio. O estudante de laboratório deve, portanto, adotar sempre uma atitude atenciosa, cuidadosa e metódica em tudo o que faz. Deve, particularmente, concentrar-se no seu trabalho e não permitir qualquer distração enquanto trabalha. Da mesma forma, não deve distrair os demais desnecessariamente.

NORMAS DE LABORATÓRIO

1. Siga rigorosamente as instruções fornecidas pelo professor.
2. Não brinque no laboratório.
3. Em caso de acidente, avise imediatamente o professor, mesmo que não haja danos pessoais ou materiais.
4. Encare todos os produtos químicos como venenos em potencial.
5. Não fume no laboratório.
6. Não beba nem coma no laboratório.
7. Durante a sua permanência dentro do laboratório é recomendado o uso óculos de proteção.
8. Use **sempre** um jaleco.
9. Caso tenha cabelo comprido, mantenha-o preso durante a realização dos experimentos.
10. Nunca deixe frascos contendo solventes inflamáveis (acetona, álcool, éter, por exemplo) próximos à chama.
11. Nunca deixe frascos contendo solventes inflamáveis expostos ao sol.
12. Evite contato de qualquer substância com a pele.
13. Trabalhe calçado e nunca de sandálias.
14. Ao preparar soluções aquosas diluídas de um ácido, coloque o ácido concentrado na água, nunca o contrário.
15. Nunca pipete líquidos cáusticos ou tóxicos com a boca, utilize pipetadores.
16. Nunca aqueça o tubo de ensaio, apontando sua extremidade aberta para um colega ou para si mesmo.
17. Não jogue nenhum material sólido dentro da pia ou nos ralos.
18. Não jogue resíduos de solventes na pia ou ralo; há recipientes apropriados para isso.

19. Não jogue vidro quebrado ou lixo de qualquer espécie nas caixas de areia no lixo comum. Deve haver um recipiente específico para fragmentos de vidro.
20. Não coloque sobre a bancada de laboratório bolsas, agasalhos ou qualquer material estranho ao trabalho que estiver realizando.
21. Caindo produto químico nos olhos, boca ou pele, lave abundantemente com água. A seguir, procure o tratamento específico para cada caso.
22. Saiba a localização e como utilizar os extintores de incêndio.
23. Nunca teste um produto químico pelo sabor (por mais apetitoso que ele possa parecer).
24. Não é aconselhável testar um produto químico pelo odor, porém caso seja necessário, não coloque o frasco sob o nariz. Desloque com a mão, para a sua direção, os vapores que se desprendem do frasco.
25. Se algum ácido ou produto químico for derramado, lave adequadamente o local imediatamente.
26. Consulte o professor antes de fazer qualquer modificação no andamento da experiência e na quantidade de reagentes a serem usados.
27. Não aqueça líquidos inflamáveis em chama direta.
28. Antes de usar qualquer reagente, leia cuidadosamente o rótulo do frasco para ter certeza de que aquele é o reagente desejado.
29. Verifique se as conexões e ligações estão seguras antes de iniciar uma reação química.
30. Abra frascos o mais longe possível do rosto e evite aspirar ar naquele momento.
31. Não use lentes de contato.
32. Apague sempre os bicos de gás e lamparinas que não estiverem em uso.
33. Não armazene substâncias oxidantes próximas a líquidos voláteis e inflamáveis.
34. Cuidado ao aquecer vidro em chama: o vidro quente tem exatamente a mesma aparência do frio.
35. Ao se retirar do laboratório, desligue todos os aparelhos, deixe todo o equipamento limpo e lave as mãos.

2 – CLASSIFICAÇÃO DOS PRODUTOS QUÍMICOS

A classificação de substâncias suscetíveis de produzir danos à saúde ou danos materiais usando símbolos de periculosidade é uma forma rápida de identificar o perigo que elas representam. O setor de transporte de produtos perigosos agrupa as substâncias em nove classes de risco especificadas abaixo:

Uma mesma substância pode se enquadrar em mais de uma classe de risco.

	Classe 1: Explosivos Substâncias que podem explodir sob efeito de calor, choque, ou fricção (por exemplo nitroglicerina, isocianato de mercúrio, trinitrotolueno). Certas substâncias formam misturas explosivas com outras.
Classe 2: Gases Gás é um estado de matéria. Neste estado a substância expande-se e tende a ocupar todo o ambiente disponível. Além do perigo inerente ao estado físico, os gases podem ser tóxicos, inflamáveis, corrosivos, entre outros. Os gases comprimidos, armazenados em cilindros representam riscos físico e químico.	
	Classe 3: Líquidos inflamáveis Classe 4: Sólidos inflamáveis A inflamabilidade de um líquido depende do seu ponto de ignição (ou fulgor) F_p , temperatura na qual uma substância desprende vapor suficiente para produzir fogo quando em contato com uma fonte de ignição. O ponto de auto ignição é a temperatura acima da qual uma substância desprende vapor suficiente para produzir fogo espontaneamente.

	Classe 5: Substâncias oxidantes
	Classe 6: Substâncias tóxicas e substâncias infectantes Substâncias encontradas em diferentes estados físicos: gases, vapores, líquidos, sólidos. As principais vias de intoxicação são : inalação, absorção cutânea, ingestão, injeção. Os efeitos podem ser: agudo, cumulativo, local, sistêmico, ... Compostos irritantes, corrosivos, asfixiantes, anestésicos, carcinogênicos, mutagenos e teratogenos.
	Classe 7: Substâncias radioativas A radioatividade é a propriedade apresentada por átomos instáveis, os quais podem emitir energia e partículas subatômicas (desintegração nuclear).
	Classe 8: Substâncias corrosivas Substâncias que apresentam efeitos destrutivos quando em contato com tecidos vivos ou materiais.
Classe 9: Substâncias e artigos perigosos diversos.	
	Substâncias irritantes
	Substâncias perigosas para o ambiente

3 – PRIMEIROS SOCORROS

Em caso de acidente comunique imediatamente o ocorrido ao professor.

3.1 Queimaduras

Causadas por calor seco (chama ou objeto aquecido): refrescar com água fria e aplicar pomada de picrato de butesina. Se a queimadura for grave, cobrir o local com gaze esterilizada umedecida com solução de bicarbonato de sódio 5% e procurar um médico.

Causadas por ácidos: lavar o local com água corrente durante 5 minutos. Em seguida lavar com uma solução saturada de bicarbonato de sódio e novamente com água. Se a queimadura for grave procurar um médico.

Causadas por álcalis: lavar o local com água corrente durante 5 minutos. Em seguida lavar com uma solução aquosa de ácido acético 1% e lavar novamente com água. Se a queimadura for grave procurar um médico.

3.2 Olhos

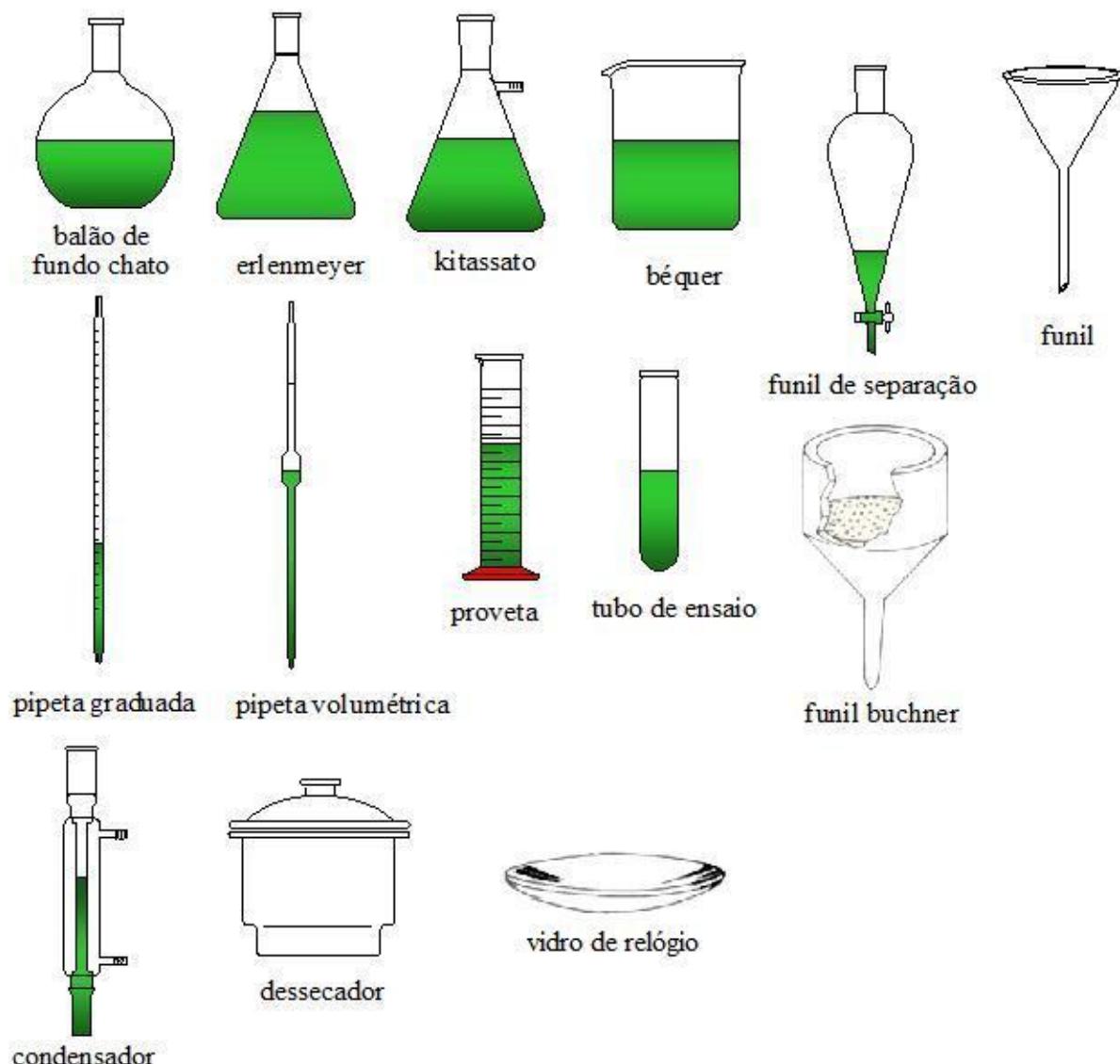
Lave o olho afetado com água corrente durante 15 minutos. Se o líquido for ácido lavar com uma solução de bicarbonato de sódio 1%. Se for alcalino, aplicar uma solução de ácido bórico 1%.

3.3 Ingestão

Somente induza o vômito se a substância ingerida não for corrosiva nem derivada de petróleo.
Se a substância ingerida for ácida administrar leite de magnésia (1 colher de sopa/1 copo de água).
Se a substância ingerida for alcalina administrar vinagre.

4. EQUIPAMENTOS BÁSICOS DE LABORATÓRIO

4.1 Principais vidrarias



Cuidados básicos

Antes do uso:

Confira a vidraria usada, verificando se há rachaduras ou estrelas no fundo dos frascos.

Verifique as bordas dos frascos.

NÃO USE VIDRARIA DANIFICADA.

Durante o uso:

Não bata a vidraria na bancada.

Não force. Pode quebrar a parte que está tentando inserir.

O vidro quente e o vidro frio têm o mesmo aspecto. Evite as queimaduras.

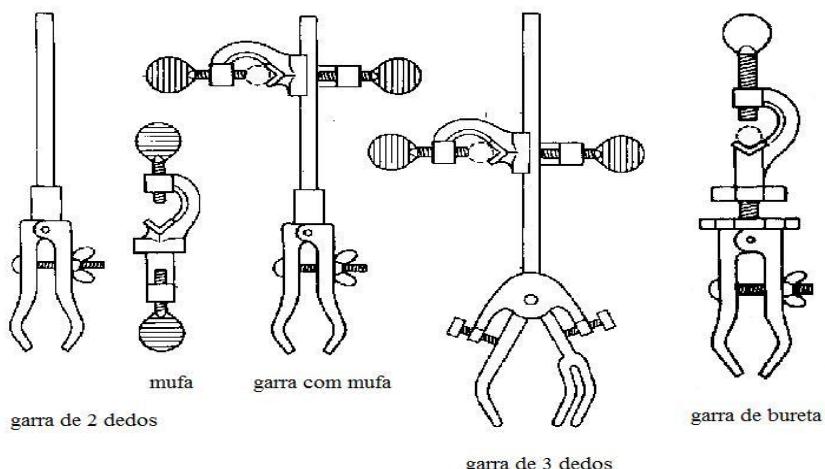
Limpeza:

- Lave sua vidraria cuidadosamente ao **final** da aula.

Use um pouco de detergente, um pouco de solvente se necessário, e **esfregue**.

4.2 Outros equipamentos

- Garras: são usadas para fixar frascos, balões e condensadores.



Banho-maria: usado quando a temperatura de aquecimento é inferior a 100°C.
Cuidado para não encostar na tampa metálica



Agitador magnético com aquecimento



Manta de aquecimento

- se a manta não possuir termostato, não ligue diretamente à tomada. Insira primeiro o termostato entre a manta e a tomada.
- não use uma manta pequena demais: o contato fraco entre o balão e a manta não providenciará um aquecimento eficiente, a manta pode queimar.
- não use uma manta grande demais. O balão deve se encaixar perfeitamente.
- inicie o aquecimento progressivamente, aumentando a temperatura aos poucos, para evitar o superaquecimento.



Aparelhos para determinação de ponto de fusão

Balança: sempre remova o frasco para adicionar ou retirar o material a ser pesado.

Não deixe cair reagentes na balança. Se o fizer, limpe!

AULA 1

DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE FUSÃO E EBULIÇÃO

1. INTRODUÇÃO

ler: Solomons: Capítulo 2 – Seção 2.14 Propriedades físicas e estrutura molecular
Zubrick: Capítulo 12: O experimento do ponto de fusão
Capítulo 26: Determinação do ponto de ebulação em microescala

Ponto de fusão

Sólidos cristalinos são compostos de átomos, íons, ou moléculas num padrão geométrico altamente ordenado (matriz cristalina). Os átomos, íons ou moléculas são mantidos em suas posições por forças eletrostáticas, tipo forças de London e/ou dipolo-dipolo. Quando um sólido puro cristalino é aquecido, os átomos, íons ou moléculas vibram mais e mais rapidamente até que numa temperatura definida o movimento térmico das partículas torna-se suficientemente grande para sobrepujar as forças de atração. Então os átomos, íons ou moléculas entram um estado móvel mais casual, o estado líquido.

O ponto de fusão (pf) é definido como a temperatura em que o primeiro cristal começa a fundir até a temperatura em que o último cristal desaparece (passagem do estado sólido para o estado líquido). Assim sendo o pf é, na verdade, uma faixa de fusão. Termodinamicamente, pf é a temperatura na qual a pressão de vapor na fase sólida é igual à pressão de vapor na fase líquida, ou seja, quando estas duas fases estão em equilíbrio. A faixa de fusão de compostos puros é de 0,5°C.

Um sólido impuro funde em uma temperatura mais baixa e em uma faixa mais ampla do que o mesmo composto puro. Assim, o ponto de fusão de um sólido é útil tanto na identificação de uma substância como também é uma indicação de sua pureza.

Podemos determinar se dois compostos A e B são idênticos determinando o ponto de fusão da mistura (**ponto de fusão misto**). Se A e B são o mesmo composto, o ponto de fusão misto será o mesmo do ponto de fusão do composto puro. Se A e B não são o mesmo composto, um agirá como uma impureza no outro e o ponto de fusão de mistura será mais baixo e com uma faixa de fusão mais ampla do que o ponto de fusão individual de A puro ou de B puro.

Existe uma mistura única de dois compostos diferentes que tem um ponto de fusão mais baixo que qualquer outra mistura dos dois compostos. Esta mistura é chamada de mistura **eutética**. Uma mistura cuja composição corresponde exatamente a sua mistura eutética terá um ponto de fusão relativamente agudo, podendo ser equivocadamente confundida com um composto puro.

Alguns sólidos passam diretamente do estado sólido ao estado gasoso sem primeiro se liquefazer; este fenômeno é chamado de **sublimação**. A temperatura na qual a sublimação ocorre é chamada de ponto de sublimação. Gelo seco, naftalina e iodo são exemplos de compostos que sublimam em condições de temperatura e pressão ambientais. O gelo passa para o estado gasoso quando submetido a uma pressão de aproximadamente 0,6% da pressão ao nível do mar (1 atm). Esse processo, quando usado por exemplo em alimentos, é também chamado de liofilização.

Outros sólidos se decompõem ao invés de fundir. A temperatura na qual um sólido se decompõe é chamada de ponto de decomposição. Embora ponto de sublimação e ponto de decomposição sejam úteis para identificar compostos, nenhum deles é muito útil para estabelecer a pureza dos mesmos.

Ponto de ebulação

Conforme um líquido é aquecido, a pressão de vapor do líquido aumenta até o ponto onde ela se iguala à pressão aplicada (normalmente a pressão atmosférica). Neste ponto observa-se a ebulação do líquido. O ponto de ebulação normal é medido a 760 mm Hg. Em uma pressão mais baixa, a pressão de vapor necessária para ocorrer a ebulação também será mais baixa, e o líquido entrará em ebulação a uma temperatura menor.

Em outras palavras, o ponto de ebulação de um líquido pode ser definido como a temperatura na qual a pressão do vapor do líquido é igual à pressão externa na superfície do líquido.

O ponto de ebulação (a uma determinada pressão) é uma propriedade característica de um líquido puro, da mesma maneira que o ponto de fusão é uma propriedade característica de um sólido cristalino puro. Entretanto, ao se determinar um ponto de ebulação a pressão deve sempre ser registrada, ao contrário das determinações de pontos de fusão.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Determinação do ponto de fusão

2.1.1 Tubo de Thiele

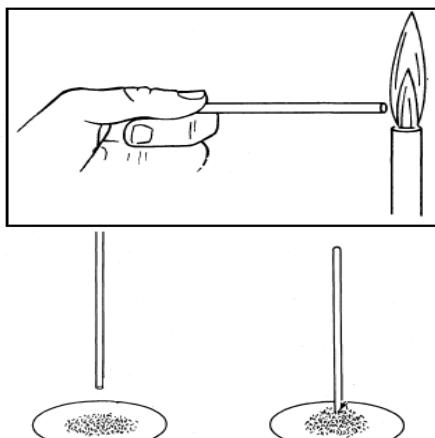


Figura 1

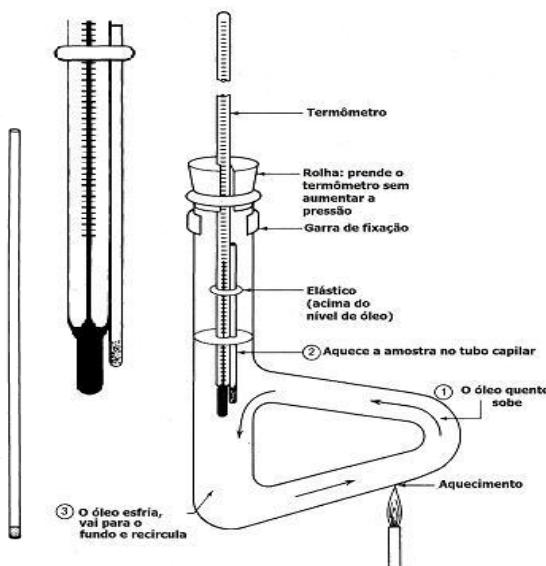


Figura 2

PREPARO DA AMOSTRA

Feche um tubo capilar em uma das extremidades usando uma lamparina. Em seguida aperte a extremidade aberta do tubo capilar sobre a amostra colocada em vidro de relógio, de maneira que uma parte do material fique presa no tubo (Figura 1). Vire cuidadosamente o tubo (a parte fechada deve ficar para baixo) e compacte a substância na extremidade fechada do tubo capilar, deixando-o cair verticalmente em um tubo de vidro de ~50 cm. O pó deve formar uma coluna de 2,5 – 3,5 mm de altura no fundo do capilar. O capilar é fixado junto ao bulbo do termômetro por meio de um elástico como mostrado na figura 2. O conjunto é então mergulhado em óleo (glicerina) contido em um tubo de Thiele, evitando que a abertura do capilar entre em contato com a glicerina. Não tampe o sistema, ou **a montagem pode explodir**.

O sistema é aquecido gradualmente com o auxílio de uma lamparina (aproximadamente 10°C/minuto no início, 2-3°C/minutos quando chegar próximo da possível ponto de fusão) observando cuidadosamente a amostra.

A temperatura deve ser registrada quando a primeira gota de líquido se formar (ponto de fusão inicial) e quando os últimos cristais de sólido desaparecem (ponto de fusão final).

O ponto de fusão pode ser expresso como faixa de fusão Pf inicial-Pf final ou como uma média.

$$\text{Ponto de fusão} = (\text{Pf inicial} + \text{Pf final})/2$$

Determine o ponto de fusão da amostra fornecida e use a tabela abaixo para identificar a substância.

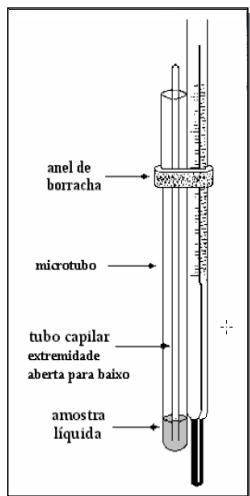
Levante cuidadosamente o termômetro e o tubo até eles ficarem fora do óleo. Deixe resfriar

2.1.2 Aparelhos para ponto de fusão

<p>MQAPF301 Microquímica</p>	<p>O produto deve ser colocado entre duas lâminas de vidro, sobre a placa de aquecimento do aparelho. O aparelho é aquecido até atingir cerca de 10°C abaixo do ponto de fusão esperado. Em seguida a temperatura é aumentada a uma velocidade de 1°C +/- 0,5°C por minuto. Continuar o aquecimento até completar a fusão. Compare com o resultado anterior.</p>
------------------------------	--

Substância	Ponto de fusão (°C)
Ácido palmítico	61-64
2,4-dinitrotolueno	67-70
Acetanilida	113-11
Ácido benzóico	122-123

2.2 Determinação do ponto de ebulição (método de Siwoloboff)



Uma pequena quantidade do líquido é colocada em um tubo pequeno, fixado ao termômetro com um elástico (Figura 3). Um capilar, fechado numa das extremidades é introduzido no líquido, com a extremidade aberta para baixo. Termômetro e tubos são então imersos no banho de óleo do tubo de Thiele e o sistema é aquecido.

Primeiramente o ar dentro do capilar se expande e uma corrente muito lenta de bolhas de ar começa a sair do tubo. O aquecimento deve ser mantido até observar uma corrente contínua de bolhas saindo do tubo. A fonte de aquecimento deve então ser removida. Com o resfriamento o líquido entra no tubo capilar: anote esta temperatura como ponto de ebulição inicial Quando o líquido encher o capilar anote novamente a temperatura (ponto de ebulição final). Ponto de ebulição da amostra: $(Pe\ initial + Pe\ final)/2$.

Determine o ponto de ebulição da amostra fornecida. Identifique o líquido.

Pontos de ebulição: Acetona: 56 °C; Etanol: 78 °C; Água: 100 °C; Tolueno: 110°C

Figura 3

3- QUESTIONÁRIO

- Qual a utilidade de se determinar ponto de fusão ou de ebulição?
- O que pode ocasionar erros nas medidas experimentais usando o tubo de Thiele?
- Por que a porção cheia do tubo capilar deve ser colocada encostada ao bulbo de mercúrio do termômetro?
- Qual é o efeito da presença de impureza no ponto de ebulição?
- A determinação do ponto de fusão de uma mistura pode levar a acreditar que se trata um composto puro? Explique.
- Tendo em vista a estrutura molecular do α -naftol (p.f. = 95-96°C) e do ácido benzoico (p.f. 122-123°C), apresentar uma explicação para as diferenças de seus pontos de fusão.
- Por que a amostra no tubo capilar de ponto de fusão tem que estar empacotada firmemente?
- Qual seria o efeito no ponto de fusão observado se a amostra fosse:
 - muito pequena
 - muito grande
 - pobramente empacotada
 - aquecida muito rapidamente
- Por que pontos de sublimação e decomposição são menos úteis a um químico do que um ponto de fusão?
- O ponto de congelamento de uma substância tem o mesmo valor numérico de seu ponto de fusão. Medir ponto de fusão é prática rotineira , medir ponto de congelamento não. Por quê?
- Qual das seguintes faixas de temperaturas deve ser a mais provável para o ponto de fusão de uma mistura de uréia (P.F. puro = 132-133 °C) e ácido trans-cinâmico (P.F. puro = 132-133 °C)?
 - (a) 132-133 °C
 - (b) 123-124 °C
 - (c) 118-124 °C
 - (d) 149-150 °C
 - (e) 118-120 °C

AULA 2

EXTRAÇÃO POR ARRASTE DE VAPOR DE ÓLEO ESSENCIAL EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO

ler: Zubrick, Capítulo 20

1. INTRODUÇÃO

No final do século 19, antes do desenvolvimento da síntese orgânica, os compostos orgânicos de interesse para o homem (corantes, medicamentos, ...) eram extraídos de fontes naturais (vegetais ou animais). Os produtos naturais continuam sendo de grande importância em química orgânica, sendo usados no desenvolvimento de fármacos, na fabricação de perfumes, etc... e métodos de extração continuam sendo muito usados. Na escolha de um método extrativo, deve-se avaliar a eficiência, a estabilidade das substâncias extraídas, a disponibilidade dos meios e o custo do processo escolhido, considerando a finalidade do extrato que se quer preparar

Diferentes técnicas de extração

- Maceração: extração da matéria prima vegetal é realizada em recipiente fechado, em temperatura ambiente, durante um período prolongado (horas ou dias), sob agitação ocasional e sem renovação do líquido extrator (processo estático).
- Infusão: permanência, durante certo tempo, do material vegetal em água fervente, num recipiente tampado.
- Decocção: manter o material vegetal em contato, durante certo tempo, com um solvente (normalmente água) em ebulação
- Percolação: um processo dinâmico, onde se faz o arrastamento do princípio ativo pela passagem contínua do líquido extrator
- Arraste de vapor:
- Extração contínua líquido-sólido (Soxhlet)

2. DESTILAÇÃO POR ARRASTE DE VAPOR

2.1 Introdução

O processo da destilação consiste no aquecimento de um líquido até seu ponto de ebulação, conduzindo-se os vapores a um dispositivo refrigerado onde se permite que condensem e coletando-se o líquido condensado. A destilação é o método mais comum usado na separação e purificação de líquidos, principalmente quando os componentes da mistura têm pontos de ebulação bem diferentes ou quando um dos componentes não destila. Quatro métodos básicos de destilação estão disponíveis ao químico: a destilação simples (aula 3), a destilação fracionada (aula 3), a destilação à pressão reduzida (ou à vácuo) e a destilação por arraste a vapor.

O óleo essencial de uma planta é uma mistura de componentes voláteis não solúveis em água que exibem o odor e outras características da planta. Os óleos essenciais são isolados na maioria das vezes através de destilação por arraste a vapor. Neste procedimento, o vapor passa através do material da planta, vaporiza o óleo essencial que é então condensado juntamente com o vapor através de um recipiente refrigerado e recolhido em um outro recipiente (Figura 4). Durante a destilação a presença do óleo essencial é indicada pela presença de gotas oleosas ou pela obtenção de uma solução turva.

Entre os materiais mais comuns de onde se pode isolar o respectivo óleo essencial temos o cravo, a canela, o cominho, a erva-doce, anis estrelado, casca da laranja, noz-moscada, etc..

A destilação a vapor ocorre em temperatura inferior ao ponto de ebulação da água, e, em muitos casos, abaixo do ponto de ebulação da substância orgânica que se deseja extraer. Por exemplo, numa mistura naftaleno/água, o naftaleno será destilado numa temperatura de 99,3°C, enquanto sua temperatura normal de destilação é de 218°C.

O processo de destilação por arraste de vapor é usado quando o material que se deseja destilar é muito pouco solúvel em água, podendo se decompor no seu ponto de ebulação.

Para ser purificada por arraste de vapor a substância deve possuir uma pressão de vapor de no mínimo 5 mm Hg a 100°C.

De acordo com a lei de Raoult quando 2 líquidos são imiscíveis, formando uma solução heterogênea, as pressões de vapor são independentes uma da outra e a pressão total da mistura é dada de acordo com a equação: $P_{\text{total}} = P_a + P_b = P_{\text{atm}}$ para destilação por arraste de vapor.

Assim, a pressão de vapor do óleo é menor que a da atmosfera e da água, o óleo co-destila a uma temperatura mais baixa.

No caso específico da extração do óleo essencial de folhas, a temperatura elevada do vapor auxilia na ruptura das vesículas existentes na folha liberando uma maior quantidade de óleo.

2.2 Procedimento experimental

Neste experimento será feita a extração de óleo essencial por destilação *por arraste de vapor interno*: a água quente é adicionada ao componente vegetal ,como mostrado na figura 4c.

Coloque aproximadamente 10-20 g do material a ser extraído e 100-200 mL de **água quente** no balão de destilação.

Monte, **com muito cuidado**, a aparelhagem para destilação da figura 4c, fixando o sistema com garras (o erlenmeyer pode ser substituído por um balão).

Inicie o aquecimento de modo a ter uma velocidade lenta, mas constante, de destilação.

Continue a destilação até coletar 50-100 mL do destilado. Observe.

- Recolha o material em frasco rotulado (turma e conteúdo).

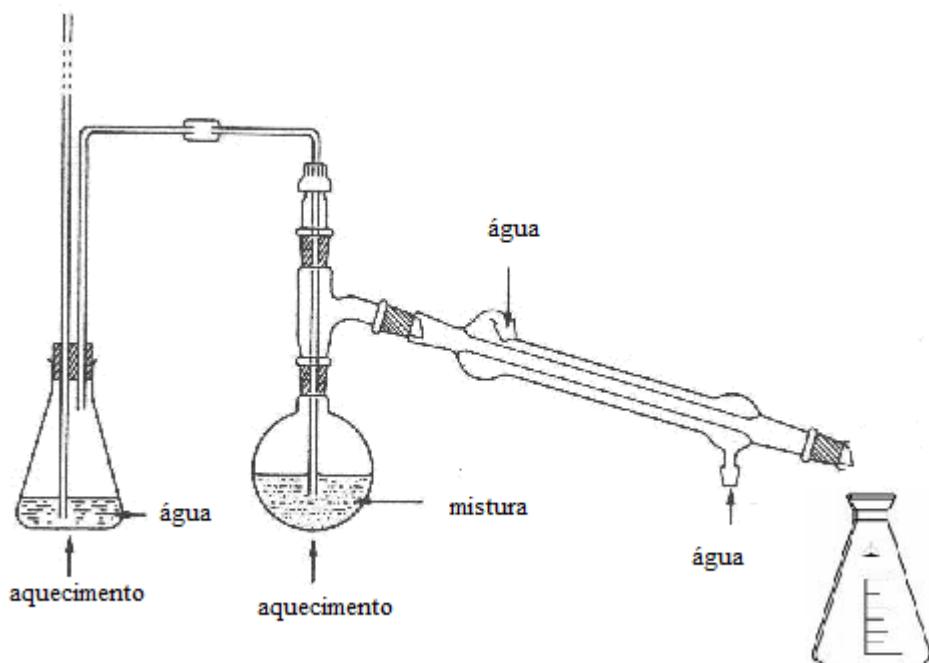


Figura 4a: Aparelhagem para destilação por arraste de vapor externo

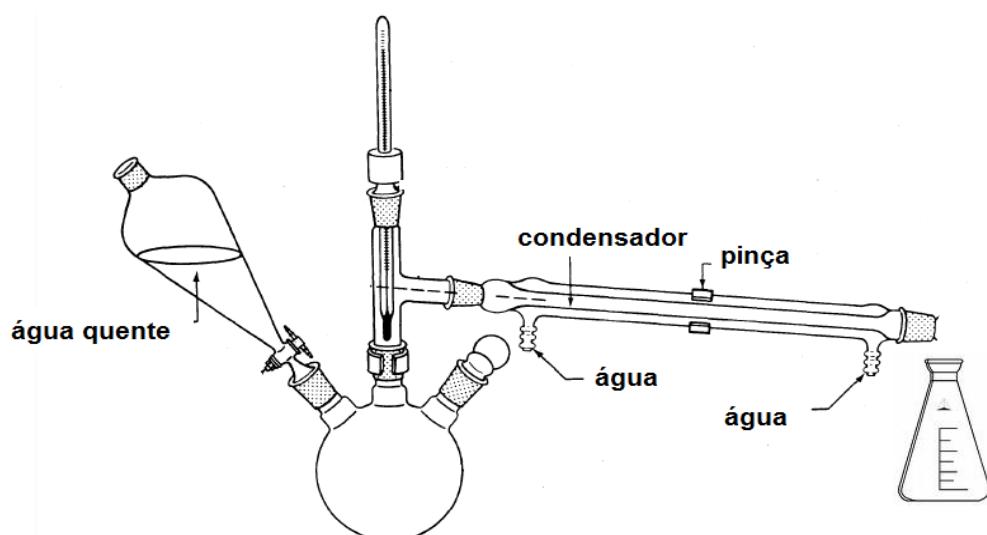


Figura 4b: Aparelhagem para destilação por arraste de vapor interno

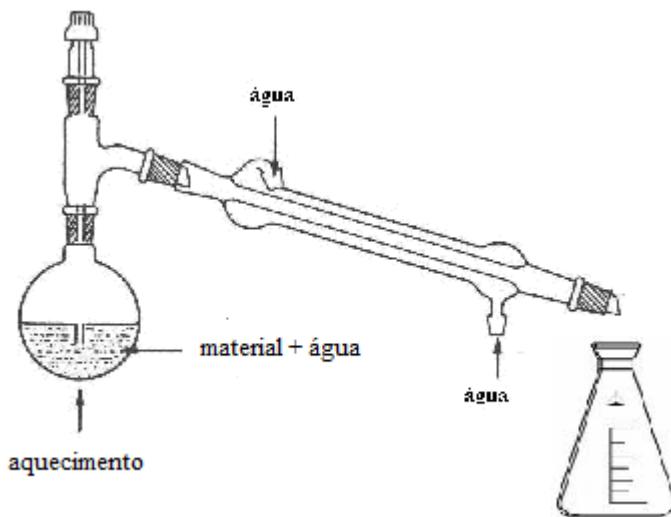


Figura 4c: Aparelhagem simplificado para destilação por arraste de vapor interno

2.3 Questões

- Quais são os constituintes principais do óleo essencial de canela e de cravo.
- Sugira um método para sua identificação.
- Procure outros exemplos de componentes encontrados em óleos essenciais.

3. DESTILAÇÃO CONTÍNUA LÍQUIDO-SÓLIDO (SOXHLET)

3.1 Introdução

No processo de extração contínua sólido-líquido extrai-se o(s) composto(s) a serem estudados de um sistema sólido (por exemplo, uma planta), usando-se um solvente que dissolve seletivamente o(s) composto(s) desejado, deixando para trás o sólido insolúvel indesejado.

De acordo com a figura 5, coloca-se o sólido a ser extraído no cartucho de papel de filtro, o qual é inserido no extrator. Um solvente com um ponto de ebulição médio é colocado no balão de destilação. O volume de solvente deve ser suficiente para que sobre solvente no balão quando a câmara do extrator ficar cheia. O sistema é aquecido até atingir a temperatura de refluxo. O vapor de solvente sobe através do braço lateral até o condensador onde se liquidifica. O líquido condensado, ainda quente, começa a gotejar no cartucho contendo o sólido, preenchendo a câmara do extrator e extraíndo o composto desejado do sólido.

Quando a câmara está cheia de solvente o braço lateral direito atua como um sifão, e o solvente, contendo o(s) composto(s) desejado(s) volta para o balão de destilação. Este processo: vaporização, condensação, extração e sifonação repete-se várias vezes de modo que o composto desejado concentra-se no balão de destilação pois ele tem um ponto de ebulição muito mais alto do que o solvente utilizado.

3.2 Procedimento experimental

Neste experimento será feita a extração de pigmentos vegetais de folhas de espinafre, usando um solvente polar (etanol ou acetona) para a extração de clorofilas ou um solvente apolar (éter de petróleo ou hexano) para a extração de carotenos.

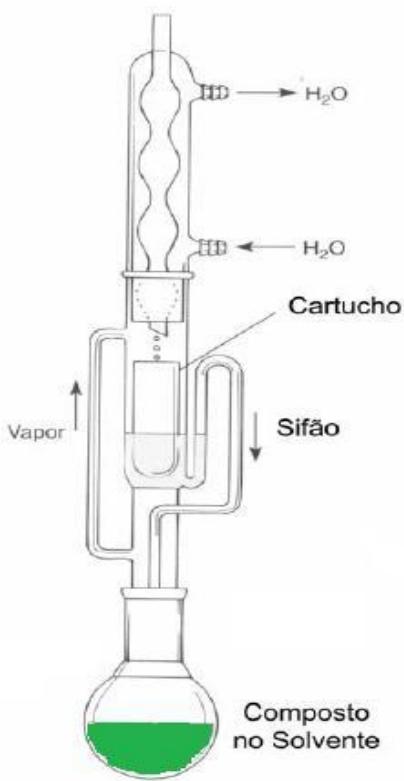


Figura 5: Soxhlet

Figura 5: Esquema de um extrator Soxhlet

- Coloque o solvente no balão contendo pedras de ebulação ou barra magnética.
- Introduza no extrator o cartucho de papel filtro contendo as folhas, **fechado**, e adapte-o ao balão.
- Conecte o condensador de refluxo e ligue a água de resfriamento, com fluxo médio.
- Ligue o aquecimento e observe.

3.3 Questões

- Por que a extração contínua sólido-líquido é considerada uma extração múltipla?
- Qual o objetivo do condensador de refluxo?
- Qual o objetivo das pedras de ebulação/barra magnética?

4- DESCARTE

Os extratos contendo os óleos essenciais de mesma origem vegetal serão reunidos em um mesmo frasco. Os extratos obtidos usando o extrator Soxhlet, de mesma origem vegetal e usando o mesmo solvente, serão reunidos para uso posterior (destilação simples ou cromatografia).

Os resíduos sólidos da destilação por arraste de vapor serão descartados no lixo comum.

Os resíduos sólidos da extração líquido-sólido poderão ser descartados no lixo comum após secagem dos mesmos.

Nenhum solvente será descartado nas pias.

AULA 3

DESTILAÇÃO SIMPLES

Ier Zubrick, Capítulo 20.

1- INTRODUÇÃO

O processo de destilação é uma técnica geralmente usada para remover um solvente, purificar um líquido, separar os componentes de uma mistura de líquidos, ou ainda separar líquidos de sólidos. O líquido é aquecido até que haja formação de vapor, o qual é condensado e recuperado na forma líquida. Os diferentes tipos de destilação são:

- destilação por arraste de vapor: utilizada para separar substâncias insolúveis ou muito pouco solúveis em água em qualquer temperatura. Não é necessário que a substância esteja líquida à temperatura ambiente. (aula 2).
- destilação simples: utilizada para separar líquidos que entram em ebulação abaixo de 150°C (1 atm) de impurezas não voláteis ou de outro líquido miscível cuja temperatura de ebulação seja pelo menos 25°C superior à do primeiro líquido.
- destilação fracionada: utilizada para separar uma mistura líquida formada por líquidos miscíveis entre si que entram em ebulação com uma diferença de temperatura menor que 25°C a 1 atm.
- destilação a vácuo: utilizada para separar um líquido que entra em ebulação acima de 150°C (1 atm) de impurezas não voláteis ou de outro líquido e cuja temperatura de ebulação seja pelo menos 25°C superior à do primeiro líquido.

2- DESTILAÇÃO SIMPLES

2.1 Introdução

No ponto de ebulação, o vapor e o líquido estão em equilíbrio, e, se a composição do vapor e do líquido permanecerem constantes durante o processo, a temperatura permanecerá também constante. O *ponto de ebulação* de um líquido é a temperatura onde a pressão de vapor do líquido é igual à pressão externa. Em pressão atmosférica, o ponto de ebulação será a temperatura onde a pressão de vapor do líquido é igual à pressão atmosférica.

Em uma montagem de destilação, o termômetro é colocado **no vapor do líquido em ebulação**, registrando, se o líquido for puro, seu ponto de ebulação. Enquanto a temperatura permanecer constante, o líquido destilando é puro (figura 6).

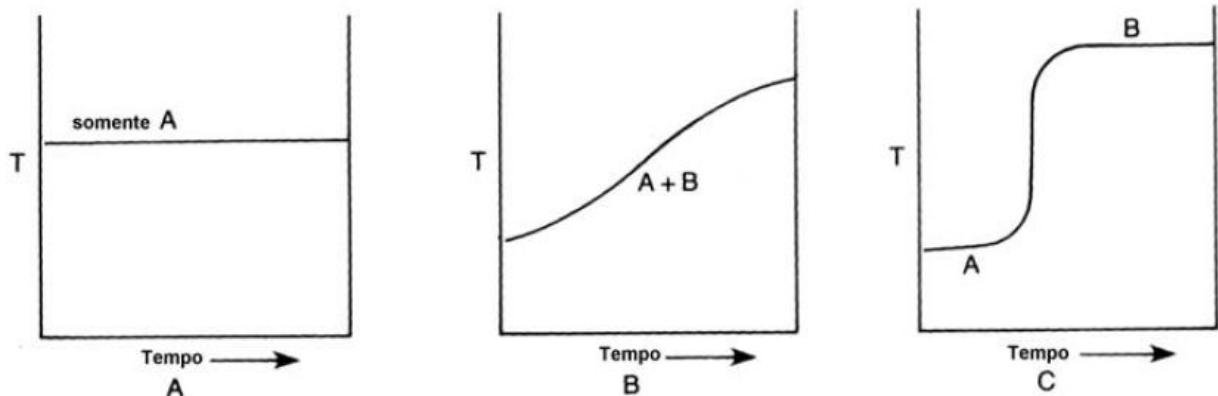


Figura 6: Temperatura durante uma destilação simples. (A)-um líquido puro;(B)- mistura de dois líquidos com pontos de ebulação próximos e (C)- mistura de dois líquidos com diferença de pontos de ebulação >25°C.

2.2 Procedimento experimental

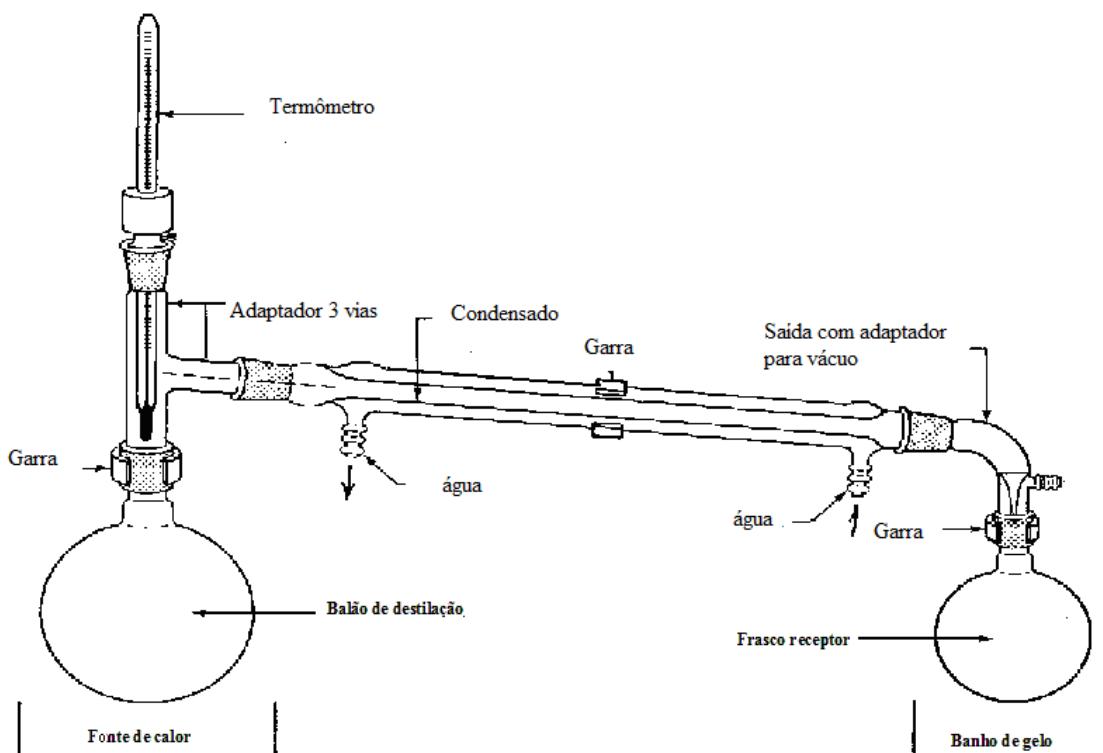


Figura 7: Aparelhagem para destilação simples

Neste experimento uma mistura de pigmentos vegetais e solvente (ou corante em solventete, ou água e cloreto de sódio) será separada por destilação simples.

- Monte, **com muito cuidado**, um aparelho como mostrado na figura 7, usando um balão de 250 mL como frasco de destilação e um erlenmeyer como frasco receptor, usando uma manta elétrica como fonte de aquecimento. Fixe os elementos de vidro com garras.
- Adicione ao frasco de destilação 100 mL da solução fornecida pelo professor e *algumas pérolas de vidro*. Não encha o balão mais do que pela metade. Adapte o termômetro.
- Ligue a água de resfriamento do condensador, com fluxo médio.
- Certifique-se de que todas as juntas estão firmemente unidas e aqueça o balão de destilação até que o líquido entre em ebulição e os vapores se desprendam. Caso a condensação ocorra antes da chegada dos vapores no condensador, forre o sistema com papel alumínio.
- Anote a temperatura do início da destilação. Recolhe a fração inicial do destilado (*cabeça da destilação*), a qual pode conter impurezas como sujeiras do condensador de refluxo.
- Quando a temperatura estabilizar troque o frasco e colete o destilado em frasco limpo, até que aproximadamente metade da mistura tenha destilado, anotando a temperatura dos vapores. Desligue o aquecimento e deixe o sistema resfriar antes de desmontá-lo.
- Se a solução usada foi de NaCl, faça um teste de pureza da água recolhida: coloque em 1 tubo de ensaio limpo 2 mL do líquido do frasco coletor e adicione 5 gotas de solução de nitrato de prata. Repita usando 2 mL do líquido do frasco de destilação. Observe.

3. QUESTÕES

- Qual a função das pérolas de vidro ou pedaços de porcelana?
- Por que o termômetro não deve mergulhar no líquido que está no balão?
- Por que a entrada de água deve ser feita pela parte inferior do condensador?
- Procure exemplos de substâncias presentes no cotidiano, obtidas por destilação.
- Por que se desprezam os 10% iniciais e finais da destilação?
- Compare a temperatura de destilação observada com a tabela abaixo. Qual solvente foi destilado no seu experimento?

AULA 4

DESTILAÇÃO FRACIONADA

	<p>1- INTRODUÇÃO</p> <p>A destilação fracionada destina-se a separação de dois ou mais líquidos que possuem pontos de ebulição próximos (diferença < 25°C), não sendo possível a separação por destilação simples.</p> <p>O tratamento teórico da destilação fracionada requer um conhecimento da relação entre os pontos de ebulição das misturas das substâncias e sua composição. Se estas curvas forem conhecidas, será possível prever se a separação será difícil ou não, ou mesmo se será possível.</p> <p>Segundo as leis de Raoult e Dalton, teremos:</p> $P_{atm} = X_A P_A^0 + X_B P_B^0$ <p>onde X_A e X_B são as frações molares dos líquidos A e B ($X_A+X_B=1$) e P_A^0 e P_B^0 as pressões de vapor dos líquidos A e B puros.</p> <p>2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</p> <p>Monte o aparelho de destilação como mostrado na figura 8, usando 50-100 mL da mistura de 2 solventes desconhecidos fornecida pelo professor, colocando pérolas de vidro no balão.</p> <p>Inicie lentamente a destilação para permitir que a composição dos vapores atinja equilíbrio na coluna de fracionamento.</p> <p>Acompanhe a temperatura de destilação no termômetro, recolhendo o destilado em proveta. Construa uma curva temperatura x volume (intervalos de 3 mL).</p>
<p>Figura 8: Aparelhagem para destilação fracionada</p>	

3- QUESTÕES

- a) Considerando a tabela a seguir, quais solventes estão presentes na mistura destilada?
- b) Sugira um método para determinar a composição de cada fração obtida na destilação fracionada.
- c) Como funciona uma coluna de fracionamento?

SOLVENTE	PONTO DE EBULIÇÃO (°C – 1 atm)	SOLVENTE	PONTO DE EBULIÇÃO (°C – 1 atm)
diclorometano	39,5	etanol	78,0
acetona	56,6	água	100,0
metanol	64,7	tolueno	110,6
hexano	68,7		

4- AZEÓTROPOS

Algumas misturas de 2 líquidos não podem ser separadas porque formam misturas azeotrópicas, as quais apresentam ponto de ebulação constante. Por exemplo, o azeótropo álcool etílico-água é uma mistura contendo 96% de álcool e 4 % de água, e ferve a temperatura constante (78,5°C).

5- DESCARTE

Os solventes destilados em temperatura estável estão puros. Eles serão transferidos para frascos limpos para reutilização em outras aulas práticas.

AULA 5: SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

1- INTRODUÇÃO

A solubilidade dos compostos orgânicos é uma propriedade física importante, de extrema importância em alguns métodos de extração de produtos e separação de misturas, por exemplo. O processo de solubilização de um composto resulta da interação entre a espécie que se deseja solubilizar (sólido) e o solvente que a dissolve (solvente). A solubilidade de uma substância orgânica está relacionada com sua estrutura molecular, especialmente com a polaridade das ligações e da espécie química como um todo (momento de dipolo). Os compostos apolares ou fracamente polares são solúveis em solventes apolares ou de baixa polaridade, enquanto que compostos de alta polaridade são solúveis em solventes também polares: “polar dissolve polar, apolar dissolve apolar” ou “semelhante dissolve semelhante”.

As substâncias orgânicas em geral, se dissolvem em líquidos também orgânicos (álcool, éter, benzeno, etc) chamados de solventes orgânicos.

Para que haja solubilização, é necessário que as forças de atração entre as moléculas do sólido e do solvente sejam intensas o suficiente para compensar o rompimento das forças de atração entre as moléculas do sólido e entre as moléculas do solvente.

► Ordem decrescente de polaridade de solventes

Água
Ácidos orgânicos (ácido acético)
Amidas
Álcool (etanol)
Aminas (anilina)
Aldeídos, cetonas (acetona)
Ésteres (acetato de etila)
Halogenados orgânicos (diclorometano)
Éteres (éter etílico)
Aromáticos (tolueno)
Alcanos (hexano)

Compostos orgânicos são geralmente pouco solúveis em água e tendem a se dissolver em outros solventes orgânicos, sejam eles polares ou apolares. Alguns compostos possuindo uma grande quantidade de grupos polares (por exemplo, carboidrato) ou uma baixa massa molecular (metanol, etanol, acetona) são solúveis em água. Maior a parte a parte apolar da molécula, menor a solubilidade em água.

Em alguns casos a solubilidade do composto orgânico está relacionada com a ocorrência de uma reação química, por exemplo reação ácido-base): um composto possuindo um grupo ácido carboxílico será solubilizado em meio básico devido a formação de sal (ligação iônica polar). Da mesma maneira, um composto com grupo básico poderá ser dissolvido em solução ácida.

2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Numerar tubos de ensaio de 1 a 8 e adicionar em cada um 3 mL da substância orgânica indicada na tabela. Em seguida adicione a cada tubo 3 mL de água destilada. Agite e anote a solubilidade. Repita o teste de solubilidade usando 3 mL de éter etílico. Anote os resultados na tabela.

Tubo	1	2	3	4	5	6	7	8
Substância	Acetona	Ácido acético	Diclorometano	Etanol	Éter etílico	Hexano	Octanol	Tolueno
Estrutura								
Solubilidade em água								
Solubilidade em éter etílico								

--	--	--	--	--	--	--	--

Numerar tubos de ensaio de 9 a 12. Em cada um adicione os 2 compostos orgânicos indicados na tabela. Agite e anote os resultados.

Tubo	9	10	11	12	12
Substância 1	Etanol (3 mL)	Etanol (3 mL)	Octanol (3 mL)	Anilina (1 mL)	Anilina
Estrutura					
Substância 2	Diclorometano	Hexano	Hexano	Água	Água + 3 gotas de ácido clorídrico 30%
Estrutura					
Solubilidade					

3- QUESTÕES:

- 1) Por que o octanol mesmo tendo uma hidroxila, não se comporta como um composto muito polar?
- 2) Por que o etanol dissolve em água completamente e o octanol não?
- 3) Por que determinados compostos orgânicos são solúveis em soluções ácidas e outros são solúveis em soluções básicas?

Descarte:

Os resíduos devem ser separados em solventes halogenados e não-halogenados

AULA 6

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO: SEPARAÇÃO DE UMA MISTURA ÁCIDO ACETILSALICÍLICO-ACETANILIDA

Ler Zubrick Capítulos 15 e 16 e 13 (O funil de Buchner e o frasco para filtragem)

1- INTRODUÇÃO

A extração líquida-líquida baseia-se no princípio que um determinado soluto distribui-se de modo equilibrado entre duas fases imiscíveis líquidas, em uma razão determinada pela solubilidade relativa do soluto em cada fase. Para a extração de compostos orgânicos a água é usada como solvente de extração, já que dissolve compostos iônicos, inorgânicos e orgânicos polares. O outro solvente usado deve ser imiscível em água, formando duas fases, ter um baixo ponto de ebulição, e não reagir com a substância extraída. Solventes adequados são: éter etílico, acetato de etila, diclorometano, hexano, éter de petróleo. A escolha do solvente depende da solubilidade da substância a ser extraída.

A fase da água é chamada de fase aquosa, a fase do solvente é chamada fase orgânica.

Se dois compostos forem ambos solúveis em um solvente orgânico e insolúveis na água, estes compostos podem ainda ser separados através de uma extração ácido-básica se um deles puder ser convertido para um sal solúvel em água. Nesse caso a fase aquosa poderá conter uma base (NaOH , NaHCO_3 , K_2CO_3 , ...) para a remoção de compostos ácidos da fase orgânica ou um ácido (HCl) para a remoção de compostos básicos da fase orgânica. A proporção do composto em cada fase dependerá do seu pK_a e do pH do meio.

Aplicações do processo de extração:

Remoção de um composto orgânico de uma solução quando a destilação não é possível (composto sólido ou instável ao calor).

"Lavagem" de uma solução de um soluto orgânico em um solvente orgânico para retirar impurezas inorgânicas ou orgânicas solúveis em água.

Coeficiente de distribuição K_D (coeficiente de partição K_p)

K_D = razão entre as concentrações do soluto em cada solvente

Conhecendo o K_D de um composto dado em um sistema de solventes dado, pode ser prever qual proporção será extraída.

Exemplo: a solubilidade do composto A em água é de 0,600 g / 100 mL da água e de 12,6 g / 100 mL em Peter etílico..

$K_D = [\text{A}]_{\text{éter}}/[\text{A}]_{\text{água}} = (12,6/100)/(0,6/100) = 21$. A maior parte do composto A será encontrado na fase orgânica.

Extrair uma mistura com diversas (geralmente três) parcelas pequenas do solvente é mais eficiente do que extrair com uma parcela grande do solvente.

Influência do pH

Equação de Henderson-Hasselbach

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = pK_a$$

$$[\text{AH}] = [\text{A}^-]$$

$$\text{pH} < pK_a$$

$$[\text{AH}] > [\text{A}^-]$$

$$\text{pH} > pK_a$$

$$[\text{AH}] < [\text{A}^-]$$

2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta aula será separada uma mistura de ácido acetilsalicílico e de acetanilida através de uma extração ácido-básica.

Em um vidro de relógio, pese 1 g da mistura fornecida. Transfira para um bêquer e adicione 30 mL de éter etílico, usando uma porção para lavar o vidro de relógio. Dissolva totalmente o sólido e, após conferir que a torneira está fechada, transfira a solução para o funil de separação. Adicione ao funil de separação 10 mL de uma solução de NaHCO_3 10%. Agite levemente e espere a efervescência cessar.

Tampe o funil, e remova-o do anel de ferro. Segura a tampa e a torneira firmemente, e inverta o funil de separação como mostrado na figura 9. Abra lentamente a torneira para liberar a pressão. Feche a torneira, agite o funil mais uma vez e libere a pressão. Repita o processo até não haver mais escapamento de gás e deixe o funil em repouso no anel de ferro até que as 2 fases se separem.



Figura 9: Manuseio do funil de separação

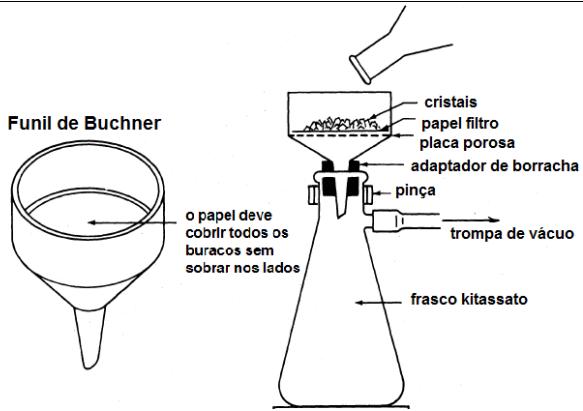


Figura 10: Filtração a vácuo

Remova a tampa e, abrindo a torneira, transfira a fase aquosa para um erlenmeyer de 125 mL.

Repita toda a operação acima com mais duas porções de 10 mL de bicarbonato de sódio 10%, juntando todos os extratos aquosos no mesmo frasco (volume final ~30 mL)

Adicione cerca de 0,5 g de NaCl sólido ao extrato aquoso e agite bem para dissolver todo o sal. Os íons serão solvatados pela água, diminuindo a solubilidade do composto orgânico na solução salina aquosa.

Na capela adicione lentamente, com agitação, 10 mL de ácido clorídrico concentrado ao extrato aquoso.

Refrigere a mistura em um banho frio (gelo + água) até aparecer um precipitado branco. Se não aparecer cristais após 15 minutos, adicionar mais 2 mL de HCl.

Durante este tempo, adicione 15 mL de água destilada à fase orgânica contida no funil de separação. Misture bem e deixe em repouso. Descarte a fase aquosa inferior e transfira a fase orgânica para um erlenmeyer ou um bêquer. Adicione aproximadamente 0,5 g de sulfato de sódio (ou de magnésio) anidro. Este agente dessecante irá remover vestígios de água da fase etérea. Deixe em repouso por alguns minutos e filtre para um balão previamente pesado. Evapore o solvente em rotavapor. Recupere o éter em frasco adequado. Pese o balão novamente e determine o rendimento do processo, baseado no teor da mistura inicial.

Colete os cristais de ácido acetilsalicílico que precipitaram da fase aquosa, usando um funil de buchner (figura 10). Fixe bem o kitassato no suporte antes de iniciar a filtração. Lave os cristais com um pouco de água gelada. Quando terminar, desconecte a mangueira **antes de fechar a água**, a fim de evitar um eventual refluxo de água para o kitassato.

Transfira os cristais para um frasco previamente pesado, indicando no rótulo data, nome e n° da prática. Depois de uma semana pese novamente e determine o rendimento do processo.

3- QUESTÕES

- Procure as estruturas do ácido acetilsalicílico e da acetanilida. Identifique os grupos funcionais presentes.
- Escreva a equação da reação que ocorre quando NaHCO_3 10% é adicionado. ($\text{pK}_a \text{ RCOOH}/\text{RCOO}^- = 5$)
- Em qual fase se encontram cada um dos compostos?
- Quais são as vantagens e desvantagens do uso do éter etílico como solvente de extração?
- Se usasse diclorometano em vez de éter etílico, qual seria a posição relativa das fases aquosa e orgânica?
- Porque a solução contendo o ácido acetilsalicílico deve ser resfriada antes da filtração?
- Por que o ácido acetilsalicílico precipita quando a camada aquosa é acidificada com HCl?
- Qual foi o rendimento do processo. Como explicaria esse resultado?

4- DESCARTE

A fase aquosa ácida recuperada na filtração a vácuo será transferida para o frasco adequado (consultar o professor).

Após cálculo dos rendimentos a acetanilida e o ácido acetilsalicílico serão recuperados em frascos separados e rotulados.

O éter etílico separado no rotavapor será recuperado para purificação posterior.

AULA 7

CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

Ler Zubrick Capítulos 27, 28 e 29.

1- INTRODUÇÃO

A cromatografia é uma técnica utilizada para analisar, identificar ou separar os componentes de uma mistura. A cromatografia é definida como a separação de dois ou mais compostos diferentes por distribuição entre fases, uma das quais é estacionária e a outra móvel.

A mistura é adsorvida em uma fase fixa, e uma fase móvel "lava" continuamente a mistura adsorvida. Pela escolha apropriada da fase fixa e da fase móvel, além de outras variáveis, pode-se fazer com que os componentes da mistura sejam arrastados ordenadamente. Aqueles que interagem pouco com a fase fixa são arrastados facilmente e aqueles com maiores interações ficam mais retidos. As interações envolvidas são: formação de sais, coordenação, pontes de hidrogênio, dipolo-dipolo, Van der Waals.

Dependendo da natureza das duas fases envolvidas têm-se diversos tipos de cromatografia: sólido-líquido (coluna, camada fina, papel); líquido-líquido (HPLC); gás-líquido (CG).

2- CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

A cromatografia em camada fina (ou delgada) é uma técnica simples, barata e muito importante para a separação rápida e análise qualitativa ou quantitativa de pequenas quantidades de material. Ela é usada para determinar a pureza do composto, identificar componentes em uma mistura comparando-os com padrões; acompanhar o curso de uma reação pelo aparecimento dos produtos e desaparecimento dos reagentes e ainda para isolar componentes puros de uma mistura.

Na cromatografia de camada delgada a fase líquida ascende por uma camada fina do adsorvente estendida sobre um suporte. Após a aplicação da amostra, a placa é colocada verticalmente em um recipiente fechado (cuba cromatográfica) que contém uma pequena quantidade de solvente. À medida que o solvente sobe pela placa, a amostra é compartilhada entre a fase líquida móvel e a fase sólida estacionária. Durante este processo, os diversos componentes da mistura são separados. Quando estiverem presentes várias substâncias, cada uma se comportará segundo suas propriedades de solubilidade e adsorção, dependendo dos grupos funcionais presentes na sua estrutura. Cada mancha que aparece na placa corresponde a um componente presente na mistura original (figura 11)

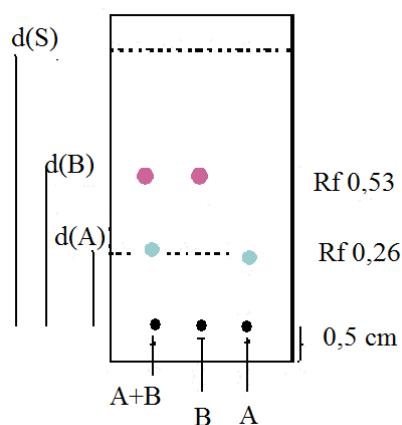


Figura 11: Cromatografia em camada delgada de uma mistura A+B

Depois que o solvente atingiu o topo da placa, esta é retirada da cuba. Quando os componentes são substâncias coloridas, as manchas são visíveis. Quando os compostos são incolores a placa deve ser “revelada” usando um “revelador”: vapores de iodo (reage com compostos orgânicos formando complexos de cor amarela); nitrato de prata (para derivados halogenados), 2,4-dinitrofenilidrazina (para cetonas e aldeídos), verde de bromocresol (para ácidos), ninidrina (para aminas), etc.

Um parâmetro usado em cromatografia é o “fator de retenção” de um composto (R_f). Na cromatografia de camada fina, o R_f é função da fase estacionária usada e do eluente.

$$R_f = \frac{d_c}{d_s}$$

d_c = distância percorrida pelos componentes da mistura; d_s = distância percorrida pelo eluente.

2.1- Efeito do solvente no valor de R_f

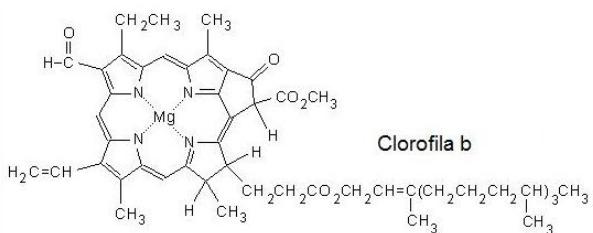
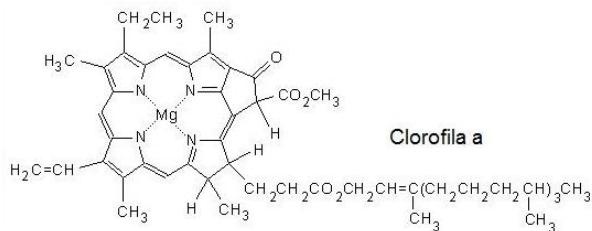
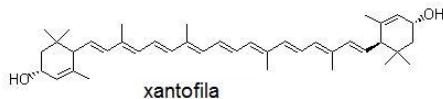
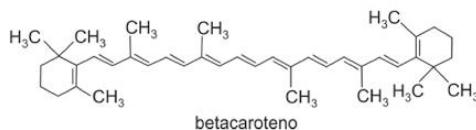
A mistura usada para a separação por CCD pode ser um extrato de vegetal: resíduo da destilação simples; trituração de folhas de espinafre em acetato de etila ou acetona, seguida por filtração e concentração da fase orgânica. Serão usados 3 eluentes de polarides diferentes: apolar (benzina ou hexano); polar (acetona) e mistura acetona:benzina 4:6.

3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Aplique a amostra de vegetal na parte inferior da placa, a 0,5 cm da base da placa de sílica-gel. Coloque a placa na cuba cromatográfica contendo o eluente, de maneira que o nível de eluente esteja **abaixo** do nível das manchas na placa.

Após a eluição retire a placa da cuba e deixe-a secar.

Compare os cromatogramas obtidos.



4- QUESTÕES

- Calcule o R_f dos principais pigmentos separados nos experimentos.
- Interprete os resultados em função da estrutura dos pigmentos.
- Se os componentes da mistura, após a eluição cromatográfica, apresentam manchas incolores, qual o processo empregado para visualizar estas manchas na placa cromatográfica?
- O que é e como é calculado o R_f ?
- Quais os usos mais importantes da cromatografia de camada fina?

AULA 8

CROMATOGRAFIA EM COLUNA

A cromatografia em coluna é uma técnica de partição entre duas fases, sólida e líquida, baseada na capacidade de adsorção e solubilidade. A fase estacionária deve ser um material insolúvel na fase líquida associada. A mistura a ser separada é colocada no topo da coluna usando um eluente menos polar. A polaridade do eluente é aumentada gradativamente, aumentando assim o seu poder de arraste de substâncias mais polares. Uma seqüência de eluentes normalmente utilizada poderia ser: hexano, éter etílico, acetato de etila, etanol, metanol, água e ácido acético

Os diferentes componentes da mistura se moverão com velocidade distintas dependendo de sua afinidade relativa pelo adsorvente (grupos polares interagem melhor com o adsorvente) e também pelo eluente. A capacidade de um determinado eluente em arrastar um composto adsorvido na coluna depende da polaridade do solvente com relação ao composto. Em geral, os compostos apolares passam através da coluna com uma velocidade maior do que os compostos polares, porque 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 compostos podem ser eluídos sem serem separados. Por uma escolha cuidadosa das condições, praticamente qualquer mistura pode ser separada (figura 12).

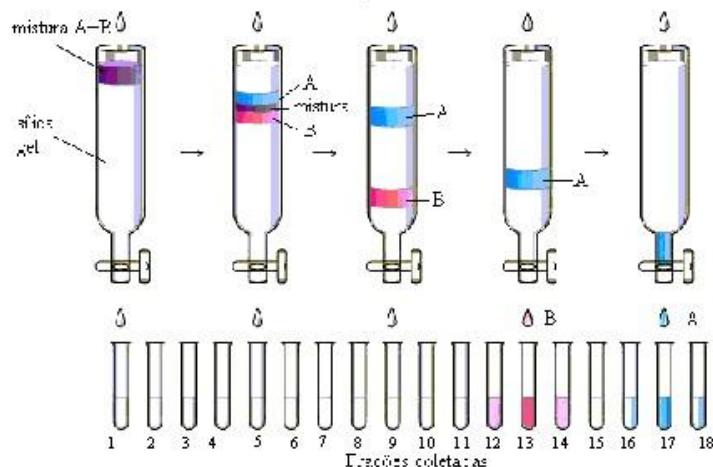


Figura 12: Cromatografia em coluna.

2- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- Adapte um pequeno chumaço de algodão na parte inferior da coluna, com cuidado para não compacta-lo demais e obstruir a saída.
- Preencha 1/3 da coluna com sílica-gel (10 g). Compacte a coluna golpeando-a suavemente com tapas leves.
- Com o auxílio de uma pipeta distribua cuidadosamente 2 mL de uma solução de pigmento em cima da coluna.
- Abra a torneira da coluna.
- Após a adsorção da amostra pela coluna, verta cuidadosamente o benzina (ou hexano) pelas paredes internas da coluna, tomando cuidado para não perturbar a superfície do sílica-gel. Complete com o solvente até observar a eluição do primeiro composto. Em seguida elua com acetona.

3- QUESTÕES

- a) Se os componentes da mistura estivessem incolores, como poderia saber quando são eluídos da coluna?
- b) Porque não pode perturbar a superfície da sílica gel?
- c) Quais são os principais usos da crnmatografia em coluna?

4- DESCARTE

Os solventes usados serão transferidos para os frascos de descarte previstos para isso.

AULA 9

PROPRIEDADES E REATIVIDADE DOS ALCANOS E ALCENOS

1- INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos, compostos orgânicos constituídos apenas de carbono e hidrogênio, são os principais constituintes do petróleo e servem de matéria prima para a obtenção industrial de plásticos, corantes, inseticidas, etc... Eles são divididos em quatro grupos: alcanos (hidrocarbonetos saturados), alcenos (hidrocarbonetos insaturados), alcinos (hidrocarbonetos insaturados com ligação tríplice) e hidrocarbonetos aromáticos.

Os alcanos são amplamente encontrados na natureza. O mais simples da classe, o metano, é produzido pela decomposição anaeróbica dos vegetais, causada por bactérias.

Os alcenos são também largamente encontrados em diversos organismos animais e vegetais, muitos deles apresentando atividade biológica. O etileno por exemplo é um hormônio de plantas que induz o amadurecimento de frutas; o beta-caroteno é um precursor da vitamina A e é responsável pela cor laranja da cenoura; o limoneno é um dos constituintes da essência do limão.

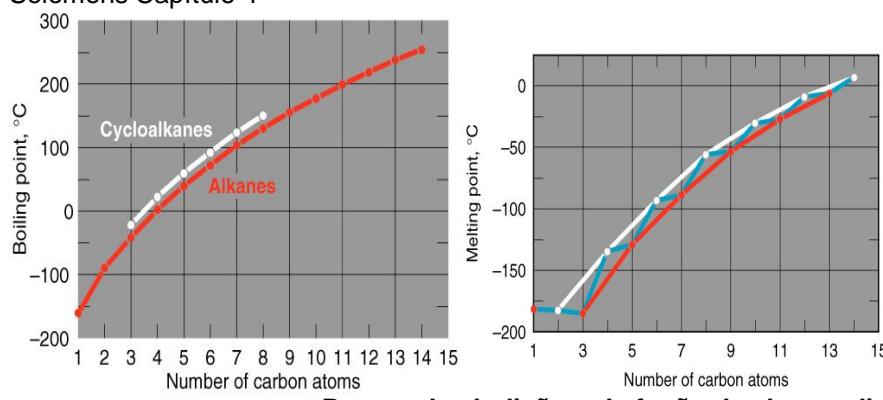
Existem poucos alcinos de ocorrência natural, e poucos compostos naturais possuindo o grupo funcional alcino. O menor composto da classe é o acetileno, usado em maçaricos.

Os hidrocarbonetos aromáticos possuem na sua estrutura o ciclo benzeno. As principais fontes são a hulha e o petróleo.

Esses quatro grupos de compostos orgânicos possuem propriedades físico-químicas diferentes, podendo ser caracterizados por testes simples. Nesta aula prática serão contemplados compostos da classe dos alcanos, dos alcenos e dos hidrocarbonetos aromáticos.

1.1 Propriedades físicas

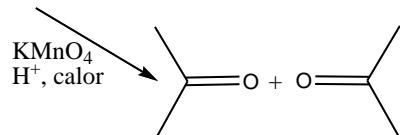
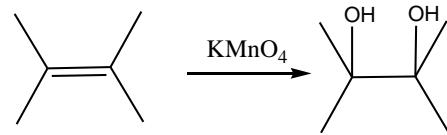
Solomons Capítulo 4



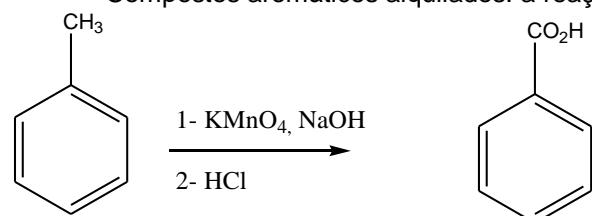
Pontos de ebulação e de fusão de alcanos lineares

1.2 Propriedades químicas

a) Oxidação

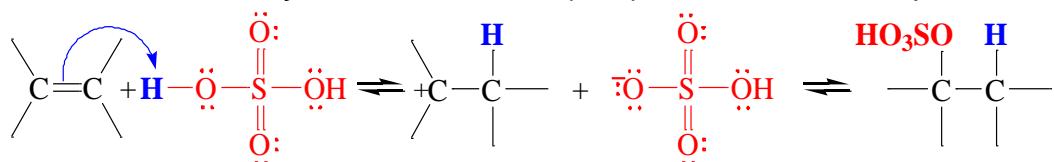


- Compostos aromáticos alquilados: a reação ocorre no substituinte.



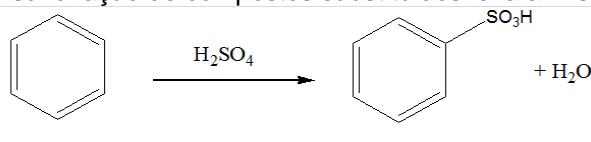
b) Sulfonação

- Alcanos: a reação ocorre em alkanos de mais de 7 carbonos, em presença de ácido sulfúrico e aquecimento (obtenção de detergentes).
- Alcenos: formação de bissulfatos de alquila, possibilidade de rearranjo catiônico



- Aromáticos

A sulfonação de compostos substituídos leva a misturas de produtos, dependendo dos grupos presentes.



2- PROCEDIMENTO

2.1 Propriedades físicas

Amostras: parafina, hexano, cicloexeno, tolueno, benzina, etc...

- Examine as amostras fornecidas comparando-as quanto ao odor e viscosidade. Anote os resultados.
- Em um tubo de ensaio adicione 0,5 mL da substância testada e em seguida, gote a gota, 0,5 mL de água destilada. Agite e observe. Conclua sobre a solubilidade e densidade relativa dos compostos testados.
- Solubilidade em éter de petróleo: repita o teste do item b) usando 0,5 mL da substância testada e 0,5 mL de éter petróleo. Compare com os resultados anteriores. Explique.

Amostra				
Solubilidade em água				
Solubilidade em éter				
Densidade relativa				

2.2 Propriedades químicas

Amostras: hexano, cicloexeno, extrato de tomate, tolueno.

- Reação de oxidação com KMnO_4

Em um tubo de ensaio adicione 0,5 mL do composto testado e goteje a solução aquosa de KMnO_4 , agitando após cada adição. Anote as mudanças observadas e os volumes usados, até um máximo de 1 mL. Para o extrato de tomate adicionar cuidadosamente a solução de KMnO_4 , sem agitar. Observe as mudanças que ocorrem na superfície do extrato.

- Reação com H_2SO_4 concentrado: em um tubo de ensaio adicione 0,5 mL do composto testado. Coloque o tubo em banho de gelo e, na capela, adicione 0,3 mL de ácido sulfúrico concentrado (CUIDADO). Agite e observe.

3- QUESTÕES

- Quais os tipos de reação que ocorrem com os alkanos?
- Quais os tipos de reação que ocorrem com os alcenos?
- Quais os tipos de reação que ocorrem com o tolueno?
- Escreva as equações das reações ocorridas em cada teste.
- Por que os alkanos podem ser usados como solventes orgânicos na realização de medidas, reações e extrações de materiais?

4- DESCARTE

Frasco 1: reação com permanganato

Frasco 2: reação com ácido sulfúrico

AULA 10

OBTENÇÃO DE SABÃO

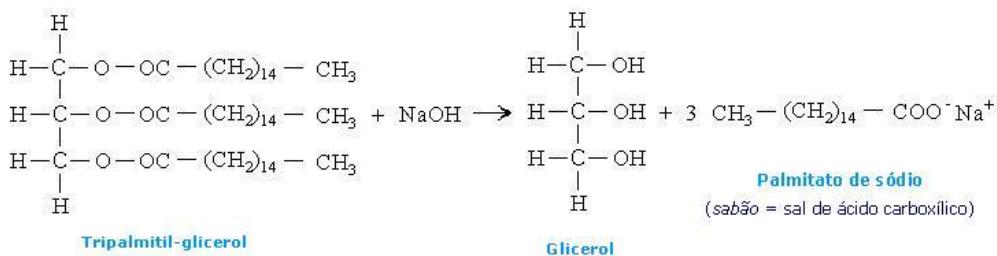
1- INTRODUÇÃO

Quimicamente os lipídeos são definidos como substâncias orgânicas solúveis em solventes orgânicos apolares (hexano, clorofórmio, éter etílico, etc.) e insolúveis em água. Essa ampla definição abrange compostos com estruturas variadas: triacilgliceróis, ceras, esteróis, vitaminas lipossolúveis, derivados de ácidos graxos (Figura 5.1). São classificados como lipídeos simples (ésteres de ácidos graxos e álcoois), lipídeos compostos (contêm outros grupos além dos ésteres de ácidos e álcoois), e lipídeos derivados (compostos obtidos na hidrólise das duas classes precedentes). Óleos e gorduras são lipídeos possuindo a mesma estrutura (triacilgliceróis), porém diferem pelas propriedades físicas e pela origem. Os óleos, geralmente obtidos de fonte vegetal são líquidos a temperatura ambiente, enquanto as gorduras, na sua maioria. No quadro I estão indicadas as quantidades de óleo de algumas fontes comercialmente usadas para sua extração.

Tabela 2 – Teor de óleo de algumas fontes.

Fonte	Óleo (%)
Amendoim	45
Soja	15 a 25
Algodão	35 a 40
Oliva	15 a 25
Gergelim	50

Óleos e gorduras são ésteres de glicerol e ácidos graxos, ou triglicerídeos (TG) ou triacilglicerídeos. Estes glicerídeos são facilmente hidrolisados em meio alcalino a quente, liberando o glicerol e formando **sais de ácidos graxos** (esquema 1). Esses sais são os **SABÕES** e a reação, que é denominada **SAPONIFICAÇÃO**, é a via de fabricação dos sabões encontrados comercialmente.



Esquema 1: Reação de saponificação

A reação de saponificação é usada na determinação de índices característicos do óleo analisado.

- O índice de saponificação é definido como a quantidade de hidróxido de sódio ou potássio (expressa em miligramas) necessária para saponificar 1g de amostra. Seu valor é interpretado como indicador de qualidade.

- O índice de éster determina a quantidade real de triglicerídeos presentes na amostra é obtido pela o índice de saponificação e o índice de acidez (quantidade de hidróxido de potássio (mg) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra do óleo).

Abaixo estão listados os índices de saponificação dos principais óleos.

Óleo de rícino: 180

Óleo de algodão: 196

Óleo de amendoim: 190

Óleo de milho: 190

Óleo de coco de babaçu: 247

Óleo de palma (azeite de dendê): 247

Na sua forma de sal (carboxilato de sódio), o ácido graxo é constituído por duas porções que apresentam características distintas (figura 1): uma cabeça polar iônica hidrofílica (tende a se dissolver na água), e uma longa cadeia carbônica apolar e hidrofóbica. As moléculas possuindo essas propriedades são também chamadas de anfóteras. Em contato com a água as porções hidrofóbicas se juntam, minimizando o contato com as moléculas de água polares, formando a estrutura esférica chamada micela.

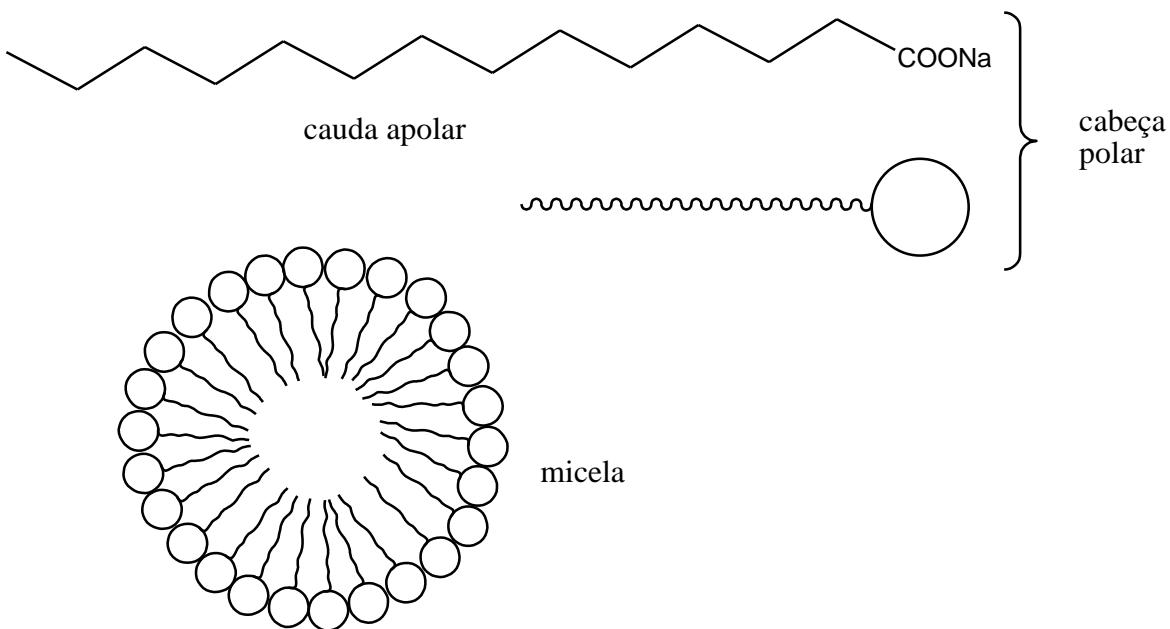


Figura 13

2- PROCEDIMENTO

Coloque 3 g de óleo ou gordura, 5 mL de NaOH 30% e 5 mL de etanol em um balão redondo de 125 mL, prenda um condensador de refluxo e ferva durante 30 minutos.

Enquanto o aquecimento estiver ocorrendo prepare à parte uma solução salina com 10 g de NaCl em 30 mL da água. Agite bastante para que o sólido se dissolva.

Após 30 minutos, remova o balão do banho-maria e resfrie em água corrente. Derrame a solução salina concentrada no balão e agite a mistura por 3 a 4 minutos em banho de gelo. Filtre a vácuo o sólido obtido e lave-o com um pouco de água gelada.

Realize os experimentos a seguir com pequenas porções do sólido:

- Dissolva uma pequena parte do precipitado em 3 mL de água da torneira, agite bem e observe o resultado.
- Dissolva a metade do precipitado em 10 mL de água e acidifique com 10 mL de ácido sulfúrico diluído. Filtre o precipitado resultante e use pequenas porções para os testes a seguir:
 - teste sua solubilidade em água
 - teste sua propriedade espumante
 - compare com os resultados obtidos a)
 - agite vigorosamente um pouco do precipitado com 1 mL de solução de hidróxido de sódio (1 mL). Determine se a solução resultante possui propriedades espumantes.

3- QUESTÕES

- Escreva a equação de reação de hidrólise dos glicerídeos.
- Qual o papel do etanol?
- Explique o que acontece em cada um dos testes, escrevendo as equações das reações.
- Cite 2 métodos de extração de óleos/gorduras.
- Porque o sabão limpa?