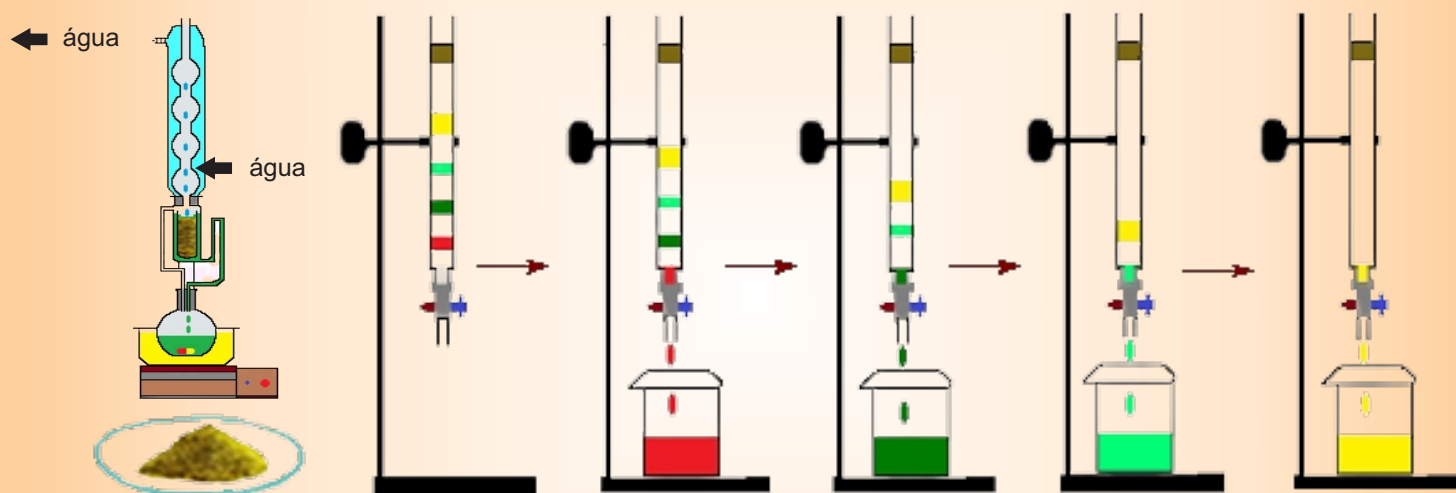


Mário José Junges
Fernando Junges

Compreendendo técnicas experimentais de **QUÍMICA ORGÂNICA**

Volume I



**COMPREENDENDO
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS
DE QUÍMICA ORGÂNICA**



UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE – FURG

Reitor

DANILO GIROLDO

Vice-Reitor

RENATO DURO DIAS

Chefe do Gabinete do Reitor

JACIRA CRISTIANE PRADO DA SILVA

Pró-Reitor de Extensão e Cultura

DANIEL PORCIUNCULA PRADO

Pró-Reitor de Planejamento e Administração

DIEGO D'ÁVILA DA ROSA

Pró-Reitor de Infraestrutura

RAFAEL GONZALES ROCHA

Pró-Reitora de Graduação

SIBELE DA ROCHA MARTINS

Pró-Reitora de Assuntos Estudantis

DAIANE TEIXEIRA GAUTÉRIO

Pró-Reitora de Gestão e Desenvolvimento de Pessoas

LUCIA DE FÁTIMA SOCOOWSKI DE ANELLO

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

EDUARDO RESENDE SECCHI

Pró-Reitora de Inovação e Tecnologia da Informação

DANÚBIA BUENO ESPÍNDOLA

EDITORA DA FURG

Coordenadora

CLEUSA MARIA LUCAS DE OLIVEIRA

COMITÊ EDITORIAL

Presidente

DANIEL PORCIUNCULA PRADO

Titulares

ANDERSON ORESTES CAVALCANTE LOBATO

ANGELICA CONCEIÇÃO DIAS MIRANDA

CARLA AMORIM NEVES GONÇALVES

CLEUSA MARIA LUCAS DE OLIVEIRA

EDUARDO RESENDE SECCHI

ELIANA BADIALE FURLONG

LEANDRO BUGONI

LUIZ EDUARDO MAIA NERY

MARCIA CARVALHO RODRIGUES

Editora da FURG

Campus Carreiros

CEP 96203 900 – Rio Grande – RS – Brasil

editora@furg.br

Integrante do PIDL

Editora Associada à
ABEU
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA
DAS EDITORAS UNIVERSITÁRIAS

EDUNI-SUL
ASSOCIAÇÃO DAS EDITORAS
UNIVERSITÁRIAS DA REGIÃO SUL

Mário José Junges
Fernando Junges

**COMPREENDENDO
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS
DE QUÍMICA ORGÂNICA**

Volume 1



Rio Grande
2023

© Mário José Junges; Fernando Junges

2023

Imagem da capa: Fernando Junges

Imagem da contracapa: <https://www.freepik.com/>

Designer da capa: Murilo Borges

Formatação e diagramação: Cinthia Pereira

Revisão ortográfica e linguística: Júlio Marchand

Ficha Catalográfica

J95c Junges, Mário José.
Compreendendo técnicas experimentais de Química Orgânica [Recurso Eletrônico] / Mário José Junges, Fernando Junges. – Rio Grande, RS : Ed. da FURG, 2023.
252 p. : il. – (v. 01)

Modo de acesso: <http://repositorio.furg.br>
ISBN 978-65-5754-196-8 (eletrônico)

1. Química Orgânica 2. Laboratório de química
3. Técnicas de laboratório I. Junges, Fernando II. Título.

CDU 547

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos – CRB10/2344

*“Triste época!
É mais fácil desintegrar um átomo
do que acabar com um preconceito.”
Albert Einstein*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Itens de proteção individual e coletiva	33
Figura 2.2 – Pictogramas de riscos em laboratórios químicos	36
Figura 2.3 – Baía de <i>Minamata</i>	38
Figura 2.4 – Principais tipos de extintores	40
Figura 2.5 – Capela de exaustão	41
Figura 2.6 – Caixa de primeiros socorros	42
Figura 4.1 – Principais materiais de laboratório	56
Figura 5.1 – Retorta de destilação	60
Figura 5.2 – Técnica de destilação simples	62
Figura 5.3 – Conceito de pressão de vapor	63
Figura 5.4 – Evaporação em sistema aberto e sistema fechado	64
Figura 5.5 – Curva de pressão de vapor x temperatura	65
Figura 5.6 – Destilação à pressão reduzida	66
Figura 5.7 – Pontos de ebulição em pressões diferentes	67
Figura 5.8 – Pedras de ebulição e fontes de aquecimento	68
Figura 5.9 – Fontes de calor mais seguras	68
Figura 5.10 – Ponto de ebulição pelo método do tubo capilar	69
Figura 5.11 – Alcoolômetro – Escala indicadora em percentagem (%) ..	71
Figura 5.12 – Conversão de graus INPM em graus GL	72
Figura 6.1 – Técnica de destilação fracionada	79
Figura 6.2 – Esquema de uma coluna de fracionamento	81
Figura 6.3 – Diagrama de um sistema binário ideal	82
Figura 6.4 – Coluna empacotada com anéis uniformes	84
Figura 6.5 – Curva de ponto de ebulição x composição	85
Figura 6.6 – Mistura ideal x Azeótropo mínimo x Azeótropo máximo ..	86
Figura 6.7 – Destilação azeotrópica de ponto mínimo	86
Figura 6.8 – Azeótropo Metanol e Clorofórmio	87
Figura 6.9 – Destilação azeotrópica de ponto máximo	88
Figura 6.10 – Azeótropo Água e Ácido Nítrico	89
Figura 6.11 – Azeótropo Água e Ácido Fórmico	90
Figura 6.12 – Quebra azeotrópica com óxido de cálcio	95
Figura 6.13 – Quebra azeotrópica por sulfonação	96
Figura 6.14 – Temperatura x fração molar de A e B.....	101
Figura 6.15 – Pressão de vapor x fração molar de A e B.....	101
Figura 7.1 – Destilação com arraste a vapor em balão extra	104
Figura 7.2 – Arraste a vapor com funil de decantação	104
Figura 7.3 – Pressão de vapor da mistura bromobenzeno e água	108
Figura 7.4 – Arraste a vapor sem superaquecimento	109
Figura 7.5 – Arraste a vapor com superaquecimento	110
Figura 8.1 – Fusão e congelamento da água	120
Figura 8.2 – Estados físicos da água	120

Figura 8.3 – Congelamento e super-resfriamento	120
Figura 8.4 – Pressão de vapor x temperatura no ponto “M”	121
Figura 8.5 – Adição de naftaleno ao alfa-naftol	123
Figura 8.6 – Diagrama de composição x ponto de fusão	124
Figura 8.7 – Diagrama de composição do fio de solda	125
Figura 8.8 – Técnica de ponto de fusão em tubo capilar	126
Figura 8.9 – Técnica de ponto de fusão em tubo de <i>Thiele</i>	127
Figura 8.10 – Aparelho de ponto de fusão	127
Figura 8.11 – Esquema de um aparelho de ponto de fusão	129
Figura 9.1 – Solventes mais utilizados na recristalização	134
Figura 9.2 – Impureza mais solúvel que o produto principal	136
Figura 9.3 – Produto principal mais solúvel que a impureza	137
Figura 9.4 – Formação de núcleos de cristalização	139
Figura 9.5 – Cristalização por semeadura de cristais	140
Figura 9.6 – Testes para a escolha de um par de solventes	142
Figura 9.7 – Cristalização com um par de solventes	142
Figura 9.8 – Cristalização de substâncias não inflamáveis	143
Figura 9.9 – Cristalização de substâncias inflamáveis	143
Figura 9.10 – Funil para filtração a quente	144
Figura 9.11 – Filtração a vácuo	145
Figura 9.12 – Cristais purificados	145
Figura 9.13 – Cristais em dessecador e bomba de vácuo	146
Figura 9.14 – Tratamento de cristais impuros com carvão ativado....	147
Figura 9.15 – Papel de filtro especial	147
Figura 9.16 – Evaporador rotatório / rotavapor	148
Figura 10.1 – Sílica dessecante	152
Figura 10.2 – Sílica sem indicador e sílica com indicador	153
Figura 10.3 – Gráfico de CuSO_4 dessecante reversível	153
Figura 10.4 – Secagem de cristais com bomba de vácuo	155
Figura 10.5 – Fenômeno da deliquescência	156
Figura 10.6 – Cristais de NaOH deliquescentes	157
Figura 10.7 – Eflorescências em alvenarias	157
Figura 10.8 – Cristal de NaCl em ambiente úmido	159
Figura 10.9 – Técnica de secagem	160
Figura 10.10 – Preparação do papel filtro pregueado	160
Figura 11.1 – Solute “S” em solventes imiscíveis	164
Figura 11.2 – Passos para a extração líquido-líquido	167
Figura 11.3 – Interações íon-dipolo	168
Figura 11.4 – Efeito “ <i>salting-out</i> ”	168
Figura 11.5 – Extrações com pequenos volumes	170
Figura 11.6 – Extração única	171
Figura 11.7 – Uso de funil de separação	174
Figura 11.8 – Extração com formação de emulsão	176
Figura 11.9 – Titulação para quantificar o soluto não extraído	177
Figura 12.1 – Comparativo de acidez entre pK_a x K_a	182
Figura 12.2 – Escala de pH	184
Figura 12.3 – pHmetros e papel indicador universal	184
Figura 12.4 – Fluxograma de extração ácido-base	185
Figura 12.5 – Técnica de extração simples líquido-líquido	186

Figura 12.6 – Peças do extrator <i>Soxhlet</i>	187
Figura 12.7 – Extrator <i>Soxhlet</i> em operação	188
Figura 13.1 – Diagrama de fases	197
Figura 13.2 – Estados físicos da matéria	198
Figura 13.3 – Sublimação em temperatura ambiente	198
Figura 13.4 – Sistema de “dedo frio” em <i>Erlenmeyer</i>	199
Figura 13.5 – Sistemas de “dedo frio” em outros modelos	200
Figura 13.6 – Parâmetros gráficos do diagrama de fases	200
Figura 13.7 – Sublimação atípica do hexacloroetano	203
Figura 13.8 – Diagrama de fases do dióxido de carbono	203
Figura 13.9 – Diagrama de fases da água	205
Figura 13.10 – Estrutura cristalina hexagonal do gelo	205
Figura 13.11 – Esquema de um aparelho liofilizador	206
Figura 13.12 – Técnicas de sublimação.....	207
Figura 13.13 – Sublimação do naftaleno	208
Figura 13.14 – Montagem do sistema de “dedo frio”	208
Figura 13.15 – Aplicação do diagrama de fases	209
Figura 14.1 – Foto de <i>Martin e Synge</i>	212
Figura 14.2 – Aplicação do eluente sobre o extrato de folhas maceradas ..	214
Figura 14.3 – Separação de pigmentos vegetais	215
Figura 14.4 – Cromatograma em camada delgada – Teste forense ...	216
Figura 14.5 – Mecanismo de separação de substâncias	218
Figura 14.6 – Afinidade pelos sítios ativos x fase estacionária	219
Figura 14.7 – Experimento confirmatório do mecanismo da cromatografia	220
Figura 14.8 – Fases estacionárias usadas em cromatografia	223
Figura 14.9 – Placas cromatográficas x dimensões	224
Figura 14.10 – Preparo manual de placas de testes	225
Figura 14.11 – Secagem de placas em dessecador com sílica	225
Figura 14.12 – Preparo de placas preparativas	226
Figura 14.13 – Estante de alumínio para secagem de placas	226
Figura 14.14 – Preparo da solução para aplicação cromatográfica ..	227
Figura 14.15 – Aplicação da amostra na placa cromatográfica	227
Figura 14.16 – Retoque no ponto de aplicação	228
Figura 14.17 – Cromatografia em camada delgada (CCD)	229
Figura 14.18 – Cabines de luz UV para a revelação de cromatogramas ..	229
Figura 14.19 – Revelação de cromatograma em vapores de iodo	230
Figura 14.20 – Parâmetros usados no cálculo do R_f	230
Figura 14.21 – Molécula de celulose	231
Figura 14.22 – Fibras de celulose com capa hídrica	232
Figura 14.23 – Cromatografia de partição em papel	232
Figura 14.24 – A massa da fase estacionária determina a separação cromatográfica	233
Figura 14.25 – Orientação para escolha da quantidade de adsorvente ..	234
Figura 14.26 – Etapas do empacotamento cromatográfico a seco	235
Figura 14.27 – Etapas de empacotamento cromatográfico em pasta ...	236
Figura 14.28 – Coleta de frações de pigmentos vegetais	237
Figura 14.29 – Lâmpadas de luz UV portáteis	238
Figura 14.30 – Corte de coluna com cortador de diamante	238

Figura 14.31 – Eluição de coluna preparativa com coleta de frações ..	240
Figura 14.32 – Placas cromatográficas em camada delgada	244
Figura 14.33 – Cromatograma com padrão e substâncias A e B	246
Figura 14.34 – Cromatografia em papel	246

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Pontos de ebulição das substâncias “A” e “B”	66
Tabela 5.2 – Propriedades dos líquidos X, Y e Z	75
Tabela 6.1 – Densidades do etanol, água e benzeno	91
Tabela 6.2 – Densidades do etanol, água e ciclohexano	93
Tabela 6.3 – Frações do petróleo	100
Tabela 7.1 – Propriedades do geraniol, do anitol e do eugenol	107
Tabela 7.2 – Pressão de vapor da mistura bromobenzeno e água	108
Tabela 7.3 – Pressões de vapor d’água entre 60 e 100 °C	117
Tabela 8.1 – Efeito da adição da impureza naftaleno ao alfa-naftol	123
Tabela 8.2 – Fusão e ebulição das substâncias I, II, III, IV e V	132
Tabela 8.3 – Estados físicos das substâncias A e B	132
Tabela 8.4 – Pontos de fusão e de ebulição	133
Tabela 9.1 – Características de alguns solventes	135
Tabela 9.2 – Miscibilidade de solventes	141
Tabela 9.3 – Solubilidade em 100 mL de solvente	151
Tabela 9.4 – Diferenciação de X e Y quanto à polaridade	151
Tabela 10.1 – Graus de hidratação do CuSO ₄ entre 25 e 50 °C	154
Tabela 10.2 – Graus de hidratação do MgSO ₄ anidro a 25 °C	155
Tabela 11.1 – Constantes físicas de alguns solventes	166
Tabela 12.1 – pH para extração de substâncias ácidas e básicas	182
Tabela 12.2 – pH de soluções aquosas a 10% em massa	183
Tabela 13.1 – Sublimação atípica do dióxido de carbono CO ₂	204
Tabela 14.1 – Força dos eluentes	221

SUMÁRIO

PREFÁCIO	20
CAPÍTULO 1	
Objetivos	22
CAPÍTULO 2	
Normas de segurança	23
2.1 – Aspectos gerais	23
2.1.1 – Entrada das substâncias químicas no organismo	23
2.1.1.1 – Por absorção	23
2.1.1.2 – Por inalação	23
2.1.1.3 – Por ingestão	24
2.2 – Riscos químicos e recomendações	24
2.2.1 – Risco de substâncias tóxicas e corrosivas	25
2.2.2 – Risco de fogo e de explosões	25
2.2.3 – Risco de cortes por vidrarias frágeis	26
2.3 – Normas gerais de segurança em laboratório	26
2.3.1 – Principais normas de segurança	26
2.3.2 – Classificação dos resíduos	27
2.3.2.1 – Resíduos do grupo A	28
2.3.2.2 – Resíduos do grupo B	28
2.3.2.3 – Resíduos do grupo C	28
Leitura recomendada: Acidente da Usina Nuclear de <i>Chernobyl</i>	29
2.3.2.4 – Resíduos do grupo D	29
2.3.2.4.1 – Resíduos recicláveis	30
2.3.2.4.2 – Resíduos Não recicláveis	30
2.3.2.5 – Resíduos do grupo E	31
2.4 – Descarte dos resíduos	31
2.5 – Equipamentos de proteção individual – EPI's	32
2.5.1 – Uso do avental	32
2.5.2 – Uso de óculos de proteção	32
2.5.2.1 – Chuveiro e lava-olhos de emergência	32
2.5.3 – Queimaduras por calor seco	33
2.5.3.1 – Queimadura de 1º grau	33
2.5.3.2 – Queimadura de 2º grau	33
2.5.3.3 – Queimadura de 3º grau	33
2.5.3.3.1 – Procedimentos emergenciais	34
2.6 – Queimadura por ácidos	34
2.6.1 – Procedimentos emergenciais	34

2.7 – Queimadura por bases	34
2.7.1 – Procedimentos emergenciais	34
2.7.1.1 – Ácido nos olhos	34
2.7.1.2 – Procedimentos emergenciais	34
2.8 – Base nos olhos	35
2.8.1 – Procedimentos emergenciais	35
2.9 – Intoxicações por gases	35
2.10 – Ingestão de substâncias tóxicas	35
2.10.1 – Procedimentos emergenciais	35
2.11 – Pictograma de riscos	36
2.12 – Conduta no vazamento de mercúrio (Hg ⁰)	36
2.12.1 – Procedimentos emergenciais	36
Leitura recomendada: Acidente de <i>Minamata</i>	37
2.13 – Classes de incêndios	38
2.13.1 – Incêndio de classe “A”	38
2.13.2 – Incêndio de classe “B”	38
2.13.3 – Incêndio de classe “C”	38
2.13.4 – Incêndio de classe “D”	38
2.14 – Tipos de extintores	39
2.14.1 – Extintor de água pressurizada	39
2.14.1.1 – Processo de extinção	39
2.14.2 – Extintor de gás carbônico (CO ₂)	39
2.14.2.1 – Processo de extinção	39
2.14.3 – Extintor de pó químico B/C	39
2.14.3.1 – Modo de usar	39
2.14.3.2 – Processo de extinção	40
2.14.4 – Extintor de pó químico A/B/C	40
2.14.4.1 – Processo de extinção	40
2.14.5 – Extintor para incêndios de classe “D”	40
2.15 – Capela de exaustão	41
2.16 – Caixa de primeiros socorros	41
CAPÍTULO 3	
Relatório	44
3.1 – Aspectos gerais	44
3.2 – Capa e Dados de Identificação	44
3.3 – Título do experimento	44
3.4 – Introdução	44
3.5 – Objetivos	44
3.6 – Descrição das atividades	45
3.7 – Resultados	45
3.8 – Discussão	45
3.9 – Conclusões	45
3.10 – Referências	46

CAPÍTULO 4

Principais materiais de laboratório	47
4.1 – Adaptador de destilação de 3 juntas	47
4.2 – Agitador magnético	47
4.3 – Almofariz e pistilo	47
4.4 – Anel ou argola	47
4.5 – Balança analítica	47
4.6 – Balança semianalítica	48
4.7 – Balão de destilação	48
4.8 – Balão volumétrico	48
4.9 – Bastão de vidro	48
4.10 – Béquer	48
4.11 – Bico de <i>Bunsen</i>	48
4.12 – Bureta	49
4.13 – Cadinho	49
4.14 – Chapa de aquecimento	49
4.15 – Coluna de <i>Vigreux</i>	49
4.16 – Cápsula de porcelana	49
4.17 – Condensador	49
4.18 – <i>Dean-Stark</i>	50
4.19 – Dessecador	50
4.20 – <i>Erlenmeyer</i>	50
4.21 – Escova de limpeza	51
4.22 – Espátula	51
4.23 – Estante para tubos	51
4.24 – Estufa	51
4.25 – Funil simples	51
4.26 – Funil analítico	51
4.27 – Funil de <i>Büchner</i>	51
4.28 – Funil de decantação ou funil de separação	52
4.29 – Furador de rolhas	52
4.30 – Garra/agarrador	52
4.31 – <i>Kitasato</i>	52
4.32 – Manta aquecedora	52
4.33 – Mufa	53
4.34 – Mufla	53
4.35 – Picnômetro	53
4.36 – Pera de sucção ou pipetador de 3 vias	53
4.37 – Pinça de madeira	53
4.38 – Pinça metálica ou tenaz de aço	53
4.39 – Pinça de <i>Mohr</i>	53
4.40 – Pipeta graduada	54
4.41 – Pipeta volumétrica	54
4.42 – Pisseta ou frasco lavador	54
4.43 – Placa de Petri ou caixa de Petri	54
4.44 – Proveta	54
4.45 – Suporte universal	54
4.46 – Tela de amianto	55
4.47 – Termômetro	55

4.48 – Triângulo de porcelana	55
4.49 – Tripé de ferro	55
4.50 – Trompa de vácuo	55
4.51 – Tubos de ensaio	56
4.52 – Tubo de <i>Thiele</i>	56
4.53 – Vidro de relógio.....	56
CAPÍTULO 5	
Destilação simples	60
5.1 – Aspectos históricos da destilação	60
5.1.2 – Introdução e aspectos gerais	60
5.1.3 – Detalhes experimentais da técnica	61
5.2 – Processo de destilação simples	62
5.3 – Bases teóricas da destilação	63
5.3.1 – O fenômeno da evaporação	64
5.4 – Conceito de ponto de ebulição	64
5.5 – Cuidados com a ebulição	67
5.6 – Formas de prevenir a ebulição tumultuosa	67
5.7 – Considerações sobre as fontes de calor	68
5.8 – Ponto de ebulição – Método do tubo capilar	68
5.9 – Frações da destilação simples	70
5.10 – Destilação de uma solução hidroalcoólica	70
5.11 – Alcoolômetro de <i>Gay-Lussac</i>	70
5.11.1 – Exercício resolvido	72
5.12 – Tarefas práticas	73
5.13 – Exercícios complementares	74
CAPÍTULO 6	
Destilação fracionada	78
6.1 – Introdução e aspectos gerais	78
6.1.1 – Características de uma solução ideal	79
6.1.1.1 – Propriedades importantes das soluções ideais	79
6.1.2 – Sistema binário em coluna de fracionamento	80
6.2 – Cálculo para um sistema binário	81
Leitura recomendada: O personagem que fez história – François Raoult ...	83
6.3 – Mecanismo de separação na coluna	84
6.4 – Análise da curva do ponto de ebulição x composição	84
6.5 – Condições para uma boa separação	85
6.6 – Destilação azeotrópica de ponto mínimo	86
6.7 – Destilação azeotrópica de ponto máximo	88
6.8 – Quebra de misturas azeotrópicas	90
6.9 – Quebra pelo método azeotrópico	90
6.9.1 – Quebra com benzeno como agente arrastador	90
6.9.2 – Quebra com ciclohexano como agente arrastador	93
6.9.3 – Quebra pelo método químico	94
6.9.3.1 – Uso do óxido de cálcio (CaO) – Cal virgem	94
6.9.3.2 – Uso da reação de sulfonação	95

6.10 – Aplicação da lei de <i>Raoult</i>	97
6.11 – Tarefas práticas	99
6.12 – Exercícios complementares	101
CAPÍTULO 7	
Destilação por arraste a vapor	103
7.1 – Introdução e aspectos gerais	103
7.1.1 – Purificação por arraste a vapor	105
7.1.1.1 – Enunciado da lei de <i>Dalton</i>	105
Leitura recomendada: O personagem que fez história – John Dalton ..	106
7.2 – Vantagens da destilação por arraste a vapor	106
7.3 – Composição do vapor	107
7.4 – Substâncias passíveis de serem arrastadas por vapor	107
7.5 – Pressão de vapor da mistura bromobenzeno e água	107
7.6 – Destilação com vapor superaquecido	109
7.7 – Obtenção do vapor superaquecido	110
7.8 – Separação dos isômeros o-p-nitrofenóis	111
7.9 – Tarefas práticas	112
7.10 – Exercícios complementares	116
CAPÍTULO 8	
Teoria da Fusão e Congelamento	119
8.1 – Introdução e aspectos gerais	119
8.1.1 – Congelamento e super-resfriamento	120
8.2 – União dos gráficos de pressão de vapor x temperatura	121
8.3 – Análise dos casos temperatura x ponto “M”	122
8.3.1 – Caso 1 – Temperatura menor que o ponto “M” (<)	122
8.3.2 – Caso 2 – Temperatura maior que o ponto “M” (>)	122
8.3.3 – Caso 3 – Temperatura igual ao ponto “M” (=)	122
8.4 – Efeito de impurezas sobre o ponto de fusão	122
8.5 – Adição da impureza naftaleno ao alfa-naftol	122
8.6 – Definição de ponto eutético	124
8.7 – Diagrama temperatura x composição	124
8.7.1 – Visualização do ponto eutético	124
8.8 – Ponto de fusão pelo método do tubo capilar	126
8.9 – Técnica para determinar o ponto de fusão (PF)	129
8.10 – Determinação do ponto de fusão misto	130
8.11 – Tarefas práticas	130
8.12 – Exercícios complementares	132
CAPÍTULO 9	
Recristalização	134
9.1 – Introdução e aspectos gerais	134
9.1.1 – Passo inicial	134
9.1.2 – Classificação dos solventes	135
9.1.2.1 – Solventes polares próticos	135
9.1.2.2 – Solventes dipolares apróticos	135

9.1.2.3 – Solventes apolares	135
9.1.3 – Sequência de procedimentos	136
9.2 – Aspectos teóricos	136
9.2.1 – Caso 1 – SB > AS	136
9.2.2 – Caso 2 – SA > SB	136
9.3 – Características de um bom solvente de recristalização	137
9.3.1 – Critério 1 – Custo do solvente	138
9.3.2 – Critério 2 – Inflamabilidade do solvente	138
9.3.3 – Critério 3 – Facilidade de manuseio	138
9.4 – Escolha do solvente	138
9.5 – Técnica geral para a escolha do solvente	138
9.6 – Solubilidade em pares de solventes	140
9.6.1 – Escolha de pares de solventes	140
9.6.2 – Passos para a escolha de pares de solventes	141
9.7 – Detalhes experimentais	142
9.8 – Recristalização de substâncias não inflamáveis	143
9.8.1 – Recristalização de substâncias inflamáveis	143
9.9 – Filtração a quente	144
9.9.1 – Agentes descolorizantes	146
9.10 – Rotaevaporador – “Rotavapor”	147
9.11 – Tarefas práticas	148
9.12 – Exercícios complementares	150
CAPÍTULO 10	
Agentes dessecantes	152
10.1 – Introdução e aspectos gerais	152
10.1.1 – Classificação dos agentes dessecantes	153
10.2 – Agente dessecante reversível	153
10.2.1 – Condição inicial	153
10.3 – Desidratação – O processo inverso	154
10.4 – Outros agentes dessecantes	155
10.5 – Teoria da deliquescência e eflorescência	156
10.5.1 – Fenômeno da deliquescência	156
10.5.2 – Fenômeno da eflorescência	157
10.6 – Substâncias higroscópicas	158
10.7 – Seleção de um agente dessecante	159
10.8 – Técnica de secagem	159
10.9 – Preparação de papel de filtro pregueado	160
10.10 – Tarefas práticas	160
10.11 – Exercícios complementares	162
CAPÍTULO 11	
Extração com solventes	164
11.1 – Introdução e aspectos gerais	164
11.1.1 – Lei de partição ou distribuição de <i>Nernst</i>	164
Leitura recomendada: O personagem que fez história – Walther Nernst ..	165

11.1.2 – Propriedades dos solventes para extração de água	166
11.1.3 – Técnica de extração líquido-líquido	167
11.2 – Efeito “ <i>salting-out</i> ”	167
11.3 – Mecanismo da extração	169
11.3.1 – Extração única com solvente orgânico	169
11.3.2 – Várias extrações com solvente orgânico	169
11.4 – Análise da fórmula geral para várias extrações	170
11.4.1 – Exemplos práticos com aplicação da fórmula geral	171
11.4.1.1 – Extração única com 100 mililitros de benzeno	171
11.4.1.2 – Extração múltipla com 100 mililitros de benzeno	171
11.5 – Funil de separação	174
11.5.1 – Técnica de extração passo a passo	174
11.5.1.1 – Aspectos teóricos	174
11.5.2 – Problema encontrado nas extrações	175
11.5.2.1 – Formação de emulsões	175
11.6 – Tarefas práticas	176
11.7 – Atividade complementar – Determinação do coeficiente de partição do ácido mandélico em sistema óleo-água	179
11.7.1 – Objetivos	179
11.7.2 – Introdução e aspectos gerais	179
11.8 – Exercícios complementares	180
Capítulo 12	
Extração com solventes quimicamente ativos	182
12.1 – Introdução e aspectos gerais	182
12.2 – Cálculo do pKa a partir do Ka	183
12.3 – Escala de pH e medições com pHmetro	184
12.4 – Fluxograma de extração ácido/base	185
12.4.1 – Procedimento padrão da extração simples	185
12.4.2 – Efeito de dessolubilização	186
12.4.3 – Prevenção da formação de emulsões	186
12.5 – Extração contínua com extrator <i>Soxhlet</i>	187
Leitura recomendada: O personagem que fez história – Franz Soxhlet ..	189
12.6 – Tarefas práticas	189
12.7 – Experimentos complementares	193
12.7.1 – Extração de substâncias ácidas – Aspectos gerais	193
12.7.2 – Extração de substâncias básicas – Aspectos gerais	193
12.8 – Exercícios complementares	194
CAPÍTULO 13	
Teoria da Sublimação	197
13.1 – Introdução e aspectos gerais	197
13.2 – Processo de sublimação	200
13.2.1 – Diagrama de fases	200
13.2.2 – Parâmetros gráficos do diagrama de fases	201
13.3 – Fluido supercrítico	202
13.4 – Casos atípicos de sublimação	202

13.4.1 – Sublimação do hexacloroetano	202
13.4.2 – Sublimação do dióxido de carbono (CO ₂)	203
13.4.3 – Diagrama de fases da água	204
13.5 – Tarefas práticas	206
13.6 – Exercícios complementares	209

CAPÍTULO 14

Adsorção cromatográfica	211
--------------------------------------	-----

14.1 – Introdução e aspectos gerais	211
---	-----

Leitura recomendada: O personagem que fez história – Mikhail Tswett ..	213
---	-----

14.1.1 – Adsorção cromatográfica	214
14.2 – Situação nos dias atuais	215
14.3 – Cromatografia em camada delgada (CCD)	216
14.3.1 – Vantagens da cromatografia em camada delgada	216
14.4 – Cromatografia em coluna (CC)	216
14.5 – A cromatográfica e seu alcance na pesquisa	217
14.6 – Áreas de aplicação da cromatografia	217
14.6.1 – Principais aplicações	218
14.7 – Mecanismo da adsorção	218
14.7.1 – Evidência do mecanismo de adsorção	219
14.7.2 – Perfil das amostras	220
14.7.2.1 – Amostra de afinidade “fraca” pelo sítio adsorvente	220
14.7.2.2 – Amostra de afinidade “média” pelo sítio adsorvente	220
14.7.2.3 – Amostra de afinidade “grande” pelo sítio adsorvente	220
14.7.3 – Placa cromatográfica	221
14.7.4 – Coluna cromatográfica	222
14.7.4.1 – Cromatografias em coluna e camada delgada	222
14.7.4.1.1 – Escolha do eluente	222
14.7.4.1.2 – Escolha do adsorvente	223
14.8 – Características de uma fase estacionária	223
14.9 – Cromatografia em camada delgada	224
14.10 – Preparo de placas de teste	224
14.11 – Preparo de placas preparativas	225
14.12 – Preparação do cromatograma	226
14.12.1 – Preparação da solução	227
14.13 – Desenvolvimento do cromatograma	228
14.14 – Visualização do cromatograma	229
14.15 – Cálculo do fator de retenção	230
14.16 – Cromatografia em papel	231
14.17 – Cromatografia em coluna	232
14.17.1 – Fases estacionárias	233
14.17.2 – Granulometria das fases estacionárias	233
14.18 – Preparação da coluna	234
14.18.1 – Quantidade de fase estacionária a ser usada	234
14.18.2 – Empacotamento da coluna	234
14.18.2.1 – Método de preparação a seco	234
14.18.2.2 – Método de preparação em pasta	235
14.19 – Adição da amostra	236

14.20 – Eluição por corte com ponteira diamantada	237
14.20.1 – Eluição com coleta de pequenas frações	239
14.21 – Tarefas práticas	240
14.22 – Exercícios complementares	244
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	247

PREFÁCIO

Este livro destina-se aos docentes e discentes de graduação e de pós-graduação de diferentes grades curriculares que exigem formação em Química Orgânica Experimental, tais como Curso de Química – Licenciatura e Bacharelado, Farmácia, Engenharia Química, entre outros. Há uma notória carência de bibliografias específicas sobre práticas de Química Orgânica adaptadas aos cursos existentes nas universidades brasileiras. Os livros encontrados em nossas bibliotecas são textos em inglês ou traduções que, às vezes, não espelham o texto original das obras. Muitas vezes, descrevem experiências envolvendo reagentes caros e equipamentos sofisticados, muito distantes das realidades dos nossos laboratórios de graduação. Os conteúdos descritos neste material refletem a longa vivência prática dos autores. Adaptam-se à nossa realidade educacional e laboratorial, apresentando os conceitos teóricos e práticos através da discussão de significados e interpretações ajustadas às nossas condições e com as nossas palavras.

Na parte inicial do texto, incluímos algumas recomendações e regras de segurança em laboratório como avaliação de riscos, vias de absorção, intoxicação, uso de equipamentos básicos, equipamentos de proteção individual e coletiva. O texto é ainda enriquecido por uma coletânea de figuras e gráficos, além das descrições das técnicas experimentais. O material ainda apresenta inúmeros exercícios resolvidos e exercícios complementares propostos e, ao final da obra, há uma densa relação de referências bibliográficas consultadas.

Os conteúdos desenvolvidos são fruto das reflexões e das experiências pessoais em laboratório como docentes e pesquisadores. Os laboratórios de experimentos são, sem dúvida, os melhores recursos metodológicos para o ensino da química, por abordar, de forma palpável, muitos conceitos abstratos. A química é uma ciência viva, seja com relação a novas descobertas, seja no que diz respeito à sempre necessária redefinição de conceitos. Essa ciência dinâmica dificilmente é aprendida e amada só com devaneios teóricos e teorias, muitas vezes, abstratas e mirabolantes. As aulas experimentais proporcionam aos discentes a capacidade de investigar, de raciocinar e de usar a criatividade, deixando uma marca indelével em sua formação acadêmica.

Este texto de Química Orgânica Experimental, de forma ambiciosa e corajosa, pretende fazer o estudante tornar-se o protagonista do seu próprio aprendizado. O estudante é levado a criar estratégias e a levantar hipóteses para explicar os experimentos que estão sendo realizados, além de sentir-se desafiado pelas inúmeras atividades propostas e exercícios complementares sugeridos. Este material oferece aos estudantes a oportunidade de criarem habilidades experimentais que, associadas ao embasamento teórico, alavancam os requisitos indispensáveis à realização de sínteses, de purificação e de determinação das propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos.

Em cada capítulo, discute-se brevemente o tema principal com uma introdução, uma fundamentação teórica e com procedimentos experimentais. As experiências são consideradas factíveis, dentro da imperiosa limitação de tempo e de horários apertados. As práticas oferecem a oportunidade de um bom treinamento na manipulação dos diversos materiais e aparelhagens disponíveis nos laboratórios de química das universidades brasileiras.

As atividades práticas têm o condão de estimular o fascínio e gerar discussões que incentivem o raciocínio, contribuindo para o processo de ensino e aprendizagem entre o docente e o discente. Em nossa longa vivência docente, em muitos momentos, deparamo-nos com a necessidade de ir muito além daquela rotina em que o estudante executa passo a passo um roteiro cujo resultado é previsível.

Com esta obra, que traz certo grau de ineditismo em sua abordagem, esperamos contribuir, de forma singela, para o preenchimento de uma lacuna existente no setor, além de colaborar para o aprimoramento da Química Orgânica Prática.

As fórmulas químicas constantes no texto foram desenhadas no *Software* livre *ChemWindow Structure Drawing* e as figuras foram trabalhadas no programa *Microsoft Paint*.

Agradecemos antecipadamente aos colegas as sugestões e críticas com o intuito de melhorar o texto.

Prof. Dr. Mário J. Junges
Prof. Dr. Fernando Junges

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS

O trabalho experimental em Química Orgânica tem como objetivo maior a sedimentação de conhecimentos fundamentais sobre as operações práticas do dia a dia em laboratórios de graduação em química. Qualquer dúvida persistente deve ser sempre apresentada ao professor (a) responsável pela disciplina, que poderá orientar sobre a melhor maneira de solucionar o problema. Para que os objetivos possam ser alcançados, o discente deve compreender os procedimentos como um todo, antes de tentar executar as experiências. Uma experiência bem-sucedida está diretamente relacionada com o cuidado, a organização, a limpeza e a dedicação empregados na execução de cada tarefa.

Entre os principais objetivos das atividades práticas, destacam-se:

- 01 – estimular a observação acurada e o registro cuidadoso dos dados e eventos ocorridos nos experimentos;
- 02 – desenvolver o raciocínio crítico e o pensamento científico;
- 03 – desenvolver novas habilidades manipulativas;
- 04 – desafiar e treinar a criatividade na resolução de problemas;
- 05 – manter aceso o interesse dos estudantes pela disciplina;
- 06 – sedimentar os conhecimentos fundamentais sobre as operações práticas do dia a dia em laboratórios de graduação.

Os Autores

CAPÍTULO 2

NORMAS DE SEGURANÇA

2.1 – ASPECTOS GERAIS

As normas de segurança, também conhecidas como Normas Reguladoras (NR's), são medidas que têm como objetivo zelar pela segurança no ambiente laboral e laboratorial. A adoção das normas de segurança evita acidentes, que podem colocar em risco a integridade física de todos os ocupantes do espaço laboral e ambiente laboratorial. A melhor forma de prevenção de acidentes requer a identificação dos riscos e a observância das normas de segurança vigentes em cada espaço de atividades. O melhor motivo para optar pela segurança é a vida de cada um.

2.1.1 – Entrada das substâncias químicas no organismo

2.1.1.1 – Por absorção

A pele é uma barreira efetiva contra a penetração de substâncias química exógenas. A absorção acontece quando as substâncias químicas entram em contato com a pele repleta de poros por um período prolongado. Essa via de penetração é crítica quando se manuseia substâncias químicas lipossolúveis que acidentalmente entram em contato com a pele, ensejando uma das seguintes situações:

- 01 – o agente químico provocar uma irritação primária na pele reagindo com as proteínas;
- 02 – o agente químico penetrar na pele produzindo uma intoxicação.

Para minimizar a absorção de agentes químicos pela pele, exige-se o uso de Equipamentos de Proteção Individual (EPI's) como avental de mangas longas, luvas, máscaras e óculos de proteção. Em todos os casos de intoxicação por absorção, recomenda-se a procura de cuidados médicos imediatos.

2.1.1.2 – Por inalação

As substâncias químicas absorvidas pela via pulmonar representam o principal fator de intoxicação nos laboratórios químicos. Por isso, é muito importante ter-se eficientes sistemas de circulação de ar, ventilação e capelas com boa tiragem, munidas de exaustor eficiente. A inalação de taxas significativas de substâncias químicas tóxicas pode levar rapidamente à falência geral do organismo.

Os alvéolos pulmonares de um humano adulto têm uma área aproximada de 80 m². Essa grande área facilita a rápida absorção de gases

e vapores, os quais podem passar ao sangue, sendo distribuídos a todos os órgãos do organismo pela circulação sanguínea, com rápida penetração para o interior das células. Um humano adulto consome em média 15 kg de ar por dia. Uma jornada de 8 horas de trabalho, numa fábrica ou num laboratório, na presença de poluentes químicos como vapores de bromo (Br_2), amônia (NH_3), vapores sulfídricos (H_2S), sulfurosos (SO_2) ou nitrosos (N_2O), (NO) e (NO_2), na taxa de 5 a 7% no ar, em um dia, podem levar a uma intoxicação mortal. A inalação representa mais de 90% das intoxicações graves em laboratórios, indústrias químicas e indústrias farmacêuticas. A absorção por inalação de agentes químicos tóxicos sempre requer cuidados médicos imediatos.

2.1.1.3 – Por ingestão

Em geral, a ingestão ocorre de forma acidental pelo descumprimento de normas de segurança. Os riscos, maiores ou menores, dependem da quantidade de produto ingerido. A ingestão de produto químico deve ser considerada uma forma de envenenamento, que pode provocar vômito, forte dor abdominal, convulsões, queimadura interna e asfixia. Burlar a regra da não ingestão de líquidos e alimentos em laboratório pode ter consequências graves, exigindo cuidados médicos imediatos.

2.2 – RISCOS QUÍMICOS E RECOMENDAÇÕES

A situação de “risco” expressa o perigo para os humanos e os animais que estão expostos ao entrarem em contato com um agente tóxico ou certas situações instáveis e potencialmente perigosas. Os riscos de explosões, chamas, gases inflamáveis e substâncias tóxicas são os mais prevalentes. Os trabalhos em laboratórios de química sempre contêm certos riscos inerentes. Em última análise, a segurança coletiva depende do grau de consciência e atitude responsável de cada pessoa. Os experimentos nunca devem ser deixados desacompanhados enquanto estão em andamento. Experimentos não planejados com antecedência devem ser evitados. Modificações e improvisações de última hora podem ser perigosas, e recomenda-se que não sejam implementadas. Os trabalhos experimentais devem ser desenvolvidos no horário normal da aula, e não em períodos extras noturnos ou fins de semana, sem supervisão.

É de fundamental importância evitar que reagentes e solventes entrem em contato com a pele. Em caso de contaminação acidental, lavar a parte afetada com água e sabão. Não utilizar nessa lavagem outros solventes orgânicos tais como acetona, ou etanol, porque o resultado poderá ser um aumento da absorção do contaminante, piorando a situação.

A transferência de sólidos secos deve ser efetuada em funis secos, vidros de relógio e espátulas. Os líquidos devem ser transferidos com o auxílio de funis, provetas, pipetas ou por conta-gotas.

Os vapores da maioria dos solventes orgânicos são altamente inflamáveis. Recomenda-se que sejam manipulados em capela, tendo-se um cuidado especial com fósforos, faíscas elétricas e chamas.

O laboratório químico é um lugar que potencialmente oferece riscos, divididos em 3 categorias:

- 01 – risco de substâncias tóxicas e corrosivas;
- 02 – risco de fogo e explosões;
- 03 – risco de cortes por vidrarias frágeis.

2.2.1 – Risco de substâncias tóxicas e corrosivas

Muitos produtos químicos, tanto sólidos, líquidos ou vapores, são extremamente tóxicos e corrosivos. As substâncias corrosivas colocam em sério risco a saúde das pessoas, incluindo dano aos olhos, trato respiratório ou trato gastrointestinal. As queimaduras químicas são frequentemente fatais. Como exemplos de substâncias corrosivas, têm-se os ácidos perclórico (HClO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), e as bases hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e amônia (NH₃), entre outros.

Operações que envolvam a manipulação de cianetos, como cianeto de sódio (NaCN) ou cianeto de potássio (KCN), devem ser particularmente cercadas de cuidados. O cianeto em meio ácido libera prontamente o gás ácido cianídrico (HCN), altamente asfíxiante e mortal.



O ácido cianídrico age como uma toxina mitocondrial que se complexa avidamente com o Fe⁺³ da heme proteína citocromo “C” oxidase, bloqueando a fosforilação oxidativa, impedindo a respiração celular, o que leva à morte das células rapidamente. A dose letal de ácido cianídrico, que inativa 50% da citocromo “C” oxidase, DL₅₀ para um humano adulto é da ordem de 1 mg por quilograma de peso corporal.

Certifique-se de que os tubos de ensaio que contêm reações em andamento estejam apontados para longe do rosto das pessoas, especialmente quando estiverem sendo aquecidos, pois podem ocorrer projeções bruscas e inesperadas com risco de graves queimaduras.

Os cilindros de gás pressurizado devem ser operados apenas por pessoas previamente treinadas.

2.2.2 – Risco de fogo e explosões

Sempre que possível, deve-se evitar o aquecimento com o bico de *Bunsen*. Recomenda-se o uso do banho-maria, mantas de aquecimento, ou chapas de aquecimento com termostato e botão de regulação para o controle de temperatura. Se a utilização do bico de *Bunsen* for absolutamente necessária, deve-se observar os seguintes cuidados:

- 01 – não deixar solventes inflamáveis próximos à chama;
- 02 – não transferir líquidos inflamáveis de um recipiente para outro perto de chama;
- 03 – os líquidos inflamáveis só podem ser aquecidos com chama, se estiverem acondicionados em recipientes acoplados ao condensador de *Allihn*, ou ao sistema de destilação;
- 04 – jamais aquecer solventes, inflamáveis ou não, em sistemas fechados, pois ocorrerá aumento da pressão interna devido ao calor, levando à explosão da vidraria com risco de cortes e possível ignição do seu conteúdo, com consequências imprevisíveis;

- 05 – a destilação de líquido inflamável altamente volátil, em especial o éter dietílico, deve ser feita em capela, usando uma manta de aquecimento, ou um banho-maria.

2.2.3 – Risco de cortes por vidrarias frágeis

A regra básica relativa ao manuseio de vidraria é: “jamais submeter uma peça de vidro a tensões angulares e pressões acima do suportável”. Isso vale para o tipo de material. Submeter uma vidraria a uma força pode causar a ruptura da peça, com risco de corte nas mãos. Isso se aplica particularmente na introdução de termômetros e tubos de vidro em rolhas. Na montagem das técnicas, o aperto excessivo de agarradores pode levar ao trincamento da vidraria.

Hoje, a maioria dos laboratórios diminuiu bastante o uso de rolhas, pois as vidrarias com juntas esmerilhadas padrão 24×40 tornaram-se muito comuns. As juntas esmerilhadas devem receber um pouco de graxa de silicone para evitar o encravamento.

2.3 – NORMAS GERAIS DE SEGURANÇA EM LABORATÓRIO

Estar familiarizado com as informações de segurança antes de iniciar qualquer experimento laboratorial pode fazer toda a diferença. As normas gerais de segurança são absolutamente indispensáveis para um trabalho seguro e com menores riscos de acidentes.

2.3.1 – Principais normas de segurança:

- 01 – usar sempre óculos de proteção, luvas e avental de mangas longas, completamente abotoado;
- 02 – evitar o uso de lentes de contato, pois podem ser danificadas por produtos químicos, causando graves lesões ao globo ocular;
- 03 – usar sempre calçados fechados que cubram completamente o pé, e calças compridas que cubram os joelhos;
- 04 – em laboratório, é expressamente proibido fumar;
- 05 – o cabelo longo deve ser amarrado para trás;
- 06 – evitar o uso do telefone celular e fones de ouvido;
- 07 – não usar *piercing* labial, correntinhas, joias pendentes no pescoço e nem anéis nos dedos;
- 08 – não ingerir alimentos, bebidas, comer bolachas ou beber café;
- 09 – nunca pipetar diretamente com a boca, devido aos graves riscos de lesões bucais;
- 10 – os ácidos concentrados devem ser vertidos sobre a água e nunca o contrário;
- 11 – familiares, visitantes e curiosos não devem permanecer no laboratório durante as atividades práticas;
- 12 – certifique-se de que os chuveiros de segurança e estações de lavagem ocular estejam funcionando;
- 13 – certifique-se de que os corredores e as portas das rotas de fuga estejam sinalizadas e desobstruídas;
- 14 – certifique-se de que os extintores e equipamentos de proteção coletiva estejam com carga e dentro dos prazos de validade;

- 15 – experimentos que liberam vapores devem ser realizados obrigatoriamente em capela, com boa tiragem por exaustão e com eficientes sistemas de lavagem dos gases;
- 16 – nunca descartar os resíduos químicos diretamente na lixeira de uso geral ou na pia;
- 17 – neutralizar os resíduos gerados nos experimentos, descartando-os nos tambores de coleta devidamente rotulados e identificados;
- 18 – nunca trabalhar sozinho no laboratório, pois em caso de acidente, o socorro não virá;
- 19 – nunca deixar um experimento em andamento desacompanhado, pois imprevistos acontecem com bastante frequência.

2.3.2 – Classificação dos resíduos

O texto sobre os diferentes tipos de resíduos visa alertar aos docentes, discentes e usuários de laboratórios químicos sobre a necessidade de descarte adequado e responsável, para cada tipo de resíduo gerado.



Os resíduos são classificados em função dos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde, como também em função da sua natureza e origem (ABNT NBR 10.004/2004). Em relação aos riscos, os resíduos sólidos podem ser classificados em:

- CLASSE I – Resíduos perigosos;
- CLASSE II – Resíduos não perigosos.

Os resíduos são caracterizados como perigosos por possuírem uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Os resíduos também podem ser classificados em função de suas características específicas, cujo manejo demanda cuidados e métodos especiais de coleta, transporte e destinação final. Nesse grupo, estão compreendidos os Resíduos de Serviço de Saúde (RSS), os quais são resultantes de atividades exercidas relacionadas com o atendimento à saúde humana ou animal, assim como com estabelecimentos de ensino e pesquisa (RDC 306 ANVISA, 2004).

De acordo com a RDC 306/04 da ANVISA e resolução 358/05 do CONAMA, os Resíduos de Serviços de Saúde são classificados em:

- Grupo A – Resíduos biológicos.
- Grupo B – Resíduos químicos.
- Grupo C – Resíduos radioativos.
- Grupo D – Resíduos domésticos.
- Grupo E – Resíduos perfurocortantes.

Cada Grupo contém um símbolo representando a classe de resíduo gerado e o grupo ao qual pertence.

2.3.2.1 – Resíduos do grupo A



São resíduos que contêm agentes biológicos que apresentam risco potencial de causar graves doenças infecciosas. Pertencem a esse grupo de resíduos materiais contaminados por micro-organismos, bactérias, vírus, frascos de vacinação, descarte de bolsas de sangue, carcaças e cadáveres de animais, peças e materiais anatômicos decorrentes de cirurgias, produtos de fecundação sem sinais vitais, com peso inferior a 500 gramas e estatura menor que 25 cm. Também se incluem nesse grupo sobras de laboratório contendo fezes, urina, secreções, tecidos e materiais utilizados em serviços de assistência à saúde humana ou animal, ou contaminados por agentes infecciosos compostos por proteínas modificadas.

2.3.2.2 – Resíduos do grupo B



São classificados como resíduos do grupo B os descartes em laboratórios de química, geralmente provenientes dos experimentos. São aqueles resultantes de atividades laboratoriais de estabelecimento de ensino, pesquisa, produção e extensão, podendo ser produtos químicos ou medicamentos, fora de especificação, obsoletos ou alterados; excedentes, vencidos ou sem previsão de utilização. Também se enquadram nesse grupo, produtos de reações químicas, resíduos de análises químicas, sobras de amostras contaminadas, sobras da preparação de reagentes, resíduos de saneantes, desinfetantes; resíduos contendo metais pesados, efluentes de processadores de imagens (reveladores e fixadores); frascos ou embalagens de reagentes, resíduos de limpeza de equipamentos de laboratórios e materiais contaminados com substâncias químicas que oferecem riscos à saúde humana e à qualidade do meio ambiente.

Os resíduos químicos podem apresentar-se na forma sólida, semissólida, líquida ou gasosa.

2.3.2.3 – Resíduos do grupo C



Nesse grupo são considerados todos os rejeitos radioativos, chamados de lixo nuclear. Quaisquer materiais resultantes de atividades humanas que contenham radioisótopos instáveis, ou seja, sujeitos ao processo gradual de decaimento radioativo, em quantidades superiores aos limites de isenção especificados nas normas criadas pela CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear, fundada em 1956).

Os radioisótopos de uso corrente são o Gálio 67, e o Tecnécio 99. O primeiro é utilizado para fazer uma varredura do corpo inteiro para detectar câncer, e o segundo em cintilografia óssea, um exame para detectar a disseminação do câncer.

As normas da CNEN tratam e regulamentam as Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica.

Os rejeitos precisam ser separados de acordo com o estado físico e acondicionados em tambores de chumbo concretados e acomodados em áreas separadas e monitoradas bem distantes de qualquer forma de vida humana ou animal.

LEITURA RECOMENDADA

★★ ACIDENTE DA USINA NUCLEAR DE CHERNOBYL



A usina nuclear de Chernobyl era localizada na cidade de *Pripyat* na Ucrânia, na época, parte da União Soviética. A usina era composta por 4 reatores e foi cenário do maior acidente nuclear da história da humanidade. A usina era utilizada para geração de energia elétrica advinda da energia térmica, gerada por reações nucleares, beneficiando o povo ucraniano.

A explosão nuclear ocorreu em 26 de abril de 1986, em um dos 4 reatores nucleares, por motivos até hoje controversos e mal explicados. Há quem atribua o acidente à falha humana, outros atribuem o acidente a falhas no projeto das hastes de cádmio que controlavam os reatores.

O relatório da Comissão Internacional Independente (RII) apontou problemas nas bombas de refrigeração das turbinas do reator de *Chernobyl-4*, com perda de potência e elevação drástica da temperatura do reator, que não suportando, explodiu. A entrada de oxigênio do ar no reator aumentou a combustão, contribuindo para que a radiação fosse espalhada rapidamente pelo vento e pelas chuvas.

A contenção do fogo e da emissão de radiação do reator levou cerca de 10 dias. Foi feita com areia e chumbo por operários que perderam as suas vidas. Os moradores da cidade foram todos evacuados.

Quanto às perdas humanas, o governo russo calculou em 15 mil mortes, e fontes independentes apontam algo em torno de 80 mil, sem a contabilização da perda de vidas de animais. Até hoje, milhares de pessoas sofrem os efeitos da radiação, manifesta em números absurdamente altos de leucemias e outros tipos de câncer.

Apenas nos anos 2000 a usina foi desativada e a área em torno da usina se tornou uma cidade fantasma que ainda está sob efeito radioativo. O reator 4 encontra-se hoje na Ucrânia, em um “sarcófago” de concreto e aço, para evitar o espalhamento da radiação.

2.3.2.4 – Resíduos do grupo D

São resíduos que não apresentam risco biológico, químico ou radiológico à saúde ou ao meio ambiente, podendo ser equiparados aos resíduos domiciliares. São gerados no dia a dia, resultantes da atividade humana em espaços caracterizados como não tendo contaminação por agentes biológicos. Esses resíduos, de forma educativa, são dispostos em lixeiras coloridas,

contendo o símbolo da reciclagem, para que possam ser reciclados periodicamente.



2.3.2.4.1 – Resíduos recicláveis

A reciclagem é importante para o meio ambiente, por ser uma ação continuada de coleta e processamento de resíduos que, de outra forma, seriam jogados como lixo; mas que podem ser reaproveitados e transformados em novos produtos. É muito importante que a comunidade participe da coleta seletiva e de toda ação que contribua para uma melhor sustentabilidade.

- ❖ **Papel:** jornais, revistas, folhas de ofício, caixas de papelão.
- ❖ **Plástico:** copos, sacos, sacolas, frascos de produtos, tampas, potes, garrafas PET, embalagens limpas de alimentos, embalagens não-contaminadas de instrumentos usados em laboratórios.
- ❖ **Vidro:** garrafas, embalagens e copos (quebrados e inteiros).
- ❖ **Metais:** tampinhas de garrafas, latas, ferragens, arame, pregos e parafusos.

Como descartar?

Os resíduos recicláveis são acondicionados em coletores identificados com a simbologia específica em sacos plásticos da cor azul.

2.3.2.4.2 – Resíduos Não recicláveis

- ❖ Papel de uso sanitário, fralda e absorventes higiênicos.
- ❖ Peças descartáveis de vestuário.
- ❖ Restos alimentares, erva-mate, borra de café, cascas de frutas.
- ❖ Resíduos de varrição, flores, podas e jardins.
- ❖ Maravalha e feno não contaminados.
- ❖ Fezes de animais não submetidos a tratamento ou doentes.

Como descartar?

Os resíduos não recicláveis são acondicionados em coletores identificados de cor cinza com a simbologia específica em sacos plásticos da cor preta.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução Nº 307 de 05/07/02, DOU de 17/07/02, estabeleceu diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil, chamados de entulhos. Também disciplina ações para minimizar os impactos ambientais desses resíduos sobre o meio ambiente.

Entre esses resíduos, há materiais perigosos tais como latas de tintas, solventes, óleos e aqueles contaminados em reformas e reparos de clínicas radiológicas e instalações industriais. Esses materiais podem causar danos à saúde humana, animal e ao meio ambiente.

Com relação às latas de tintas, solventes e óleos, a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI) recomenda inutilizar as latas com furos e prensagem para evitar qualquer uso, podendo ser destinadas à coleta municipal de lixo.

2.3.2.5 – Resíduos do grupo E



Conforme a Resolução da Diretoria Colegiada, Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA – “RDC Nº 306, de 7 de dezembro de 2004, os resíduos do grupo E são constituídos por materiais perfurocortantes como objetos e instrumentos contendo cantos, bordas, pontos ou protuberâncias rígidas e agudas capazes de cortar ou perfurar.

Exemplos: lâminas de barbear, agulhas, escalpes, ampolas de vidro, brocas, limas endodônticas, pontas diamantadas, lâminas de bisturi, lancetas, tubos capilares, micropipetas, lâminas e lamínulas, espátulas e todos os utensílios de vidro quebrados no laboratório, pipetas, tubos de coleta sanguínea e placas de Petri.

Os materiais perfurocortantes devem ser descartados separadamente, no local de sua geração, imediatamente após o uso ou necessidade de descarte, em recipientes de paredes rígidas, resistentes à punctura, ruptura e vazamento, resistentes ao processo de esterilização, com tampa, devidamente identificados com o símbolo internacional de “risco biológico”, acrescido da inscrição de “perfurocortante” e os riscos adicionais, químicos ou radiológicos.

É expressamente proibido o esvaziamento desses recipientes para o seu reaproveitamento. As agulhas descartáveis devem ser desprezadas juntamente com as seringas, quando descartáveis, sendo proibido reencapá-las ou proceder a sua retirada manualmente.

Os recipientes coletores têm capacidade que varia de 3 a 13 litros, são confeccionados em material resistente, tipo papelão couro, especialmente desenvolvido para utilização em serviços de saúde e, de preferência, possuir desconector de agulhas.

O volume dos recipientes coletores, ou de acondicionamento, deve ser compatível com a geração diária desse tipo de resíduo.

Esses recipientes só devem ser preenchidos até os 2/3 de sua capacidade, ou o nível de preenchimento ficar a 5 cm de distância da boca do recipiente. Devem estar localizados tão próximo quanto possível da área de uso desses materiais.

2.4 – DESCARTE DOS RESÍDUOS

O velho princípio: “quem gerou o resíduo é responsável por ele” oculta um profundo equívoco. A questão do lixo químico é bem mais complexa e abrangente, pois envolve, em especial, a saúde pública, as fontes, os manguezais, os mananciais hídricos e o meio ambiente como um todo.

Trata-se da necessidade de um urgente despertar de consciência, absolutamente inadiável, de todos os envolvidos, para salvar o planeta Terra. O planeta Terra não suporta mais o despejo industrial e o despejo do lixo químico, de forma irresponsável e sem qualquer controle.

Os resíduos de cada atividade experimental nos diversos laboratórios químicos devem ser separados e destinados para bombonas de coleta, devidamente identificadas, nunca se misturando resíduos sólidos com resíduos líquidos. Essas bombonas plásticas devem ficar sempre tampadas e enchidas em no máximo 80% de seu volume. Elas devem ser de polietileno de alta densidade (*high density polyethylene*–HDPE), resistentes aos hidrocarbonetos e solventes orgânicos em geral. Todas as bombonas deverão ser rotuladas com a inscrição “resíduo químico” com o seu respectivo nome, e segundo a Norma, com o Formulário de Acompanhamento de Resíduo, devidamente preenchido.

Os rejeitos químicos devem ser neutralizados antes de serem descartados, para serem encaminhados e abrigados no setor geral de coleta. Esse setor, encarregado da correta destinação do resíduo, toma como base a norma brasileira de gerenciamento e descarte de resíduos de laboratório (Lei nº 12.305/10). Essa lei normatiza a Política Nacional de Resíduos (PNR) e sua destinação ambiental adequada, visando a um encaminhamento seguro e eficiente.

Os autores fizeram contato com várias Instituições de Ensino Públicas e Privadas e constataram a vigência de contratos com empresas especializadas em coleta de resíduos químicos.

2.5 – EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL – EPI’s

2.5.1 – Uso do avental

A Organização Mundial da Saúde (OMS) classifica o avental de mangas longas como um Equipamento de Proteção Individual (EPI), sendo obrigatório o seu uso no ambiente hospitalar e nas atividades práticas das diferentes disciplinas. Recomenda-se que seja de tecido de algodão, para oferecer maior proteção contra respingos de substâncias ácidas, tóxicas e corrosivas. O avental deve ser completamente abotoado e suas mangas não devem ser dobradas ou arregaçadas. É muito importante que o avental seja retirado e guardado na saída do laboratório. Deve-se evitar o perambular pelos corredores dos prédios, frequentar a biblioteca, a lanchonete e o restaurante universitário usando avental.

2.5.2 – Uso de óculos de proteção

Os óculos são um Equipamento de Proteção Individual (EPI) essencial para a proteção dos olhos. Os óculos oferecem proteção, evitando o risco de acidentes oculares, e sempre se recomenda o seu uso durante as atividades práticas. Os olhos são extremamente sensíveis a danos por produtos químicos, por isso deve-se ter em mente a localização e a forma de operar os chuveiros e equipamentos de lavagem de olhos. Esse socorro imediato, em muitos casos, pode salvar a visão.

2.5.2.1 – Chuveiro e lava-olhos de emergência

São Equipamentos de Proteção Coletiva (EPC) imprescindíveis a todos os laboratórios de química cujo intento é destinado a aliviar os danos causados por acidentes nos olhos, na face, região do pescoço e em outras partes do corpo.

O disco espalhador do chuveiro de emergência deverá ter aproximadamente 20 a 30 cm de diâmetro, e seu acionamento deverá ser através de alavancas

acionadas pelas mãos, cotovelos ou joelhos. Sua instalação deverá ser em local de fácil acesso a todos os usuários do laboratório. A manutenção desses equipamentos deve ter uma periodicidade mensal. O lava-olhos é formado por 2 pequenos chuveiros de média pressão, acoplados a uma bacia cujo ângulo permite o direcionamento correto do jato de água para face e os olhos. Esse equipamento poderá estar acoplado ao chuveiro de emergência ou apresentar-se como uma peça independente.

Figura 2.1 – Itens de proteção individual e coletiva



Fonte: adaptado pelos autores

2.5.3 – Queimaduras por calor seco

São queimaduras que causam um trauma térmico decorrente de chamas, objetos e vidrarias aquecidas. As queimaduras são classificadas como de 1º, 2º ou 3º graus, dependendo de quão profunda e severamente elas penetram na superfície da pele.

2.5.3.1 – Queimadura de 1º grau

Afeta apenas a epiderme, ou camada externa da pele. O local da queimadura fica vermelho, dolorido, seco e sem bolhas. Danos teciduais de longo prazo são raros e geralmente consistem em um aumento ou diminuição na cor da pele. A queimadura do sol é o exemplo clássico de queimadura de 1º grau.

2.5.3.2 – Queimadura de 2º grau

Afeta tanto a epiderme quanto a segunda camada da pele, chamada derme. Pode causar inchaço e pele vermelha. Geralmente desenvolve bolhas e a dor é muito intensa, podendo deixar cicatrizes. Essas queimaduras são, na maioria das vezes, decorrentes de acidentes domésticos, como contato direto com o fogo, ou com água quente, óleo quente e chapa quente.

2.5.3.3 – Queimadura de 3º grau

Afeta até a camada de gordura que fica abaixo da derme, podendo chegar até os ossos. A pele pode se romper ou carbonizar. Esses tipos de queimaduras geralmente requerem enxertos de pele para fechamento das feridas.

2.5.3.3.1 – Procedimentos emergenciais:

- 01 – no caso de queimaduras superficiais, com auxílio de um algodão aplicar vaselina líquida em toda a área afetada;
- 02 – no caso de queimaduras mais graves, cobri-las com gaze esterilizada umedecida com solução aquosa de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) a 5%, buscando ajuda médica imediata;
- 03 – caso a queimadura tenha uma área menor de 1 cm², procurar um(a) profissional enfermeiro(a) para fazer um curativo.

2.6. – QUEIMADURA POR ÁCIDOS

As queimaduras por ácidos apresentam seus efeitos instantaneamente após o contato. São altamente destrutivas e seu processo de dano é a morte celular por necrose de coagulação.

2.6.1. – Procedimentos emergenciais:

- 01 – lavar o local atingido imediatamente na pia com água em abundância, durante alguns minutos;
- 02 – lavar com solução saturada de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) a 5% e novamente com abundante água da torneira;
- 03 – caso a queimadura tenha rompido a integridade da pele, procurar um(a) profissional enfermeiro(a) para fazer um curativo.

2.7. – QUEIMADURA POR BASES

As queimaduras por álcalis apresentam seus efeitos de forma mais lenta, dando a falsa impressão de serem menos graves. A queimadura leva a morte celular, causando uma grave necrose de liquefação.

2.7.1 – Procedimentos emergenciais:

- 01 – lavar imediatamente o local atingido na pia com bastante água, durante alguns minutos;
- 02 – lavar com solução de ácido acético a 1% e novamente com abundante água da torneira;
- 03 – caso a queimadura tenha rompido a integridade da pele, procurar um(a) profissional enfermeiro(a) para fazer um curativo.

2.7.1.1 – Ácido nos olhos

Na maioria dos laboratórios químicos, existem lavadores de olhos acoplados aos chuveiros de emergência ou na forma de equipamento independente.

2.7.1.2 – Procedimentos emergenciais:

- 01 – aplicar imediatamente a lavagem com spray de *Diphoterine*^R anfótera para neutralizar o ácido e restabelecer o pH ocular;
- 02 – após 5 minutos da ação do *Diphoterine*^R, lavar os olhos no lavador de olhos por cerca de 3 minutos;

- 03 – secar o rosto e aplicar no(s) olho(s) 5 gotas de solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) a 1%, com auxílio de um conta-gotas;
- 04 – se os procedimentos anteriores não aliviarem a dor, pode ter ocorrido uma lesão de maior gravidade, sendo necessária a ajuda médica imediata.

2.8 – BASE NOS OLHOS

2.8.1 – Procedimentos emergenciais:

- 01 – aplicar imediatamente a lavagem com spray de *Diphoterine*^R anfôtera, para neutralizar a base e restabelecer o pH ocular;
- 02 – após 5 minutos da ação do *Diphoterine*^R, lavar os olhos no lavador de olhos por cerca de 3 minutos;
- 03 – secar o rosto e aplicar no(s) olho(s) 5 gotas de uma solução de ácido bórico (H₃BO₃) a 1%, com auxílio de um conta-gotas;
- 04 – se os procedimentos anteriores não aliviarem a dor, pode ter ocorrido uma lesão de maior gravidade, sendo necessária a ajuda médica imediata.

2.9 – INTOXICAÇÕES POR GASES

Como primeira atitude, comunicar o episódio da intoxicação a um profissional da área da saúde, solicitando a sua ajuda no processo de primeiros socorros. Com uma maca, remover a vítima para um ambiente arejado deixando-a descansar, de preferência, deitada, com as pernas erguidas acima do nível da cabeça. O profissional da saúde deve monitorar os sinais vitais como a temperatura, frequência respiratória, frequência cardíaca e pressão arterial. Se a respiração e o batimento cardíaco estiverem alterados e instáveis, chamar imediatamente o socorro médico via SAMU, telefone 192. Se o paciente parar de respirar, aplicar a Reanimação Cardiopulmonar (RCP) enquanto o socorro não chega.

2.10 – INGESTÃO DE SUBSTÂNCIAS TÓXICAS

2.10.1 – Procedimentos emergenciais:

- 01 – comunicar o episódio da intoxicação a um profissional da área da saúde;
- 02 – identificar a substância causadora da intoxicação e, se possível, fotografar o frasco, mostrando o seu rótulo com nitidez;
- 03 – chamar a ambulância pelo telefone 192;
- 04 – emergencialmente, administrar à vítima uma colher de sopa constituída de duas partes de carvão ativado e de uma parte de hidróxido de magnésio a 7% (leite de magnésia) enquanto o socorro não chega;
- 05 – compartilhar com a equipe médica a foto do rótulo da substância causadora da intoxicação.

Não existe um “antídoto universal” e cada agente de intoxicação precisa ser identificado para que possa ser realizado o tratamento de urgência com um antídoto específico por um profissional médico em ambiente hospitalar.

2.11 – PICTOGRAMA DE RISCOS

Os pictogramas são apresentações visuais simples em formato de ícones que criam uma conexão forte entre imagem e ideia, induzindo a uma atitude comportamental. Os pictogramas sempre vêm acompanhados por uma legenda.

Figura 2.2 – Pictogramas de riscos em laboratórios químicos



Fonte: acervo de ícones públicos

2.12 – CONDUTA NO VAZAMENTO DE MERCÚRIO (Hg⁰)

O vazamento de mercúrio, devido à quebra de termômetros ou de outros instrumentos de medição, é bastante frequente nos laboratórios de química. O mercúrio é um metal pesado que apresenta alta toxidez ao Sistema Nervoso Central (SNC) e tireoide de organismos vivos, podendo ocasionar graves lesões neurológicas, renais e inclusive levar à morte. O resíduo do metal mercúrio deve ser destinado aos coletores de “resíduos da classe B”.

O metal deve ser recolhido com uma seringa sem agulha e colocado em um recipiente plástico rígido contendo água, com o pictograma de risco químico. Os frascos plásticos vedados contendo mercúrio e água podem ser deixados juntos aos pontos de coleta de pilhas, onde serão recolhidos por empresas que reciclam pilhas e eletrônicos em geral.

2.12.1 – Procedimentos emergenciais:

- 01 – usar máscara e luvas, isolando a área para evitar o espalhamento do metal que rola sobre as superfícies em forma de bolinhas brilhantes de vários tamanhos;
- 02 – abrir as janelas para arejar o ambiente;

- 03 – recolher com cuidado os cacos de vidro com pазinha e colocar em recipiente de plástico resistente, devidamente identificado para evitar intoxicações e ferimentos por cortes;
- 04 – com cuidado, juntar as bolinhas maiores de mercúrio, utilizando uma folha de papel A₄, sempre evitando o contato com a pele;
- 05 – recolher as pequenas bolinhas de mercúrio com uma seringa sem agulha;
- 06 – as bolinhas minúsculas podem ser recolhidas com uma fita adesiva;
- 07 – transferir o mercúrio recolhido para um recipiente de plástico rígido com tampa, contendo água para minimizar a formação de vapores;
- 08 – recolher e identificar todos os resíduos para descarte especial.

A área de derramamento de mercúrio deve ser descontaminada com uma solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). A solução de tiosulfato de sódio atua na remoção de traços de mercúrio através de um mecanismo de formação de complexos ternários por atração eletrostática, com o enxofre formando tiosulfatos de mercúrio com estrutura [Hg(S₂O₃)₂]²⁻, solúveis em água.

LEITURA RECOMENDADA

★★ ACIDENTE DE MINAMATA

Um acidente industrial continuado, com vazamento de dimetilmercúrio (CH₃HgCH₃), ocorreu na cidade de Minamata, localizada ao sul da província japonesa de Kumamoto, entre os anos 1932 a 1968. A tragédia causou a “doença de Minamata”, descoberta na cidade de Minamata, em 1956. O desastre ambiental de grandes proporções foi causado pelo descarte de dimetilmercúrio nas águas residuais e despejos industriais da fábrica química da “Chisso Corporation”, jogados na Baía de Minamata por dezenas de anos. Primeiramente, a doença foi reconhecida nos pássaros que perdiam a coordenação motora, voavam de forma descontrolada e caíam no solo, além dos gatos que corriam em círculos e espumavam pela boca. A doença posteriormente afetou as pessoas, mais frequentemente as famílias dos pescadores, pois essas faziam grande consumo de peixes e moluscos provenientes da Baía de Minamata, os quais estavam contaminados. O traumático acidente adoeceu várias gerações, causou milhares de mortes, tanto de humanos quanto de peixes, aves e animais domésticos, com sequelas estendidas no tempo até os dias atuais. Os tribunais de justiça japoneses abertamente protegeram a empresa, dando sentenças leves com indenizações irrisórias às famílias das vítimas. A empresa química não teve maiores abalos em seus lucros e continua em atividade até hoje.

Figura 2.3 – Baía de Minamata



Fonte: arte dos autores

2.13 – CLASSES DE INCÊNDIOS

2.13.1 – Incêndio de classe “A”

É o incêndio provocado por materiais que queimam na superfície e em profundidade. Exemplos: madeira, papel, plásticos, borrachas e tecidos.

2.13.2 – Incêndio de classe “B”

É o incêndio provocado por líquidos inflamáveis que queimam na superfície. Exemplos: etanol, gasolina, querosene e óleo diesel.

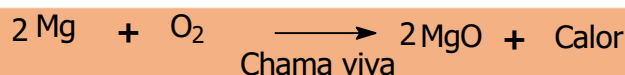
2.13.3 – Incêndio de classe “C”

É o incêndio provocado por equipamentos eletrônicos energizados. Exemplos: computadores, televisores, motores, fornos elétricos, micro-ondas.

2.13.4 – Incêndio de classe “D”

É o incêndio provocado por materiais que requerem um extintor específico, usado em materiais que formam pátinas pirofóricas como pó de zinco (Zn^o), lítio metálico (Li^o), sódio metálico (Na^o), potássio metálico (K^o), rubídio metálico (Rb^o), célio metálico (Cs^o), frâncio metálico (Fr^o) e magnésio metálico (Mg^o).

O metal magnésio em fita é extremamente pirofórico, ardendo com chama viva, liberando calor intenso.



2.14 – TIPOS DE EXTINTORES

Os extintores são considerados Equipamentos de Proteção Coletiva (EPC), fundamentais para aumentar a segurança nos ambientes laborais e nos laboratórios químicos. Todos os frequentadores do laboratório indistintamente devem aprender a usá-los antes de o incêndio acontecer.

Modo geral de uso:

- 01 – aproximar-se com segurança das chamas;
- 02 – romper o lacre ou registro do extintor;
- 03 – posicionar o equipamento na vertical;
- 04 – apertar o gatilho com força;
- 05 – dirigir o jato para a base do fogo;
- 06 – interromper quando o fogo estiver extinto.

2.14.1 – Extintor de água pressurizada

2.14.1.1 – Processo de extinção

O extintor de água pressurizada age por resfriamento e umidificação.

Esse extintor é indicado, com ótimo resultado, para incêndios de classe “A”, ou seja, em materiais sólidos como madeira, tecidos, papel, borracha e plásticos em geral. Esse extintor é contraindicado para os incêndios das classes “B” e “C”, ou seja, em líquidos, gases inflamáveis e em equipamentos eletrônicos.

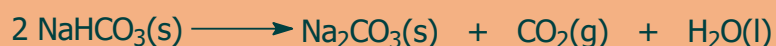
2.14.2 – Extintor de gás carbônico (CO₂)

2.14.2.1 – Processo de extinção

O dióxido de carbono (CO₂) age por abafamento, extinguindo o oxigênio do nicho de fogo, levando a extinção da chama. É indicado para incêndios das classes “B” e “C”, ou seja, em líquidos, gases inflamáveis e em equipamentos eletrônicos, onde a água não surte efeito.

2.14.3 – Extintor de pó químico B/C

Esse tipo de extintor tem em sua composição bicarbonato de sódio que, sob ação do calor intenso, decompõe-se em dióxido de carbono, água e carbonato de sódio.



Da mesma forma que o extintor de dióxido de carbono (CO₂) é utilizado para as classes de incêndios “B” e “C”.

2.14.3.1 – Modo de usar

Aproximar-se com segurança do líquido ou eletrônico em chamas, inverter o extintor, posicionando-o de cabeça para baixo e dirigir o jato para um anteparo, de modo que a espuma gerada cubra o líquido ou o eletrônico por completo.

2.14.3.2 – Processo de extinção

Consiste no abafamento com resfriamento, umidificação e reação química com liberação de dióxido de carbono (CO₂).

2.14.4 – Extintor de pó químico A/B/C

É considerado o extintor mais completo. Pode ser utilizado em qualquer incêndio exceto da classe “D”. Extingue incêndios das classes “A”, (madeira, borracha, tecido), “B” (líquidos e gases inflamáveis) e “C” (equipamentos eletrônicos).

2.14.4.1 – Processo de extinção

O fogo é extinto por abafamento pela formação de fosfato monoamônico [NH₄H₂PO₄], obtido por reação química entre a amônia (NH₃) e ácido fosfórico (H₃PO₄).



O fosfato monoamônico pelo calor do fogo funde-se em 190 °C e flui como um líquido de densidade igual a 1,81 g/cm³, formando uma capa abafadora que se espalha sobre o fogo, causando a sua extinção.

2.14.5 – Extintor para incêndios de classe “D”

Esses incêndios não podem ser apagados por nenhum dos extintores tradicionais. A melhor forma de acabar com esse tipo de incêndio é o extintor específico da classe “D”, muito caro e de uso bastante restrito. Esse extintor não convencional, feito à base de cloreto de sódio (NaCl) pressurizado em cilindros especiais de paredes metálicas reforçadas, tem um potente jato salino capaz de isolar o metal pirofórico do oxigênio, causando uma brusca interrupção da reação de oxidação do metal, produzindo um resfriamento que leva rapidamente à extinção das chamas.

Figura 2.4 – Principais tipos de extintores



Fonte: imagens públicas

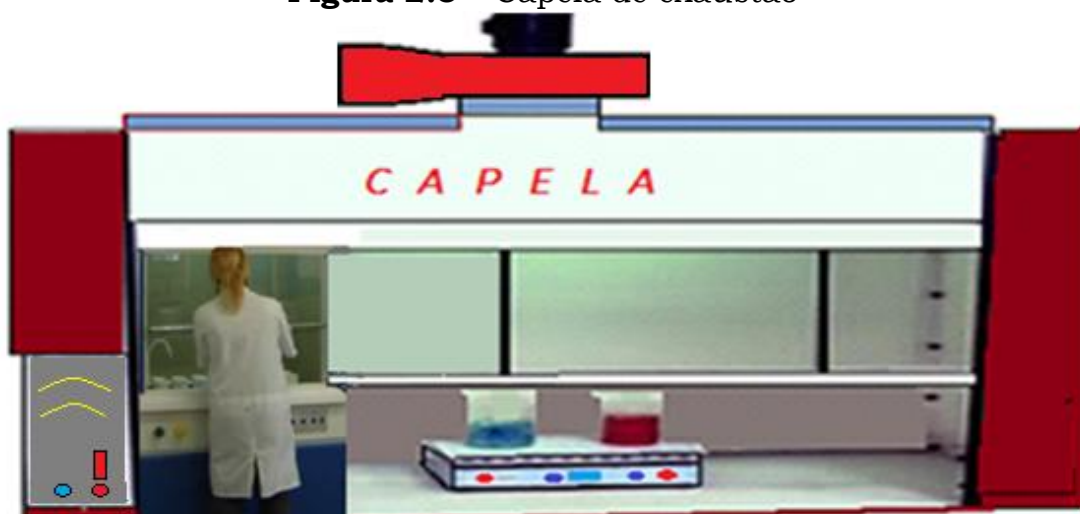
2.15 – CAPELA DE EXAUSTÃO

A capela de exaustão é um indispensável Equipamento de Proteção Coletiva (EPC). É de extrema relevância a instalação desse tipo de estrutura para garantir a total segurança dos usuários, em especial nos laboratórios que realizam reações químicas que desprendam vapores tóxicos ou manipulações de reagentes voláteis e agressivos à saúde. A função de uma capela é exaurir os vapores, gases e fumos produzidos durante a manipulação de solventes, produtos químicos e reações químicas em geral. A capela é também uma barreira física entre as reações químicas e o ambiente de laboratório, oferecendo uma proteção adicional aos usuários. Todos os experimentos que envolvam desprendimentos de vapores tóxicos devem ser realizados obrigatoriamente em capela.

Para que a capela tenha o máximo de eficiência, alguns cuidados devem ser levados em consideração:

- 01 – manter a janela frontal da capela com o mínimo de abertura;
- 02 – deixar na capela apenas o material a ser utilizado;
- 03 – não fazer da capela um depósito de produtos químicos e vidrarias;
- 04 – colocar os produtos químicos no fundo da capela;
- 05 – não colocar a cabeça no interior da capela;
- 06 – não obstruir o fluxo de ar da capela;
- 07 – não deixar avental, panos e roupas no interior da capela.

Figura 2.5 – Capela de exaustão



Fonte: adaptado pelos autores

2.16 – CAIXA DE PRIMEIROS SOCORROS

A caixa de primeiros socorros, ou *kit* de primeiros socorros, deverá conter os materiais adequados para cada laboratório. Para um laboratório de química, recomenda-se que os seguintes instrumentos e materiais curativos estejam disponíveis na caixa de primeiros socorros.

Instrumentos

- 01 – Colar cervical
- 02 – Esfigmomanômetro
- 03 – Estetoscópio
- 04 – Luvas cirúrgicas
- 05 – Óculos de proteção
- 06 – Pinça
- 07 – Termômetro
- 08 – Tesoura
- 09 – Conta gotas

Materiais para curativos

- 01 – Água boricada a 1%
- 02 – Água oxigenada de 10 volumes
- 03 – Álcool a 70%
- 04 – Analgésicos em gotas/comprimidos
- 05 – Antiácidos e paracetamol
- 06 – Ataduras de algodão
- 07 – Ataduras de crepe
- 08 – *Band-aid*, esparadrapo e *micropore*
- 09 – Bolsa térmica
- 10 – Caixa de curativo adesivo
- 11 – Colírio lubrificante neutro
- 12 – Embalagem de algodão
- 13 – *Diphoterine^R spray*
- 14 – Frasco lavador
- 15 – Gazes esterilizadas de vários tamanhos
- 16 – Lenços descartáveis
- 17 – Manual de primeiros socorros
- 18 – Pomada para queimadura: *picrato de butesin^R*, *nebacetin^R*
- 19 – Sal de cozinha
- 20 – Solução antisséptica de etanol iodado
- 21 – Uma embalagem de soro fisiológico a 0,9%

Figura 2.6 – Caixa de primeiros socorros



Fonte: adaptado pelos autores

SITES CONSULTADOS

<https://cmcouto.com.br/produtos/detalhes/extintor-classe-d-po-quimico/>
https://gestaoderesiduos.ufsc.br/files/2016/02/Butantan_guia_pratico.pdf
https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/18/060/18060524.pdf
[https://jus.com.br>doença-de-minamata-1954-japão \(resumo\)](https://jus.com.br>doenca-de-minamata-1954-japao)
<http://rbqueimaduras.org.br/details/105/pt-BR/estudo-epidemiologico-das-queimaduras-quimicas>
<https://whlengenharia.com.br/classes-de-incendio/>
<http://www.atitudeambiental.com/classe.html>
<https://www.escolaengenharia.com.br/tipos-de-residuos/>
<http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/virtual%20tour/hipertextos/up1/descarte-residuos-grupo-e>
<http://www.ibama.gov.br/mercurio-metalico/sobre-o-mercurio-metalico>
<https://www.infoescola.com/fisica/acidente-da-usina-nuclear-de-chernobyl/>
<https://www.ufrgs.br/favet/wp-content/uploads/2018/08/Grupo-D.pdf>
Lei 12.305 – Gestão de resíduos perigosos
Normas e Portarias da CNEN
Tratamento de Queimaduras: Manual Prático; Jeffrey J. Roth, William B. Hughes, 2006

RELATÓRIO

3.1 – ASPECTOS GERAIS

A elaboração do relatório é extremamente importante, pois nesta etapa o aluno relaciona a teoria e a prática de forma reflexiva e argumentativa, investigando os resultados criticamente. Um bom relatório deve ser um texto sucinto e de fácil leitura. Somente as informações essenciais devem estar presentes. Deve-se evitar palavras supérfluas e somente analisar e interpretar os resultados para a construção e a troca de saberes. Sempre que possível, correlacionar os resultados com a técnica de cromatografia de camada delgada (CCD). Um relatório deve ter a seguinte construção:

3.2 – CAPA E DADOS DE IDENTIFICAÇÃO

- Nome da Instituição
- Nome(s) do(s)/da(s) aluno(a)(s)
- Nome do(a) professor(a) responsável pela disciplina
- Nome da disciplina
- Título do experimento
- Data da realização do experimento

3.3 – TÍTULO DO EXPERIMENTO

O título escolhido para o relatório deve expressar, de forma clara, a atividade executada e preferencialmente deve conter uma ou, no máximo, duas linhas.

3.4 – INTRODUÇÃO

A introdução deve resumir a teoria que fundamenta a experiência, sempre indicando três ou mais autores que abordam a temática. Essa parte do relatório deve ser concisa, não mais de meia página, evitando informações excessivas não relacionadas com o tema. A introdução não deve ser cópia de livro e/ou apostila ou artigo pesquisado na *Internet*, pois isso seria plágio.

3.5 – OBJETIVOS

Os objetivos de um relatório devem ser informados, utilizando-se um verbo no início da frase, definindo com clareza a razão pela qual a experiência foi realizada. Cada objetivo deve ser enumerado começando

com um verbo que defina a justificativa pedagógica para a realização do experimento. Exemplos:

- 1 – familiarizar o(a) aluno(a) com a técnica de cromatografia de camada delgada (CCD);
- 2 – realizar um efeito “*salting-out*” de um soluto em sistema de solventes imiscíveis.

3.6 – DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES

Essa parte do relatório deve relacionar os reagentes e os materiais usados, bem como a descrição dos procedimentos adotados. Essa descrição deve ser tão completa a ponto de permitir a repetição do experimento por qualquer pessoa com formação e treinamento similar. É de suma importância descrever as condições em que o experimento foi feito e os cuidados de segurança. Se o procedimento estiver descrito na literatura (livro, periódico) não é necessário copiá-lo no relatório, bastando apenas citar a referência. Caso tenham sido introduzidas modificações na técnica, essas devem ser descritas com riqueza de detalhes.

Caso sejam usados aparelhos, deve-se citar a marca, o modelo e o grau de precisão das leituras. Os desenhos esquemáticos da montagem das técnicas e dos aparelhos usados ilustram o relatório e podem ser muito úteis em eventual necessidade de repetição do experimento.

3.7 – RESULTADOS

Utilizando os termos científicos corretamente, deve ser relatado com riqueza de detalhes as ocorrências e os imprevistos observados durante o transcurso do experimento. Também precisa constar neste item o rendimento, grau de pureza e as propriedades físicas do produto. Caso seja possível, recomenda-se o uso de tabelas, gráficos e figuras que permitam uma rápida interpretação dos resultados.

3.8 – DISCUSSÃO

A discussão constitui-se na peça mais importante de um relatório. Nesse item, devem ser interpretadas as observações experimentais, os resultados obtidos, e relacionar os resultados obtidos com os teóricos. Devem ser mencionadas as dificuldades encontradas durante a realização da atividade, relacionando os resultados obtidos com as dificuldades encontradas. Os resultados encontrados devem ser comparados com os dados registrados na literatura, argumentando-se sobre eventuais diferenças.

A discussão é a interpretação particular do(a)(s) autor(es)(as), dos eventos observados e dos resultados obtidos. Nesse item do relatório, o(s) autor(es) tem/têm a oportunidade de mostrar o sucesso do experimento e de justificar até mesmo um eventual insucesso.

3.9 – CONCLUSÕES

As conclusões devem efetivamente fazer um fecho da atividade realizada. O fecho do relatório envolve um balanço entre o que se esperava obter e o que foi efetivamente obtido. Concluir um relatório não é repetir tudo

em outras palavras, usando uma série de frases curtas. A conclusão deve exprimir sucintamente o parecer do(a) aluno(a) acerca do experimento e dos seus resultados, abarcando e analisando se os objetivos propostos no início foram alcançados plenamente, ou em parte.

3.10 – REFERÊNCIAS

Deve-se optar por referenciar, no relatório, três ou mais autores diferentes, abordando a temática. As referências citadas devem ser apresentadas seguindo as normas da ABNT.

PRINCIPAIS MATERIAIS DE LABORATÓRIO

Listados abaixo, em ordem alfabética, estão os principais materiais de laboratório, com uma descrição sucinta de suas utilizações.

4.1 – ADAPTADOR DE DESTILAÇÃO DE 3 JUNTAS

É uma peça angulada de vidro, utilizada para realizar 3 conexões simultâneas. O adaptador de 3 juntas esmerilhadas no padrão *24x40* é conectado simultaneamente ao balão, ao condensador e ao termômetro. Essa peça é também chamada de cabeçote de destilação ou adaptador de 3 vias.

4.2 – AGITADOR MAGNÉTICO

É um equipamento usado em laboratório com grande frequência. Serve para misturar e homogeneizar soluções, agitando-as por até longos períodos. O aparelho dispõe de um pequeno motor elétrico regulável contendo um ímã rotativo que cria um campo magnético. O motor ligado provoca o movimento circular desse ímã que induz ao movimento rotacional da pequena barra magnética dentro da solução, garantindo, desse modo, uma agitação eficaz.

4.3 – ALMOFARIZ E PISTILO

É um utensílio usado para triturar e pulverizar amostras sólidas em laboratórios de química, farmácia, farmácias de manipulação e laboratórios forenses. Também conhecido por *Gral* e pistilo, ou morteiro e pistilo.

4.4 – ANEL OU ARGOLA

É uma peça metálica em formato anelar com braço e dispositivo de fixação em substrato como o suporte universal. Utilizado no laboratório como suporte de funil e pera de decantação.

4.5 – BALANÇA ANALÍTICA

É um equipamento eletrônico de elevada sensibilidade, destinando-se à medição da massa de líquidos e sólidos com precisão da ordem de 0,00001 g. As balanças analíticas, em vários modelos e fabricantes, precisam ser aferidas, passando por periódicas calibrações com um peso padrão. A balança analítica é utilizada em laboratórios de pesquisas de universidades, farmácias de manipulações, indústrias químicas e laboratórios forenses.

4.6 – BALANÇA SEMIANALÍTICA

É um equipamento eletrônico de boa sensibilidade, destinando-se à medição da massa de líquidos e sólidos com precisão da ordem de 0,01 a 0,001 g.

4.7 – BALÃO DE DESTILAÇÃO

É uma vidraria muito utilizada no laboratório químico com várias finalidades, entre elas a destilação simples e fracionada. Apresenta um formato de fundo chato ou redondo com baixo coeficiente de dilatação suportando temperaturas elevadas. Os balões são constituídos por uma mistura de óxidos de silício (SiO_2), sódio (Na°), alumínio (Al°) e boro (B°), material conhecido pelo nome comercial pyrex.

4.8 – BALÃO VOLUMÉTRICO

É uma vidraria usada na preparação e diluição de soluções com volumes precisos e pré-fixados. O pescoço longo do frasco é marcado com uma linha de aferição para a medição de volumes exatos. O balão volumétrico não deve ser aquecido acima de 37°C , pois o vidro poderá sofrer avaria e microdeformação que pode mudar o seu volume calibrado.

4.9 – BASTÃO DE VIDRO

É um material vítreo alcalino, alongado e maciço. É utilizado em laboratórios para agitar substâncias, melhorar as dissoluções, manter as massas líquidas em movimento, facilitando a homogeneização. É também empregado como importante guia direcional nas filtrações.

4.10 – BÉQUER

É um recipiente em formato cilíndrico com fundo chato e um bico de escoamento em sua parte superior. A palavra bēquer origina-se do latim medieval “*bicarius*”, que significa copo. Os termos “*bikos*” em grego e “*bicchière*” em italiano são usados com o mesmo sentido. O bēquer é graduado em volumes variáveis, oferecendo medidas pouco precisas. O frasco suporta aquecimento por chama, servindo para aquecer líquidos não inflamáveis, dissolver substâncias e efetuar cristalizações.

4.11 – BICO DE *BUNSEN*

É um queimador de pequeno porte com chama ajustável, muito usado em laboratórios químicos junto com o tripé e a tela de amianto. Tem formato de um tubo em cuja base há orifícios laterais com camisa de abertura regulável, onde o gás GLP mistura-se com o ar. O queimador recebeu esse nome em homenagem ao seu inventor, o químico alemão, **Robert Wilhelm Bunsen** (1811-1899). Deve ser usado com grande cuidado, pois a chama pode iniciar um incêndio. O bico de *Bunsen* deve ser banido de laboratórios onde se manuseiam produtos orgânicos altamente inflamáveis. Em laboratórios

de Química Orgânica, deve-se empregar outras fontes de aquecimento, como banho-maria, chapas de aquecimento, mantas de aquecimento, banho de óleo e banho de areia.

4.12 – BURETA

É um tubo cilíndrico de vidro, graduado com precisão em mililitros ou microlitros, contendo, na sua parte inferior, uma torneira finamente ajustada para controle preciso de fluxo. A bureta é sempre usada na sua posição vertical, ajustada com agarrador ao suporte universal. Serve para fazer as operações de titulação de soluções pelo conhecido método titulométrico. Para evitar avarias e microdeformações, as buretas não devem ser aquecidas em estufas.

4.13 – CADINHO

É um pequeno pote cerâmico, composto por óxido de zircônio (ZrO_2) e alumínio (Al_2O_3), usado para calcinação de material sólido. Pode ser aquecido a temperaturas de 1000 a 1.700 °C diretamente na chama do bico de *Bunsen* ou em forno mufla.

4.14 – CHAPA DE AQUECIMENTO

É um equipamento de laboratório que possui uma placa metálica de aquecimento, com temperaturas reguláveis por termostato analógico ou digital. Algumas chapas aquecedoras possuem placas imantadas que permitem agitação magnética durante a operação de aquecimento. Pode atingir temperatura de até 500 °C.

4.15 – COLUNA DE VIGREUX

É um tubo cilíndrico de vidro, caracterizado por várias fileiras de reentrâncias pontiagudas em sua parede, que se projetam para seu interior. A coluna de *Vigreux* mostra-se bastante eficiente na destilação fracionada. As colunas de fracionamento ajudam a separar misturas de líquidos de pontos de ebulição próximos, com base nas suas diferenças de pressão de vapor. Essa vidraria, comum em laboratório químico, foi desenvolvida pelo vidreiro francês **Henri Vigreux** (1869-1951).

4.16 – CÁPSULA DE PORCELANA

É um recipiente de porcelana, em variados tamanhos, usado para a concentração de soluções e secagem de amostras. A cápsula de porcelana refratária possui, em sua composição, o óxido de zircônio (ZrO_2) e alumínio (Al_2O_3). Resiste ao calor, podendo receber até mesmo chama direta.

4.17 – CONDENSADOR

É uma peça de vidro com um tubo interno, reto ou com outros formatos, e uma parede cilíndrica externa. No tubo interno, circula o vapor aquecido, que é resfriado externamente por outro tubo com fluxo de água corrente

fria, levando à condensação dos vapores que fluem de forma descendente. Os condensadores mais usados são: condensador de *Liebig*, de tubo reto, condensador de *Graham*, formato de serpentina e condensador de *Allihn*, formato de bolas. Cada um desses condensadores têm uma utilização específica.

4.18 – DEAN-STARK

É uma peça de vidro cilíndrica, utilizada em sínteses químicas para recolher a água ou outro líquido a partir do gotejamento do condensador de refluxo. O aparelho é acoplado à parte inferior do condensador e, em seu braço lateral, conecta-se o balão reator. Esse engenhoso dispositivo remove a água produzida durante a reação química. Foi inventado em 1920 pelos químicos americanos **Ernest Woodwar Dean** (1888-1959) e **David Dewey Stark** (1893-1979), para a determinação do percentual de água no petróleo. O modelo mais comum de aparelho de *Dean-Stark* é usado para solvente com densidade menor do que a água. Ao aquecer-se o balão, o vapor sobe pelo braço lateral até o condensador, onde o gotejamento do líquido condensado acumula-se no tubo vertical, que fica logo abaixo do sistema de condensação, possibilitando a remoção da água pela torneira. O aparelho de *Dean-Stark* é muito usado para remover a água na reação de esterificação, alterando-se o equilíbrio em favor da formação do éster, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*.

4.19 – DESSECADOR

É um recipiente fechado que contém em seu interior um agente de secagem chamado dessecante. Esse recipiente possui uma tampa móvel, capaz de proporcionar um fechamento hermético. Uma graxa de silicone é aplicada nas superfícies, onde a tampa e o corpo do dessecador se encontram, para que ocorra uma perfeita vedação. O dessecador mantém, em seu interior, uma atmosfera de baixa umidade através do uso de um agente de secagem, que é colocado na parte inferior, logo abaixo de uma placa esférica de porcelana repleta de orifícios circulares. É utilizado para resfriamento, secagem e armazenamento de substâncias químicas que não devem ser expostas a umidade da atmosfera.

O dessecante mais comumente usado é a sílica granulada inerte insolúvel em água, impregnada com cloreto de cobalto II (CoCl_2), de cor azul. Esse dessecante tem a propriedade de mudar de cor, indicando o grau de hidratação. Possui a cor azul escura, quando seco, azul claro, quando parcialmente saturado, e rosa claro, quando totalmente hidratado. Outros agentes dessecantes comuns incluem carvão ativado, sulfato de cálcio anidro (CaSO_4), cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) e peneira molecular de leito fixo, preenchido por zeólito.

4.20 – ERLLENMEYER

É um frasco de vidro graduado, em vários tamanhos, muito utilizado em titulação, aquecimento de líquido e dissolução de substâncias. Esse frasco leva o nome do seu inventor, o químico alemão **Emil Erlenmeyer** (1825-1909). O *Erlenmeyer* pode ser aquecido por bico de *Bunsen* sobre o tripé e tela de amianto, ou em outras fontes de calor.

4.21 – ESCOVA DE LIMPEZA

É usada para limpeza de tubos de ensaio e outros materiais onde a esponja não alcança.

4.22 – ESPÁTULA

É um utensílio de superfície plana que auxilia na mistura, raspagem e outras tarefas relacionadas à transferência de materiais e amostras sólidas de um lugar para outro. É feita em porcelana ou aço inoxidável.

4.23 – ESTANTE PARA TUBOS

É um suporte usado para organizar e guardar tubos de ensaio. A estante é apresentada em metal, plástico ou em madeira.

4.24 – ESTUFA

É um aparelho elétrico usado em laboratório em vários tamanhos, encimado por um termômetro. Para cada ambiente, há uma estufa de tamanho adequado. A estufa tem como principal função a secagem de amostra sólida e a secagem de vidrarias lavadas após o seu uso. A estufa permite regular o calor interno, trabalhando em temperaturas termostatizadas entre 10 °C e 350 °C.

4.25 – FUNIL SIMPLES

É uma peça cônica, com uma abertura mais larga e outra mais estreita nas duas extremidades, terminando em tubo reto chamado de haste. É um utensílio de laboratório usado para realizar filtrações. O funil é feito em vidro ou plástico em vários tamanhos. No interior do funil, é colocado um papel de filtro que retém o sólido, dando vazão ao líquido que será recolhido em frasco coletor.

4.26 – FUNIL ANALÍTICO

É uma peça cônica, com uma abertura mais larga e outra mais estreita nas duas extremidades, terminando em tubo reto chamado de haste. Apresenta ranhuras internas e externas para evitar o bloqueio do ar, facilitando a filtração. É um utensílio em vidro ou polipropileno resistente, muito usado na química analítica. Os funis apresentam hastes longas e estreitas anguladas a exatos 60° para um rápido escoamento dos líquidos.

4.27 – FUNIL DE BÜCHNER

É um utensílio em porcelana ou vidro usado em filtração a vácuo. Permite fazer a separação entre o sólido, que fica retido no papel de filtro, e o líquido, que é recolhido no *Kitasato*. O funil de *Büchner* pode ser em vidro de borossilicato de alta resistência ou em cerâmica com formato cilíndrico, lembrando um copo na parte superior, e, na parte inferior, possui uma haste para o escoamento do líquido. Em seu interior, há uma placa com múltiplos

orifícios circulares ou um disco poroso. O funil de *Büchner* foi inventado pelo químico alemão **Eduard Büchner** (1860-1917).

4.28 – FUNIL DE DECANTAÇÃO OU FUNIL DE SEPARAÇÃO

É um utensílio de vidro em forma de ampola, em vários tamanhos e volumes, munido de longa haste com torneira para controle da vazão. É usado em laboratório na separação de líquidos não miscíveis entre si, ou seja, de diferentes polaridades, uma vez que semelhante dissolve semelhante. Geralmente, um dos líquidos é a água e o outro um solvente orgânico, como o éter dietílico ou o clorofórmio. Os dois líquidos em uma mistura são vertidos para o interior do funil através do bocal com a torneira fechada. O funil é invertido e agitado, após a torneira é aberta, cuidadosamente para liberar a pressão interna, e depois deixado em repouso para que haja a separação das fases. Em seguida, o funil é colocado no suporte, remove-se a tampa e a torneira é aberta, deixando o líquido mais denso escoar para um frasco coletor.

4.29 – FURADOR DE ROLHAS

É um utensílio metálico cortante de formato tubular, utilizado em laboratórios para perfurar rolhas de cortiça ou de borracha. Os furadores têm um dos lados polido e afiado para dar corte, e o outro lado é preso a um cabo para um manuseio seguro. Os furadores de rolha estão cada vez mais em desuso.

4.30 – GARRA/AGARRADOR

É uma espécie de braçadeira metálica usada para prender o condensador e outras vidrarias à haste do suporte universal. A garra participa da sustentação das vidrarias nas montagens das técnicas de *laboratório*.

4.31 – KITASATO

É uma vidraria de laboratório em formato cônico, normalmente usada junto com o funil de *Büchner* em filtrações a vácuo. É constituído de um vidro espesso muito resistente, e um orifício lateral onde é conectado o vácuo. Essa peça foi inventada pelo pesquisador **Shibasaburo Kitasato**, bacteriologista japonês (1852-1931).

4.32 – MANTA AQUECEDORA

É um equipamento de laboratório cuja função é aquecer substâncias de maneira controlada. As mantas têm um fundo revestido por lã acrílica, proporcionando um aquecimento controlado e uniforme, evitando maiores perdas de calor. Possui um botão de controle de temperatura conectado com uma resistência isolada, para evitar acidentes. Em geral, as mantas em vários tamanhos são utilizadas com balões de fundo redondo em operações como destilação simples, fracionada e refluxos.

4.33 – MUFA

É uma peça metálica que funciona como adaptador para suporte de equipamentos laboratoriais. A mufa participa nas montagens das técnicas, conectando e prendendo a vidraria ao suporte universal.

4.34 – MUFLA

É um tipo especial de estufa que alcança altas temperaturas, usada especialmente para a calcinação de amostras. Possui uma câmara interna feita de material refratário. É equipada com resistências capazes de elevar a temperatura entre 250 e 1.700 °C.

4.35 – PICNÔMETRO

É um equipamento de precisão, feito em vidro ou alumínio, usado para calcular a densidade absoluta das substâncias. O picnômetro retrata a quantidade de massa em uma unidade de volume de acordo com a fórmula “ $d = m/v$ ”, expressa em g/mL. O picnômetro fornece para essa equação o volume “ v ”, enquanto o cálculo da diferença da sua massa cheia e vazia fornece a variável “ m ” da equação.

4.36 – PERA DE SUCCÃO OU PIPETADOR DE 3 VIAS

É um dispositivo de borracha que se acopla às pipetas para pipetar líquidos. O ato de pipetar não mais se realiza com a boca. Ao usar-se a pera de sucção, não existe contato entre o operador e o fluido a ser pipetado, o que evita acidentes.

4.37 – PINÇA DE MADEIRA

É uma peça preênsil usada para agarrar tubos de ensaio, ou outra vidraria compatível, durante o aquecimento direto na chama do bico de *Bunsen*, evitando queimaduras.

4.38 – PINÇA METÁLICA OU TENAZ DE AÇO

É uma peça metálica preênsil com formato semelhante à tesoura, usada para manipular cadinhos ou outros materiais aquecidos. Possui pequenas ranhuras no bocal para aumentar o atrito e evitar que as peças agarradas escorreguem. É fabricada em arame de aço inox ou aço carbono zincado.

4.39 – PINÇA DE MOHR

É um modelo de pinça, fabricado em latão ou aço carbono cromado, que não se destina a segurar ou pegar objetos. É usada para impedir ou reduzir a fuga de gases ou líquidos através de mangueiras ou tubos flexíveis. Esse objeto de laboratório foi inventado pelo farmacêutico alemão, **Karl Friedrich Mohr** (1806-1879).

4.40 – PIPETA GRADUADA

É um tubo de vidro graduado de diferentes tamanhos, fundamental na medição e transferência de volumes líquidos. Quando em uso, a pipeta deve ser conectada à pera de sucção, possibilitando uma pipetagem segura. A pipeta é aberta nas duas extremidades, gravada com linhas horizontais que constituem uma escala graduada em pequenas divisões, para permitir que diferentes volumes de líquidos possam ser medidos.

4.41 – PIPETA VOLUMÉTRICA

É um tubo de vidro aberto nas duas extremidades, com um bulbo central onde fica grafado o volume de cada pipeta. A pipeta permite medições e transferências de volumes de líquidos aferidos com precisão. Um traço de referência marcado acima do bulbo indica o limite de enchimento. Após o uso, a pipeta volumétrica não deve ser secada em estufas para evitar deformações e avarias.

4.42 – PISSETA OU FRASCO LAVADOR

É um recipiente de plástico fechado, que é abastecido por água. Possui, em sua parte superior, um tubo curvo afilado por onde pode esguichar a água, se impulsionada por compressão manual. A pisseta é usada para uma lavagem rápida de materiais, através de jatos fortes e intermitentes de água destilada.

4.43 – PLACA DE PETRI OU CAIXA DE *PETRI*

É um recipiente cilíndrico em vidro ou plástico, de formato idêntico a pequeno prato, constituído por duas partes: uma base e uma tampa ligeiramente maiores, formando uma caixa de *Petri*. É usada principalmente para produção de meios de cultura sólida ou semissólida, visando ao crescimento de culturas bacteriológicas. A placa de *Petri* deve ser usada esterilizada, livre de qualquer contaminante que interfira no experimento. As placas de *Petri* devem o seu nome a seu inventor, o bacteriologista alemão **Julius Richard Petri** (1852-1921).

4.44 – PROVETA

É um utensílio de vidro ou plástico com base de sustentação em polietileno e aberto em cima, com um bico de escoamento. Possui diversas marcações grafadas ao longo de seu corpo cilíndrico estreito, usada para a medição de volumes de líquidos com baixa precisão. A proveta apresenta-se em vários tamanhos para a medição de volumes que geralmente variam entre 5 e 2000 ml.

4.45 – SUPORTE UNIVERSAL

É constituído por uma haste metálica vertical fixada a uma base de sustentação metálica, em formato, geralmente, retangular. O suporte universal oferece estabilidade e segurança para a sustentação das principais montagens de técnicas laboratoriais que precisam ficar em posições elevadas.

4.46 – TELA DE AMIANTO

É uma tela quadrada de arame de aço com um disco de amianto prensado ao centro, em formato de um círculo. A tela de amianto, colocada sobre um tripé, distribui, de maneira uniforme, o calor da chama em aquecimentos com bico de *Bunsen*.

4.47 – TERMÔMETRO

É um instrumento de vidro muito comum em laboratórios, que serve para registrar a temperatura durante experimentos como destilação simples, destilação fracionada, determinação de pontos de fusão e outras técnicas. Consiste basicamente de um tubo capilar de vidro com um bulbo em uma das extremidades contendo mercúrio, e o outro lado do capilar selado a vácuo. O mercúrio é um metal líquido de cor prateada que se dilata quando aumenta a temperatura, expandindo-se pelo capilar. A sua taxa de expansão é facilmente visualizada na escala externa gravada no vidro, geralmente em graus *Celsius* ou graus *Fahrenheit*. Como a expansão é linear, pode ser calibrada com grande precisão. O mercúrio é o único metal que se encontra no estado líquido no intervalo de - 38,9 °C a + 356,7 °C.

O termômetro de álcool de escala colorida entre -10 e 110 °C é um instrumento limitado à destilação de substâncias com baixos pontos de ebulição. Em geral, esse tipo de termômetro é mais usado para medir as temperaturas do corpo humano, não sendo particularmente útil em ambientes de laboratório onde, geralmente, temperaturas mais extremas devem ser observadas.

4.48 – TRIÂNGULO DE PORCELANA

É um utensílio de estrutura metálica triangular revestido de material cerâmico, destinado a suportar cadinhos porcelana em aquecimento por chama de bico de *Bunsen*. Esse triângulo é colocado sobre um tripé de sustentação com o intuito de calcinar amostras, geralmente visando à pesquisa de metais.

4.49 – TRIPÉ DE FERRO

É um utensílio que possui um aro circular metálico suportado por 3 pernas de ferro, denominadas de hastes. O tripé de ferro é utilizado para sustentar, de maneira estável, recipientes colocados sobre a tela de amianto, submetidos a aquecimento por um bico de *Bunsen*.

4.50 – TROMPA DE VÁCUO

É um dispositivo metálico, que é conectado ao fluxo de água da torneira, muito usado em laboratórios devido a sua fácil implementação e baixo custo. Consiste num tubo mais estreito dentro de outro maior que se comunica com o exterior por meio de um tubinho lateral. A passagem de água pelo tubo com estreitamento leva ao aumento de sua velocidade e, como consequência, a uma redução da pressão, provocando uma sucção do ar através do tubo lateral. As trompas de vácuo são utilizadas em laboratórios para tornar

as filtrações mais rápidas. Esse dispositivo baseia-se no princípio do efeito de *Venturi*, demonstrado pela 1ª vez pelo físico italiano **Giovanni Battista Venturi** (1746-1822).

4.51 – TUBOS DE ENSAIO

São recipientes de vidro temperado alongados e cilíndricos, com 1 a 2 cm de boca e de 5 a 30 cm de comprimento usados para efetuar reações químicas em pequena escala, em especial na caracterização de cátions e ânions em química analítica qualitativa. O tubo de ensaio pode ser aquecido brandamente no bico de *Bunsen*, tendo-se o cuidado de evitar projeções do material reagente.

4.52 – TUBO DE THIELE

É um utensílio de vidro termorresistente no formato de um tubo largo, munido de um braço lateral, usado para determinação de ponto de fusão. O tubo de *Thiele* recebe, em seu interior, um óleo vegetal ou mineral de alto ponto de ebulição. O braço lateral é aquecido diretamente com a chama do bico de *Bunsen*, causando a formação de correntes de convecção, que elevam a temperatura do óleo de maneira uniforme. Esse aquecimento leva à fusão da substância contida em capilar, com um lado selado amarrado ao bulbo do termômetro, com auxílio de um anel de borracha. É importante que esse anel esteja acima do nível do óleo para não ser danificado e provocar a queda do capilar no óleo quente. Recomenda-se que o aquecimento do tubo de *Thiele* seja feito de forma lenta e com chama controlada, para não perder o exato momento da fusão. Esse utensílio de laboratório foi inventado pelo químico alemão **Friedrich Karl Johannes Thiele** (1865-1918).

4.53 – VIDRO DE RELÓGIO

É um recipiente côncavo de *vidro* com formato circular, usado como base para pesagens de reagentes, tapar copos com reações em andamento, armazenar substâncias, cobrir recipientes contendo pequenos volumes. Esse recipiente apresenta-se em vários tamanhos.

Figura 4.1 – Principais materiais de laboratório





Balança analítica



Balança semi-analítica



Balão de destilação



Balão de fundo chato



Balão de fundo redondo



Balão volumétrico

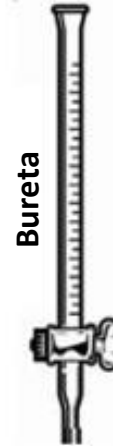
Bastão de vidro



Béquer



Bico de Bunsen



Bureta



Cadinho



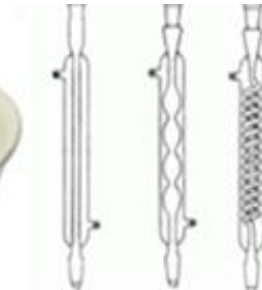
Chapa de aquecimento



Coluna de Vigreux



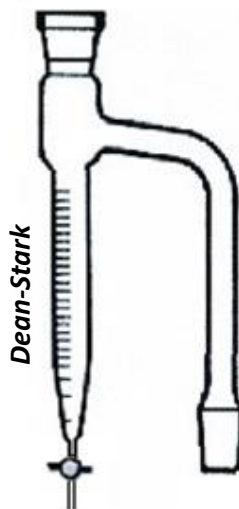
Cápsula



Condensadores



Dessecador



Dean-Stark



Erlenmeyer



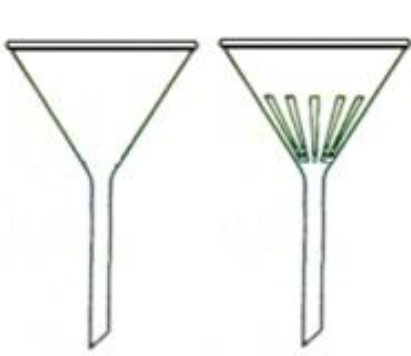
Escova



Espátula



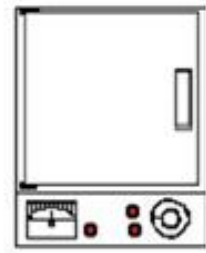
Estante



Funil simples e funil analítico



Funil de *Büchner*



Estufa



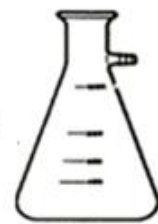
Funil de decantação



Furador de rolha



Garra



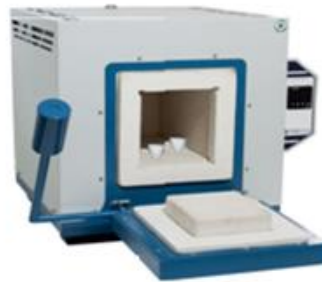
Kitasato



Manta aquecedora



Mufa



Mufla



Pera



Picnômetro

Pipeta volumétrica



Pinça de madeira



Pinça metálica



Pipeta graduada



Pinça de *Mohr*



Pisseta



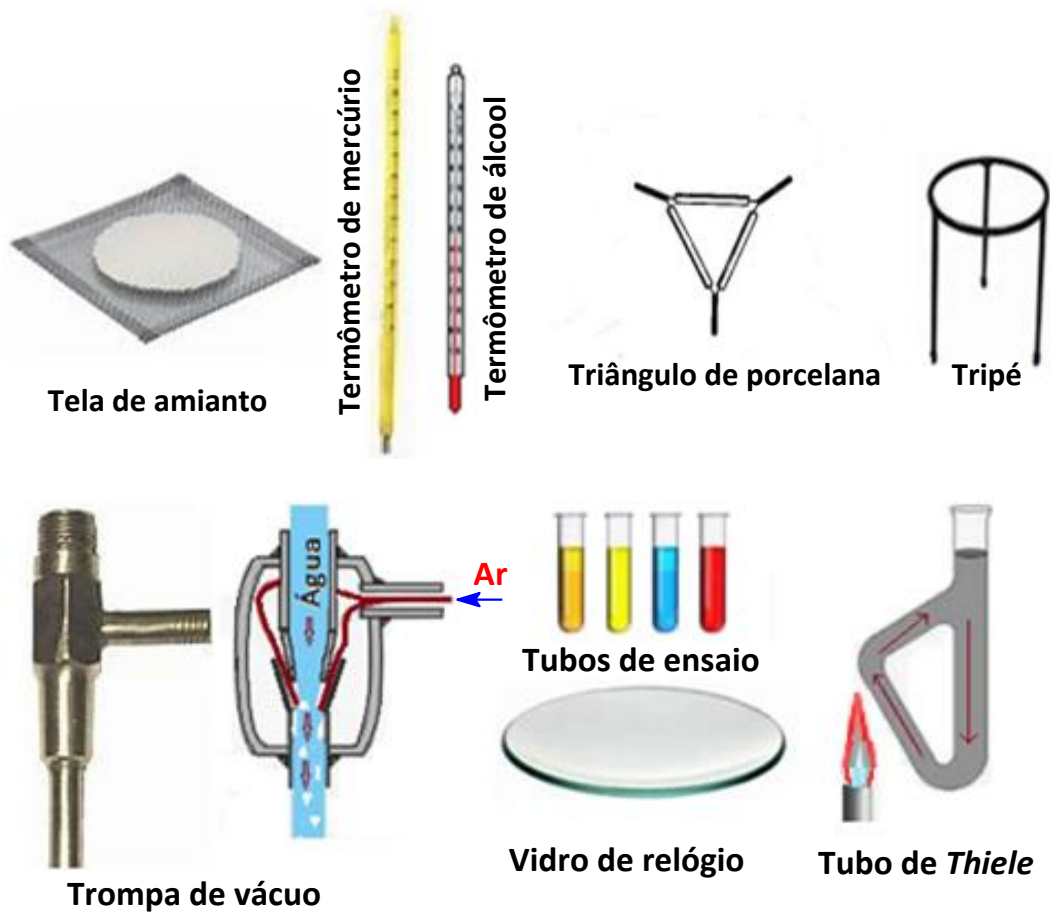
Placa de Petri



Proveta



Suporte universal



Fonte: imagens públicas

SITE CONSULTADO

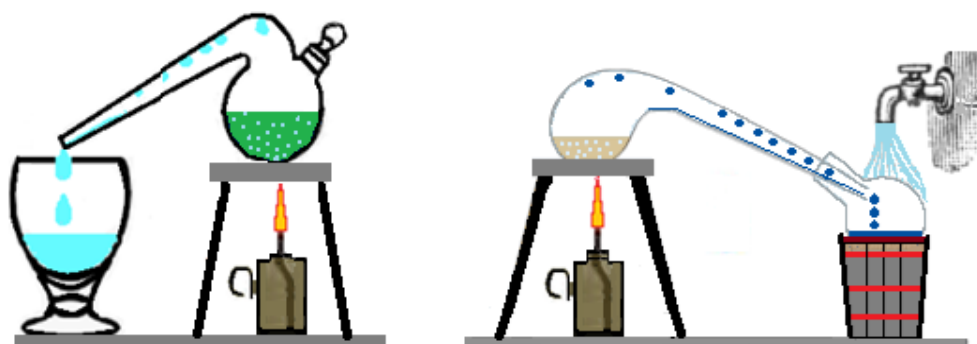
<https://www.todamateria.com.br/materiais-laboratorio/>

DESTILAÇÃO SIMPLES

5.1 – ASPECTOS HISTÓRICOS DA DESTILAÇÃO

A destilação vem acompanhando a humanidade desde a época medieval. Segundo vasta documentação histórica a destilação foi criada pelos alquimistas em um momento quando a Química não era ainda reconhecida como Ciência, e estava intimamente atrelada a preceitos religiosos. O primeiro alambique de cobre retrocede a 2000 anos. A destacada alquimista *Maria* nos deixou como legado o “*banho-maria*”, equipamento presente em praticamente todos os laboratórios químicos. A retorta de destilação, símbolo da química nos dias atuais, remonta a períodos anteriores a idade média tendo sido utilizada naquela época para destilar álcool e no preparo de essências de plantas aromáticas (Figura 5.1).

Figura 5.1 – Retorta de destilação



Fonte: arte dos autores

O gradual desenvolvimento da destilação data do fim do século XIX e início de século XX. A projeção e o aprimoramento dos equipamentos, tornou o processo mais rápido e eficiente, ensejando a sua utilização em linha de produção industrial. A destilação nos dias atuais, com o avanço das operações unitárias, está presente nas pujantes indústrias de bebidas, refinarias de petróleo, indústria da perfumaria e cosméticos, indústrias farmacêuticas e laboratórios forenses.

5.1.2 – Introdução e aspectos gerais

A destilação simples é um processo físico-químico que serve para separar um líquido de um sólido dissolvido, ou 2 líquidos miscíveis cujos pontos de ebulição tenham pelo menos 50 °C de diferença e destilem em temperaturas

abaixo de 200 °C. Na destilação simples, onde há um sólido dissolvido, o aquecimento propicia a vaporização do líquido mais volátil presente na solução, possibilitando com auxílio da balança analítica, quantificar o resíduo sólido. Um exemplo clássico de aplicação laboratorial deste processo é a extração do sal de cozinha da água do mar. A concentração do cloreto de sódio na água do mar é em média, de 2,95 g/L. De acordo com a lei de *Raoult*, a concentração de sal na água determina que o ponto de ebulição se eleve. Todavia, a baixa concentração de sal por litro de solução torna o aumento de temperatura de ebulição quase imperceptível. Por isso, a água vaporiza-se por completo em temperatura levemente maior que 100 °C, deixando o cloreto de sódio como resíduo sólido no balão de destilação.

Na destilação simples de líquidos com pontos de ebulição distantes entre si, o balão de fundo redondo ou fundo chato é aquecido por manta de aquecimento ou outra fonte de calor. O calor induz a formação de vapores que se desprendem e sobem pelo interior da vidraria até atingirem o condensador, onde são resfriados e tornados líquidos outra vez. Sempre é importante lembrar que a *“vaporização transforma um líquido num vapor e a condensação transforma um vapor num líquido”*.

A separação de líquidos por destilação está atrelada às pressões de vapor de cada líquido. Sempre o líquido de maior pressão de vapor é o primeiro a destilar, e o líquido de menor pressão de vapor é o último. Para garantir uma fervura uniforme e branda, pedras de ebulição ou um pequeno magneto de agitação são adicionados ao balão. As pedrinhas de ebulição, quando aquecidas, desprendem de seus poros torrentes de pequenas bolhas de ar que agitam e distribuem uniformemente o calor. Os líquidos com baixa pressão de vapor, portanto, de pontos de ebulição mais elevados, exigem como fonte de aquecimento um banho de óleo ou um banho de areia.

A montagem da técnica de destilação requer que a boca esmerilhada do balão seja conectada a um adaptador de 3 juntas, o qual conecta com um termômetro e o condensador. O condensador fica em posição inclinada, com a sua extremidade inferior adaptada ao frasco coletor. O condensador é composto por um tubo interno que recebe os vapores que se deseja condensar, e um tubo cilíndrico maior externo, onde circula água em temperatura ambiente. O sistema de condensação, quando adequadamente refrigerado por água circulante, mostra-se altamente eficiente.

5.1.3 – Detalhes experimentais da técnica

Alguns detalhes experimentais não podem ser descuidados na montagem da técnica de destilação:

- 01 – uma rigorosa checagem de todas as conexões deve ser feita antes de iniciar-se a destilação para detectar possíveis vazamentos;
- 02 – o bulbo do termômetro deve estar corretamente posicionado ligeiramente abaixo da entrada do condensador, para refletir com precisão a temperatura dos vapores;
- 03 – o suprimento de água deve ser conectado à entrada inferior e à mangueira de drenagem conectada à parte superior, garantindo o total enchimento do condensador;
- 04 – pedrinhas de ebulição devem ser acrescentadas ao balão antes da manta de aquecimento ser ligada;

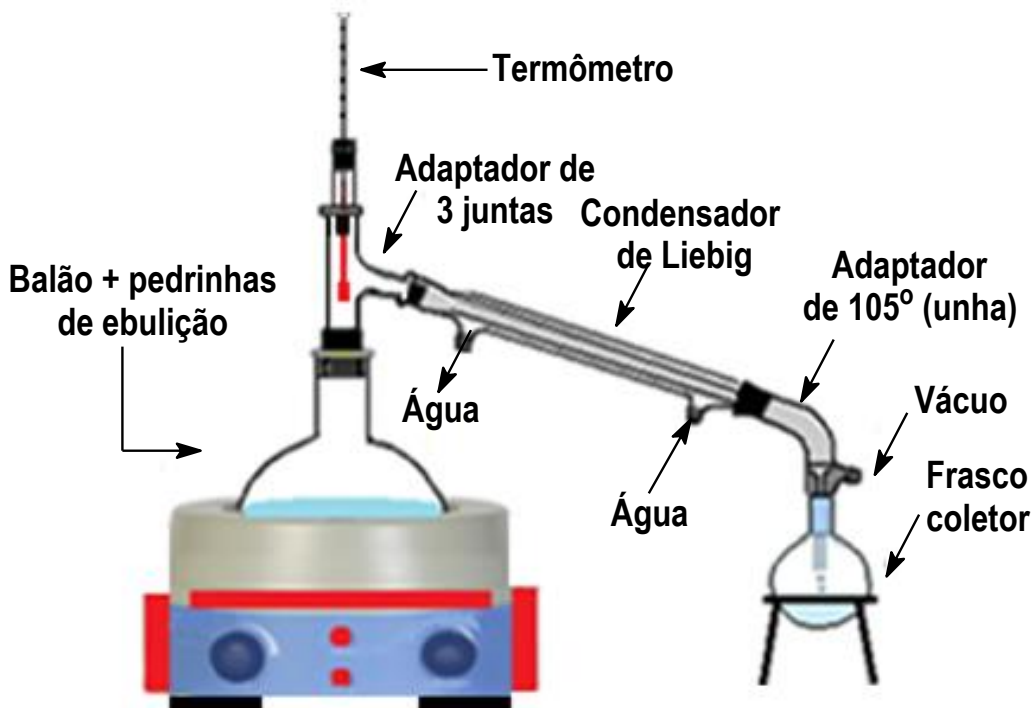
05 – a temperatura da manta de aquecimento deve ser aumentada gradualmente evitando fervura tumultuosa.

A temperatura da manta de aquecimento deve ser controlada até atingir o ponto de ebulição do líquido de maior pressão de vapor, que destila primeiro. Neste ponto, a temperatura mantém-se constante enquanto durar a ebulição. O vapor quente do líquido sobe umedecendo o bulbo do termômetro entrando no condensador onde se condensa e encaminha-se gota a gota para ser recolhido no frasco coletor. Um salto brusco na temperatura acusado pelo termômetro marca o fim da destilação do primeiro líquido e o início da destilação do líquido seguinte, mais quente, de menor pressão de vapor. É possível desta maneira recolher separadamente os constituintes da mistura de líquidos, trocando os frascos coletores. Uma solução homogênea constituída de duas ou mais substâncias, com pontos de ebulição próximos, requer a utilização da destilação fracionada.

5.2 – PROCESSO DE DESTILAÇÃO SIMPLES

A solução contida no balão é aquecida até que o líquido com menor ponto de ebulição, de maior pressão de vapor, comece a vaporizar-se. O vapor formado tem a direção do condensador como caminho único a seguir. As paredes do condensador são frias, pois à sua volta há uma circulação de água corrente em temperatura ambiente. Ao entrar em contato com a parede fria do condensador, os vapores condensam-se retornando ao estado líquido (Figura 5.2).

Figura 5.2 – Técnica de destilação simples



Fonte: arte dos autores

Após algum tempo, todo o líquido de menor ponto de ebulição, de maior pressão de vapor, terá passado para o frasco coletor, sobrando no balão a outra substância, de menor pressão de vapor, sólida ou líquida.

5.3 – BASES TEÓRICAS DA DESTILAÇÃO

O entendimento do conceito de “pressão de vapor” é fundamental para a compreensão do princípio que rege a destilação. Como exemplo, seria analisar três copos colocados abertos na temperatura ambiente no interior da capela, contendo 3 líquidos diferentes, cada um com 50 mL, os quais secam por evaporação com velocidades diferentes. Não há formação de bolhas de ebulição porque os líquidos estão na temperatura ambiente. O copo contendo 50 mL de éter dietílico seca mais rápido. O copo mais demorado para secar é aquele que contém os 50 mL de n-butanol (Figura 5.3).

Pergunta-se: “por que os líquidos destes copos secam por evaporação em tempos diferentes?” A resposta remete ao fundamental conceito de pressão de vapor: “as velocidades de evaporação na temperatura ambiente são diferentes porque as 3 substâncias líquidas têm pressão de vapor diferentes”. O entendimento deste fato simples introduz o conceito de “pressão de vapor”. A capacidade de gerar vapores é princípio basilar da destilação.

Figura 5.3 – Conceito de pressão de vapor

**Três copos colocados dentro da capela de exaustão!
Por evaporação, qual deles seca primeiro? Qual seca por último?**



Fonte: arte dos autores

O copo contendo 50 mL de éter dietílico evapora mais rápido, logo tem uma “pressão de vapor” maior. O copo contendo 50 mL de n-butanol evapora mais lentamente, logo tem uma “pressão de vapor” menor. A velocidade de evaporação, de gerar vapores em determinada temperatura, constitui-se no conceito de “pressão de vapor”.

A pressão de vapor está muito intimamente relacionada com a massa molecular de cada substância e as forças intermoleculares de *Van de Waals* que atuam sobre as moléculas. Estas forças intermoleculares conhecidas como dipolo permanente, dipolo induzido e ligações de hidrogênio influenciam diretamente a “pressão de vapor”.

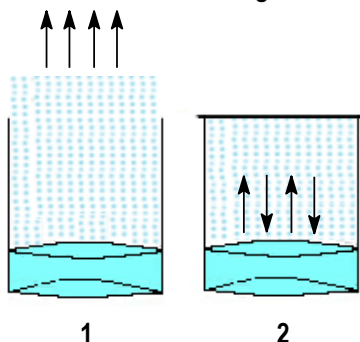
- ▶▶ “Quanto menor for a massa molecular de uma substância e menor as forças intermoleculares, maior será a pressão de vapor, logo, menor o ponto de ebulição.”
- ▶▶ “Quanto maior for a massa molecular de uma substância e maior as forças intermoleculares, menor será a pressão de vapor, logo, maior o ponto de ebulição.”

5.3.1 – Fenômeno da evaporação

A evaporação é um fenômeno da lâmina superficial do líquido. Na evaporação o líquido passa para o estado gasoso sem formação de bolhas internas, uma vez que o evento ocorre na temperatura ambiente. A evaporação acontece em qualquer temperatura e pressão, de forma lenta e constante. Em temperaturas mais altas o processo é mais rápido, no entanto, sempre ocorre em temperaturas inferiores à ebulição. A figura mostrada abaixo traz o comportamento da evaporação em sistema aberto e sistema fechado (Figura 5.4).

Figura 5.4 – Evaporação em sistema aberto e sistema fechado

- (1) - As moléculas de água, devido à cinética molecular, vencem a tensão superficial e escapam para o ar. Como o sistema é aberto, o béquer secará em pouco tempo.
- (2) - Em sistema fechado as moléculas de água não podendo escapar para o ar, acumulam-se até que elas se condensem com a mesma rapidez com que evaporam, deixando o espaço interno saturado atingindo o equilíbrio.



Fonte: arte dos autores

Fonte: arte dos autores

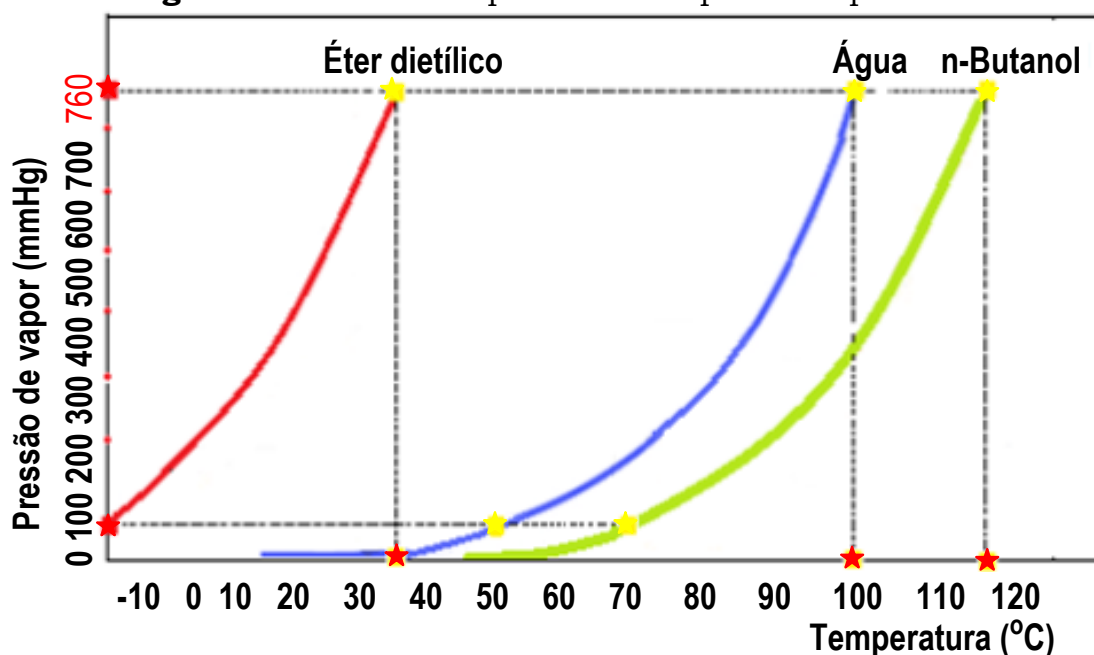
5.4 – CONCEITO DE PONTO DE EBULIÇÃO

Para que um líquido possa entrar em ebulição, isto é, formar bolhas de ebulição, a pressão de vapor deve aumentar à medida que aumenta a temperatura até igualar-se à pressão externa. Neste ponto, o sistema entra em ebulição e o líquido começa a formar vapor através de bolhas internas. Cada substância líquida tem a sua curva de pressão de vapor *versus* temperatura. No gráfico abaixo são mostradas 3 curvas de pressão de vapor *versus* temperatura (Figura 5.5). O gráfico espelha a crescente pressão de vapor com o aumento da temperatura. A curva do éter dietílico apresenta uma pressão de vapor de 90 mmHg, em 20 °C negativos. A curva da pressão de vapor da água, para atingir os mesmos 90 mmHg precisa uma temperatura aproximada de 50 °C, enquanto a curva do n-butanol mostra que são necessários aproximadamente 70 °C para alcançar tal pressão de vapor. Tanto a água quanto o n-butanol têm fortes interações intermoleculares na forma de ligações de hidrogênio. O gráfico ainda mostra que em 34 °C o éter dietílico já entra em ebulição, pois já terá atingido a pressão de vapor de 760 mmHg necessários para equilibrar com a pressão externa ao nível do mar. Pode-se deduzir desse gráfico que “quando a pressão de vapor “PV” de uma substância iguala-se à pressão externa “Pext” ocorre a ebulição desta substância, e a temperatura “T” mantém-se constante durante a ebulição.”

$$PV = P_{\text{externa}}$$

Se o calor fornecido ao sistema for aumentado, a velocidade de ebulição também aumentará, mas não aumentará a temperatura de ebulição. O ponto de ebulição é uma variável dependente da pressão externa. O ponto de ebulição da água ao nível do mar é de 100 °C. Porém, a mesma água entra em ebulição em 76 °C no topo do monte Everest, de 8.848 metros de altura, devido a menor pressão externa, e em temperatura maior que 100 °C dentro de um submarino que navega na profundidade de 500 metros, devido a maior pressão externa (Figura 5.5).

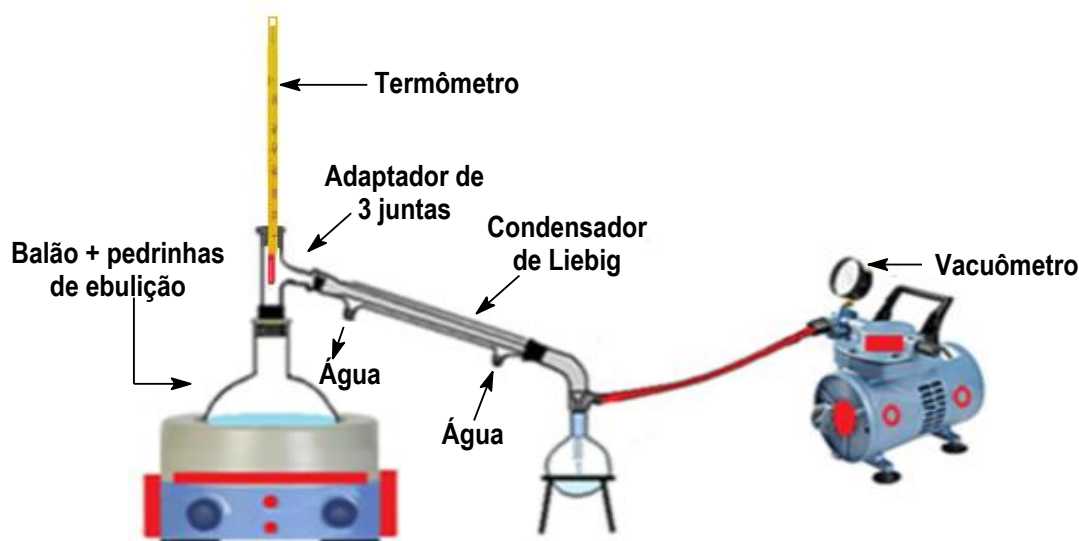
Figura 5.5 – Curva de pressão de vapor x temperatura



Fonte: arte dos autores

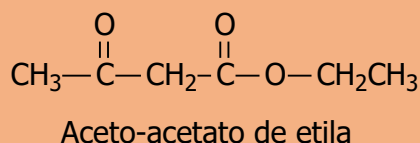
Na prática laboratorial, utiliza-se, com frequência, a redução da pressão externa para destilar substâncias químicas que se mostram instáveis na temperatura de ebulição, na pressão de 760 mmHg. Essas substâncias apresentam geralmente baixa pressão de vapor e podem decompor-se ou mesmo carbonizar na temperatura de ebulição. A bomba com vacuômetro de controle do vácuo conectada à destilação simples pode auxiliar na redução da pressão externa, conseguindo-se destilar essas substâncias de forma segura em temperaturas mais baixas, evitando-se, dessa forma, a degradação delas (Figura 5.6).

Figura 5.6 – Destilação à pressão reduzida



Fonte: arte dos autores

Entre os inúmeros exemplos de substâncias instáveis na temperatura de ebulição a 760 mmHg, destaca-se o acetoacetato de etila, que tem um ponto de ebulição entre 180 e 184 °C, com decomposição nesta última temperatura.



Essa substância pode ser destilada em 78 °C a uma pressão de 18 mmHg com toda a segurança e sem decomposição, com auxílio da bomba de vácuo.

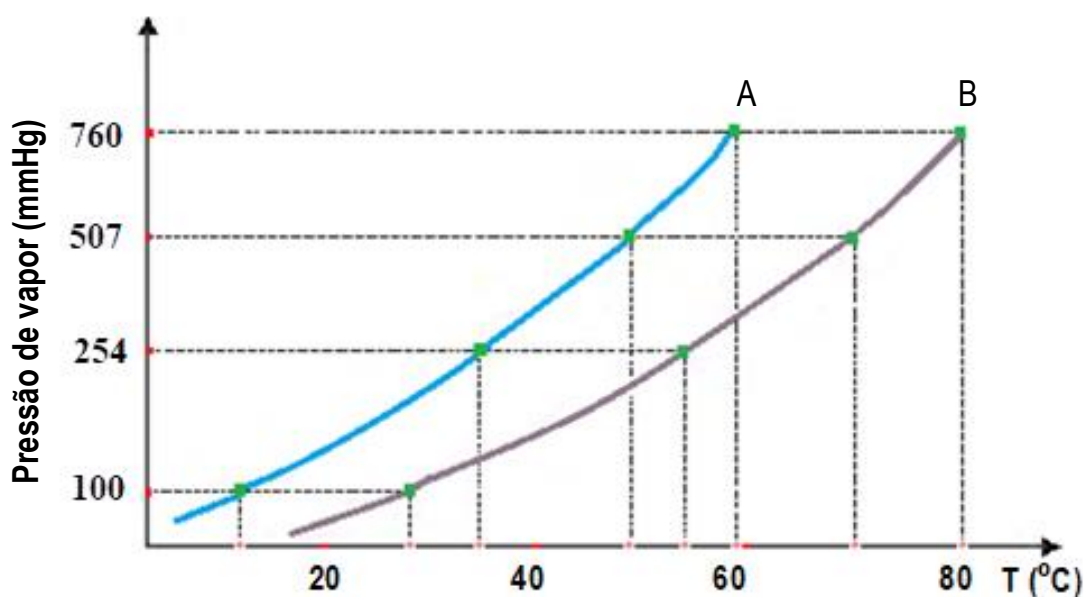
Os pontos de ebulição sob vácuo, muitas vezes não tabelados, podem ser determinados facilmente a partir das curvas de pressão de vapor *versus* temperatura. A Tabela 5.1 mostra os pontos de ebulição das substâncias “A” e “B” em diferentes pressões.

Tabela 5.1 – Pontos de ebulição das substâncias “A” e “B”

Pressão (mmHg)	Ponto de Ebulição de A (°C)	Ponto de ebulição de B (°C)
100	11	28
254	37	55
507	48	70
760	59	80

O gráfico abaixo mostra que, na pressão de 100 mmHg, a substância “A”, com maior pressão de vapor, entra em ebulição a 11 °C, enquanto a substância “B”, com menor pressão de vapor, entra em ebulição em 28 °C. Na pressão de 760 mmHg, a substância “A” entra em ebulição em 59 °C e a substância “B” em 80 °C (Figura 5.7).

Figura 5.7 – Pontos de ebulição em pressões diferentes



Fonte: arte dos autores

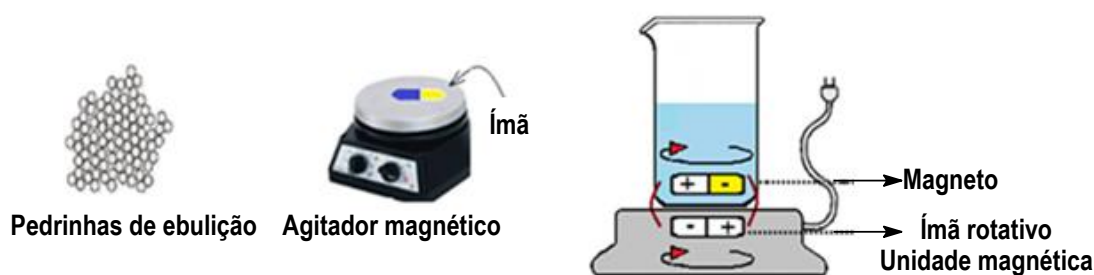
5.5 – CUIDADOS COM A EBULIÇÃO

A existência de bolhas de ar e pequenas irregularidades na superfície interna do balão, na pressão de 760 mmHg, servem para fazer a nucleação de diminutas bolhas que levam a uma ebulição suave. Com o aquecimento, a pressão dentro da bolha cresce rapidamente acima da pressão externa, o suficiente para vencer o peso da coluna de líquido, sendo então expelida. A ebulição acontecerá suavemente desde que haja uma fonte de diminutas bolhas de ebulição. Os líquidos mais densos, livres de ar e acondicionados em recipientes de superfície interna muito lisa, com o aquecimento, quase não formam bolhas. Nessas circunstâncias, a temperatura do líquido que se encontra mais próximo da fonte de calor cresce acima do ponto de ebulição do líquido, gerando o superaquecimento. Esse superaquecimento pode levar a uma ebulição tumultuosa com a formação eventual de bolhas de maior tamanho, com pressão de vapor bem maior do que a pressão externa e do peso da coluna de líquido, levando a uma ebulição agitada, podendo espalhar respingos quentes capazes de causar queimaduras. É importante lembrar que o aquecimento de líquidos sempre deve receber pedrinhas de ebulição para evitar a ebulição tumultuosa.

5.6 – FORMAS DE PREVENIR A EBULIÇÃO TUMULTUOSA

Existem várias maneiras de prevenir uma ebulição com superaquecimento. A forma mais simples e eficiente é a adição de pequenas pelotas de vidro ou pequenos fragmentos de porcelana que desprendem bolhas de ar, promovendo uma ebulição suave. A adição das pedras porosas sempre deve ser feita ao líquido frio, nunca ao líquido quente.

Figura 5.8 – Pedras de ebulição e fontes de aquecimento



Fonte: arte dos autores

Se o líquido estiver quente, poderá haver uma violenta expulsão de bolhas de ar, que podem causar uma ebulição tumultuosa, agitando o líquido, causando respingos quentes.

Outra forma muito eficiente de evitar o superaquecimento na ebulição é usar uma fonte de calor com agitação magnética. O agitador magnético com aquecimento mantém a temperatura do líquido uniforme e com ebulição suave (Figura 5.8).

5.7 – CONSIDERAÇÕES SOBRE AS FONTES DE CALOR

Um dos aspectos mais importantes em um laboratório de química é a escolha de uma fonte de calor adequada. Não se recomenda o uso do bico de *Bunsen* para aquecer substâncias químicas inflamáveis, ou seja, a quase totalidade dos produtos orgânicos. Muitos acidentes com fogo têm a sua origem no bico de *Bunsen*. O bico de *Bunsen* só deve ser usado para aquecer água e eventualmente alguma substância não inflamável, em número muito reduzido. A escolha preferencialmente deve recair sobre a manta de aquecimento em vários tamanhos, banho-maria, agitador magnético e banho de areia (Figura 5.9).

Figura 5.9 – Fontes de calor mais seguras

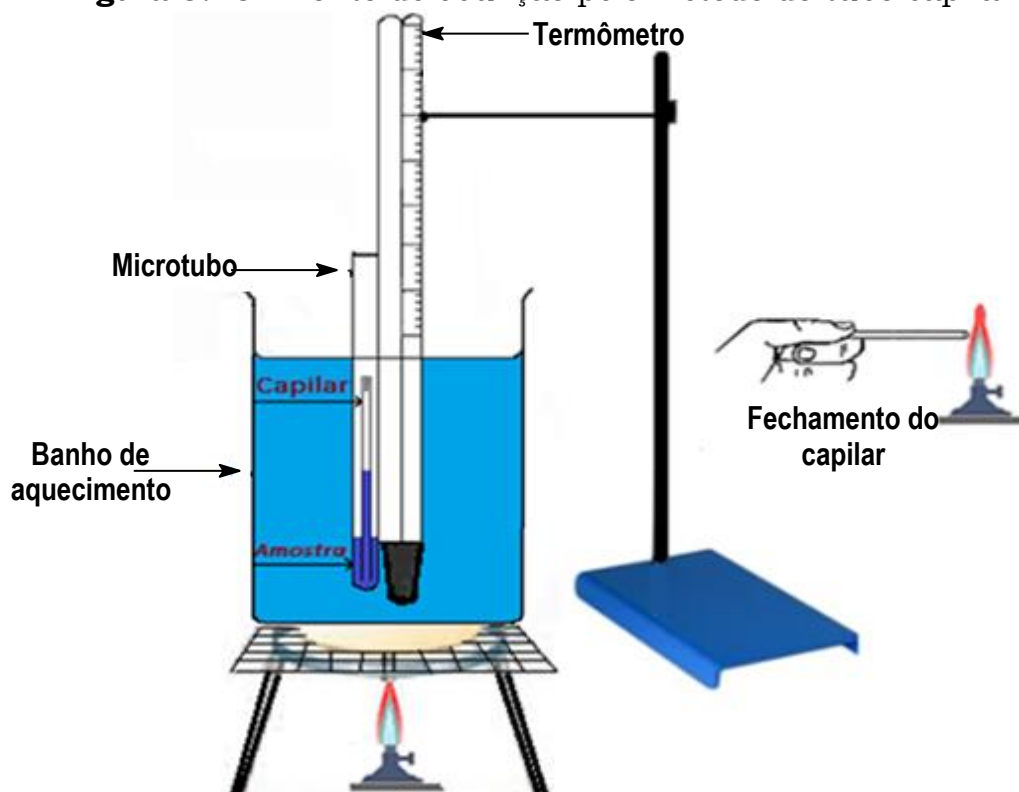


Fonte: adaptado pelos autores

5.8 – PONTO DE EBULIÇÃO – MÉTODO DO TUBO CAPILAR

A determinação do ponto de ebulição pelo método do tubo capilar, também conhecido como “*método de Siwoloboff*”, foi descrito em 1886. É uma das técnicas mais tradicionais utilizadas para a aferição da pureza de um líquido. Para determinar-se o ponto de ebulição, são necessários dois tubos.

Figura 5.10 – Ponto de ebulição pelo método do tubo capilar



Fonte: arte dos autores

Um tubo de ensaio pequeno, conhecido como microtubo, e um tubo capilar com 1 mm de diâmetro e 9 cm de comprimento, fechado em um dos lados. Coloca-se aproximadamente 2 mL do líquido no microtubo, mergulhando-se nele o capilar com a extremidade fechada para cima (Figura 5.10). Amarra-se o conjunto ao bulbo de um termômetro, imergindo-o depois em um banho de aquecimento. Aquecendo-se o banho, o ar contido no capilar dilata-se e sai em forma de pequenas bolhas espaçadas que logo são substituídas por vapores do líquido em análise. No ponto de ebulição, as bolhas saem em fluxo rápido e contínuo. Nesse instante, retira-se a fonte de calor e anota-se a temperatura. Em seguida, espera-se que o desprendimento de bolhas diminua e permaneça apenas uma bolha indecisa entre o desprender-se e o permanecer no capilar. Isso significa que a pressão atmosférica atuante sobre a bolha é idêntica à pressão de vapor do líquido que, do lado interno do capilar, atua sobre ela indicando que o líquido atingiu a temperatura de ebulição. Portanto, nesse instante, deve-se efetuar a 2ª leitura da temperatura. Somam-se as duas temperaturas e divide-se por dois. Repetindo-se a técnica várias vezes, consegue-se uma ótima aproximação do ponto de ebulição registrado na literatura para o líquido em análise. O ponto de ebulição de uma substância orgânica é uma importante propriedade física que indica o grau de pureza. Deve-se ponderar, todavia, que algumas substâncias orgânicas são higroscópicas, podendo decompor-se ou carbonizar quando aquecidas a temperaturas superiores a 150 °C. Nesses casos de ponto de ebulição mais altos, recomenda-se a destilação simples sob pressão reduzida, sendo necessário anotar a pressão em que a destilação ocorre (Figura 5.6).

5.9 – FRAÇÕES DA DESTILAÇÃO SIMPLES

A destilação simples deve ser feita lentamente e de forma constante, recolhendo o destilado gota a gota. O bulbo do termômetro deve ser colocado na posição correta, na altura da saída para o condensador, detectando-se, dessa forma, o verdadeiro ponto de ebulição do líquido em destilação. Em toda destilação, as primeiras gotas recolhidas correspondem à “cabeça da destilação” e devem ser desprezadas, pois lavam o interior da vidraria e normalmente arrastam algumas impurezas, representando de 0,2 a 0,5% do volume a ser destilado. A fração maior, chamada de “corpo ou coração da destilação”, representa de 80 a 90% do volume total a ser destilado. Essa fração é a mais pura e deve ser recolhida cuidadosamente. A parte final da destilação, também chamada de “cauda da destilação”, deve ser descartada, pois pode conter resíduos impuros e, não raro, ricos em peróxidos, potencialmente explosivos.

5.10 – DESTILAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA

A separação do etanol misturado com água, feito por destilação simples, não é tão fácil quanto possa parecer. A água e o etanol formam uma mistura azeotrópica de ponto de ebulição mínimo, e todo destilado obtido tem teor de água, chegando-se ao máximo de 95,5% de etanol e 4,5% de água, que é a proporção da composição azeotrópica. O etanol anidro é adicionado à gasolina em 27%, formando a gasolina E27. A obtenção do etanol anidro requer a quebra da azeotropia, tópico que será abordado no capítulo da “Destilação Fracionada”. A mistura água e etanol apresenta um ponto de ebulição variável atrelado ao grau alcoólico. Quando o teor alcoólico é baixo, da ordem de 10 a 12%, como em vinhos e cervejas, a destilação simples retira pequeno volume de etanol na temperatura azeotrópica de 78,15 °C. Em seguida, a temperatura começa a subir gradativamente de forma constante, aproximando-se do ponto de ebulição da água. Quanto mais próximo de 100 °C, maior o percentual de água no destilado. Na temperatura de 100 °C, a água destila de forma pura. Assim, o ponto de ebulição de uma solução hidroalcoólica é uma temperatura intermediária entre aquela da água e a do etanol. Quando a concentração de etanol na solução beira os 50%, em bebidas como *vodka* e *whisky*, a temperatura de ebulição fica em 78,15 °C, destilando uma grande porção. Quando todo etanol tiver sido destilado em sua proporção azeotrópica, a temperatura começa a subir, de forma constante, até chegar a 100 °C, ponto de ebulição da água.

5.11 – ALCOÔMETRO DE GAY-LUSSAC

O professor **Louis Joseph Gay-Lussac** (1778-1850) foi um renomado químico francês, notório por formular a 2ª lei dos gases, a lei das “transformações isovolumétricas”. Foi por causa dessa descoberta, muito impactante para a sua época, que a academia francesa, ligada à Universidade de Sorbonne e a Escola Politécnica de Paris, propuseram homenagear *Gay-Lussac*, concedendo-lhe a honraria da unidade de medida de volume de etanol levar o seu nome, algo que ainda persiste até os dias atuais, em especial em terras francesas.

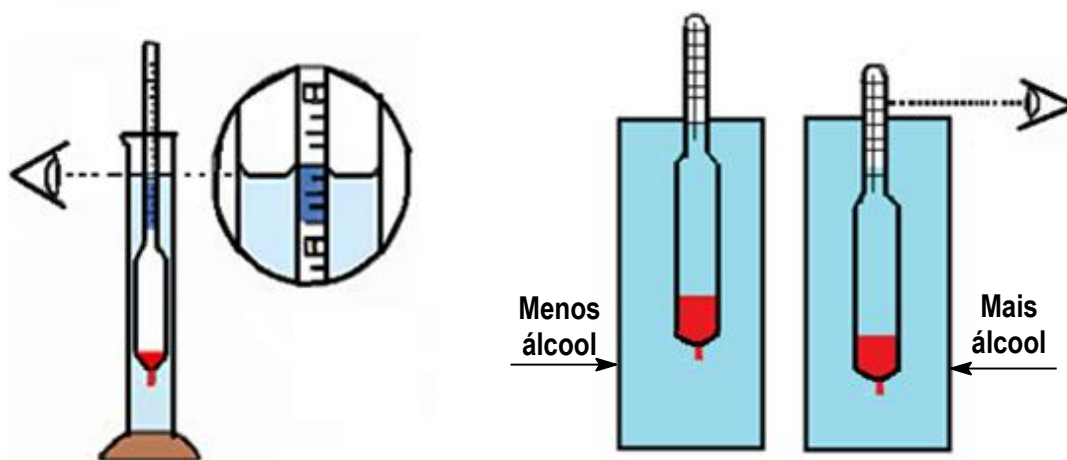
O aparelho alcoolômetro, também conhecido como alcoômetro, mostrado é um densímetro especial usado para medir especificamente o volume de etanol

puro dissolvido em água. Esse aparelho é rotineiramente usado para avaliar o teor alcoólico de bebidas, cuja leitura costuma ser expressa em graus GL, (*Gay-Lussac*). O instrumento de *Gay-Lussac* trabalha na faixa de 0 a 100 graus GL. O grau GL é a porcentagem em volume do etanol puro existente em 100 mL da mistura alcoólica. Dessa forma, uma garrafa de 750 mL de vinho com graduação de 12° GL ou 12% em volume contém:

$$\frac{750 \text{ mL} \times 12\%}{100} = 90 \text{ mL de etanol puro}$$

No Brasil, o grau GL está sendo substituído gradativamente pelo grau INPM, do Instituto Nacional de Pesos e Medidas (INMETRO). O grau INPM dita o percentual em massa de etanol puro em 100 g da mistura alcoólica. Um frasco de 100 g de etanol com 90 graus INPM tem 90 g em massa de etanol puro e 10 g em massa de água pura. Aplicando-se a regra de três simples, determina-se a massa de etanol por quilograma a 92,8 graus INPM. É importante lembrar que o grau GL é expresso em percentual de volume de etanol puro em 100 mL de solução (%v/v) e o grau INPM é expresso em massa de etanol puro existente em 100 g de uma mistura alcoólica (%m/m) (Figura 5.11).

Figura 5.11 – Alcoolômetro – Escala indicadora em porcentagem (%)



Fonte: arte dos autores

A massa específica (densidade) do etanol a 20 °C é de 0,8 g/mL, enquanto a massa específica da água a 20 °C é de 1 g/mL. Para converter grau INPM em grau GL, é necessário verificar a massa de água e do etanol separadamente (Figura 5.12). Em seguida, determina-se o volume tanto de etanol, como da água usando-se as respectivas densidades aplicadas na fórmula “ $d = m/v$ ”. Posteriormente, verifica-se o percentual em volume tanto do etanol quanto da água, em relação ao volume total da mistura. O percentual em volume de etanol, em relação ao volume total da mistura, é o teor alcoólico da mistura em graus GL.

Figura 5.12 – Conversão de graus INPM em graus GL



Fonte: adaptado pelos autores

5.11.1 – Exercício resolvido

- Qual o grau GL de um quilograma de álcool a 92° INPM?

Um quilograma de etanol 92° INPM tem 92% em massa de etanol, isso é, 920 g e 8% em massa de água, ou seja, 80 g. Como o grau GL é dado em volume, é necessário converter tudo em volume.

- Para converter 920 g de etanol em volume, aplica-se a expressão:

$$v = \frac{m}{d}$$

Divide-se a massa em etanol por sua densidade.

$$v = \frac{920 \text{ g}}{0,8 \text{ g/mL}} = 1.150 \text{ mL de etanol}$$

Divide-se a massa em água por sua densidade.

$$v = \frac{80 \text{ g}}{1 \text{ g/mL}} = 80 \text{ mL de água}$$

O volume total da mistura é a soma dos volumes parciais:

$$1.150 \text{ mL} + 80 \text{ mL} = 1.230 \text{ mL.}$$

O volume de etanol corresponde a:

$$1.150 \text{ mL} \times 100 / 1.230 \text{ mL} = 93,49\%,$$

Logo, a graduação em grau GL será de 93,5° GL.

5.12 – TAREFAS PRÁTICAS

- ▶▶ Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Acetona
- Cloreto de sódio (NaCl)
- Etanol absoluto
- n-Butanol
- Tolueno
- Vinho tinto.

Materiais

- Adaptador de 105° (unha)
- Adaptador de 3 juntas
- Atilhos de borracha
- Balão de fundo redondo
- Bastão de vidro
- Bêquer de 500 mL
- Bomba de vácuo
- Capilares
- Condensador de *Liebig*
- *Erlenmeyer*
- Fósforo
- Frasco coletor
- Jogo de mangueiras
- Manta de aquecimento
- Microtubo
- Mufas e agarradores
- Óleo de soja
- Pedrinhas de ebulição
- Suporte universal
- Tela de amianto
- Termômetro de mercúrio com escala entre 0 a 300 °C
- Tripé
- Tubos capilares
- Vidros de relógio

Nota: a eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

Atividade 1

Determine o ponto de ebulição do etanol anidro pelo método do tubo capilar. Nesta tarefa, o banho pode ser de água, pois o ponto de ebulição do etanol é menor que 100 °C.

Atividade 2

Determine o ponto de ebulição do n-butanol pelo método do tubo capilar. Nesta tarefa, o banho deve ser um óleo mineral ou óleo de soja, pois o ponto de ebulição do n-butanol é superior a 100 °C.

Atividade 3

Separe por destilação simples 100 mL de água destilada contendo 10 g de cloreto de sódio (NaCl).

Atividade 4

Separe por destilação simples a mistura de 100 mL de acetona e 100 mL de tolueno. A mistura de acetona e tolueno pode ser separada por destilação simples porque estes 2 líquidos miscíveis têm uma grande diferença entre os seus pontos de ebulição.

Atividade 5

Faça a destilação simples de 100 mL de vinho tinto ou outra bebida alcoólica.

- 01 – Na temperatura de 78,15 °C, recolha 1 mL em vidro de relógio, e com um fósforo, teste a combustão do destilado.
- 02 – Na temperatura de 82 °C, recolha 1 mL em vidro de relógio, e com um fósforo, teste a combustão do destilado.
- 03 – Na temperatura de 98 °C, recolha 1 mL em vidro de relógio, e com um fósforo, teste a combustão do destilado.
- 04 – Analisando os 3 vidros de relógio, qual apresentou a melhor combustão? Por quê?

Explicação

A temperatura não se estabiliza em 78,15 °C, que é o ponto de ebulição do azeótropo mínimo do etanol. A temperatura sobe gradativamente, contendo cada vez maior percentual de água e menores concentrações de etanol até 100 °C, quando destila somente a água.

5.13 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Exercício 01

Pesquise na literatura e comente os riscos de destilar solventes contaminados com altos percentuais de peróxidos.

Exercício 02

Explique de forma sucinta o conceito de “pressão de vapor”.

Exercício 03

O sal de cozinha (NaCl), o tetracloreto de carbono (CCl₄) e a água formam uma mistura líquida de três componentes e duas fases. O sal de cozinha dissolve-se em água e a solução obtida é imiscível no tetracloreto de carbono.

Proponha alguns procedimentos laboratoriais para separar o sal de cozinha, a água e o tetracloreto de carbono.

Exercício 04

Por que são necessárias as pedrinhas de ebulição em sistemas sob aquecimento?

Exercício 05

Descreva alguns processos industriais que envolvam a técnica de destilação simples.

Exercício 06

Explique o processo industrial de obtenção do sal marinho.

Exercício 07

Quanto à formação de bolhas, qual a diferença entre o fenômeno da evaporação e o processo de vaporização?

Exercício 08

Como é feito o ponto de ebulição pelo método do tubo capilar?

Exercício 09

O termômetro adaptado na destilação informa a temperatura de qual fase? Explique brevemente!

Exercício 10

Explique as curvas da pressão de vapor x temperatura (Figura 5.5).

Exercício 11

Um laboratorista, pelo manejo inadequado dos frascos de reagentes, tinha à sua frente três vidros com líquidos incolores sem os rótulos. Foram encontrados três rótulos caídos com as seguintes identificações: ácido acético, n-hexano e n-butanol. Para poder recolocar os rótulos corretamente nos frascos, o responsável pelo laboratório solicitou ao laboratorista que determinasse, para cada líquido, o seu respectivo ponto de ebulição e a solubilidade (S) em 100 g de água a 25 °C. Os testes encontraram os dados da (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Propriedades dos líquidos X, Y e Z

Líquidos	PE (°C)	Solubilidade em 100 mL de H ₂ O
X	69	0,014 g
Y	118	7,3 g
Z	118	Infinita

Com base nessas propriedades tabeladas, o laboratorista pode concluir que os líquidos X, Y e Z são respectivamente:

- a) n-butanol, ácido acético e n-hexano.
- b) n-hexano, ácido acético e n-butanol.
- c) ácido acético, n-hexano e n-butanol.
- d) n-hexano, n-butanol e ácido acético.
- e) n-butanol, n-hexano e ácido acético.

Exercício 12

Analise o vapor obtido pela ebulição das seguintes soluções:

I água e acetona.

II água e etanol.

III água e cloreto de sódio (NaCl).

O primeiro vapor, constituído de água pura, é apenas:

- a) nos casos I e II
- b) no caso II
- c) nos casos II e III
- d) no caso III
- e) NRA

Exercício 13

Faça todos os cálculos e determine o grau INPM (INMETRO) de um litro de etanol (1000 mL) a 90° GL.

Exercício 14

Na destilação a vácuo, a substância ferve:

- a) em temperatura exata.
- b) em temperatura ligeiramente acima do seu ponto de ebulição.
- c) em temperatura abaixo do seu ponto de ebulição.
- d) em altas pressões.
- e) NRA.

Exercício 15

Como pode ser obtida a água pura, isenta de sais, a partir de uma amostra de água do mar?

Exercício 16

Por que não se recomenda destilar solventes orgânicos utilizando-se a chama do bico de *Bunsen*?

Exercício 17

Constituem materiais adequados para a montagem de uma destilação simples no laboratório:

- a) balão volumétrico, condensador e *Kitasato*.
- b) *Erlenmeyer*, termômetro e pipeta.
- c) balão de fundo redondo, bureta e bquer.
- d) balão com saída lateral, termômetro e condensador.
- e) frasco lavador, condensador e bastão de vidro.

Exercício 18

Na “atividade 4”, realizou-se a destilação de uma mistura de acetona e tolueno. Com o aquecimento lento, verificou-se que a temperatura tornou-se constante em 56 °C durante algum tempo. Em seguida, a temperatura voltou a subir e, por alguns instantes, parou em 80 °C, destilando uma pequena fração. Quando o aquecimento foi continuado, a temperatura subiu até 110,6 °C, destilando o restante do material.

Tomando por base essas informações, responda:

- a) Qual o ponto de ebulição da acetona e do tolueno?
- b) Explique a destilação de pequena fração em 80 °C
- c) Por que a temperatura permaneceu constante em 56 °C, embora o aquecimento tenha continuado?

Exercício 19

A água do mar tem uma concentração de cloreto de sódio equivalente a 2,95g/L. Assinale a alternativa correta sobre a destilação simples de uma solução com essas características:

- a) a temperatura de ebulição da água é maior que a temperatura de ebulição do sal de cozinha.
- b) o sal de cozinha entra em ebulição ao mesmo tempo que a água.
- c) o condensador possui a função de diminuir a temperatura dos vapores produzidos pelo aquecimento.
- d) a eficiência do método de destilação é pequena para separar o sal da água.
- e) NRA.

SITES CONSULTADOS

[http://:Grau GL \(°GL\) e Grau INPM \(°INPM\). Medindo o teor alcoólico](http://:Grau GL (°GL) e Grau INPM (°INPM). Medindo o teor alcoólico)

<https://www.lojasynth.com/equipamentos/agitador-magnetico-com-aquecimento-4-litros-360oc-1800rpm>

<https://www.medicalexpo.com/pt/prod/ovan/product-121514-842873>.

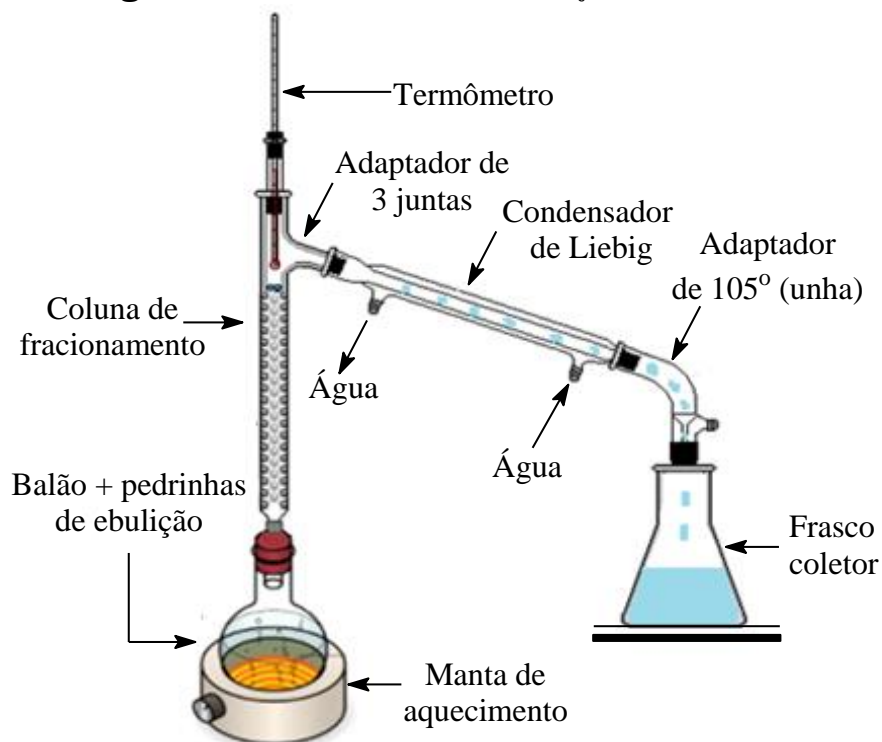
DESTILAÇÃO FRACIONADA

6.1 – INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

Os componentes de uma mistura homogênea formada por líquidos que apresentam pontos de ebulição próximos, quando aquecidos, evaporam simultaneamente. Nesse caso, não se consegue uma separação por destilação simples, sendo necessário recorrer à destilação fracionada. A destilação fracionada é um processo industrial de grande relevância econômica, em especial no refino do petróleo. Esse processo exige colunas de fracionamento de vários tamanhos, que nos grandes complexos industriais funcionam em regime de tempo integral.

O princípio básico da coluna de fracionamento é fazer com que os vapores percorram o trajeto mais difícil e longo possível. Dessa maneira, o líquido de menor pressão de vapor, o menos volátil, condensa-se em contato com as paredes ainda não suficientemente aquecidas da coluna, retornando ao balão. Enquanto isso, o líquido com a maior pressão de vapor, o mais volátil, sobe mais rapidamente na coluna, podendo ser integralmente destilado. Na realidade, a função da coluna de fracionamento é possibilitar uma série de evaporações e condensações sucessivas, em operações que são favorecidas pela troca de calor entre o vapor quente, que sobe, e o líquido mais frio, que desce. Uma coluna será tanto mais eficiente quanto maior for a superfície interna de contato entre o líquido em movimento descendente e o vapor em movimento ascendente. Quanto menor a diferença entre os pontos de ebulição dos líquidos a serem destilados, maior deverá ser a altura da coluna de fracionamento ou a área de contato para que possa haver uma separação satisfatória. A destilação fracionada é eficiente na separação de líquidos de pontos de ebulição bastante próximos (Figura 6.1). O tratamento teórico da destilação fracionada requer o conhecimento prévio da relação entre os pontos de ebulição e a relação entre as pressões de vapor das diferentes substâncias que estão na mistura homogênea a ser fracionada. Conhecer a provável composição da mistura possibilita um maior controle e previsão do comportamento do processo. Para melhor compreender-se as bases teóricas da destilação fracionada, será utilizada como modelo uma solução ideal.

Figura 6.1 – Técnica de destilação fracionada



Fonte: arte dos autores

6.1.1 – Características de uma solução ideal

Uma solução é uma mistura homogênea de substâncias químicas dispersas numa escala molecular, portanto é constituída por uma única fase. Uma solução é ideal quando existe, entre os componentes da solução, uma total uniformidade das forças de coesão. Uma solução ideal é definida como sendo aquela que obedece à Lei de *Raoult* em todo o intervalo de concentrações.

6.1.1.1 – Propriedades importantes das soluções ideais

- 01 – na solução ideal, o calor da mistura dos componentes puros para formar a solução é zero;
- 02 – na solução ideal, a variação de volume na mistura é zero;
- 03 – na solução ideal, a pressão de vapor de cada componente é igual a sua pressão de vapor quando em estado puro, multiplicado por sua fração molar na mistura.

A pressão de vapor (P) da substância “a”, “ P_a ” da mistura é igual à pressão de vapor da substância “a” quando pura, multiplicada pela sua fração molar, “ X_a ”. Considerando-se apenas uma substância, o valor da fração molar “ X_a ” é igual a 1. Em um sistema binário ideal, há um par de líquidos e, nesse caso, para cada substância considerada, aplica-se a lei de *Raoult*:

$$\begin{array}{ll} \blacktriangleright\blacktriangleright P_a = P_a \times X_a & \blacktriangleright\blacktriangleright \text{Substância “b”} \\ \blacktriangleright\blacktriangleright \text{Substância “a”} & P_b = P_b \times X_b \\ P_a = P_a \times X_a & \end{array}$$

Quando existem várias substâncias no sistema, a pressão total é dada pela soma das pressões parciais. As pressões parciais são proporcionais às frações molares na fase de vapor. A fração molar da substância “a”, na fase de vapor, é representada pela expressão “ X_a^v ” e a fração molar da substância “b”, na fase de vapor, pela expressão “ X_b^v ”. Para determinar-se qual a fração molar na fase de vapor de cada substância, aplicam-se as seguintes equações:

$$P_{total} = P_a + P_b = P_a \times X_a + P_b \times X_b$$

►► Fração molar da substância “a” na fase de vapor

$$X_a^v = \frac{P_a}{P_{total}} = \frac{P_a}{P_a + P_b}$$

►► Fração molar da substância “b” na fase de vapor

$$X_b^v = \frac{P_b}{P_{total}} = \frac{P_b}{P_a + P_b}$$

Nota: “a soma das frações molares das substâncias na fase líquida é sempre igual a 1”.

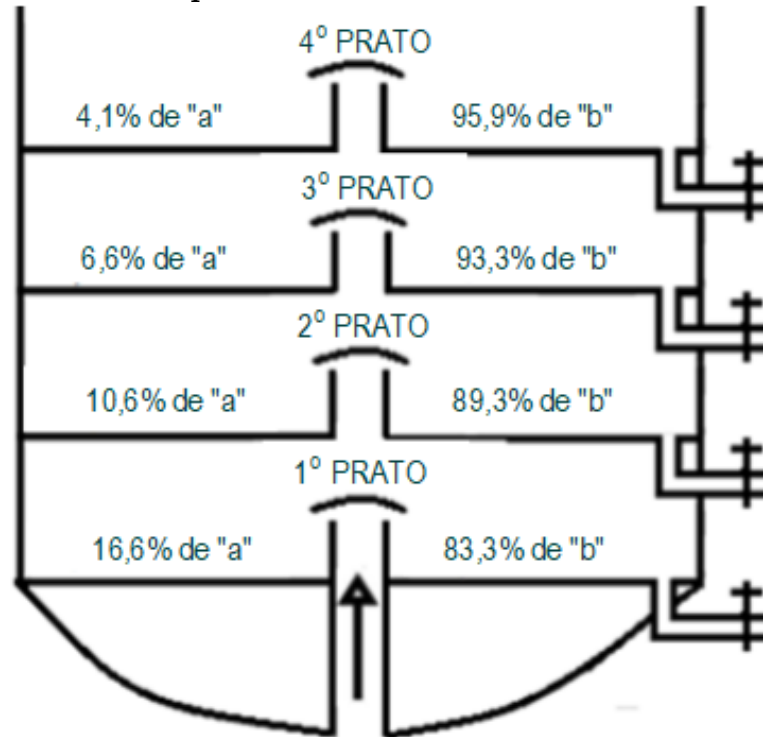
Em um sistema binário ideal, a concentração de cada substância, na fase de vapor, depende única e exclusivamente da pressão de vapor de cada substância na fase líquida. Sempre a substância com maior pressão de vapor, na fase líquida, terá também a maior concentração na fase de vapor.

6.1.2 – Sistema binário em coluna de fracionamento.

Abaixo, discute-se um sistema binário ideal com as seguintes características: substância “a” com pressão de vapor de 60 mmHg e fração molar de 0,25 e uma substância “b”, com pressão de vapor de 100 mmHg e fração molar de 0,75. Considerando-se essas informações, pergunta-se: qual das substâncias destila primeiro? A substância “a” ou a substância “b”? A figura mostrada abaixo simula com alguma aproximação os pratos de uma coluna. Os cálculos relativos a cada substância estão mostrados abaixo passo a passo. Na coluna esquemática mostrada na (Figura 6.2), aplicando-se as equações de *Raoult*, percebe-se com clareza o comportamento das substâncias “a” e “b” no sistema binário, submetido à destilação fracionada. As substâncias “a” e “b” são perfeitamente passíveis de serem separadas, como mostram os cálculos.

A substância “b”, com fração molar de 0,75 (75%) e pressão de vapor maior, de 100 mmHg, gradativamente vai aumentando a sua fração molar chegando ao quarto prato com uma fração molar de 0,959 (95,9%), enquanto a substância “a”, que inicialmente tinha uma fração molar de 0,25 (25%) e pressão de vapor de 60 mmHg, chega ao quarto prato com uma fração molar de 0,041 (4,1%). Fica evidente que as duas substâncias podem ser separadas por destilação fracionada. Com mais alguns pratos, a substância “b” chegaria com fração molar igual a 1 (100%), avançando sozinha para o condensador, podendo ser recolhida pura.

Figura 6.2 – Esquema de uma coluna de fracionamento



Fonte: arte dos autores

6.2 – CÁLCULO APLICADO A UM SISTEMA BINÁRIO.

Aplicação da Lei de Raoult

►► Substância "a" ►► Pressão total ►► Substância "b"
 $P_a = P_a \times X_a$ $P_t = P_a + P_b$ $= P_b \times X_b$
 $P_a = 60 \times 0,25 = 15 \text{ mmHg}$ $P_b = 100 \times 0,75 = 75 \text{ mmHg}$
 $P_t = 15 + 75 = 90 \text{ mmHg}$

►► Pressão do 1º vapor condensado:

$$X_a^v = P_a / P_t = 15 / 90 = 0,166 = 16,6\%$$

$$X_b^v = P_b / P_t = 75 / 90 = 0,833 = 83,3\%$$

►► Pressão do 2º vapor condensado:

$$P_a = P_a \times X_a$$

$$P_a = 60 \times 0,166 = 9,96 \text{ mmHg}$$

$$P_b = P_b \times X_b$$

$$P_b = 100 \times 0,833 = 83,3 \text{ mmHg}$$

$$P_t = P_a + P_b$$

$$P_t = 9,96 \text{ mmHg} + 83,3 \text{ mmHg} = 93,26 \text{ mmHg}$$

$$X_a^v = P_a / P_t = 9,96 \text{ mmHg} / 93,26 \text{ mmHg} = 0,106 = 10,6\%$$

$$X_b^v = P_b / P_t = 83,3 \text{ mmHg} / 93,26 \text{ mmHg} = 0,8933 = 89,3\%$$

►► Pressão do 3º vapor condensado:

$$P_a = P_a \times X_a$$

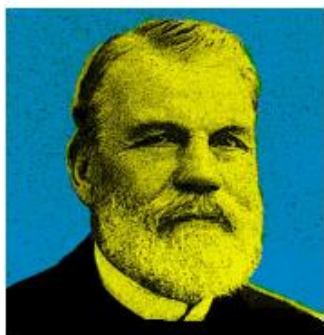
$$P_a = 60 \times 0,106 = 6,36 \text{ mmHg}$$

$$P_b = P_b \times X_b$$

fracionada. Começando a análise pela composição da fração molar no ponto “L”, percebe-se que essa mistura homogênea constituída dos líquidos “A” e “B” corresponde ao líquido “m”. O líquido de composição “m”, ao vaporizar-se, produzirá um vapor “mv”. Esse vapor “mv”, ao condensar-se, produzirá o líquido de fração molar “L1”. A composição líquida “L1” corresponde ao líquido “n”, que, ao vaporizar-se, produzirá o vapor “nv”. O vapor “nv”, ao condensar-se, produzirá um líquido de composição “L2”, que corresponde ao líquido “o”, o qual se vaporizando, produzirá o vapor “ov”. Esse vapor “ov”, por sua vez, condensando-se, produzirá o líquido de composição “L3”. Essa linha de raciocínio, repetitiva de forma proposital, mostra, no gráfico, que, por sucessivas vaporizações e condensações, chega-se ao topo do diagrama formado pela reta do líquido “AmB”. Nessa posição, o líquido “B”, com fração molar igual a 1, começa a destilar puro. Por esses passos sequenciais, percebe-se que a cada vaporização seguida de condensação, obtém-se um líquido mais rico do composto de maior pressão de vapor e cada vez mais pobre do composto com a menor pressão de vapor. Dessa forma, o líquido “B”, de maior pressão de vapor, será destilado primeiro, seguido do líquido “A”, de menor pressão de vapor. Assim, pode-se concluir que os 2 líquidos são separáveis em uma coluna com suficiente número de pratos. Ainda é conveniente observar que, ao mesmo tempo que a pressão parcial de “A” vai diminuindo, chegando à fração molar igual a zero no último prato da coluna, a pressão parcial de “B” vai aumentando gradativamente, chegando à fração molar igual a 1. O líquido “B”, tendo atingido o último prato da coluna na fração molar igual a 1, destila puro livre do líquido “A”.

LEITURA RECOMENDADA

★★ O PERSONAGEM QUE FEZ HISTÓRIA



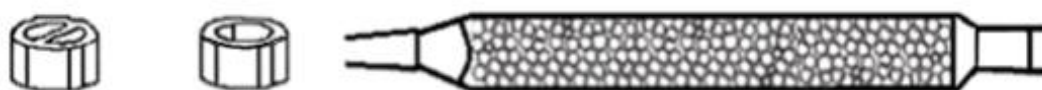
★ 10 de maio de 1830
+ 01 de abril de 1901

O físico-químico francês, *François-Marie Raoult*, nasceu em *Fournes-en-Veppes*, no norte da França, em 10 de maio de 1830. De origem humilde, conseguiu, com muito esforço, completar os seus estudos. Doutorou-se em 1863 na *Universidade de Paris* com a tese sobre a força eletromotriz das células galvânicas. Em 1870, assumiu sua primeira função acadêmica na *Universidade de Grenoble*, onde foi nomeado professor de química. Dedicou muitos anos de sua vida pesquisando o comportamento de soluções químicas, em especial as suas propriedades físicas. Com base em suas investigações, elaborou a famosa *Lei de Raoult*, em 1882. Essa lei afirma que “a pressão de vapor parcial de cada componente de uma mistura ideal de líquidos é igual à pressão de vapor do componente puro, multiplicada por sua fração molar na mistura”. O professor *Raoult*, em sua longa carreira acadêmica, orientou dezenas de estudantes de pós-graduação, participando ativamente na formação de novos professores. Conduziu inúmeras pesquisas sobre o comportamento das soluções, que o levaram a enunciar as leis da Tonometria, Ebulliometria e Criometria, trabalhando de forma intensa até o fim de seus dias. Faleceu em *Grenoble*, a 1 de abril de 1901.

6.3 – MECANISMO DE SEPARAÇÃO NA COLUNA

As colunas de fracionamento usadas em laboratório são tubos contendo em seu interior obstáculos de vidro, como os minúsculos anéis de *Lessing* ou *Raschig*, derramados aleatoriamente na coluna para forçar um maior contato entre os líquidos condensados em movimento descendente e os vapores em movimento ascendente (Figura 6.4).

Figura 6.4 – Coluna empacotada com anéis uniformes



Anel de Lessing Anel de Raschig

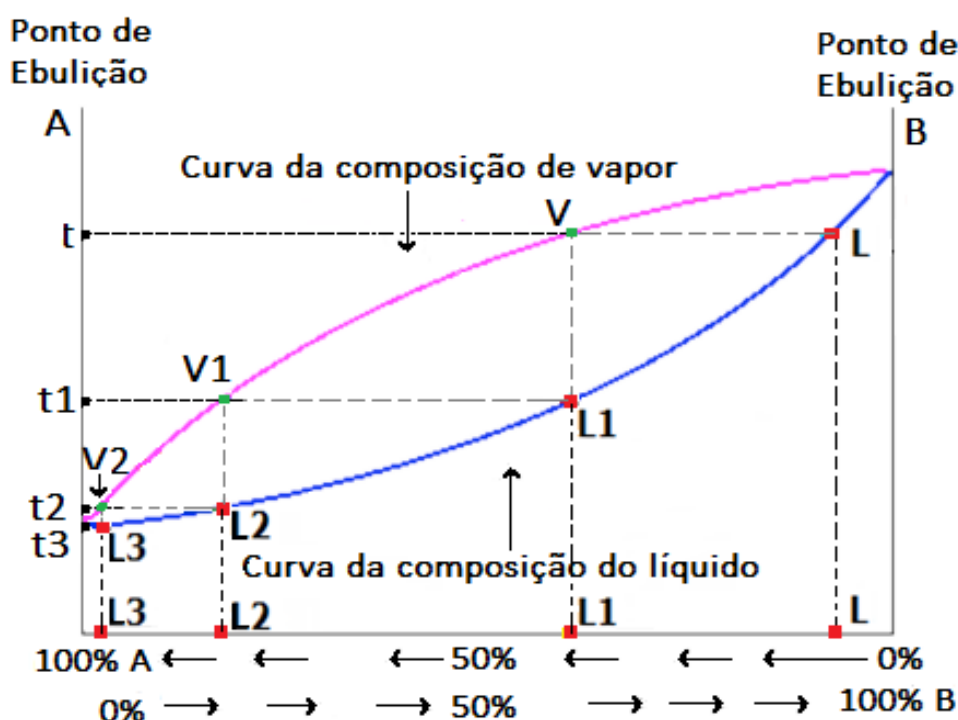
Fonte: arte dos autores

Voltando à mistura de composição igual a “m” (Figura 6.3), os líquidos “A” e “B” entram em ebulição, gerando o vapor “mv”, que sobe pela coluna. Em contato com o recheio da coluna, o vapor resfria e condensa-se, formando o líquido “n”, que começa a escorrer coluna abaixo. Na descida, o líquido “n” vaporiza-se outra vez, quando encontra os vapores mais quentes, que estão vindo de pratos inferiores, formando o vapor “nv”. Esse vapor “nv”, quando se condensa, forma o líquido “o”, que, descendo pela coluna, encontra os vapores mais quentes ascendentes, formando o vapor “ov”. Esse processo repete-se várias vezes até os vapores mais voláteis alcançarem os pratos mais altos, isto é, o topo da coluna. O líquido mais volátil, com a maior pressão de vapor, destila primeiro, no caso, o “B” puro. Portanto, o componente “A”, com menor pressão de vapor, com menor concentração na fase vapor e menor concentração nas sucessivas condensações, vai ficando para trás, destilando depois de “B”.

6.4 – ANÁLISE DA CURVA DO PONTO DE EBULIÇÃO X COMPOSIÇÃO

A temperatura de ebulição cresce regularmente com a mudança da composição, a partir do mais volátil ao menos volátil. Um outro exemplo de composição “L”, 90% do componente “B” e 10% do componente “A”, é mostrado na (Figura 6.5). Quando a mistura alcança a temperatura “t”, ponto de ebulição na composição “L”, ocorre a formação do primeiro vapor “V”, mais rico no componente mais volátil “A”. Quando este vapor se condensa por resfriamento, forma-se na coluna o líquido “L1”, que, ao encontrar o vapor mais quente, ascendente, vindo de pratos inferiores, vaporiza-se outra vez em temperatura menor “t1”, formando o vapor “V1”. Esse vapor, condensando-se na coluna em algum prato mais acima, forma o líquido “L2”. Esse líquido de composição “L2”, vaporizando-se outra vez, devido ao vapor mais quente, ascendente, formará o vapor “V2”, na temperatura menor “t2”.

Figura 6.5 – Curva de Ponto de Ebulição X Composição



Fonte: arte dos autores

Esse vapor já estará perto do topo da coluna, formando o líquido de composição “L3”, que possui uma fração molar de “A” igual a 0,95. O próximo vapor gerado já terá uma fração molar de “A” igual a 1,0, destilando livre do líquido “B”, de menor pressão de vapor. No balão e nos pratos inferiores da coluna, restará o componente “B”, menos volátil, que destilará depois em temperaturas maiores. A análise das linhas horizontais (platôs) “LV”, “L1V1” e “L2V2” representam o processo de três vaporizações que ocorrem na coluna de fracionamento, e as linhas verticais “VL1”, “V1L2” e “V2L3” representam o processo da condensação dos vapores correspondentes.

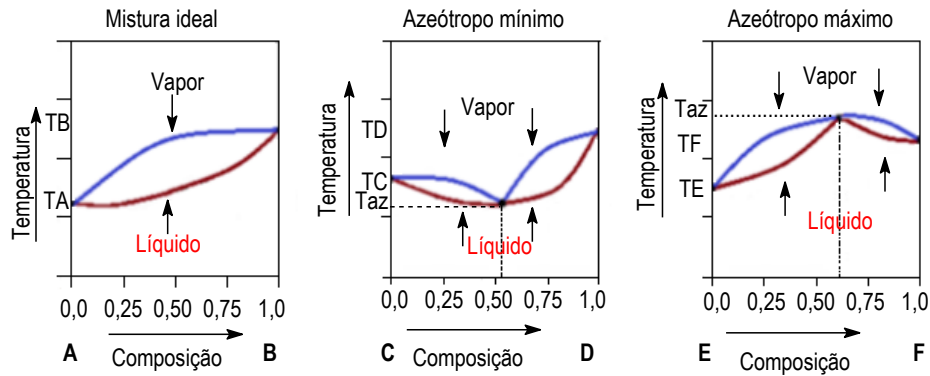
6.5 – CONDIÇÕES PARA UMA BOA SEPARAÇÃO

Pelo menos 3 condições são desejáveis para que haja uma boa separação na coluna de fracionamento:

- 01 – ter boa quantidade de líquido condensado em movimento de retorno para os pratos inferiores da coluna;
- 02 – ocorrer completa mistura dos líquidos e vapores;
- 03 – que haja grande área efetiva de contato entre o líquido e o vapor.

As destilações fracionadas podem ser realizadas como misturas ideais, misturas com azeótropo de ponto mínimo e misturas com azeótropo de ponto máximo (Figura 6.6).

Figura 6.6 – Mistura ideal X Azeótropo mínimo X Azeótropo máximo



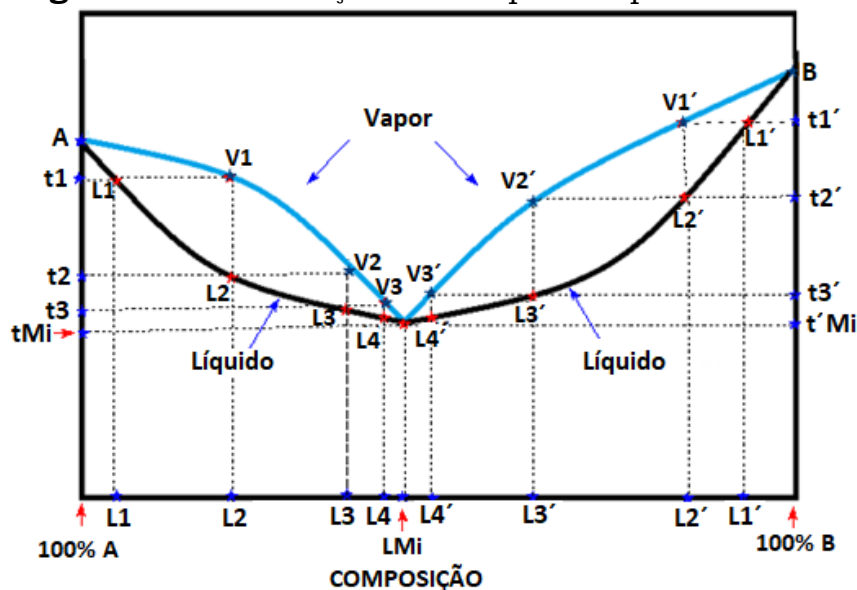
Fonte: adaptado pelos autores

6.6 – DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE PONTO MÍNIMO

O termo azeótropo é o nome dado a uma mistura de líquidos composta por 2 ou mais componentes que, em proporções específicas, formam uma mistura com ponto de ebulição constante, portanto, não podem ser separados pelo processo de destilação fracionada normal. O termo “azeotropia” foi atribuído por *John Wade e Richard William Merriman*, em 1911, quando estudavam as aplicações da destilação fracionada.

A azeotropia mínima mais comum é o azeótropo de água e etanol. Um aspecto muito particular dos azeótropos é que a constituição da fase de vapor da mistura é igual à composição da fase líquida. A mistura tem ponto de ebulição constante em proporções fixas, próprias de cada azeótropo e não como líquidos puros, passíveis de separação. Na análise do gráfico da (Figura 6.7), percebe-se que, sendo a solução de composição “L1” aquecida, 90% de composto “A” e 10% do composto de “B”, é gerado o vapor “V1” e a ebulição começa na temperatura “t1”.

Figura 6.7 – Destilação azeotrópica de ponto mínimo



Fonte: arte dos autores

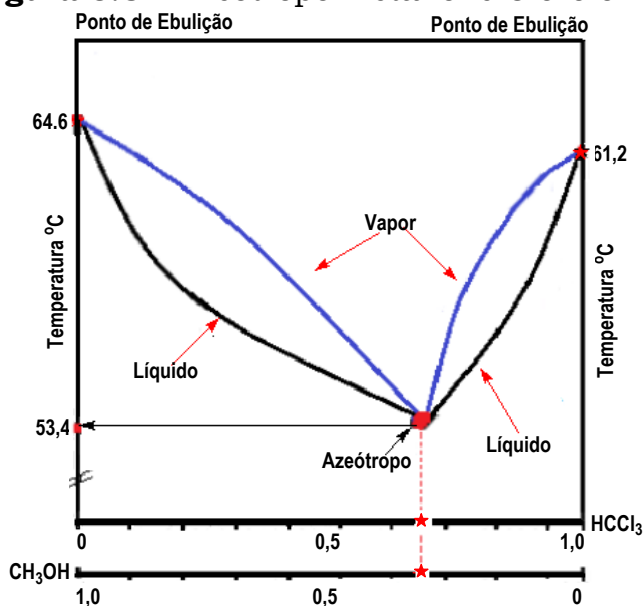
O vapor “V1”, quando se condensa, forma o líquido “L2”, o qual começa a descer pelo interior da coluna. Quando o líquido de composição “L2” encontra os vapores ascendentes mais quentes, forma o vapor “V2”, na temperatura

“t2”, menor que “t1”. O vapor “V2”, quando se condensa, forma o líquido “L3” na temperatura “t3”, menor que “t2” e “t1”. O líquido “L3”, ao encontrar os vapores ascendentes mais quentes, forma o vapor “V3”, que, ao condensar-se, praticamente atinge o ponto de composição “LMi”, inflexão mínima da curva, ou seja, a composição azeotrópica de temperatura mínima. O ponto de composição “LMi”, líquido de composição da azeotropia mínima tem a menor temperatura, ou seja, a temperatura “tMi” e, por isso, destila primeiro. Quando é atingida essa temperatura, começa a destilação do azeótropo em proporção fixa, mantendo-se a destilação até acabar a composição azeotrópica. Portanto, destila sempre primeiro todo o azeótropo mínimo e, só depois, destila o excesso de um dos componentes, caso exista. Raciocínio idêntico pode ser conduzido quando se inicia no ponto “L1”, 90% do composto “B” e 10% do composto “A”. Acompanhando-se no gráfico, logo percebe-se que a destilação também leva para o ponto de inflexão “LMi”, correspondente à composição azeotrópica “tMi”, a mais baixa temperatura mostrada no gráfico. Portanto, a destilação fracionada com azeotropia mínima sempre destila primeiro o azeótropo mínimo, de menor temperatura, e só depois o excesso de um resíduo, que tanto pode ser de “A”, ou de “B”.

Para determinar-se o excesso de um dos líquidos, um cálculo prévio deve ser feito. Por exemplo, em uma mistura de 400 mL de etanol absoluto com 100 mL de água fica fácil determinar-se qual o líquido que está em excesso e destila depois do azeótropo mínimo em temperatura mais alta. Em um cálculo simples de regra de três, sabe-se pelas proporções azeotrópicas que 95,5 mL de etanol arrastam 4,5 mL de água. Logo, em 400 mL de destilado etanólico foram arrastados 18,84 mL de água. Feito esse raciocínio, deduz-se facilmente que existem 81,16 mL de água em excesso, que destilarão por último na temperatura de 100 °C.

Há inúmeros exemplos de azeótropos de ponto mínimo além dos descritos anteriormente. Entre eles, destaca-se o azeótropo binário constituído por metanol 12,6%, fração molar 0,34 e clorofórmio 87,4%, fração molar 0,65. A temperatura do azeótropo é de 53,4 °C (Figura 6.8).

Figura 6.8 – Azeótropo Metanol e Clorofórmio

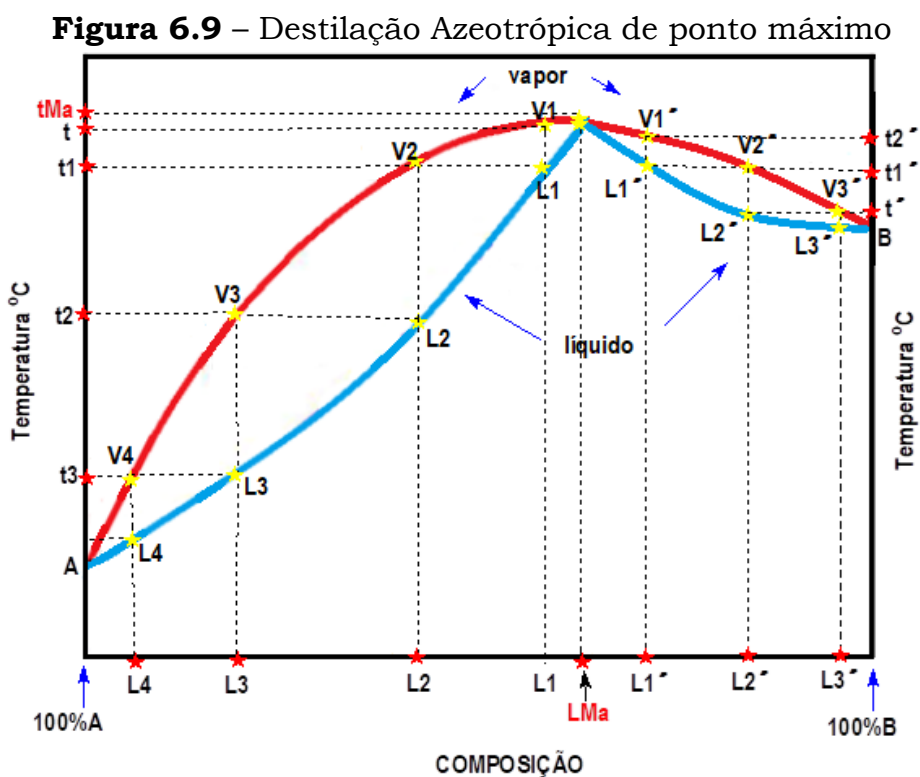


Fonte: arte dos autores

6.7 – DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE PONTO MÁXIMO

O diagrama de azeotropia de ponto máximo mostra uma típica inflexão ou ápice de ponto máximo. Na azeotropia de ponto máximo, sempre destila primeiro o excesso do componente “A” ou “B”, pois os pontos de ebulição de ambos são inferiores à temperatura “ t_{Ma} ”. Depois que o excesso de um dos componentes for destilado, a composição restante estará ajustada às proporções azeotrópicas e, gradativamente, a temperatura começa a aumentar, gerando mistura de vapores de composição fixa, que destilam por último (Figura 6.9).

Por raciocínio análogo àquele da azeotropia de ponto mínimo, fica evidente que a destilação também levará à composição fixa “ L_{Ma} ”, isto é, ao azeótropo de ponto máximo que destila por último, como se fosse uma substância pura, embora seja uma mistura de 2 líquidos. Começando-se pelo líquido “ L_4 ”, de fração molar 0,9 de “A” e 0,1 de “B”, observa-se o excesso do componente líquido “A”, que destila puro na temperatura mais baixa, “ t_3 ”. Em seguida, o vapor “ V_4 ” gera, por condensação, o líquido “ L_3 ”, que formará o vapor “ V_3 ” na temperatura “ t_2 ”, maior que a “ t_3 ”. Esse vapor “ V_3 ”, ao condensar-se, formará o líquido “ L_2 ”. Esse líquido “ L_2 ” vai vaporizar-se, outra vez, quando receber os vapores mais quentes de pratos inferiores, gerando o vapor “ V_2 ” na temperatura “ t_1 ”, maior que “ t_2 ” e “ t_3 ”. O vapor “ V_2 ”, já em altura intermediária na coluna, condensa-se, formando o líquido “ L_1 ”. O líquido “ L_1 ” vaporiza-se, gerando o vapor “ V_1 ” na temperatura “ t ”, maior que as anteriores. O vapor “ V_1 ”, já no topo da coluna, condensando-se, forma o líquido “ L_{Ma} ”, isto é, o líquido de composição da azeotropia máxima, na maior temperatura “ t_{Ma} ”.

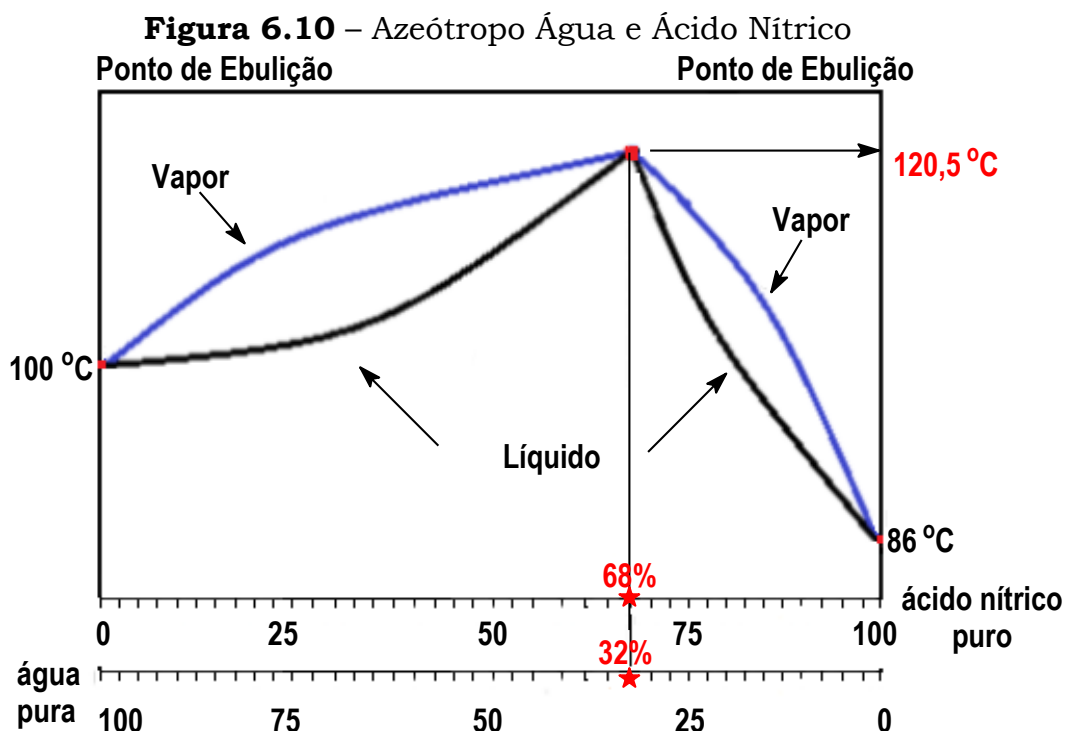


Fonte: arte dos autores

O líquido “ L_{Ma} ” tem a mesma fração molar tanto na fase líquida quanto na fase de vapor e, por isso, destila como se fosse um líquido puro, embora seja uma peculiar mistura de ponto de ebulição constante. O líquido “ L_{Ma} ”,

que corresponde ao ápice da curva, destila com uma fração molar fixa, próxima de 0,4 de “A” e 0,6 de “B”. A fração molar azeotrópica de ponto máximo destilará por completo. De forma idêntica, chega-se ao líquido de composição azeotrópica “L_{Ma}”, começando-se em outro ponto do gráfico como na fração molar “L₂”, onde a composição molar aproximada é 0,9 de “B” e 0,1 de “A”. Logo, percebe-se que o componente “B” está em excesso. Esse excesso começará a destilar puro na tempera “t”, até a composição dos vapores atingirem as frações molares do azeótropo de ponto máximo, ou seja, 0,4 de “A” e 0,6 de “B”. Nesse ponto, os vapores “V₂”, na temperatura “t₁”, formam o líquido “L₁”, o qual formará o vapor “V₁” na temperatura “t₂”. Esse vapor já se encontra praticamente no topo da coluna e, ao condensar-se, atinge a composição “L_{Ma}”, que corresponde ao azeótropo de ponto máximo, com frações molares 0,4 de “A” e 0,6 de “B”. Portanto, a destilação de um azeótropo de ponto máximo sempre dará como resultado final um componente líquido puro, correspondente à substância em excesso, que destila primeiro e à mistura “L_{Ma}”, que representa o azeótropo de ponto máximo, formado por 2 líquidos com comportamento de substância pura, que destilam juntos por último.

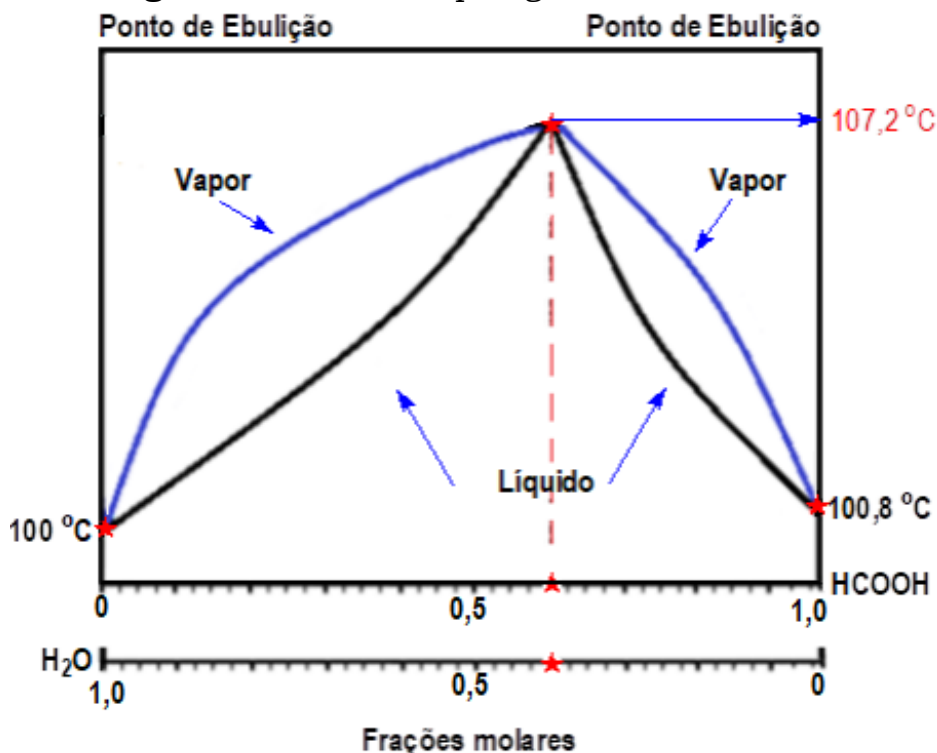
Há inúmeros exemplos de azeótropos de ponto máximo. Entre eles, destaca-se o azeótropo binário do ácido nítrico 68% e água 32%. Esse exemplo mostra o fenômeno da azeotropia em misturas inorgânicas. A temperatura de destilação do azeótropo é de 120,5 °C (Figura 6.10).



Fonte: arte dos autores

Um outro exemplo de azeotropia de ponto de ebulição máximo é o azeótropo binário água e ácido fórmico. A água participa do azeótropo com fração molar 0,4 e o ácido fórmico com fração molar 0,6. Os pontos de ebulição da água e do ácido fórmico nas condições normais de temperatura e pressão tem uma diferença de apenas 0,8 °C, e a temperatura do azeótropo binário é de 107,2 °C (Figura 6.11).

Figura 6.11 – Azeótropo Água e Ácido Fórmico



Fonte: arte dos autores

6.8 – QUEBRA DE MISTURAS AZEOTRÓPICAS

O comportamento de misturas azeotrópicas de ponto de ebulição constante assemelha-se ao de um composto puro, porque a composição da fase líquida é idêntica à fase de vapor.

6.9 – QUEBRA PELO MÉTODO AZEOTRÓPICO

A quebra pelo método azeotrópico consiste na adição de uma 3^a substância, gerando-se um azeótropo ternário. Essa 3^a substância é chamada de arrastador. A destilação com uma 3^a substância que altere a razão da pressão de vapor do azeótropo é muito utilizada na preparação do etanol anidro. A produção de etanol anidro tornou-se uma prioridade energética para muitos países do mundo. Há grandes esforços direcionados ao uso de biocombustíveis. A diminuição da poluição é um clamor mundial expresso em políticas ambientais contra os efeitos nefastos dos combustíveis fósseis.

O processo de produção do etanol anidro compreende 3 etapas principais: fermentação, destilação e desidratação.

6.9.1 – Quebra com benzeno como agente arrastador

No conhecido processo de destilação azeotrópica para a separação do etanol e água, o benzeno é adicionado como um agente arrastador. O agente arrastador tem a capacidade de romper a proporção do azeótropo original, arrastando um dos componentes da mistura azeotrópica. O benzeno forma com água e etanol na pressão atmosférica, um azeótropo ternário. Esse azeótropo ternário de ponto mínimo começa a destilar na temperatura de 64,8 °C, contendo,

em cada 100 mL de destilado, 7,4% de água, 18,5% de etanol e 74,1% de benzeno. Esses percentuais podem ser convertidos em massa, usando as densidades de cada substância. No primeiro destilado, com auxílio do benzeno, pode ser arrastada toda a água do sistema. Em seguida, destila uma 2ª mistura azeotrópica binária de ponto mínimo, contendo benzeno e etanol, com ponto de ebulição de 68,3 °C, contendo 68,4% de benzeno e 31,6% de etanol. Esse destilado binário tem uma temperatura apenas de 3,5 °C acima do destilado ternário. Por isso, a operação precisa ser realizada de forma cuidadosa em coluna de fracionamento longa e eficiente. Essa fração binária, que remove todo o benzeno, é geralmente de pequeno volume, pois rotineiramente não se usa benzeno em largo excesso. Finalmente, o etanol, já completamente livre da água e do benzeno, começa a destilar de forma pura, em 78,3 °C.

A discussão de um exercício facilitará a compreensão da quebra da azeotropia através de uma análise passo a passo.

Exercício

Calcule a massa de etanol puro, obtida pela quebra azeotrópica de 150 g de etanol comercial, usando o benzeno como agente arrastador.

Utilizando-se a expressão “ $d = m/v$ ”, com os dados da Tabela 6.1, percebe-se que a massa de 150 g de etanol comercial equivale a um volume de 192,3 mL, contendo 4,5 % de água.

Tabela 6.1 – Densidades do etanol, água e benzeno

Substância	Densidade
Etanol	0,78g/ cm ³
Água	1 g/ cm ³
Benzeno	0,88 g/ cm ³

Fonte: elaborado pelos autores

$$V = \frac{m}{d} = \frac{150}{0,78} = 192,3 \text{ mL}$$

Esse volume de etanol tem na sua composição azeotrópica binária 143,25 g de etanol, o equivalente a 183,65 mL e 8,65 mL (g) de água.

$$\begin{array}{l} 150\text{g} \text{-----} 100\% \\ X \text{-----} 95,5\% \end{array}$$

$$X = 143,25 \text{ g}$$

$$\begin{array}{l} 192,3 \text{ mL} \text{-----} 100\% \\ X \text{-----} 95,5\% \end{array}$$

$$X = 183,65 \text{ mL}$$

$$Y = 192,3 \text{ mL} - 183,65 \text{ mL} = 8,65 \text{ mL (g)}$$

O volume de benzeno é calibrado em função do volume de água existente na amostra do etanol comercial. Para arrastar esse volume de água, considerando a composição do azeótropo ternário, são necessários exatos 86,61 mL de benzeno, o equivalente a 76,22 g.

$$\begin{array}{r} 74,1 \text{ mL de benzeno} \text{ ----- } 7,4 \text{ g de água} \\ X \text{ ----- } 8,65 \text{ g de água} \end{array}$$

$$X = 86,61 \text{ mL de benzeno}$$

$$d = \frac{m}{v} \quad \cdot \quad 0,88 = \frac{m}{86,61} = 76,22 \text{ g}$$

A 1ª fração a destilar é o azeótropo ternário, em volume equivalente a 116,89 mL:

$$\begin{array}{r} 100 \text{ mL arrastam} \text{ ----- } 7,4 \text{ mL de água} \\ X \text{ ----- } 8,65 \text{ mL de água} \end{array}$$

$$X = 116,89 \text{ mL de destilado ternário}$$

Esse volume de destilado, considerando a proporção azeotrópica ternária, arrasta o corresponde a 8,65 mL (g) de água, 21,63 mL do etanol (16,86 g) e 86,61 mL do benzeno (76,22 g).

$$X = 183,65 \text{ mL} - 21,63 \text{ mL} = 162,02 \text{ mL}$$

$$d = \frac{m}{v} = 0,78 = \frac{m}{162,02} = 126,37 \text{ g}$$

Portanto, toda a água é arrastada pelo benzeno nos primeiros 116,89 mL de destilado. Sobram 162,02 mL de etanol (126,37 g), que destilarão de forma pura, mostrando um rendimento de 88,21% em etanol anidro.

$$\begin{array}{r} 143,25 \text{ g} \text{ ----- } 100\% \\ 126,37 \text{ g} \text{ ----- } X \end{array}$$

$$X = 88,21\%$$

Na prática, esse rendimento poderá ser um pouco menor, pois é comum juntar-se um pouco mais de benzeno do que o estritamente necessário. Nesse caso, uma fração azeotrópica binária de pequeno volume, de alguns mililitros, destilará em 68,25 °C, removendo qualquer excesso de benzeno. Por fim, destila o etanol anidro em 78,3 °C. A massa de 126,37 g de etanol recuperado a partir de 150 g de etanol comercial mostra claramente a grande eficiência do processo de produção de álcool anidro através do arrastador benzeno. O caso do etanol demonstra que os azeótropos, embora por vezes bastante inconvenientes, podem frequentemente ser utilizados com boa vantagem prática.

O benzeno como arrastador, na formação do azeótropo ternário, tem sofrido uma gradativa restrição de uso devido a sua ação carcinogênica. Contudo, há certa relutância das grandes petroleiras produtoras de etanol anidro, devido ao fácil acesso ao benzeno, durante o processo de refino. O benzeno possui uma alta pressão de vapor, poluindo os ambientes de trabalho, sendo absorvido principalmente pelas vias aéreas. É responsável por provocar anemias, aumentar a predisposição à infecção e ao desenvolvimento de câncer, em especial a leucemia. O manuseio de benzeno eleva a insalubridade para o grau máximo, muitas vezes gerando indenizações vultosas, nos tribunais de justiça pelo mundo afora.

6. 9.2 – Quebra com ciclohexano como agente arrastador

O processo de destilação azeotrópica, utilizando o benzeno como arrastador, está sendo paulatinamente abandonado. O benzeno está sendo substituído por ciclohexano, um agente arrastador com muito menos efeitos nefastos sobre a saúde dos trabalhadores. O ciclohexano tem capacidade de arraste semelhante à do benzeno, com menos riscos, embora não possa ser considerado uma substância isenta de efeitos prejudiciais. O ciclohexano forma, com água e etanol, na pressão atmosférica, um azeótropo ternário constituído de água, etanol e ciclohexano. Esse azeótropo ternário de ponto mínimo começa a destilar na temperatura de 62,1 °C, contendo, em cada 100 mL de destilado, 7% de água, 17% de etanol e 76% de ciclohexano. Esses percentuais podem ser convertidos em massa, usando-se as densidades de cada substância.

No primeiro volume de destilado, com auxílio do ciclohexano, é arrastada toda a água, deixando para trás um resíduo quase inteiramente de etanol. Em seguida, destila uma 2ª mistura azeotrópica binária de ponto mínimo, contendo ciclohexano e etanol, com ponto de ebulição de 64,8 °C, contendo 70,8% de ciclohexano e 29,2% de etanol. Esse destilado binário tem uma temperatura de apenas 2,7 °C acima do destilado ternário. Por isso, a operação precisa ser realizada de forma cuidadosa, em uma coluna de fracionamento longa e eficiente. Essa fração binária, que remove todo o ciclohexano, é geralmente de pequeno volume, de alguns mililitros de destilado, pois não se usa ciclohexano em grande excesso. Finalmente, o etanol, já completamente livre da água e do ciclohexano, começa a destilar em 78,3 °C de forma compensadora, pois as perdas de etanol são de pequena monta.

A discussão de um exercício, com a realização de todos os cálculos, facilita a compreensão do processo.

Exercício

Calcule a massa de etanol puro, obtido pela quebra azeotrópica de 200 g de etanol comercial, usando o ciclohexano como agente arrastador (Tabela 6.2).

Tabela 6.2 – Densidades do etanol, água e ciclohexano

Substância	Densidade g/cm ³
Etanol	0,78
Água	1
Ciclohexano	0,78

Fonte: elaborado pelos autores

Utilizando-se a expressão $d = m/v$, com os dados da Tabela 6.2, percebe-se que a massa de 200 g de etanol comercial corresponde a um volume de 256,41 mL.

$$d = \frac{m}{v} \quad \therefore \quad 0,78 = \frac{200}{v} = 256,41 \text{ mL de álcool}$$

Esse volume de etanol comercial possui, em sua composição azeotrópica, 4,5% de água, o equivalente a 11,54 mL (g).

$$\begin{array}{r}
 100 \text{ mL de álcool} \text{ -----} 4,5 \text{ mL de água} \\
 256,41 \text{ mL de álcool} \text{ -----} X \\
 X = 11,54 \text{ mL de água}
 \end{array}$$

O volume de etanol em sua composição azeotrópica é de 244,87 mL de etanol.

▶▶ 256,41 mL de álcool azeotrópico - 11,54 mL de água = 244,87 mL de álcool puro

O volume de ciclohexano necessário é calibrado em função do volume de água existente no etanol azeotrópico. Aplicando-se a regra de três, chega-se à conclusão de que, para esse volume de água, são necessários exatos 125,29 mL de ciclohexano (97,73 g).

$$\begin{array}{r}
 76 \text{ mL de ciclohexano} \text{ -----} 7 \text{ mL de água} \\
 X \text{ -----} 11,54 \text{ mL de água} \\
 X = 125,29 \text{ mL de ciclohexano}
 \end{array}$$

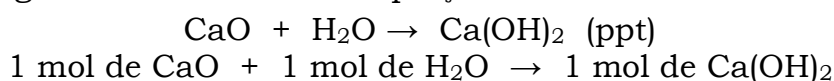
A 1ª fração a destilar é o azeótropo ternário, onde destilará um volume total de 164,85 mL, o que corresponde a 11,54 mL de água (g), 28,03 mL do etanol (21,86 g) e 125,29 mL de ciclohexano (97,73 g). Toda a água será arrastada pelo ciclohexano nos primeiros 164,85 mL de destilado.

Fazendo-se um balanço do processo quanto ao rendimento de etanol obtido, percebe-se que o primeiro destilado ternário ocasionou uma perda de 28,03 mL de etanol, restando, portanto, 216,84 mL de etanol, que destilará, de forma pura, o equivalente a um rendimento de 88,55%. Na prática, esse rendimento é um pouco menor, uma vez que é comum juntar-se um pouco mais de ciclohexano do que o estritamente necessário. Nesse caso, uma fração azeotrópica binária de pequeno volume, de alguns *militros*, destilará em 64,8 °C, removendo qualquer excesso de ciclohexano. Mais uma vez, conclui-se que, embora bastante inconvenientes, as quebras azeotrópicas com arrastadores podem ser utilizadas com boa vantagem prática.

6.9.3 – Quebra pelo método químico

6.9.3.1 – Uso do óxido de cálcio (CaO) – Cal virgem

Esse método usado para quebra da azeotropia utiliza um reagente quimicamente ativo. O reagente a ser empregado deve atacar apenas um dos componentes da mistura. Assim, o óxido de cálcio (CaO) pode ser usado para a remoção da água azeotrópica na preparação de etanol anidro. A massa de CaO a ser adicionada deve ser calibrada em função da massa de água presente no etanol, facilmente determinada pela proporção azeotrópica. A reação entre o CaO e a água está mostrada na equação abaixo:

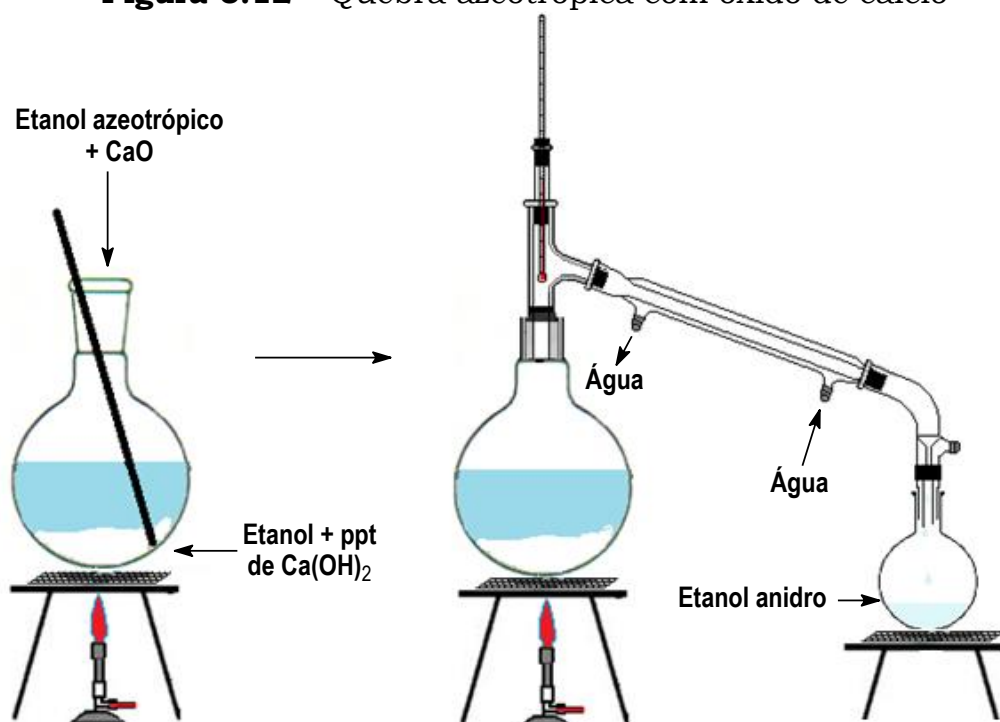


A massa de etanol azeotrópico e a massa de CaO previamente calculada são adicionadas ao balão com aquecimento e agitação com bastão de vidro, iniciando-se o processo. O óxido de cálcio reage com água, formando um precipitado de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), plenamente insolúvel em etanol.

O etanol pode ser facilmente eliminado da mistura por destilação simples. A presença de eventual água residual no destilado pode ser removida, usando-se um agente dessecante, como o cloreto de cálcio anidro (CaCl_2), usado para secar uma grande variedade de solventes por ser um produto barato e não reativo a frio, com solventes não aquosos (Figura 6.12).

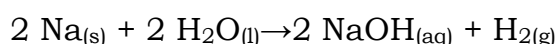
Um exemplo mais extremo é o azeótropo de 1,2% de água com 98,8% de éter dietílico. O éter dietílico retém a água com tanta tenacidade que apenas um dessecante muito poderoso, como o sódio metálico em tiras, adicionado à fase líquida, pode resultar em éter dietílico completamente seco. Esse processo com tiras de sódio metálico só é recomendado quando se precisa dispor de um éter dietílico anidro. A baixa concentração de água no éter dietílico torna essa operação não perigosa em si. O mais perigoso é manusear o sódio metálico com segurança, pois pode causar queimaduras graves. Em contato com a água, reage de forma explosiva, devido ao seu baixo potencial de ionização, proporcionando um belo efeito visual. A equação química abaixo, mostra a formação do hidróxido de sódio (NaOH), facilmente detectado pelo aparecimento da cor rósea da solução de fenolftaleína.

Figura 6.12 – Quebra azeotrópica com óxido de cálcio



Fonte: arte dos autores

O desprendimento do gás hidrogênio formado inflama-se instantaneamente.

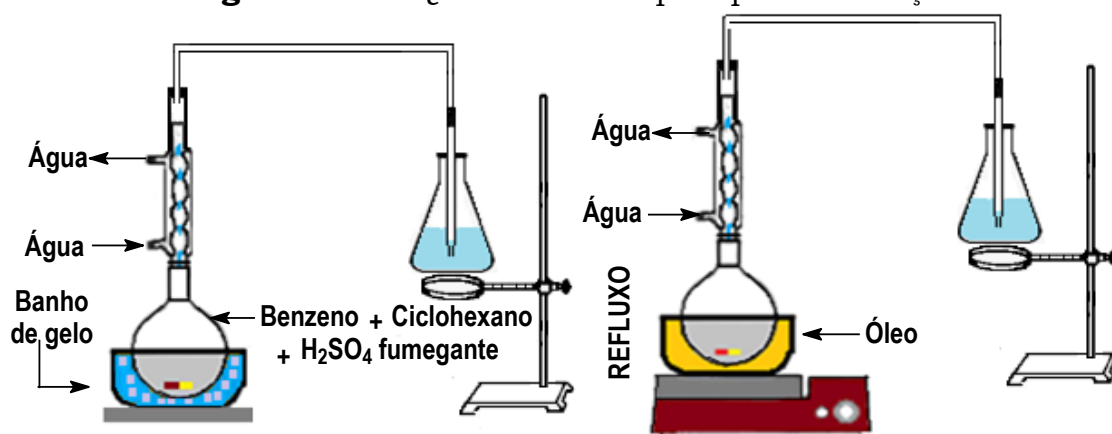


6.9.3.2 – Uso da reação de sulfonação

A reação de sulfonação é usada frequentemente para separar hidrocarbonetos com diferentes graus de saturação. Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos reagem com ácido sulfúrico fumegante. A separação de benzeno e ciclohexano é viável através da sulfonação. O benzeno e o ciclohexano, em conformidade com a literatura, apresentam pontos de ebulição muito próximos,

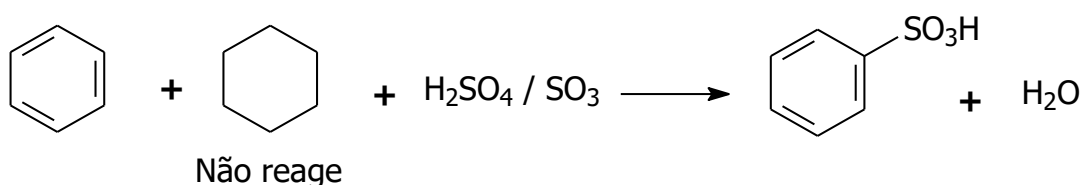
respectivamente 80,1 °C e 80,7 °C. Existe apenas uma diferença de 0,6 °C entre os pontos de ebulição destes dois compostos, que formam um azeótropo de ponto mínimo, de temperatura igual a 77,6 °C, não sendo possível separá-los por destilação convencional. A sulfonação produz derivados sulfônicos com elevados pontos de ebulição. A reação deve ser feita em capela, devido à abundante emanção de vapores de SO₃, altamente irritantes para as vias respiratórias. Por isso, um frasco lavador deve ser adaptado ao topo do condensador de *Allihn* (Figura 6.13). O passo inicial da reação, isto é, a adição do ácido sulfúrico fumegante (H₂SO₄), deve ser feito lentamente, em banho de gelo, com sistema de refluxo montado, uma vez que a reação é muito exotérmica. Quando todo o ácido sulfúrico tiver sido adicionado, troca-se o banho de gelo por um banho de óleo e realiza-se um aquecimento de refluxo controlado. Um condensador de *Allihn* longo deve ser usado para minimizar a perda do ciclohexano, que ocorre pelo topo do condensador.

Figura 6.13 – Quebra azeotrópica por sulfonação



Fonte: arte dos autores

Deve-se manter o sistema em ebulição por cerca de 40 minutos. Os hidrocarbonetos saturados, como o ciclohexano, não sofrem a reação de sulfonação. O benzeno reage facilmente, produzindo o ácido benzenossulfônico, um cristal branco, ponto de fusão igual a 44 °C, deliquescente, brilhoso e solúvel em água. Em seguida, remove-se o condensador de *Allihn* e monta-se uma destilação simples, para remover o ciclohexano que não reagiu. O ácido benzenossulfônico ficará como resíduo no balão. O ponto de ebulição do ciclohexano é de 80,7 °C, sendo, por destilação, facilmente separado do ácido benzenossulfônico, que tem um ponto de ebulição de 190 °C. A reação de sulfonação é mostrada abaixo:



6.10 – APLICAÇÃO DA LEI DE RAOULT

Introdução

Algumas considerações iniciais são pertinentes, antes de resolver os problemas propostos. A pressão atmosférica, muitas vezes, é expressa em *Torr*, em homenagem ao físico e matemático italiano **Evangelista Torricelli** (1608-1647), que mediu o valor da pressão atmosférica ao nível do mar, utilizando o barômetro por ele inventado. É preciso saber que 760 *Torr* equivalem a uma atmosfera. Para transformar qualquer valor de atmosferas para *Torr*, basta multiplicar o valor em atmosferas pelo fator multiplicador, conhecido também como fator de conversão, 760. Logo, 1 atm x 760 corresponde a 760 *Torr*.”

Exercícios resolvidos

- 01 – Determine o total da pressão de vapor em atmosferas de uma mistura de 86,0 g de benzeno (C₆H₆), pressão de 93,96 *Torr* e 90g de 1,2-dicloroetano (C₂H₄Cl₂), pressão de 224,9 *Torr*.

A essa mistura aplica-se a lei de *Raoult*, e a pressão parcial de cada substância precisa ser determinada.

- ▶▶ Cálculo do número de mols de benzeno
1 mol de benzeno -----78,11 g
X
86,0 g
 $X = 86 \times 1/78,11 = 1,10$ mols
- ▶▶ Cálculo do número de mols do 1,2-dicloroetano
1 mol de C₂H₄Cl₂ -----98,94 g
X-----90,0 g
 $X = 90 \times 1/98,94 = 0,910$ mols
- ▶▶ Fração molar do Benzeno
 $X_B = 1,10/1,10+0,910 = 0,547$
- ▶▶ Fração molar do 1,2-Diclorometano
 $X_D = 0,910/1,10+0,910 = 0,453$
- ▶▶ Cálculo da pressão parcial do benzeno (B)
 $P_B = X_B \times P$
 $P_B = 0,547 \times 93,96 \text{ Torr} = 51,2 \text{ Torr}$
- ▶▶ Cálculo da pressão parcial do 1,2-dicloroetano (D)
 $P_D = X_D \times P$
 $P_D = 0,453 \times 224,9 \text{ Torr} = 102 \text{ Torr}$
- ▶▶ A pressão total é igual à soma das pressões parciais
 $P_t = P_B + P_D$
 $P_t = 51,2 \text{ Torr} + 102 \text{ Torr} = 153,2 \text{ Torr}$
1 atm-----760 *Torr*
X-----153,2 *Torr*

RESPOSTA: $X = 1 \times 153,2 \text{ Torr}/760 \text{ Torr} = 0,2016 \text{ atm}$

02 – Qual a pressão total em *Torr* de uma mistura de 50 g de metanol com pressão igual a 93,3 *Torr*, e 25 g de H₂O com pressão igual a 17,5 *Torr*?

Primeiro, determina-se a fração molar de cada componente volátil.

▶▶ Cálculo do número de mols do metanol

1 mol de metanol -----32,04 g

X-----50,0 g

$$X = 50 \times 1/32,04 = 1,56 \text{ mols}$$

▶▶ Cálculo do número de mols de água

1 mol de água--- -----18,0 g

X -----25,0 g

$$X = 25 \times 1/18 = 1,39 \text{ mols}$$

▶▶ Soma: 1,56 + 1,39 = 2,95 mols

▶▶ Fração molar do metanol

$$X_M = 1,56/2,95 = 0,529$$

▶▶ Fração molar da água

$$X_W = 1,39/2,95 = 0,471$$

▶▶ Cálculo da pressão parcial do metanol (M)

$$P_M = X_M \times P_M = 0,529 \times 93,3 \text{ Torr} = 49,4 \text{ Torr}$$

▶▶ Cálculo da pressão parcial da água (W)

$$P_W = X_W \times P_W = 0,471 \times 17,5 \text{ Torr} = 8,24 \text{ Torr}$$

▶▶ A pressão total é igual à soma das pressões parciais

$$P_t = P_M + P_W$$

RESPOSTA: 49,4 + 8,24 = 57,6 *Torr*

03 – Uma mistura de 100 g de metanol e 25 g de H₂O são destilados em 64,6 °C, ponto de ebulição do benzeno. Nessa temperatura, a água tem uma pressão igual a 184 *Torr*. Qual a fração molar de metanol na mistura?

▶▶ Cálculo do número de mols de metanol

1 mol de metanol -----32,04 g

X-----100 g

$$X = 100 \times 1/32,04 = 3,12 \text{ mols}$$

▶▶ Cálculo do número de mols de água

1 mol de água-----18 g

X-----25 g

$$X = 25 \times 1/18 = 1,39 \text{ mols}$$

▶▶ Soma - 3,12 + 1,39 = 4,51 mols

▶▶ Fração molar de metanol (X_M) X_M

$$= 3,12/4,51 = 0,692$$

▶▶ Fração molar de água (X_W)

$$= 1,39/4,51 = 0,308$$

▶▶ Cálculo da pressão parcial do metanol (M)

$$P_M = X_M \times P_M = 0,692 \times 760 \text{ Torr} = 526 \text{ Torr}$$

“O metanol está na temperatura de ebulição, logo na pressão atmosférica de 760 Torr”

- ▶▶ Cálculo da pressão parcial da água (W)
 $PW = XW \times P = 0,308 \times 184 \text{ Torr} = 56,7 \text{ Torr}$
“A soma das pressões parciais é igual a 1”
- ▶▶ Pressão total é igual à soma das pressões parciais
 $Pt = PM + PW = 526 + 56,7 = 583 \text{ Torr}$
- ▶▶ O número de mols de metanol e água no vapor são proporcionais às pressões parciais:
 $X_{M\text{vapor}} = 526 \text{ Torr} / 583 \text{ Torr} = 0,902$
 $X_{W\text{vapor}} = 56,7 \text{ Torr} / 583 \text{ Torr} = 0,098$

RESPOSTA: fração molar do metanol (M) $x M = 0,902$

6.11 – TAREFAS PRÁTICAS

- ▶▶ Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Ácido sulfúrico fumegante (H_2SO_4)
- Amostra de petróleo cru
- Ciclohexano
- Etanol comercial
- Óxido de cálcio (CaO)

Materiais

- Adaptador de 105° (unha)
- Adaptador de 3 juntas
- Balão de fundo redondo de 500 mL
- Bastão de vidro
- Béquer de 250 mL
- Béqueres de 50 mL
- Bico de *Bunsen*
- Coluna de *Vigreux*
- Condensador de *Allihn*
- Condensador de *Liebig*
- *Erlenmeyer*
- Espátula
- Forminhas de gelo
- Frasco lavador
- Jogo de mangueiras
- Magneto de agitação
- Manta de aquecimento
- Mufas e agarradores
- Óleo de soja

- Papel de filtro
- Pipeta
- Suporte universal
- Tela de amianto
- Termômetro de mercúrio com escala entre 0 a 300 °C
- Tesoura
- Tigela
- Tripé
- Vara de vidro

Nota: a eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

Atividade 1

Faça a destilação fracionada de uma amostra de 100 mL de petróleo cru, recolhendo, em frascos separados, as várias frações por faixas de temperatura mostradas na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Frações do petróleo

Temperatura	Frações do Petróleo	Número de Carbonos
0 a 40°C →	Gás volátil, propano, butano	1 a 4 carbonos
40 a 70°C →	Nafta	5 a 7 carbonos
70 a 120°C →	Gasolina	8 a 10 carbonos
120 a 170°C →	Querosene	10 a 16 carbonos
170 a 270°C →	Diesel	16 a 20 carbonos
270 a 340°C →	Óleo lubrificante	20 a 50 carbonos
340 a 500°C →	Diesel pesado	50 a 70 carbonos
500 a 600°C →	Material asfáltico	Acima de 70 carbonos

Fonte: elaborado pelos autores

Nota: “recolha no máximo até a fração diesel. As outras frações destilam em temperaturas muito altas, e podem ser perigosas em operações de laboratório”.

Atividade 2

Realize a quebra da azeotropia de 200 mL de etanol comercial utilizando o CaO. Faça antes o cálculo da massa CaO necessária para o volume de água estimado.

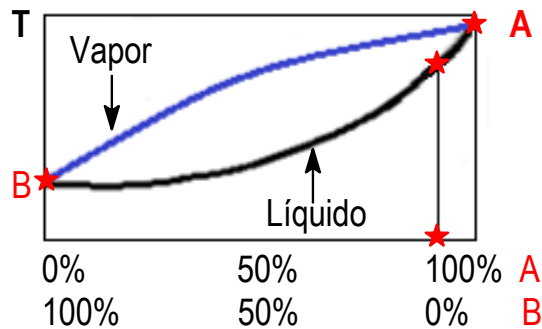
Atividade 3

Usando como arrastador o ciclohexano, realize a quebra da azeotropia de 500 mL de etanol comercial. Faça os cálculos da massa de ciclohexano necessária antes de iniciar a execução da técnica.

6.12 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

- 01 – Qual o principal processo industrial que envolve a técnica de destilação fracionada?
- 02 – Quanto à pressão de vapor, qual dos líquidos destila primeiro em uma mistura homogênea? Explique!
- 03 – Analise o gráfico abaixo e determine a fração molar aproximada de A e B no 1º e 2º pratos da coluna de fracionamento. Inicie no ponto com fração molar 0,10 de “B”.

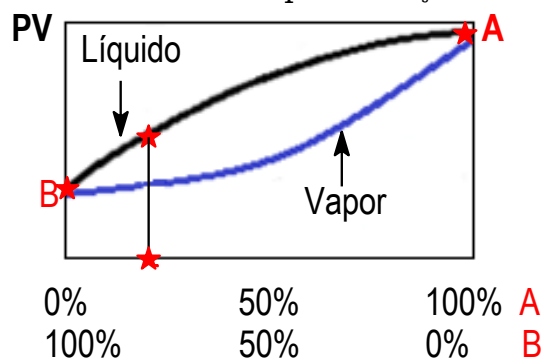
Figura 6.14 – Temperatura x fração molar de A e B



Fonte: arte dos autores

- 04 – Considerando a questão 3, qual das substâncias destila primeiro? (A ou B?). Explique!
- 05 – Descreva os gráficos de azeotropia máxima e azeotropia mínima, explicando como se comportam as frações molares dos componentes das misturas azeotrópicas.
- 06 – No gráfico abaixo, qual das substâncias destila primeiro? (A ou B?). Explique!

Figura 6.15 – Pressão de vapor x fração molar de A e B



Fonte: arte dos autores

- 07 – Explique o mecanismo de separação que ocorre na destilação fracionada, levando em consideração a análise do diagrama do sistema binário ideal (Figura 6.3).

- 08– Os anéis de *Lessing* e *Raschig* são usados na coluna fracionada para:
- diminuir a área superficial.
 - tornar os líquidos menos voláteis.
 - acelerar a separação dos líquidos mais densos.
 - aumentar a área superficial e melhorar a separação dos líquidos.
 - diminuir a área superficial e a qualidade do destilado.
- 09– Os aparelhos usados em uma destilação fracionada são:
- balão, *Erlenmeyer*, frasco coletor e termômetro.
 - balão, condensador e termômetro.
 - condensador, frasco coletor e termômetro.
 - balão, coluna, termômetro, condensador e frasco coletor.
 - balão, coluna e frasco coletor.
- 10– Se uma substância líquida se decompõe por aquecimento na temperatura de ebulição, recomenda-se uma:
- destilação simples.
 - destilação fracionada.
 - destilação a vácuo.
 - recristalização.
 - sublimação.

SITES CONSULTADOS

<https://pt.wikipedia.org/wiki/Aze%C3%B3tropo>

https://pt.wikipedia.org/wiki/Fran%C3%A7ois-Marie_Raoult

<https://www.profpc.com.br/Petr%C3%B3leo.htm>

DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR

7.1 – INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

Os óleos essenciais e os óleos vegetais são obtidos por arraste a vapor. Eles contêm muitas substâncias químicas na sua composição. A destilação por arraste a vapor d'água é um método muito usado para purificar substâncias imiscíveis que eventualmente podem se degradar em temperaturas mais elevadas. O vapor deve ser gerado a partir de uma água bidestilada ou utilizando-se a água ultrapura “*Mili-Q^R*”. O vapor quente passa através da amostra aquecida extraindo e vaporizando as substâncias que são condensadas e recolhidas na extremidade inferior do condensador, em frasco coletor limpo e seco.

Há diferenças marcantes entre óleos vegetais, óleos essenciais e essências aromáticas. Um óleo vegetal de origem natural é uma substância gordurosa obtida geralmente por prensagem a frio de uma planta oleaginosa, cujas sementes, frutos ou nozes possuem, em sua composição, alta concentração de triglicerídeos. Esse óleo é usado como insumo farmacêutico, produção de bicomustíveis, cosméticos e óleo de cozinha.

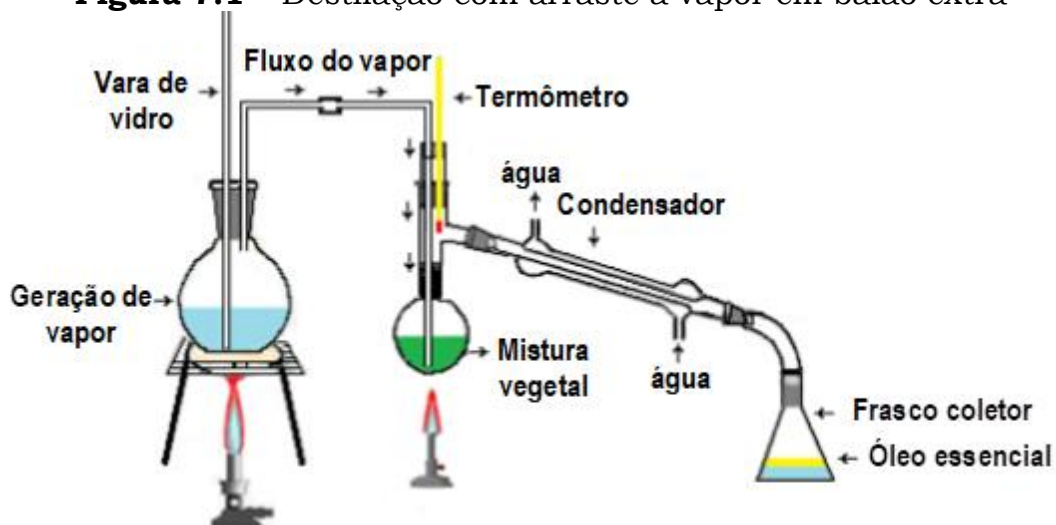
Os óleos essenciais de origem natural são substâncias voláteis obtidas por arraste a vapor, de flores e vegetais aromáticos, possuindo, em sua composição, alta concentração de fenilpropanóides ou de monoterpenos e sesquiterpenoides. Possuem propriedades terapêuticas e farmacológicas atribuídas aos aromas agradáveis e relaxantes. A literatura atribui aos óleos essenciais diversas ações, como: antisséptica, antibacteriana, antifúngica e cicatrizante.

As essências aromáticas são substâncias predominantemente produzidas em laboratório, servindo apenas para dar um aroma concentrado. As essências aromáticas estão presentes em incensos, temperos na culinária e agentes flavorizantes na indústria de alimentos.

O arraste a vapor é uma destilação de misturas imiscíveis de compostos orgânicos e vapor d'água. Os componentes de uma mistura imiscível entram em ebulição a temperaturas e pressões menores do que os pontos de ebulição dos componentes individuais. Assim, uma mistura de compostos de alto ponto de ebulição e água pode ser destilada em temperaturas menores que 100 °C, ponto de ebulição da água. A técnica de arraste a vapor, mostrada na Figura 7.1, tem uma longa vara de vidro no balão gerador de vapor, um dispositivo de segurança cuja finalidade é equalizar a pressão no sistema. O princípio da destilação por arraste a vapor baseia-se no fato de que a pressão total de vapor de uma mistura de líquidos imiscíveis é igual à soma das pressões de vapor dos componentes puros individuais. Segundo a lei de *Dalton*, quando a pressão total de vapor da mistura torna-se igual à pressão atmosférica, começa a ebulição numa temperatura menor que o ponto de ebulição de qualquer um

dos componentes da mistura. Portanto, sempre menor que 100 °C, ponto de ebulição da água.

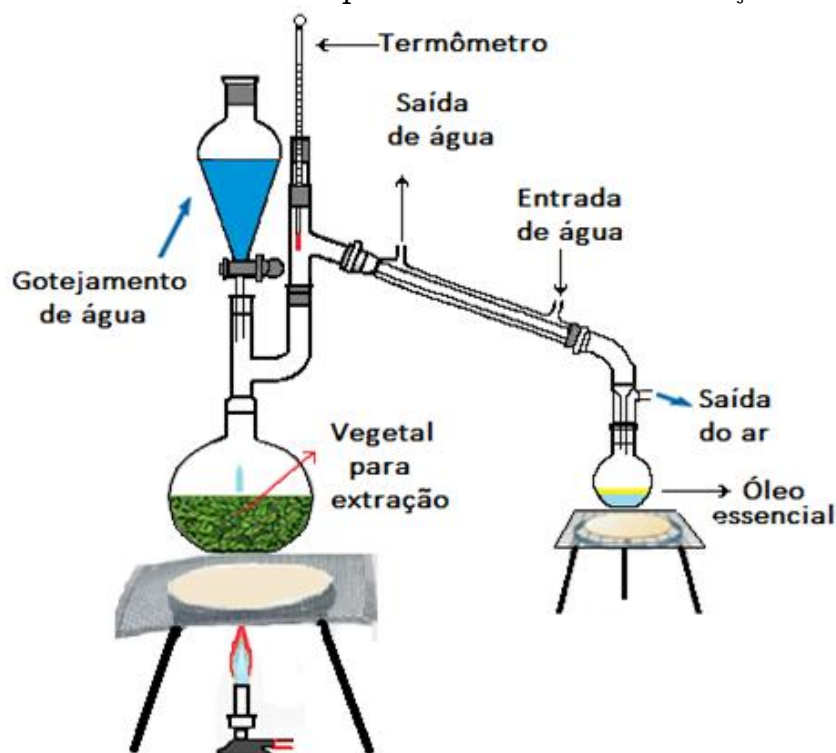
Figura 7.1 – Destilação com arraste a vapor em balão extra



Fonte: arte dos autores

Na montagem abaixo, a vara de vidro foi substituída por um funil de separação, para geração de vapor interno (Figura 7.2). Através do funil, realiza-se um gotejamento lento de água direto sobre o material vegetal em ebulição, que está sendo extraído.

Figura 7.2 – Arraste a vapor com funil de decantação



Fonte: arte dos autores

Eventualmente, pode ocorrer algum retro borbulhamento no funil de separação equalizando a pressão do sistema, ocorrência tida como normal. A técnica de arraste a vapor deve ser continuada até que o material vegetal tenha sido completamente exaurido, o que pode levar algumas horas. Quando a extração da substância imiscível estiver terminada, a temperatura eleva-se e vai a 100 °C, destilando somente água.

7.1.1 – Purificação por arraste a vapor

As características desejadas para uma substância ser purificada por arraste a vapor são:

- 01 – ser insolúvel ou pouco solúvel em água;
- 02 – não sofrer alteração e nem decomposição pelo vapor de água;
- 03 – possuir pressão de vapor igual ou maior que 2,5 mmHg.

A pressão de vapor de uma mistura de líquidos completamente imiscíveis segue a lei de *Dalton* sobre as pressões parciais, ou seja, quando dois ou mais líquidos imiscíveis, que não reagem quimicamente entre si, são misturados a uma temperatura constante, cada líquido produz a sua pressão de vapor como se fosse o único presente, e, quando a soma das pressões de vapor dos líquidos atingir a pressão atmosférica de 760 mmHg, começa a destilação simultânea dos dois líquidos. Os componentes de uma mistura imiscível sempre entram em ebulição a temperaturas menores do que os pontos de ebulição dos componentes individuais.

7.1.1.1 – Enunciado da lei de Dalton

A soma das pressões parciais dos gases componentes de uma mistura gasosa é igual à pressão total exercida pela mistura, desde que os gases não reajam entre si.

$$\blacktriangleright\blacktriangleright P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n \quad (1)$$

$$\blacktriangleright\blacktriangleright P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n = P_{\text{ext}} \quad (1 \text{ atm})$$

Facilmente percebe-se que a destilação por arraste a vapor sempre acontecerá em temperaturas menores que 100 °C, pois um dos componentes da mistura é a água e ela na temperatura de 100 °C, sozinha, produz pressão de vapor de 760 mmHg. Na mistura imiscível, a água não precisa gerar pressão de 760 mmHg, pois o líquido imiscível também contribui produzindo alguma pressão de vapor, e, quando a soma das pressões de ambos os líquidos imiscíveis atingir 760 mmHg, começará a destilação em temperatura menor que 100 °C.

LEITURA RECOMENDADA

★★ O PERSONAGEM QUE FEZ HISTÓRIA



★ 6 de setembro de 1776
+ 27 de julho de 1844

O *John Dalton*, nascido em 6 de setembro de 1766, foi um químico, meteorologista e físico inglês, de origem humilde, filho da classe operária. *Dalton* foi autodidata e teve pouca instrução formal. Fez um extenso trabalho propondo o primeiro modelo atômico da história da Química. Dedicou toda a sua vida ao ensino e à pesquisa, nas áreas da química e da física. É mais conhecido pela lei de *Dalton*, “a lei das pressões parciais” e pelo fenômeno do “daltonismo”, nome dado a incapacidade de distinguir as cores, assunto que ele estudou em profundidade, pois sofria deste mal e não diferenciava o vermelho do verde. Foi professor de matemática, física e química na *New College* em *Manchester, UK*. Para ele, tudo era formado por partículas e utilizou o nome “átomo”, que significa “indivisível”, em homenagem aos gregos *Demócrito* e *Leucipo*, primeiros formuladores da teoria atomista. O modelo atômico que *Dalton* desenvolveu representava o átomo como uma partícula maciça conhecido como “bola de bilhar”. O aforismo que notabilizou a teoria atômica é: “toda substância apresenta uma proporção em massa constante na sua composição”. Trabalhou intensamente até o fim de seus dias, em 27 de julho de 1844.

7.2 – VANTAGENS DA DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR

A destilação por arraste a vapor é muito útil para a purificação de compostos orgânicos, destacando-se as seguintes vantagens:

- 01 – a vantagem econômica, pois a destilação ocorre sempre em temperaturas menores que 100 °C;
- 02 – a minimização dos riscos de decomposição das substâncias com pontos de ebulição elevados;
- 03 – a separação ou purificação de substâncias contaminadas com impurezas resinosas;
- 04 – a separação de substâncias pouco miscíveis em água, cuja pressão de vapor seja próxima à da água em 100 °C.

Quando a mistura imiscível de A + B é destilada, o ponto de ebulição permanece constante e inferior a 100 °C até que toda a substância apolar, óleo ou essência, seja completamente destilada, pois a pressão total é independente das massas relativas dos líquidos. Após a destilação da substância mais apolar, ocorrerá a destilação da água remanescente em 100 °C.

7.3 – COMPOSIÇÃO DO VAPOR

Assumida a aplicabilidade da lei dos gases, a composição do destilado depende da massa molecular dos componentes e de suas pressões de vapor na temperatura de ebulição da mistura, segundo a expressão:

$$MA/MH_2O = PA^V \times MA/PH_2O^V \times MH_2O \quad (2)$$

A = Substância imiscível

PA^V = Pressão de vapor da substância A pura

MA = Massa molecular da substância A

PH₂O^V = Pressão de vapor da água pura

MH₂O = Massa molecular da água

Como a pressão na temperatura de destilação é igual à pressão atmosférica, para determinar-se a pressão da substância “A”, basta substituir na equação (2) o termo PA^V por: 760 – PH₂O^V.

$$MA/MH_2O = (760 - PH_2O^V) \times MA/PH_2O^V \times 18g/mol \quad (3)$$

Nota: as pressões de vapor da água em várias temperaturas acima de 60 °C, encontram-se na (Tabela 7.3) ao final do capítulo.

7.4 – SUBSTÂNCIAS PASSÍVEIS DE SEREM ARRASTADAS POR VAPOR

A técnica de arraste por vapor d'água exige que as substâncias sejam imiscíveis. Tem uma grande aplicabilidade na indústria de cosméticos, produção de essências e princípios ativos, para as mais variadas finalidades. A (Tabela 7.1), mostrada abaixo, enumera algumas propriedades das essências geraniol, anitol e eugenol, quando submetidas a arraste a vapor.

A análise dos pontos de ebulição dessas essências aponta temperaturas de ebulição acima de 200 °C, podendo ser obtidas por meio do arraste a vapor de forma muito vantajosa, em temperaturas menores que 100 °C. (Tabela 7.1)

Tabela 7.1 – Propriedades do geraniol, anitol e eugenol

Substância	Massa molecular	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de vapor a 100 °C	% No destilado
Geraniol	150	230	5 mmHg	5,6
Anitol	148	235	8 mmHg	7,1
Eugenol	164	250	2 mmHg	1,7

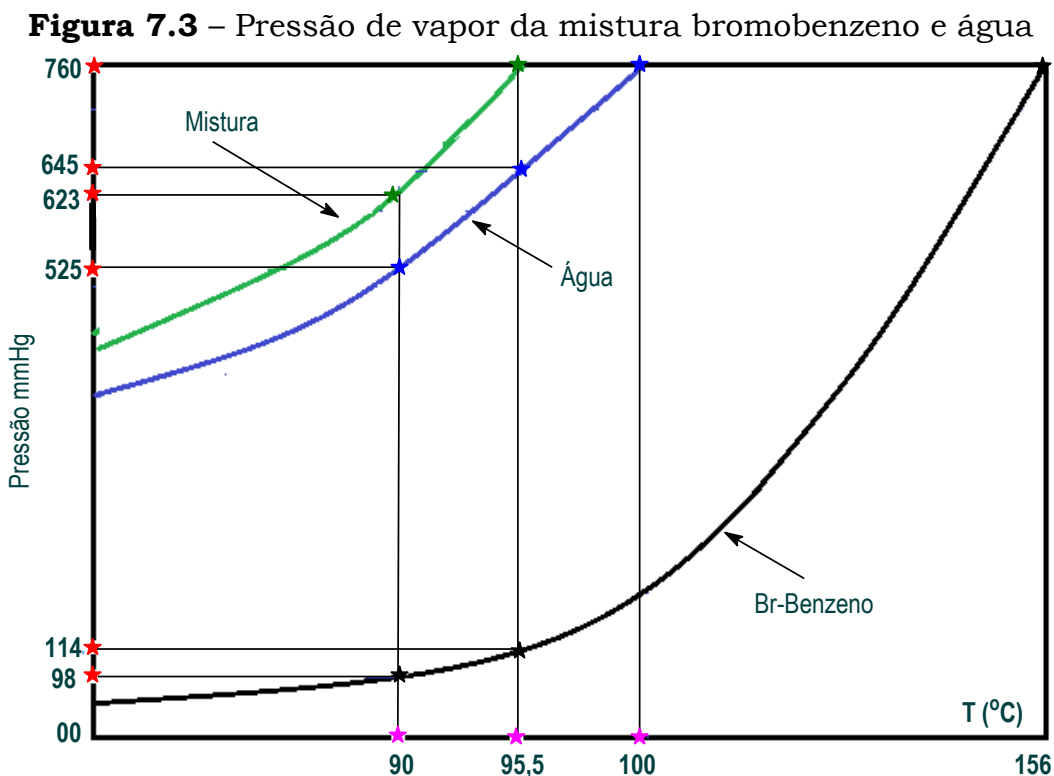
Fonte: elaborado pelos autores

7.5 – PRESSÃO DE VAPOR DA MISTURA BROMOBENZENO E ÁGUA

O gráfico abaixo representa a pressão de vapor *versus* temperatura para a água, bromobenzeno e para a mistura de ambos. O bromobenzeno, com massa molecular equivalente a 157 g, e a água, com massa molecular equivalente a 18 g, têm respectivamente pontos de ebulição igual a 156 °C e 100 °C. Na mistura bromobenzeno e água, a temperatura de ebulição cai abaixo de 100 °C. Na temperatura de 90 °C, a água e o bromobenzeno têm respectivamente pressões parciais de 525 mmHg e 98 mmHg que, somadas, ficam abaixo da pressão atmosférica. O gráfico revela que a pressão de vapor da mistura atinge 760 mmHg

na temperatura de 95,5 °C. Nessa temperatura, a pressão de vapor da água é igual a 645,7 mmHg e a pressão de vapor de bromobenzeno é igual a 114,3 mmHg que, somadas, atingem 760 mmHg, pressão necessária para iniciar a ebulição simultânea das duas substâncias (Figura 7.3).

A (Tabela 7.3), anexa ao final do capítulo, mostra que a pressão de vapor da água a 95,5 °C é de 645,7 mmHg. De posse dessas informações, facilmente se pode calcular a composição do destilado na temperatura de 95,5 °C.



Fonte: arte dos autores

A (Tabela 7.2) abaixo mostra o comportamento da mistura água e bromobenzeno nas temperaturas de 30, 60, 90, 95 e 100 °C.

Tabela 7.2 – Pressão de vapor da mistura bromobenzeno e água

Temperatura (°C)	Água (PA) mmHg	Br-Benzeno (PB) mmHg	P=PA + PB mmHg
30	31	6	37
60	149	28	177
90	525	98	623
95	634	118	732
100	760	141	901

Fonte: elaborado pelos autores

Cálculos

- ▶▶ composição da mistura em 95,5 °C
 - $MA/MH_2O = PA^v \times MA/PH_2O^v \times MH_2O$ (2)
 - $MA/MH_2O = 114,3 \times 157 \text{ g/mol} / 645,7 \times 18 \text{ g/mol}$
 - $MA/MH_2O = 17.945,1 / 11.622,6 = 17,945 / 11,622$

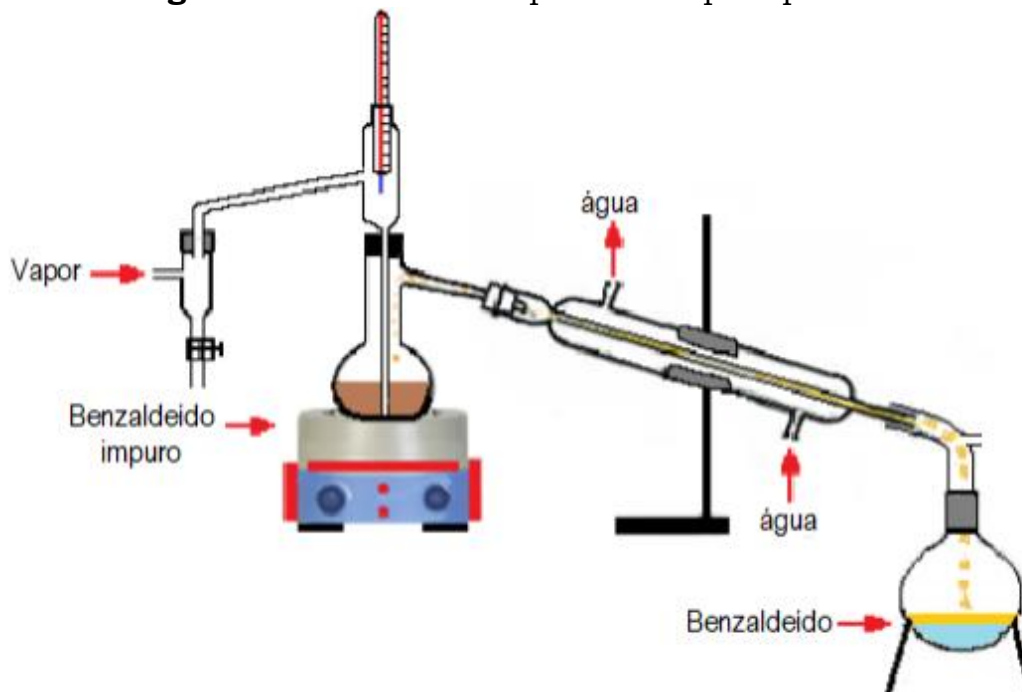
- ▶▶ percentual em massa do Br-benzeno no destilado
 $\% \text{ em Br-benzeno} = 17,945 / (11,622 + 17,945) \times 100 = 60,69 \%$
- ▶▶ percentual em massa da água no destilado
 $100\% - 60,69\% = 39,31\%$

Feitos os cálculos, verifica-se que, para cada 11,622 g de água, são recolhidos, no recipiente coletor, 17,945 g de bromobenzeno, mostrando que 60,69% do destilado é de bromobenzeno, um rendimento bastante expressivo.

7.6 – DESTILAÇÃO COM VAPOR SUPERAQUECIDO

O benzaldeído imiscível com a água pode ser arrastado com vapor em temperatura de 100 °C. O benzaldeído tem um ponto de ebulição de 178 °C na pressão atmosférica. Na mistura imiscível com água, a destilação ocorre em 97,9 °C (Figura 7.4).

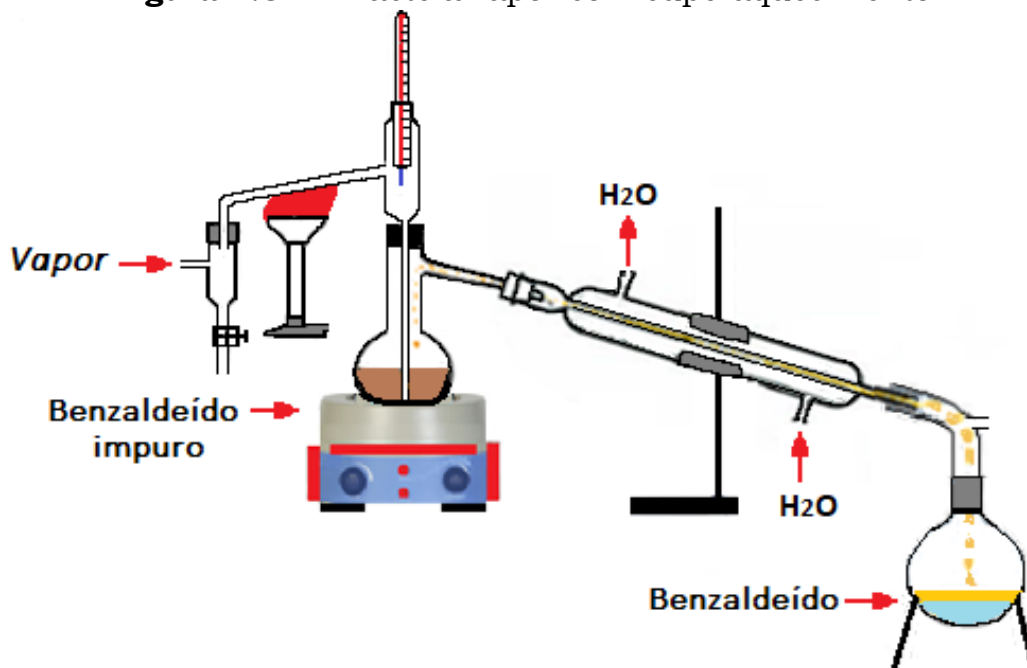
Figura 7.4 – Arraste a vapor sem superaquecimento



Fonte: arte dos autores

Nessa temperatura, a pressão de vapor da água é igual a 703,5 mmHg e a pressão de vapor do benzaldeído é 56,5 mmHg. A massa de benzaldeído arrastada é da ordem de 32% do volume do destilado. A massa de benzaldeído no destilado pode ser aumentada para mais de 70%, elevando-se a temperatura do vapor pela geração de vapor superaquecido (Figura 7.5).

Figura 7.5 – Arraste a vapor com superaquecimento



Fonte: arte dos autores

Se for empregado um vapor superaquecido a 133 °C, por exemplo, a pressão de vapor do benzaldeído passará para 220 mmHg. Logo a pressão de vapor da água será: 760 – 220 = 540 mmHg. Aplicando-se a fórmula aos dois casos, conforme feito anteriormente, obtêm-se:

Cálculos

1º CASO: VAPOR A 100 °C

$$\begin{aligned} MA/MH_2O &= 56,5 \times 106 \text{ g/mol} / 703,5 \times 18 \text{ g/mol} \quad (2) \\ &= 5.989 / 12.663 = 5,989 / 12,663 \end{aligned}$$

- ▶▶ Percentual em massa de benzaldeído no destilado
% em benzaldeído = $5,989 / (5,989 + 12,663) \times 100 = 32,1\%$
- ▶▶ Percentual em massa de água no destilado
 $100\% - 32,1\% = 67,9\%$ em água

2º CASO: VAPOR SUPERAQUECIDO

$$\begin{aligned} MA/MH_2O &= 220 \times 106 \text{ g/mol} / 540 \times 18 \text{ g/mol} \quad (2) \\ &= 23.320 / 9.720 = 23,32 / 9,72 \end{aligned}$$

- ▶▶ Percentual em massa de benzaldeído no destilado
% em benzaldeído = $23,32 / (9,72 + 23,32) \times 100 = 70,58\%$
- ▶▶ Percentual em massa de água no destilado
 $100\% - 70,58\% = 29,42\%$ em água

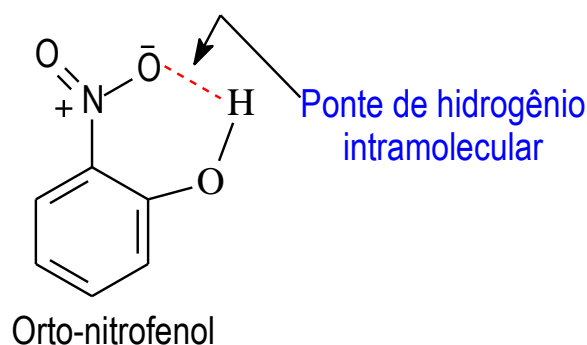
7.7 – OBTENÇÃO DO VAPOR SUPERAQUECIDO

Em laboratório, um dispositivo simples como um tubo condutor longo de vidro de 1 cm de diâmetro ou maior, pelo qual passa o vapor previamente gerado, pode receber um aquecimento adicional sobre o vapor úmido ou saturado

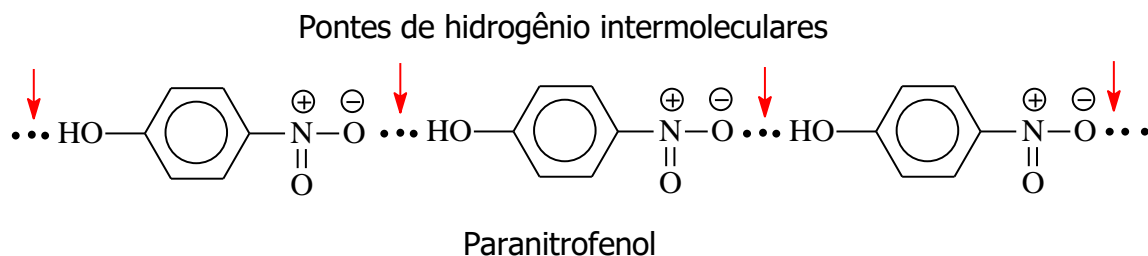
para aumentar a temperatura desse vapor (Figura 7.5). Esse aquecimento adicional, controlado no termômetro, produz um vapor que tem temperatura mais alta e densidade mais baixa do que um vapor saturado a mesma pressão. A água na forma de vapor tem alto conteúdo de energia por unidade de massa e volume. O arraste com vapor superaquecido pode melhorar significativamente a eficiência do processo.

7.8 – SEPARAÇÃO DOS ISÔMEROS *o-p*-NITROFENÓIS

A separação dos isômeros nitrofenóis também se vale da destilação por arraste a vapor, embora seja útil apenas para o isômero *orto*. Ao término da reação de nitração, a massa reacional completamente escura contém os dois isômeros predominantes *orto* e *para*, uma vez que a hidroxila fenólica é *orto* e *para* dirigente. O arraste a vapor remove da mistura reacional somente o isômero *o*-nitrofenol por ser completamente imiscível com a água, devido à formação de pontes de hidrogênio intramoleculares. As ligações de hidrogênio intramoleculares do isômero *orto* diminuem a solubilidade em água e aumentam a volatilidade no vapor d'água.



O *p*-nitrofenol não pode ser arrastado por ser, em grande parte, solúvel no vapor d'água. O *p*-nitrofenol forma pontes de hidrogênio intermoleculares, o que resulta em forte associação molecular, não se mostrando volátil no vapor. A associação do *p*-nitrofenol resulta em aumento do peso molecular e drástica diminuição da volatilidade.



O isômero *p*-nitrofenol pode ser separado da mistura reacional por resfriamento do balão a 0 °C, quando precipita prontamente. Caso os cristais secos estiverem impuros, podem ser recristalizados no volume mínimo de uma solução aquosa de ácido clorídrico a 2% a quente (HCl).

7.9 – TAREFAS PRÁTICAS

- ▶▶ Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Diclorometano
- n-Hexano
- Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4)

Materiais

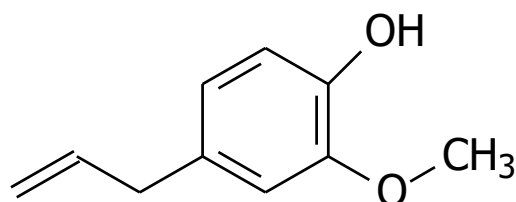
- 20 g de cravo para cada grupo
- 20 g de folhas de *Menta piperita* para cada grupo
- 20 g de pó de canela para cada grupo
- 5 limões sicilianos maduros para cada grupo
- Adaptador de 105° (unha)
- Adaptador de 3 juntas
- Adaptador de *Claisen*
- Balança analítica (uso coletivo)
- Balão de 100 mL de fundo redondo
- Balão de 500 mL de fundo chato
- Balão de fundo redondo de 500 mL
- Bastão de vidro
- Béquer de 500 mL
- Bico de *Bunsen*
- Condensador de *Liebig*
- *Erlenmeyer* de 500 mL
- Escova
- Fita teflon
- Frasco lavador
- Frascos coletores
- Funil analítico
- Funil de separação de 500 mL
- Jogo de mangueiras
- Mufas e agarradores
- Papel de filtro
- Ralador
- Rolha de borracha com dupla furação
- Secador de cabelo (uso coletivo)
- Suporte universal
- Tela de amianto
- Termômetro de mercúrio com escala entre 0 a 300 °C
- Tesoura
- Tripé
- Vara de vidro

Nota: a eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

Atividade 1

Destilação do eugenol do cravo

O eugenol é um composto aromático que está presente em cravos, canela e sassafrás. O cravo tem sido utilizado há mais de 2000 anos como tempero e planta medicinal. Era uma das especiarias da China que levaram os aventureiros navegadores europeus ao continente asiático. Na China, os cravos eram usados não só como condimentos, mas também como antisséptico bucal. Por exigência do imperador, antes de qualquer audiência, o convidado tinha que mascar cravos para atenuar o mau hálito. O principal uso do cravo, todavia, não é na cozinha, mas em cigarrilhas aromatizadas populares em muitos países do mundo. O professor *Gary Elmer, Ph. D.* do departamento de “*Medicinal Chemistry da University of Washington School of Pharmacy*”, em *Seattle – USA*, em publicação internacional, comprova que “o eugenol tem pronunciada atividade antiviral e antibacteriana”.



Eugenol

Descrição da Técnica

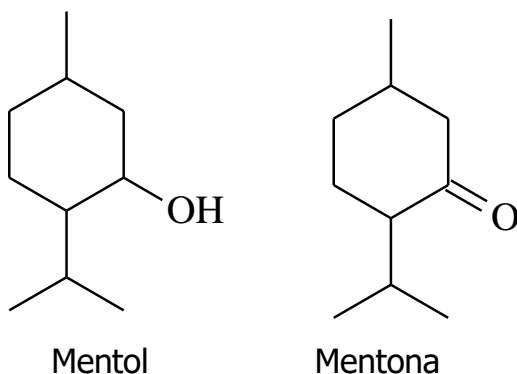
Monte a aparelhagem de destilação por arraste a vapor (Figura 7.1). Coloque 20 g de cravos finamente fragmentados num balão de fundo redondo de 500 mL e adicione 150 mL de água destilada. Inicie a geração de vapor e mantenha aquecido o balão que contém o material a ser extraído. A destilação deve ser lenta e constante. Durante a destilação, o vapor precisa borbulhar de forma contínua no fundo do balão. Continue a destilação por uma hora ou mais, até coletar cerca de 200 mL de destilado recolhido em *Erlenmeyer*. Coloque o destilado em funil de separação de 500 mL. Seguindo a técnica de extração, extraia 4 vezes o destilado aquoso com porções de 10 mL de diclorometano. Depois da 4^a extração, despreze a fase aquosa já exaurida. Junte o diclorometano em balão de 100 mL e faça uma destilação simples.

Monitore a temperatura e recolha a fração que destilar até 40 °C, que corresponde ao diclorometano. Quando chegar nessa temperatura, interrompa a destilação. Transfira o resíduo orgânico do balão para um *Erlenmeyer* com rolha protegida por fita teflon e seque com 1,0 g de sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) por 15 minutos, com agitação intermitente. Filtre a mistura em funil analítico e papel de filtro pregueado para remover o sulfato de sódio hidratado (Na₂SO₄). Recolha o filtrado diretamente para um frasco coletor seco, com tampa protegida por fita teflon, previamente pesado em balança analítica. Determine a quantidade aproximada de eugenol baseada na massa original de cravo usada.

Atividade 2

Obtenção de óleo essencial de *Mentha piperita*.

O óleo de hortelã é obtido através da destilação por arraste a vapor das partes aéreas frescas e florescentes da *Mentha ssp*, que contém 45 a 60% de mentol e mentona. A *Mentha piperita* é usada contra a má digestão e o desconforto estomacal. O terpeno mentol é o principal componente do óleo essencial responsável pela sensação de frescor, pelo aroma agradável e pela atividade terapêutica atribuída à planta. É usado como aromatizante e carminativa, evitando a formação de gases intestinais. O mentol tem vasta aplicação no fabrico de licores, caramelos, balas, chicletes, creme dental e perfumaria.



Descrição da técnica

Monte a técnica do arraste a vapor da Figura 7.2. Use 20 g de material fresco de *Mentha piperita*. As folhas do material devem ser cortadas em pequenos fragmentos. Coloque os fragmentos de *Mentha* num balão de fundo redondo de 500 mL e adicione 150 mL de água destilada. Inicie a geração de vapor com gotejamento do funil de separação, afixado ao adaptador de *Claisen*. Mantenha em ebulição o balão com o material vegetal. A destilação deve ser lenta e constante.

Durante a destilação, o vapor precisa ser gerado de forma contínua. Continue a destilação por uma hora ou mais, até coletar cerca de 200 mL de destilado recolhido em *Erlenmeyer*. Seguindo a técnica de extração, coloque o destilado em funil de separação de 500 mL e extraia 4 vezes com porções de 10 mL de diclorometano. Depois da 4^a extração, despreze a fase aquosa já exaurida. Junte o diclorometano em balão de 100 mL e faça uma destilação simples.

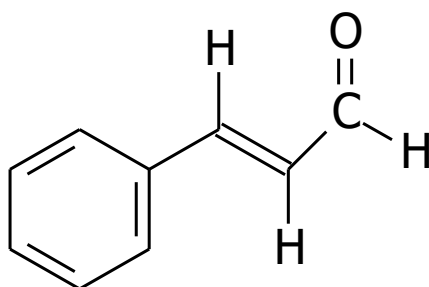
Monitore a temperatura e recolha a fração que destilar até 40 °C, que corresponde ao diclorometano. Quando chegar nessa temperatura, interrompa a destilação. Transfira o resíduo orgânico do balão para um *Erlenmeyer* com rolha protegida por fita teflon e seque com 1,0 g de sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) por 15 minutos, com agitação intermitente. Filtre a mistura em funil analítico e papel de filtro pregueado, para remover o sulfato de sódio hidratado (Na₂SO₄). Recolha o filtrado diretamente para um frasco coletor seco, com tampa protegida por fita teflon, previamente pesado em balança analítica. Determine a quantidade aproximada de mentol e mentona, baseado na massa original de folhas de hortelã usadas.

Atividade 3

Destilação do aldeído cinâmico da canela.

O aldeído cinâmico, ou cinamaldeído, é o composto orgânico responsável pelo sabor e odor da canela. É um líquido amarelo pálido, viscoso, com um ponto de ebulição de 246 °C. Encontra-se na casca das espécies do gênero *Cinnamomum*, onde 90% do óleo essencial é cinamaldeído. É um composto ligeiramente solúvel em água, com uma densidade igual a 1,05 g/cm³. O uso da canela remonta à civilização egípcia, onde gozava de grande popularidade. Há vários registros historiográficos dos Faraós ofertando potes de canela aos deuses, além do seu uso nos processos de mumificação.

A canela tem hoje a sua maior aplicação como condimento e aromatizante na culinária.



Aldeído cinâmico

Descrição da técnica

Monte a técnica do arraste a vapor da Figura 7.2. Use 20 g de canela finamente fragmentada. Coloque os 20 g de canela num balão de fundo redondo de 500 mL e adicione 150 mL de água destilada. Inicie a geração de vapor com gotejamento do funil de separação, afixado ao adaptador de *Claisen*. Mantenha em ebulição o balão com o material vegetal. A destilação deve ser lenta e constante.

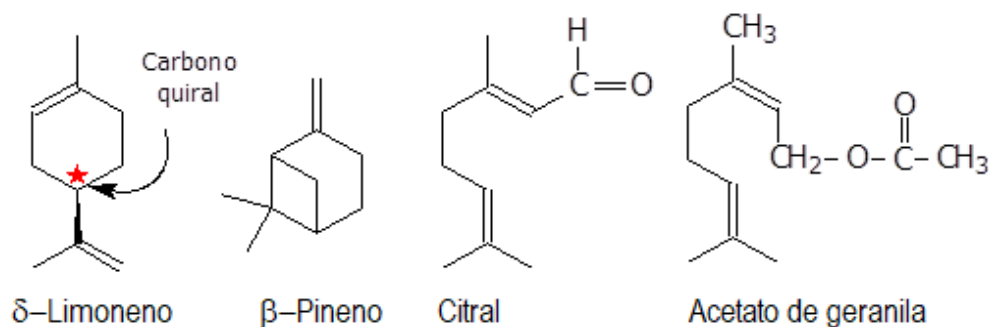
Durante a destilação, o vapor precisa ser gerado de forma contínua. Continue a destilação por uma hora ou mais, até coletar cerca de 200 mL de destilado recolhido em *Erlenmeyer*. Seguindo a técnica de extração, coloque o destilado em funil de separação de 500 mL e extraia 4 vezes com porções de 10 mL de diclorometano. Depois da 4^a extração, despreze a fase aquosa já exaurida. Junte o diclorometano em balão de 100 mL e faça uma destilação simples.

Monitore a temperatura e recolha a fração que destilar até 40 °C, que corresponde ao diclorometano. Quando chegar nessa temperatura, interrompa a destilação. Transfira o resíduo orgânico do balão para um *Erlenmeyer* com rolha protegida por fita teflon e seque com 1,0 g de sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) por 15 minutos, com agitação intermitente. Filtre a mistura em funil analítico e papel de filtro pregueado, para remover o sulfato de sódio hidratado (Na₂SO₄). Recolha o filtrado diretamente para um frasco coletor seco, com tampa protegida por fita teflon, previamente pesado em balança analítica. Determine a quantidade de ácido cinâmico, baseado na massa original de canela usada.

Atividade 4

Extração do óleo essencial do limão

As plantas cítricas são uma das principais fontes de óleo essencial. Esses óleos voláteis são amplamente utilizados para a obtenção de perfumes naturais frutados e como ingredientes aromatizantes em bebidas, produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos. Os óleos são extraídos principalmente da casca do fruto maduro. O óleo essencial do limão siciliano (*Citrus limon L*) tem, em sua composição química, os componentes principais, o delta-limoneno (64,5%), o beta-pineno (14%) e, em concentração menor, o citral (3%) e o acetato de geranila (1%).



Descrição da técnica

Usando um ralador, rale a casca de 5 limões sicilianos. Com escovinha, remova toda a casca do ralador. Coloque tudo em béquer e determine a massa. Introduza o material ralado em balão de destilação de 500 mL de fundo redondo e acrescente 250 mL de água destilada. Monte a aparelhagem de destilação por arraste a vapor conforme Figura 7.1. Inicie a geração de vapor de modo a ter uma destilação lenta e constante.

O vapor precisa borbulhar de forma contínua no fundo do balão que contém o material a ser extraído. Continue a destilação por uma hora ou mais, até coletar cerca de 250 mL do destilado recolhido em *Erlenmeyer*. Seguindo a técnica de extração, coloque o destilado em funil de separação de 500 mL. Extraia 4 vezes o destilado aquoso, com porções de 10 mL de n-hexano. Depois da 4^a extração, despreze a fase aquosa já exaurida. Junte o n-hexano em balão de 100 mL e faça uma destilação simples.

Monitore a temperatura e recolha a fração que destilar até 75 °C. Quando chegar nessa temperatura, interrompa a destilação. Transfira o resíduo orgânico do balão para um *Erlenmeyer* com rolha protegida por fita teflon e seque com 1,0 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) por 15 minutos, com agitação intermitente. Filtre a mistura em funil analítico e papel de filtro pregueado, para remover o sulfato de sódio hidratado (Na_2SO_4). Recolha o filtrado diretamente para um frasco coletor seco, com tampa protegida por fita teflon, previamente pesado em balança analítica. Determine a quantidade aproximada de óleo essencial baseado na massa original de casca ralada.

7.10 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

- 01 – Por que o ponto de ebulição de uma mistura imiscível, em uma destilação por arraste a vapor, é menor do que o ponto de ebulição de cada componente da mistura?

- 02 – Quais as propriedades favoráveis que uma substância deve ter para ser “arrastável” por vapor d’água?
- 03 – Quais as vantagens de uma destilação por arraste a vapor sobre as destilações em temperaturas elevadas?
- 04 – O melhor método para separar uma mistura (1:1) de o-p-nitrofenóis é:
 a) recristalização.
 b) sublimação.
 c) arraste a vapor.
 d) cromatografia gasosa.
 e) destilação fracionada.
- 05 – Assinale a principal vantagem da destilação por arraste a vapor:
 a) reduz a decomposição de compostos sensíveis a altas temperaturas.
 b) reduz a decomposição de sais inorgânicos.
 c) aumenta a decomposição de compostos sensíveis a altas temperaturas.
 d) aumenta a decomposição de sais inorgânicos.
 e) NRA.
- 06 – A destilação por arraste a vapor é aplicada na separação de compostos que formam vapores:
 a) solúveis em água.
 b) que se decompõem em água.
 c) insolúveis em água.
 d) que reagem com a água.
 e) NRA.
- 07 – Em que circunstâncias uma destilação por arraste a vapor é inviável? Explique!
- 08 – Pesquise na literatura um processo industrial que utiliza o arraste a vapor!
- 09 – Descreva o aumento de eficiência do processo de arraste a vapor quando se usa vapor superaquecido!
- 10 – Qual a diferença entre ponte de hidrogênio intramolecular e intermolecular. Pesquise na literatura um exemplo diferente do caso dos nitrofenóis!

Tabela 7.3 – Pressões de vapor d’água entre 60 e 100 °C

PRESSÃO DE VAPOR DA ÁGUA ENTRE 60 E 100 °C EM mmHg					
Temperatura	0	0,2	0,4	0,6	0,8
60	149,38	150,70	152,10	153,50	155,00
61	156,43	157,80	159,30	160,80	162,90
62	163,77	165,20	166,80	168,30	169,80
63	171,38	172,90	174,50	176,10	177,70
64	179,31	180,90	182,52	184,20	185,80
65	187,54	189,20	190,90	192,60	194,30
66	196,90	197,80	199,50	201,30	203,10
67	204,96	206,80	208,60	210,15	212,30
68	214,17	216,00	218,00	219,90	221,80
69	223,73	225,70	227,70	229,70	231,70
70	233,70	235,70	237,70	239,70	241,80
71	243,90	246,00	248,20	250,30	252,40
72	254,60	256,80	259,00	261,20	263,40

PRESSÃO DE VAPOR DA ÁGUA ENTRE 60 E 100 °C EM mmHg					
Temperatura	0	0,2	0,4	0,6	0,8
73	265,70	268,00	270,20	272,60	274,80
74	277,20	279,45	281,80	284,20	286,60
75	289,10	291,50	294,00	296,40	298,80
76	301,40	303,80	306,40	308,90	311,40
77	314,10	316,60	319,20	322,00	324,60
78	327,30	330,00	332,80	335,60	338,20
79	341,00	343,80	346,60	349,40	352,20
80	355,10	358,00	361,00	363,80	366,80
81	369,70	372,60	375,60	378,80	381,80
82	384,90	388,00	391,20	394,40	397,40
83	400,60	403,80	404,00	410,20	413,60
84	416,80	420,20	423,60	426,80	430,20
85	433,60	437,00	440,40	444,00	447,50
86	450,90	454,40	458,00	461,60	465,20
87	468,70	472,40	476,00	479,80	483,40
88	487,10	491,00	494,70	498,50	502,30
89	506,10	510,80	513,90	517,80	521,80
90	525,76	529,77	533,80	537,86	541,95
91	546,05	550,18	554,35	558,53	562,75
92	566,99	571,26	575,55	579,87	584,22
93	588,60	593,00	597,43	601,89	606,38
94	610,90	615,44	620,01	624,61	629,24
95	633,90	638,59	643,30	648,05	652,82
96	657,62	662,45	667,31	672,20	677,12
97	682,07	687,04	692,05	697,10	702,17
98	707,27	712,40	717,56	722,75	727,98
99	733,24	738,53	743,85	749,20	754,58
100	760,00				

Fonte: elaborado pelos autores

SITES CONSULTADOS

Bluma Guenther Soares, Nelson Ângelo de Souza, Dario Xavier Pires Química Orgânica Guia completo dos óleos essenciais, Anthis, Christina e Argel, Martha, Editora Mantra, 2020

[http//destilação por arraste de vapor de água](http://destilação por arraste de vapor de água)

https://pt.wikipedia.org/wiki/John_Dalton

[http//www.iq.usp.br](http://www.iq.usp.br)

<https://www.ufpb.br/nepfh/contents/documentos/artigos/fitoterapia/atividade-antimicrobiana-de-plantas>

Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos orgânicos, Editora Guanabara, 1988

TEORIA DA FUSÃO E CONGELAMENTO

8.1 – INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

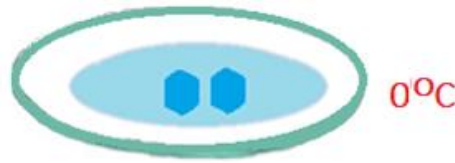
As forças de *Van der Waals* (**Johannes Van der Waals**, 1837-1923) são interações entre quaisquer tipos de molécula. Todavia, as forças de *Van der Waals*, como íon-dipolo permanente, dipolo permanente-dipolo permanente, são conhecidas como forças de *Keeson*. A interação íon-dipolo induzido e dipolo permanente-dipolo induzido é chamada de força de *Debye*. As interações do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido são chamadas de forças de dispersão de *London*.

As pontes de hidrogênio envolvem interações entre dipolos permanentes e elas podem ser consideradas como um tipo de força de *Van der Waals* e caíram na categoria de interações *Keeson*. No entanto, as ligações de hidrogênio são mais fortes do que os outros tipos de forças de *Van der Waals*. As pontes de hidrogênio são ligações secundárias que se estabelecem entre o hidrogênio ligado covalentemente e um par de elétrons não ligantes de um outro átomo, que pode estar na mesma molécula ou não.

As forças de *Keeson*, *Debye*, *London* e as pontes de hidrogênio têm uma influência acentuada e direta na fusão e congelamento das substâncias. Em geral, quanto maiores essas forças, maiores os pontos de fusão/congelamento, e vice-versa.

O ponto de fusão de uma substância orgânica pura é definido como sendo a temperatura na qual a fase sólida coexiste com a fase líquida, sob a pressão de uma atmosfera. Durante a fusão, a temperatura permanece inalterada, até que todo o sólido tenha-se convertido em líquido. No ponto de fusão, a pressão de vapor da fase sólida é igual à pressão de vapor da fase líquida. Uma substância pura e cristalina possui geralmente um ponto de fusão bem definido, isto é, a fusão ocorre em uma faixa estreita de temperatura de 0,5 a 1,0 °C, por isso essa propriedade é bastante usada como critério de pureza da substância. A presença de impurezas produz um abaixamento da temperatura de fusão. O ponto de fusão é a temperatura na qual o sólido vence as forças intermoleculares da estrutura cristalina e começa a tornar-se líquido, sob a pressão de uma atmosfera. Para substâncias puras, o ponto de fusão e o ponto de congelamento são idênticos (Figura 8.1).

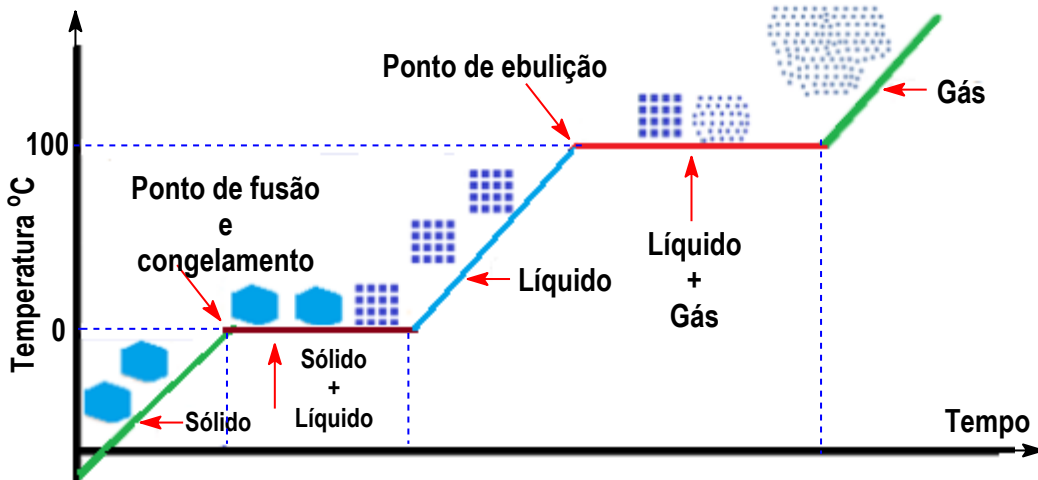
Figura 8.1 – Fusão e congelamento da água



Fonte: arte dos autores

A água é o exemplo mais comum que ilustra melhor o comportamento desse líquido frente às variações de temperatura. O gráfico da Figura 8.2 mostra os vários estados físicos da água.

Figura 8.2 – Estados físicos da água

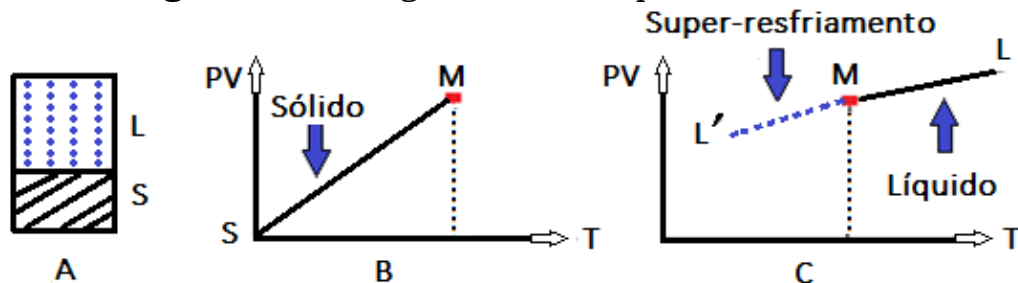


Fonte: arte dos autores

8.1.1 – Congelamento e super-resfriamento

Um sólido na temperatura igual ao ponto de fusão, ao receber um incremento de calor, passa ao estado líquido. Esse líquido, por sua vez, quando for submetido a um resfriamento para temperaturas menores que o ponto de fusão, volta ao estado sólido.

Figura 8.3 – Congelamento e super-resfriamento



Fonte: arte dos autores

Quando um líquido for submetido a um resfriamento para temperaturas inferiores ao ponto de fusão, eventualmente poderá não se solidificar. Nesse caso, pode estar ocorrendo um super-resfriamento. Um exemplo clássico desse fenômeno é o refrigerante esquecido no congelador. O refrigerante pode permanecer líquido, mesmo em temperaturas abaixo do ponto de congelamento

da água. Nessa situação instável, basta tocar a mão na garrafa para que congele instantaneamente. É uma circunstância especial e muito instável, que corresponde ao segmento $M - L'$ do gráfico "C" da Figura 8.3.

No sistema "A" fechado, ao fornecer-se calor ao sólido, ele começa a entrar em fusão, chegando ao equilíbrio. A cada molécula do sólido que se liquefaz, uma molécula do líquido deposita-se novamente na fase sólida. No gráfico "B", na temperatura "T" versus pressão de vapor "PV", percebe-se que a temperatura fornecida por uma fonte de calor faz subir gradativamente o aquecimento até atingir o ponto de fusão "M". O ponto "M" corresponde à temperatura de congelamento e de fusão da substância. A fusão ocorre lentamente e ambos, líquido e sólido, ficam coexistindo em equilíbrio no ponto "M". O gráfico "C" da Figura 8.3 mostra a gradativa subida da temperatura até chegar ao ponto "L", onde a liquefação é completa. Se o aquecimento persistir, todo o líquido passa para a fase de vapor. Ao ocorrer um resfriamento da fase de vapor, consegue-se essas mesmas passagens de estado físico, porém todas em sentido inverso, chegando-se novamente ao sólido.

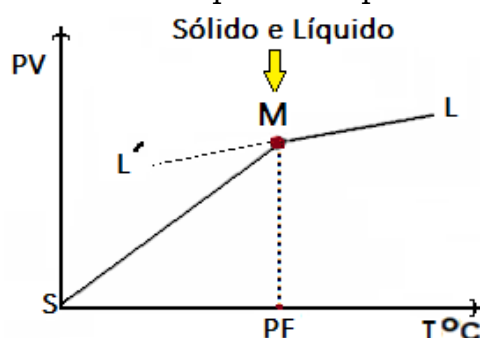
- Se o processo de aquecimento no gráfico "B" for mais rápido, haverá liquefação total no ponto de fusão "M".
- Se o processo de resfriamento no gráfico "C" for mais rápido, haverá solidificação total no ponto de congelamento "M".

A análise dos gráficos (B) e (C) mostra claramente um ponto em comum, que é o ponto "M". Dessa forma, é conveniente para as considerações subseqüentes construir-se um gráfico único com o ponto "M" em comum.

8.2 - UNIÃO DOS GRÁFICOS DE PRESSÃO DE VAPOR x TEMPERATURA

No gráfico abaixo, pode-se observar que, em temperaturas menores que o ponto "M", a velocidade de solidificação é maior que a velocidade de fusão (Figura 8.4). Ao contrário, quando a temperatura é maior que a temperatura do ponto "M", a velocidade de fusão é maior que a velocidade de solidificação. Porém, exatamente na temperatura do ponto "M", a pressão de vapor do sólido é igual à pressão de vapor do líquido, portanto a velocidade de fusão é exatamente igual à velocidade de solidificação. Na temperatura do ponto "M", sólido e líquido coexistem.

Figura 8.4 – Pressão de vapor x temperatura no ponto "M"



Fonte: arte dos autores

8.3 – ANÁLISE DOS CASOS TEMPERATURA X PONTO “M”

Caso 1

Temperatura menor que o ponto “M” (<)

Nesse caso, a velocidade de passagem de líquido para sólido é maior do que a passagem de sólido para líquido. Após curto período de tempo, todo o material estará no estado sólido.

Caso 2

Temperatura maior que o ponto “M” (>)

Nesse caso, a velocidade de passagem de sólido para líquido é maior que a passagem de líquido para sólido. Após curto período de tempo, todo o material estará no estado líquido.

Caso 3

Temperatura igual ao ponto “M” (=)

Nesse caso, a velocidade de passagem de sólido para líquido será igual à velocidade de passagem de líquido para sólido. Após algum tempo, haverá um perfeito equilíbrio entre a velocidade de liquefação e a velocidade de congelamento. A cada molécula do sólido que se liquefaz, uma molécula do líquido deposita-se novamente na fase sólida.

8.4 – EFEITO DE IMPUREZAS SOBRE O PONTO DE FUSÃO

Segundo a lei de *Raoult*, todo material exerce uma pressão de vapor. Um líquido “A”, por exemplo, exerce uma pressão de vapor P_A^V quando puro, multiplicado por sua fração molar. Ao ser adicionada uma impureza a esse líquido, a impureza também exerce uma pressão de vapor P_B^V que é multiplicada por sua fração molar. A pressão total tem caráter aditivo.

$$P_A = P_A^V \times X_A$$

P_A^V = Pressão de vapor da substância “A”

X_A = Fração molar da substância “A”

$$P_B = P_B^V \times X_B$$

P_B^V = Pressão de vapor da substância “B”

X_B = Fração molar da substância “B”

$$P_t = P_A + P_B$$

P_t = Pressão total

P_A = Pressão da substância “A”

P_B = Pressão da substância “B”

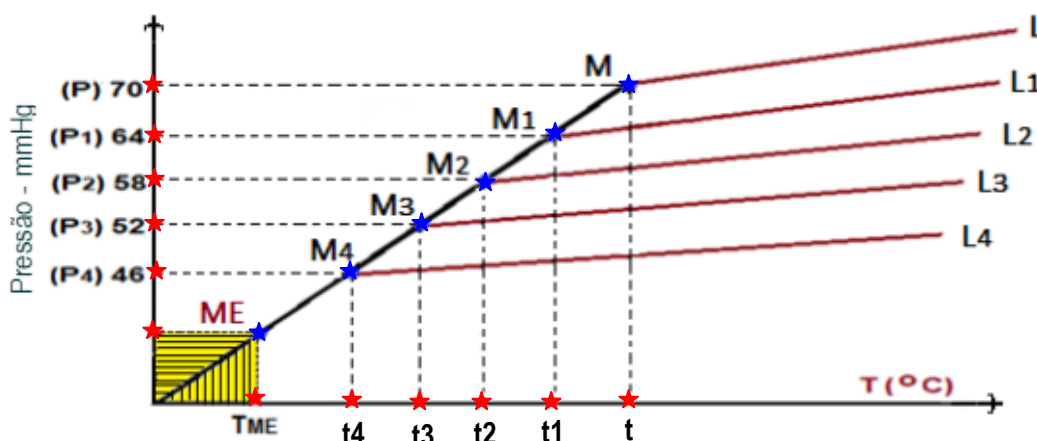
8.5 – ADIÇÃO DA IMPUREZA NAFTALENO AO ALFA-NAFTOL

Quando se adiciona, por exemplo, naftaleno sólido ao alfa-naftol líquido na temperatura do ponto de fusão $T = 95,5 \text{ }^\circ\text{C}$, o líquido alfa-naftol dissolverá o naftaleno, formando uma solução. A pressão total do sistema diminuirá, pois, segundo a lei de *Raoult*, trata-se de um processo endotérmico. Verifica-se essa queda na pressão do sistema aplicando-se a expressão da lei de *Raoult*.

Torna-se necessário examinar de forma conjunta a (Tabela 8.1), onde são realizados os cálculos e o gráfico da Figura 8.5, onde podem ser observados os novos pontos de fusão, gradativamente menores. Observando-se a Figura 8.5, verifica-se o comportamento do ponto de fusão de um sólido puro alfa-naftol, ao receber progressivos acréscimos da impureza naftaleno. São acrescidos na sequência frações molares da impureza naftaleno da ordem de 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 molar. O líquido puro “L” de alfa-naftol, ao resfriar-se, tem um ponto de congelamento e um ponto de fusão igual a “M”. Ao receber uma fração molar 0,2, de naftaleno, decresce do ponto de fusão “M”, 70 mmHg, para o ponto de fusão “M₁”, 64 mmHg.

Os novos valores de pressão total, após cada acréscimo da impureza, são obtidos a partir da pressão de cada substância quando pura, que é multiplicada por sua fração molar.

Figura 8.5 – Adição de naftaleno ao alfa-naftol



Fonte: arte dos autores

Tabela 8.1 – Efeito da adição da impureza naftaleno ao alfa-naftol

SUBSTÂNCIA “A” PURA mmHg	IMPUREZA “B” mmHg	PRESSÃO TOTAL mmHg	PONTO DE FUSÃO Gráfico (Figura 8.5)
$P_A = P_A \times X_A$	$P_B = P_B \times X_B$	$P_t = P_A + P_B$	(PF)
$P_A = 70 \times X_A$	$P_B = 40 \times X_B$		
70	xxx	70	M
$70 \times 0,8 = 56$	$40 \times 0,2 = 8$	64	M ₁
$70 \times 0,6 = 42$	$40 \times 0,4 = 16$	58	M ₂
$70 \times 0,4 = 28$	$40 \times 0,6 = 24$	52	M ₃
$70 \times 0,2 = 14$	$40 \times 0,8 = 32$	46	M ₄

Fonte: elaborado pelos autores

A Tabela 8.1 mostra os cálculos após sucessivos acréscimos da impureza. O sólido puro alfa-naftol de ponto de fusão “M”, com pressão de vapor de 70 mmHg, não pode coexistir com uma fase líquida impura “L₁” com uma pressão de vapor inferior, ponto “M₁”, de 64 mmHg. O alfa-naftol puro, com ponto de fusão “M”, sofre fusão para adequar-se à nova condição do ponto de fusão inferior “M₁”. Ao fundir-se, absorve calor e a temperatura cairá de “t” para “t₁”. Assim, as pressões de vapor do líquido puro “L” alfa-naftol e dos líquidos com crescentes frações molares da impureza naftaleno, “L₁”, “L₂”, “L₃” e “L₄”, cairão gradativamente como mostra o gráfico, com novos pontos de fusão

“M” > “M₁” > “M₂” > “M₃” > “M₄”. Da mesma forma, cada acréscimo de impureza mostra novas pressões de vapor decrescentes, “P” > “P₁” > “P₂” > “P₃” > “P₄” e novas temperaturas, também decrescentes, “t” > “t₁” > “t₂” > “t₃” > “t₄”. No ponto de fusão “M₄”, observam-se as frações molares 0,2 de alfa-naftol, gerando uma pressão de 14 mmHg e 0,8 molar da impureza naftaleno, gerando uma pressão de 32 mmHg, com pressão total “P₄” equivalente a 46 mmHg. Em cada um dos pontos “M”, um novo equilíbrio é estabelecido com pontos de fusão, pressões de vapor total e temperaturas menores.

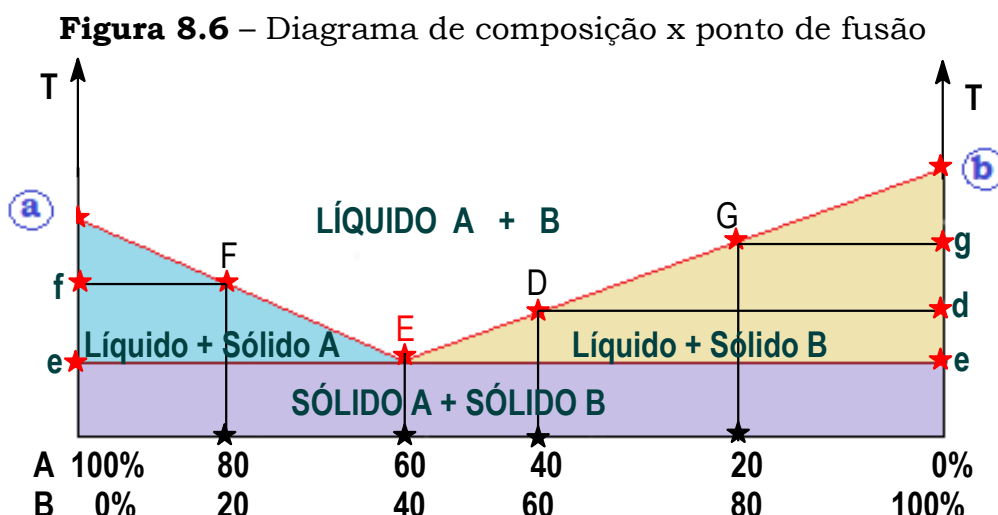
8.6 – DEFINIÇÃO DE PONTO EUTÉTICO

Adições posteriores da impureza naftaleno causarão maiores depressões do ponto de fusão do alfa-naftol, pontos abaixo de “M₄”, até um limite, ponto “M_E”, conhecido como ponto eutético. O ponto eutético é definido como a temperatura abaixo da qual nenhum líquido impuro pode coexistir com um sólido, portanto abaixo do “T_{ME}” só teremos sólido, (Figura 8.5), área hachurada.

8.7 – DIAGRAMA TEMPERATURA X COMPOSIÇÃO

8.7.1 – Visualização do ponto eutético

No diagrama da Figura 8.6, o ponto “a” no eixo da temperatura representa o ponto de fusão da substância “A” pura, e o ponto “b”, o ponto de fusão da substância “B” pura. O ponto escolhido “F” do gráfico representa a temperatura “F”, na qual os cristais de “A” estão em equilíbrio com uma solução de “B”. As frações molares no ponto “F” escolhido são, respectivamente, 0,8 molar (80%) de “A” e 0,2 molar de “B” (20%).



Fonte: arte dos autores

Ao aquecer-se essa mistura contendo 20% de “B” e 80% de “A”, a composição vai deslocar-se gradativamente até o ponto “E”, quando começará a fundir assim que a temperatura atingir o ponto “e”, chamado de temperatura do ponto eutético da mistura, com a composição 60% de “A” e 40% de “B”. No ponto “E”, o componente “B” pode estar totalmente fundido na maior proporção do componente “A”, deixando apenas o componente “A” sólido, em equilíbrio

com o líquido, com a composição do ponto eutético, (Figura 8.6). A aplicação de mais calor fará com que “A” continue a fundir-se, aumentando com isso a proporção de “A” na solução fundida, em temperaturas maiores que a composição eutética. Ao alcançar-se a temperatura do ponto “f” ou temperaturas maiores, mais próximas do ponto “a”, todo o restante de “A” irá fundir-se. Dessa forma, uma amostra impura de “A” apresenta não um ponto de fusão, mas uma faixa de fusão entre as temperaturas “e” e “a”, abaixo do ponto de fusão da substância “A” pura. Esse tipo de diagrama mostra essa surpreendente realidade.

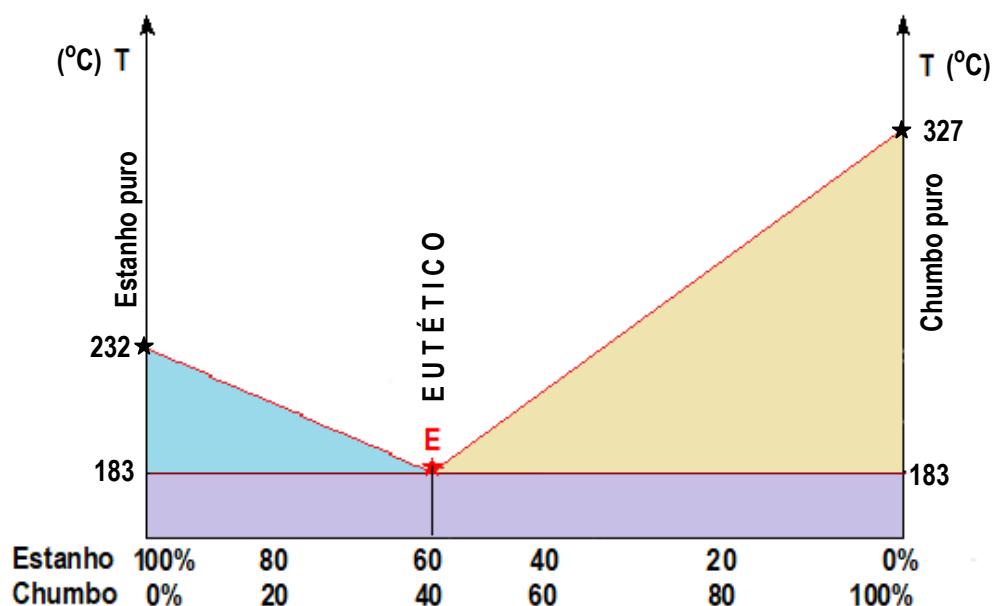
O eixo “aE” representa a solução “B”, em equilíbrio com o sólido “A”, em diferentes temperaturas e composições.

O eixo “bE” representa a solução “A”, em equilíbrio com o sólido “B”, em diferentes temperaturas e composições.

O ponto eutético “E” mostra ambos os compostos “A” e “B” sólidos, em equilíbrio com as suas soluções líquidas “A” e “B”. A composição do ponto “E”, de características percentuais bem definidas de “A” e “B”, 60% de “A” e 40% de “B”, constitui-se na mistura eutética. Neste ponto, o sistema funde como se fosse uma substância pura, mas é, na realidade, uma mistura das substâncias “A” e “B”, com frações molares 0,6 do composto “A” e 0,4 do composto “B”.

No dia a dia, uma das misturas eutéticas com a qual nos deparamos com mais frequência é o arame de solda para componentes eletrônicos. O fio de solda é feito da mistura de estanho (63%) e chumbo (37%). A temperatura menor, característica do ponto eutético da solda, é 183 °C. Essa temperatura é inferior aos respectivos pontos de fusão dos metais componentes da solda. O chumbo tem um ponto de fusão de 327 °C e o estanho, 232 °C.

Figura 8.7 – Diagrama de composição do fio de solda

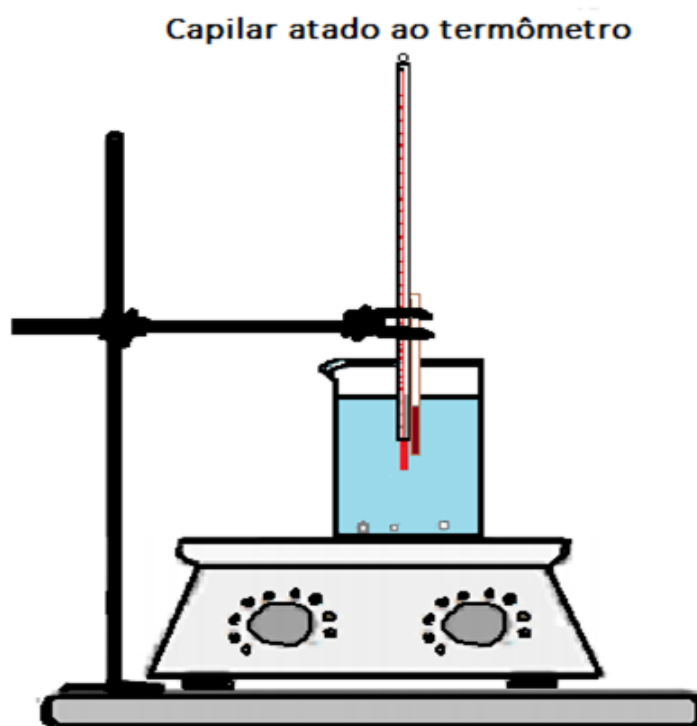


Fonte: arte dos autores

8.8 – PONTO DE FUSÃO PELO MÉTODO DO TUBO CAPILAR

O ponto de fusão representa a temperatura na qual uma substância passa do estado sólido ao estado líquido. O ponto de fusão, em uma determinada pressão atmosférica, é um valor constante, característico para cada substância pura. A determinação do ponto de fusão é um método rápido para determinar o grau de pureza de uma substância. Duas técnicas para determinar-se o ponto de fusão são usadas no dia a dia: a técnica tradicional, que usa o método do tubo capilar e a outra, que usa um aparelho de ponto de fusão. No que diz respeito à técnica tradicional, esta é uma das mais antigas e simples de ser realizada em laboratório. Esta técnica utiliza materiais como tubo capilar, termômetro, copo com banho termostático e uma fonte de calor. Introdz-se o sólido triturado e seco, do qual pretende-se determinar o ponto de fusão, no tubo capilar, que deve ser aberto numa das extremidades e fechado na outra (Figura 8.8). O sólido deve atingir cerca de 1 cm de altura dentro do tubo capilar.

Figura 8.8 – Técnica do ponto de fusão em tubo capilar



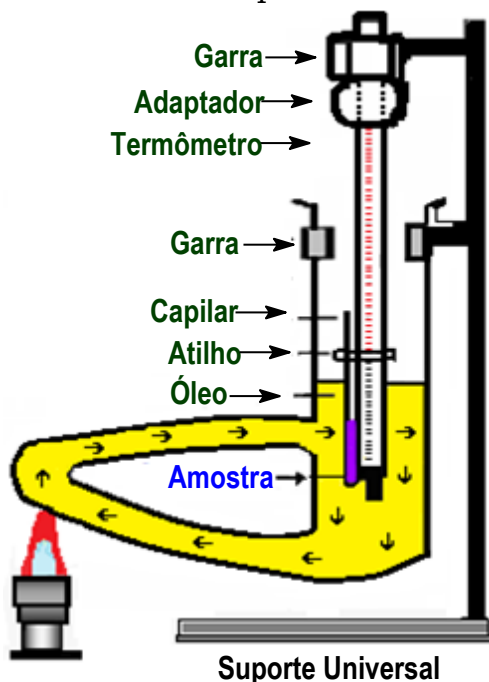
Fonte: arte dos autores

Depois dessa operação, é necessário escolher o banho termostático, que depende do ponto de fusão esperado. Usa-se água para temperaturas de fusão inferiores a 100 °C, e glicerina, óleo mineral ou parafina líquida para temperaturas de fusão mais altas. O fluido é colocado num béquer de 250 mL, contendo o termômetro, o tubo capilar com a amoza, atado com uma borrachinha acima do nível do fluido termostático. Esse sistema deve ficar fixado ao suporte universal. Inicia-se o processo de aquecimento com cuidado e atenção, observando-se o momento exato quando o sólido passar à fase líquida. Deve-se anotar as temperaturas em 2 momentos diferentes. A 1ª anotação da temperatura deve ocorrer quando se forma a 1ª gota de líquido e a 2ª anotação da temperatura deve ser feita quando os últimos cristais de sólido desaparecem.

O ponto de fusão corresponde à média das duas leituras. Deve-se repetir pelo menos 3 vezes o ensaio com amostras frescas e rigorosamente secas.

De forma alternativa, utiliza-se o sistema do tubo de *Thiele* (Figura 8.9), que tem uma boa precisão de leitura, pois há uma circulação do líquido no banho termostático, que é indispensável para obter-se uma boa homogeneização da temperatura do sistema, muito necessário para leituras mais confiáveis do ponto de fusão.

Figura 8.9 – Técnica do ponto de fusão em tubo de Thiele

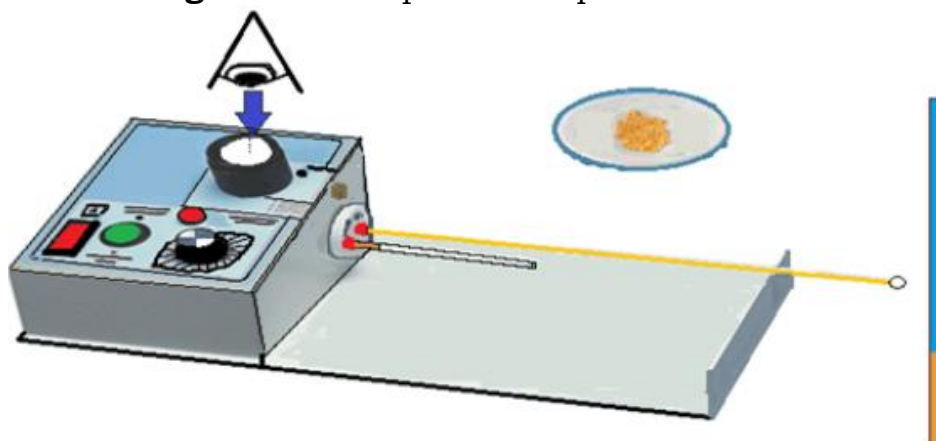


Fonte: arte dos autores

O erro na determinação do ponto de fusão por esse método é geralmente menor que 1 °C. Recomenda-se realizar ao menos três determinações do ponto de fusão com o aparelho de *Thiele*, sempre com amostras frescas e secas, fazendo-se a média das leituras.

Quanto à determinação do ponto de fusão por aparelho, apresenta diversas vantagens em relação ao método do tubo capilar, tanto na rapidez e precisão, quanto no uso de quantidades da ordem de miligramas de amostra.

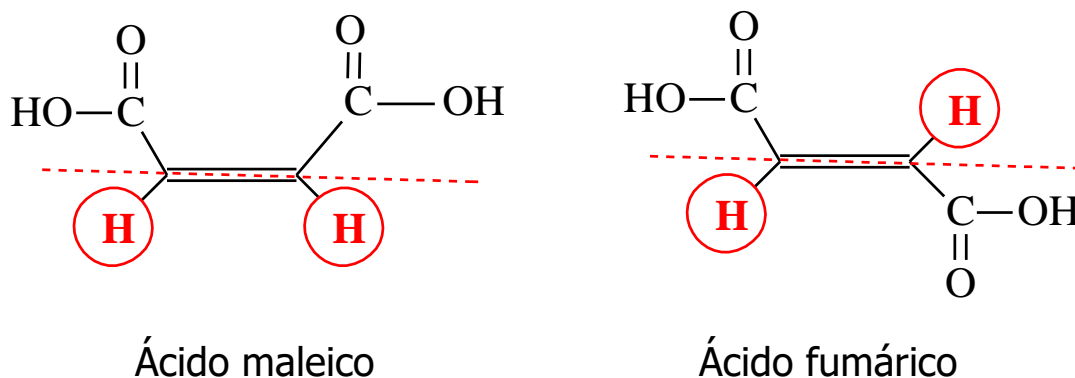
Figura 8.10 – Aparelho de ponto de fusão



Fonte: adaptado pelos autores

A maioria dos aparelhos modernos possuem dispositivos de “rampas de aquecimento”, onde é possível fazer um aquecimento controlado rápido no começo, e mais lento perto do ponto de fusão. Dessa forma, evita-se que uma operação simples seja muito demorada. Por exemplo, o ácido fumárico, isômero geométrico trans do ácido maleico tem um ponto de fusão igual a 287 °C. Se o aparelho for calibrado para um aquecimento lento de 1 °C por minuto, a determinação do ponto de fusão poderá demorar mais do que 4 horas. Então, faz-se um aquecimento rápido até cerca de 250 °C com uma velocidade de aquecimento de cerca de 20 °C por minuto. Ao alcançar-se a temperatura de 250 °C, regula-se o aparelho para um aquecimento lento daí para frente, de no máximo 1 °C por minuto. Com esse procedimento, os últimos 37 °C são acompanhados de forma muito atenta para não se perder o exato momento da fusão.

A 1ª anotação da temperatura deve ocorrer quando se forma a 1ª gota de líquido, e a 2ª anotação da temperatura deve ser feita quando os últimos cristais de sólido desaparecem. O ponto de fusão corresponde à média das duas temperaturas. Para ter-se um maior grau de aproximação das temperaturas registradas na literatura, recomenda-se repetir ao menos 3 vezes os ensaios sempre com amostras novas e secas, fazendo-se uma média das leituras.

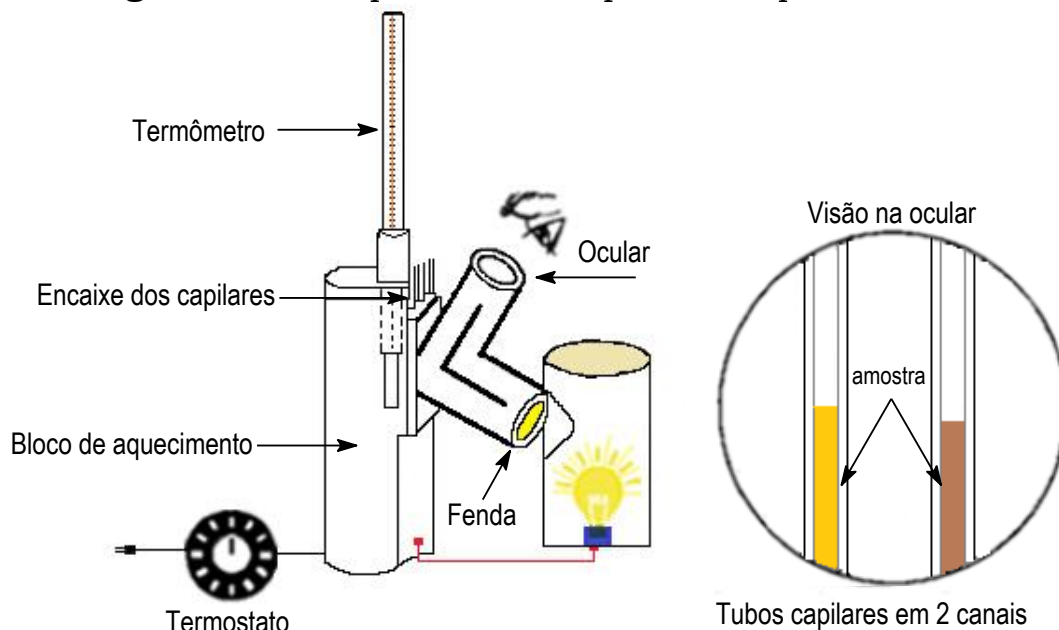


Existem no mercado dezenas de modelos, dos mais simples aos mais sofisticados, com os mais variados preços.

O aparelho de ponto de fusão apresentado de forma esquemática abaixo é fácil de ser montado com peças de microscópio óptico, e outros materiais acessíveis e adaptáveis (Figura 8.11). Para determinar-se o ponto de fusão, prepara-se os capilares com as amostras que são encaixadas na área do bloco de aquecimento.

Utiliza-se uma quantidade mínima de material, em geral cerca de 3 mg. O processo de aquecimento regulado no termostato é iniciado de forma lenta e contínua. Atingida a temperatura, faz-se as duas leituras do início e do fim da fusão. Deve-se realizar pelo menos três ensaios para a determinação do ponto de fusão, com amostras novas e capilares novos. Ao final, faz-se a média das leituras como anteriormente.

Figura 8.11 – Esquema de um aparelho de ponto de fusão



Fonte: adaptado pelos autores

8.9 – TÉCNICA PARA DETERMINAR O PONTO DE FUSÃO (PF)

O grau de pureza dos compostos orgânicos é avaliado pela determinação das constantes físicas, pois as substâncias puras possuem propriedades físicas específicas e bem definidas. Uma substância orgânica cristalina é considerada pura se a temperatura de fusão variar de 0,5 a 1,0 °C, no máximo, do valor tabelado. Desvios maiores na temperatura do ponto de fusão indicam a presença de impurezas. O ponto de fusão é usado rotineiramente como critério para avaliar o grau de pureza de um composto, ou ajudar na sua identificação por meio de comparações com tabelas de pontos de fusão. Para realizar-se o ponto de fusão, deve-se considerar os seguintes critérios:

- 01 – realizar uma taxa de aquecimento adequada para cada ponto de fusão a ser determinado;
- 02 – realizar, para substâncias desconhecidas, um pré-teste com um aquecimento rápido para ter-se uma ideia aproximada da temperatura de fusão;
- 03 – Observar que a taxa de aquecimento próxima, e até o ponto de fusão, não seja maior do que 1 °C por minuto;
- 04 – utilizar amostras frescas e secas, recolhidas na hora, toda vez que se determina o ponto de fusão;
- 05 – triturar a amostra seca em *Gral* e pistilo até reduzi-la a um pó fino;
- 06 – introduzir a amostra no capilar sem deixar bolhas de ar, que podem resultar em transferência de calor ineficiente;
- 07 – abastecer o capilar com cerca de 1 cm de amostra;
- 08 – soltar, caso o preenchimento do capilar mostre-se difícil, uma ou mais vezes o tubo capilar em queda livre em tubo de ensaio com a extremidade aberta para cima, para sedimentar a mostra.)

8.10 – DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO MISTO

Para identificar-se duas amostras com o mesmo ponto de fusão, utiliza-se o método da fusão mista. Misturam-se massas iguais, cerca de 2 mg de cada amostra de ambas as substâncias, e determina-se o ponto de fusão da mistura. Se houver um abaixamento do ponto de fusão, as substâncias possivelmente são diferentes, caso contrário, são idênticas. O ponto de fusão misto é, portanto, usado para confirmar a identidade de compostos orgânicos. Por exemplo, uma substância “X” sólida, proveniente de um frasco sem o rótulo, apresenta um ponto de fusão igual a 140 °C. Ao consultar-se a literatura, pode-se suspeitar que essa substância seja o ácido o-clorobenzoico, que possui ponto de fusão tabelado de 140 °C. Então, para dirimir essa suspeita, procede-se da seguinte forma: “mistura-se 2 mg da substância “X”, proveniente de frasco sem rótulo, com 2 mg de ácido o-clorobenzoico”. Em *Gral* e pistilo, trituram-se as duas substâncias juntas e determina-se o ponto de fusão. Se for igual a 140 °C, conclui-se que a substância “X” provavelmente seja o ácido o-clorobenzoico. Se o ponto de fusão for diferente de 140 °C, a substância “X”, com certeza, não corresponde ao ácido o-clorobenzoico

8.11 – TAREFAS PRÁTICAS

►► Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Ácido benzoico
- Ácido cinâmico
- Ureia
- beta-Naftol

“Sugestão – Escolher entre as seguintes substâncias: ureia, ácido cinâmico, ácido benzoico, naftaleno, acetanilida, benzofenona, benzanilida, ácido pícrico, dibenzalacetona e beta-naftol”

Materiais

- Aparelho de ponto de fusão (uso coletivo)
- Atilhos
- Bastão de vidro
- Béquero de 250 mL
- Bico de *Bunsen*
- Capilares
- Frasco lavador
- *Gral*
- Lupa de aumento
- Mufas e agarradores
- Óleo de soja
- Pistilo

- Suporte universal
- Termômetro de mercúrio com escala entre 0 e 300 °C
- Tigela
- Tubo de *Thiele*
- Tubos capilares

Nota: a eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

Atividade 1

Determine o ponto de fusão das substâncias puras pelo método do tubo capilar e no aparelho de ponto de fusão.

- ▶▶ Distribuir aos alunos amostras para determinação dos pontos de fusão, usando o tubo de Thiele e aparelho de ponto de fusão (uso coletivo).

Técnica Geral

Pulverize em *Gral* e pistilo cerca de 0,1 g da amostra desconhecida e transfira-a para um tubo capilar. Anexe o capilar ao termômetro com auxílio de um anel de borracha e mergulhe o sistema em óleo mineral, contido em tubo de *Thiele* (Figura 8.9). Com a chama do bico de *Bunsen*, aqueça vagarosamente o tubo de *Thiele*, cerca de 2 °C por minuto, observando, com auxílio de uma lupa, o aspecto da amostra no capilar. Anote a temperatura quando a amostra começar a se liquefazer, e, quando a amostra estiver completamente fundida. Recomenda-se repetir 3 vezes o experimento em capilares novos e amostras novas, fazendo-se a média das leituras.

Atividade 2

Identificação de uma substância orgânica.

Prepare misturas contendo ureia e uma amostra desconhecida (X) em 3 proporções diferentes: (1:4, 1:1 e 4:1). Misture os componentes de cada mistura e pulverize-os separadamente, em *Gral* e pistilo. Determine o ponto de fusão de cada mistura, usando a técnica descrita anteriormente. A operação pode ser feita de uma só vez, colocando os 3 tubos capilares amarrados ao bulbo do termômetro.

Prepare novas misturas nas mesmas proporções, usando a amostra desconhecida (X) e o ácido cinâmico. Repita o procedimento descrito anteriormente. Compare as temperaturas de fusão dos 2 experimentos e conclua a respeito da natureza da amostra desconhecida (X).

Atividade 3

Diagrama de composição *versus* ponto de fusão.

Prepare 5 misturas diferentes de ácido benzoico e beta-naftol ou ureia e ácido cinâmico, nas proporções molares de 1:9; 3:7; 5:5; 7:3 e 9:1. Introduza as misturas finamente pulverizadas em 5 tubos capilares diferentes e determine

os pontos de fusão. Determine também os pontos de fusão do ácido benzoico, beta-naftol, ureia e ácido cinâmico puros. Construa a curva de ponto de fusão das misturas, lançando a composição da mistura em percentagem molar no eixo da abscissa (horizontal) e a temperatura de fusão no eixo da ordenada (vertical). Considere como temperatura de fusão aquela em que a mistura se liquefaz por completo.

8.12 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

- 01 – O que se entende por ponto de fusão? Quais os principais fatores que influenciam esse importante parâmetro?
- 02 – A Tabela 8.2 abaixo apresenta as temperaturas de fusão e de ebulição de algumas substâncias.

Tabela 8.2 – Fusão e ebulição das substâncias, I, II, III, IV e V

SUBSTÂNCIAS	TEMPERATURA DE FUSÃO °C	TEMPERATURA DE EBULIÇÃO °C
I	-117,3	78,5
II	-93,9	65,0
III	801	1.413
IV	3.550	4.827
V	-95	110,6

Fonte: elaborado pelos autores

Em relação aos estados físicos das substâncias, a alternativa correta é:

- a) I é sólido a 25 °C.
 b) IV é gasoso a 3.600 °C.
 c) II é líquido a 80 °C.
 d) V é sólido a 100 °C.
 e) III é líquido a 1000 °C.

- 03 – Qual a influência das impurezas sobre o ponto de fusão de uma substância?
- 04 – Explique os procedimentos que devem ser tomados para realizar-se um ponto de fusão misto no aparelho de ponto de fusão!
- 05 – O que representa um ponto de fusão eutético? Analise o gráfico da Figura 8.6.
- 06 – Em que consiste um super-resfriamento, e em que circunstâncias esse fenômeno atípico é possível?
- 07 – Como se comporta a temperatura durante o processo da fusão?
- 08 – Qual o estado físico das substâncias abaixo, na temperatura ambiente de 25 °C? (Tabela 8.3).

Tabela 8.3 – Estados físicos das substâncias A e B

SUBSTÂNCIAS	A	B
Ponto de fusão	- 30°C	287°C
Ponto de ebulição	50°C	480°C

Fonte: elaborado pelos autores

- a) líquido, sólido e gasoso.
 b) sólido, líquido e gasoso.
 c) gasoso, líquido e sólido.
 d) gasoso, sólido e líquido.
 e) NRA.

09 – O que pode representar a coincidência de 2 pontos de fusão?

10 – Considere os pontos de ebulição (PE) e de fusão das seguintes substâncias: (Tabela 8.4)

Tabela 8.4 – Pontos de fusão e de ebulição

Substâncias	PF (1 atm, °C)	PE (1 atm, °C)
Metanol	-97,6	64,7
Diclorometano	-96,7	39,6
Iodo molecular	113,5	184
Ciclohexano	6,5	80,7

Fonte: elaborado pelos autores

As substâncias constantes da Tabela 8.4 estão em temperatura ambiente de 25 °C. Nesta temperatura, pode-se concluir que o estado físico de cada uma das substâncias é:

- a) sólido, gasoso, gasoso e líquido.
- b) líquido, gasoso, gasoso e sólido.
- c) líquido, líquido, sólido e líquido.
- d) gasoso, gasoso, líquido e sólido.
- e) líquido, líquido, gasoso e líquido.

SITES CONSULTADOS

<http://what-when-how.com/organic-chemistry-laboratory-survival-manual/the-melting-point-experiment-part-1-laboratory-manual/>

https://www.ifsc.usp.br/~lattice/wp-content/uploads/2014/12/PriscilaGuidini_ForcadeVanderWaals.pdf

<https://www.lojaprolab.com.br/aparelho-de-ponto-de-fusao-analogico-marte-91052>
Huyskens, Pierre L, Luck, Werner A. P; Zeegers-Huyskens, 1991

9.1 – INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

Um dos métodos mais utilizados para a purificação de sólidos orgânicos é, sem dúvida, a recristalização. A recristalização está baseada no princípio de que a solubilidade da maioria dos sólidos é maior em solvente quente do que em solvente frio. Deve-se diferenciar os processos de recristalização e de precipitação.

Na recristalização, ocorre uma lenta, seletiva e reversível formação de cristais, o que resulta em compostos mais puros. A precipitação forma-se rapidamente no solvente, de forma não seletiva e irreversível, deixando um sólido amorfo repleto de impurezas. Basicamente, a dissolução a quente consiste na desestruturação cristalina do sólido em um solvente apropriado. Após a dissolução a quente, realiza-se um resfriamento lento e sem agitação.

À medida que a temperatura diminui, decresce a solubilidade da substância, levando à formação de cristais, geralmente livres das impurezas que permanecem solúveis. Isso ocorre porque moléculas diferentes, por questões de geometria molecular, não conseguem acomodar-se uma na estrutura cristalina da outra. Um cristal é uma estrutura sólida, na qual as moléculas constituintes são organizadas em um padrão de nucleação tridimensional repetitiva, rígida e fixa.

Compostos orgânicos comerciais sólidos, ou quando obtidos de sínteses orgânicas, em geral, não são puros. Há sempre pequenas quantidades de outros compostos, que são formados juntamente com o produto principal. A purificação por recristalização requer a escolha cuidadosa de um solvente apropriado, que solubilize a quente e, de preferência, não solubilize a frio.

9.1.1 – Passo inicial

Consiste na escolha de um solvente que dissolva por completo o sólido a quente, permitindo quebrar as forças intermoleculares, solvatando as moléculas do sólido e das impurezas. Os solventes mais frequentemente utilizados no dia a dia dos laboratórios de química estão mostrados na Figura 9.1 e na Tabela 9.1.

Figura 9.1 – Solventes mais utilizados na recristalização



Fonte: arte dos autores

Tabela 9.1 – Características de alguns solventes

SOLVENTE	PE °C	CARACTERÍSTICAS
Água	100	Não inflamável, não tóxico, dissolve substâncias polares, barato, difícil de remover.
Metanol	64	Ótimo solvente para a recristalização, dissolve moléculas polares, se ingerido, pode causar cegueira, pode reagir com ácidos carboxílicos, inflamável.
Etanol	78	Ótimo solvente para a recristalização, usado para substâncias menos polares que o metanol, pode reagir com ácidos carboxílicos, inflamável.
Acetona	56	Excelente solvente, todavia, devido ao baixo ponto de ebulição, tem limitações em cristalizações a quente, extremamente inflamável.
2-Butanona	80	Bom solvente, com odor adocicado penetrante, forma cristais pequenos e quebradiços, altamente inflamável.
Acetato de etila	78	Bom solvente, muito volátil, sendo difícil o emprego isolado, propondo-se o uso junto com éter de petróleo fração entre 35 e 90 °C
Dioxano	101	Excelente solvente, fácil de remover, porém pode formar peróxidos explosivos e é cancerígeno, altamente inflamável.

Fonte: elaborado pelos autores

9.1.2 – Classificação dos solventes

Os solventes quanto à polaridade classificam-se em:

9.1.2.1 – Solventes polares próticos

Uma molécula polar prótica consiste em um grupo polar OH e uma cauda apolar. A estrutura pode ser representada pela fórmula R-OH. Um solvente polar prótico dissolve outra substância polar prótica, consagrando o aforismo de que “semelhante dissolve semelhante”. Exemplos de solventes polares próticos: água (H-OH), ácido acético (CH₃COOH), etanol (CH₃CH₂OH), n-propanol (CH₃CH₂CH₂OH), n-butanol (CH₃CH₂CH₂CH₂OH).

9.1.2.2 – Solventes dipolares apróticos

As moléculas dipolares apróticas possuem um grande momento dipolar, que mede polaridade de uma ligação química da molécula. Esses solventes não possuem o grupo OH. Exemplos de solventes dipolares apróticos: acetona (CH₃)₂C=O, acetato de etila (CH₃CO₂CH₂CH₃), dimetilsulfóxido (CH₃)₂SO, acetonitrila (CH₃CN), dimetilformamida (C₃H₇NO).

9.1.2.3 – Solventes apolares

A carga elétrica nas moléculas de solventes apolares é distribuída de maneira uniforme sobre a estrutura. Dessa forma, essas moléculas, por terem baixa constante dielétrica, são apolares e lipofílicas, dissolvendo substâncias apolares, como óleos, gorduras e graxas. Esses solventes são hidrofóbicos. Exemplos de solventes apolares: tetracloreto de carbono (CCl₄), Benzeno (C₆H₆), éter dietílico (CH₃CH₂-O-CH₂CH₃), n-hexano (CH₃(CH₂)₄CH₃).

9.1.3 – Sequência de procedimentos

A escolha do solvente é a etapa mais trabalhosa e importante na purificação pelo método da recristalização. As etapas fundamentais da recristalização são:

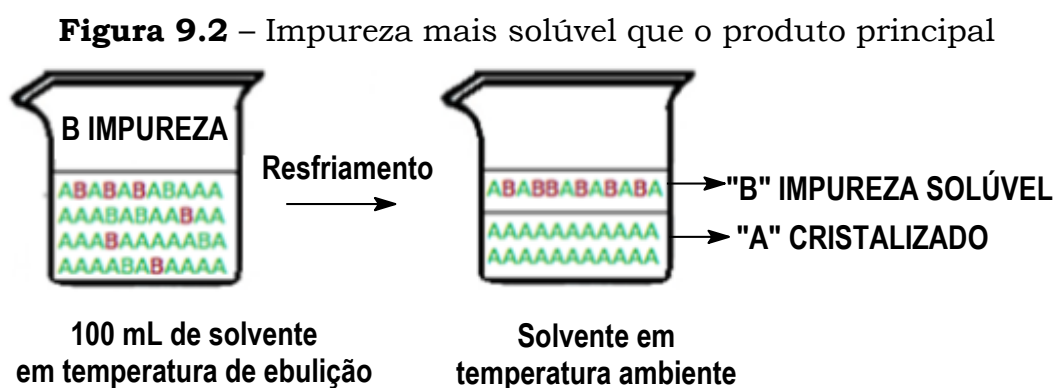
- 01 – dissolução do sólido impuro em um solvente a quente próximo do ponto de ebulição;
- 02 – filtração a quente para separar partículas estranhas insolúveis;
- 03 – decoloramento com carvão ativado, caso necessário;
- 04 – resfriamento lento e sem agitação da solução;
- 05 – remoção dos cristais do solvente (líquido mãe) por filtração;
- 06 – lavagem dos cristais com pequenos volumes de solvente puro a frio;
- 07 – secagem dos cristais até peso constante, com determinação do ponto de fusão;
- 08 – repetição da técnica de recristalização até que se obtenha um ponto de fusão igual ou muito próximo do registrado na literatura.

9.2 – ASPECTOS TEÓRICOS

Considera-se a substância principal “A” com uma impureza “B” de no máximo 5%. Tendo a substância “A” uma solubilidade diferente da impureza, dois casos típicos são possíveis de ocorrer.

9.2.1 – Caso 1 – $S_B > S_A$

A solubilidade da impureza “B” é maior que a solubilidade do produto principal “A”. Nesse caso, após uma ou mais recristalizações, a impureza permanecerá no solvente, e obter-se-á o produto principal “A” puro (Figura 9.2).



Fonte: arte dos autores

9.2.2 – Caso 2 – $S_A > S_B$

A solubilidade da substância principal “A” é maior do que a solubilidade da impureza “B”. Nesse caso, devido à pequena quantidade da impureza “B” (<5%), a impureza permanecerá em solução após o resfriamento do frasco de recristalização.

A análise de um exemplo prático poderá facilitar o entendimento e dissipar eventuais dúvidas sobre o “caso 2”.

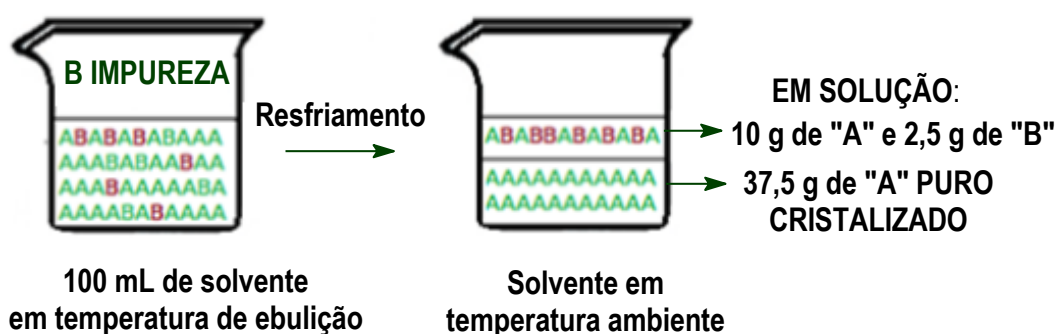
EXEMPLO PRÁTICO

Dispõe-se de 50 g de uma amostra da substância "A", com 5% da impureza "B". Avaliar a solubilidade dessa amostra a frio no solvente escolhido, usando os parâmetros informados pela literatura para as substâncias em questão. Segundo a literatura:

- 1 – a solubilidade da substância principal "A" é igual a 10 g em 100 mL de solvente a frio escolhido.
- 2 – a solubilidade da impureza "B" é igual a 3 g em 100 mL de solvente a frio escolhido.

Dispondo-se de uma massa de 50 g da substância "A", com 5% da impureza "B", conclui-se que a amostra contém 47,5 g do produto principal "A" e 2,5 g da impureza "B". Na análise específica dessa recristalização, percebe-se que toda a impureza permanece solúvel no solvente escolhido. Segundo a literatura, 3 g de impureza são solúveis em 100 mL do solvente escolhido, e como em 50 g da amostra utilizada só têm 2,5 g de impureza "B", fica evidente que ela permanecerá em solução junto com 10 g da substância principal "A" (Figura 9.3).

Figura 9.3 – Produto principal mais solúvel que a impureza



Fonte: arte dos autores

9.3 – CARACTERÍSTICAS DE UM BOM SOLVENTE DE RECRISTALIZAÇÃO

O solvente escolhido e adequado deve ter, de preferência, as seguintes características:

- 01 – ter alto poder de solubilização perto do ponto de ebulição e baixo ou nenhum poder de solubilização na temperatura ambiente;
- 02 – dissolver todas as impurezas ou então não dissolvê-las;
- 03 – produzir uma estrutura cristalina bem formada;
- 04 – ser facilmente separado dos cristais por filtração;
- 05 – não reagir quimicamente com a substância principal;
- 06 – ser de preferência não inflamável e de baixo custo.

Frequentemente, mais de um solvente preenche os requisitos para realizar a recristalização. Nesse caso, deve-se levar em consideração pelo menos três critérios para decidir-se pela escolha de apenas um deles.

9.3.1 – Critério 1 – Custo do solvente

Se, por exemplo, a água e o etanol puderem ser usados para fazer a recristalização, a escolha deve recair sobre a água, por ser muito mais barata e não inflamável.

9.3.2 – Critério 2 – Inflamabilidade do solvente

Se, por exemplo, o tetracloreto de carbono (CCl_4), benzeno (C_6H_6) e sulfeto de carbono (CS_2) se mostrarem como bons solventes de recristalização, a escolha deve recair sobre o tetracloreto de carbono, por ser de baixo custo e não inflamável. O benzeno deve ser evitado por ser altamente tóxico e cancerígeno, além de ser inflamável. A escolha também não deve recair sobre o sulfeto de carbono por ser inflamável, muito tóxico e com um odor extremamente repugnante.

9.3.3 – Critério 3 – Facilidade de manuseio

Se, por exemplo, o éter dietílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) e a acetona (CH_3COCH_3) mostrarem-se como bons solventes de recristalização, deve-se escolher a acetona, por ser de baixo custo e de manuseio muito menos perigoso. Ambos são inflamáveis, todavia o éter dietílico, devido a sua alta pressão de vapor, pode facilmente saturar o ambiente com vapores de ação anestésica, podendo causar enxaqueca e tontura. O éter dietílico é tão inflamável quanto as frações leves dos hidrocarbonetos oriundos do petróleo.

9.4 – ESCOLHA DO SOLVENTE

A escolha adequada do solvente exige um teste experimental, com pequenas quantidades de amostra, em uma variedade de solventes ou misturas de solventes. O fator crítico nas recristalizações de compostos químicos é a escolha do solvente. O solvente ideal é aquele que não dissolve a frio e dissolve plenamente em sua temperatura de ebulição, isto é, a quente. A escolha do solvente não pode ser determinada por considerações teóricas clássicas do tipo polar dissolve polar; apolar dissolve apolar. Pelo contrário, na recristalização não se busca solventes que dissolvam substâncias a frio.

9.5 – TÉCNICA GERAL PARA A ESCOLHA DO SOLVENTE

▶▶ Usar 0,1 g da amostra da substância “A” seca e pulverizada em Gral e pistilo.

Procedimentos passo a passo

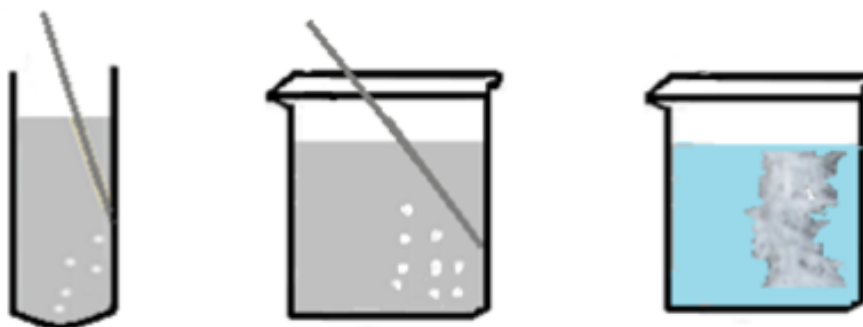
Colocar a amostra “A” em tubo de ensaio e adicionar o solvente gota a gota com agitação até completar o volume de 1 mL, o equivalente a 20 gotas.

01 – Se a amostra “A” dissolver-se a frio, o solvente é considerado não adequado para fazer a recristalização.

- 02 – Caso a amostra “A” não dissolver-se, aquecer o tubo de ensaio em chama com muito cuidado e agitação contínua, até próximo ao ponto de ebulição do solvente e observar:
- 02.1 – se ocorrer a fácil dissolução da amostra “A”, o solvente é considerado não adequado para realizar a recristalização.
 - 02.2 – se a amostra “A” não se dissolver totalmente, continuar adicionando porções de 0,5 mL do solvente. A cada adição de 0,5 mL do solvente, aquecer e observar a dissolução total ou não da amostra “A”.
- 03 – Se a amostra “A” se dissolver completamente a quente, suspender a adição do solvente e anotar o volume utilizado.
- 04 – Caso não ocorrer a completa dissolução da amostra “A” a quente, continuar com a adição de porções de 0,5 mL do solvente até completar um volume total de 3 mL.
- 05 – Se, após a adição de 3 mL do solvente, a amostra “A” não dissolver-se a quente, o solvente pode ser considerado não adequado.
- 06 – Se a amostra “A” dissolver-se por completo, deixar resfriar e observar a ocorrência ou não da recristalização.
- 07 – Caso ocorra a recristalização da amostra “A”, filtrar, recolher e secar os cristais, determinando a sua massa.

Em alguns raros casos, a recristalização não ocorre de imediato ou demora horas ou até mesmo um dia inteiro. Isso pode significar “falta de nucleação ou “gêrmen” de recristalização. Nesse caso, raspar com um bastão de vidro abaixo do nível da solução (Figura 9.4). Essa fricção com o bastão de vidro pode soltar microscópicas partículas capazes de desencadear o processo de formação de cristais.

Figura 9.4 – Formação de núcleos de cristalização

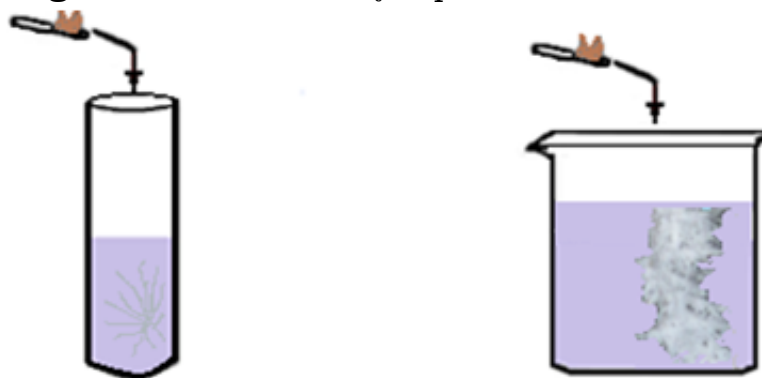


Fonte: arte dos autores

Se essa tentativa não funcionar, deixar o tubo de ensaio na geladeira de um dia para o outro em um béquer com mistura refrigerante de gelo e sal de cozinha. Se com esse procedimento utilizado não ocorrer a esperada recristalização, uma última tentativa pode ser a semeadura de alguns cristais puros da amostra “A” para dentro do tubo de ensaio, para servir como núcleo de recristalização (Figura 9.5).

Se todos estes procedimentos não lograrem êxito, o solvente pode ser considerado inadequado para fazer a recristalização da amostra “A”.

Figura 9.5 – Cristalização por semente de cristais



Fonte: arte dos autores

9.6 – SOLUBILIDADE EM PARES DE SOLVENTES

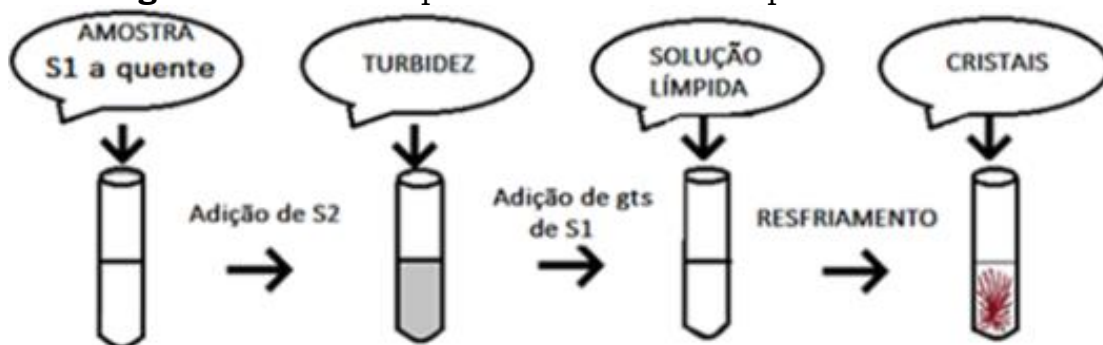
Uma mistura de solventes com ótimas características para recristalização da substância “A” pode ser utilizada caso não se encontre um único solvente. Se a amostra “A” a ser purificada for muito solúvel no solvente “S₁” e pouco solúvel no solvente “S₂”, então eventualmente pode-se juntar esses solventes “S₁” e “S₂” e testar a melhor proporção entre eles. Os seguintes pares de solventes são usados com alguma frequência:

- 01 – água e etanol
- 02 – etanol e benzeno
- 03 – benzeno e éter de petróleo
- 04 – acetona e éter de petróleo
- 05 – ácido acético glacial e água

9.6.1 – Escolha de pares de solventes

Após uma exaustiva e frustrada busca por um solvente único, recorre-se ao par de solventes para recristalizar a amostra “A”. Em geral, escolhe-se um solvente “S₁”, que dissolve bem a amostra a frio, e um solvente S₂, que não dissolve a amostra a frio. A escolha de pares de solventes é bem trabalhosa e pode mostrar-se mais demorada. A Tabela 9.2 pode ser útil na escolha do par de solventes.

Figura 9.6 – Testes para a escolha de um par de solventes



Fonte: arte dos autores

Figura 9.7 – Cristalização com um par de solventes



" O volume de S2 é calculado a partir dos ensaios preliminares"

Fonte: arte dos autores

9.7 – DETALHES EXPERIMENTAIS

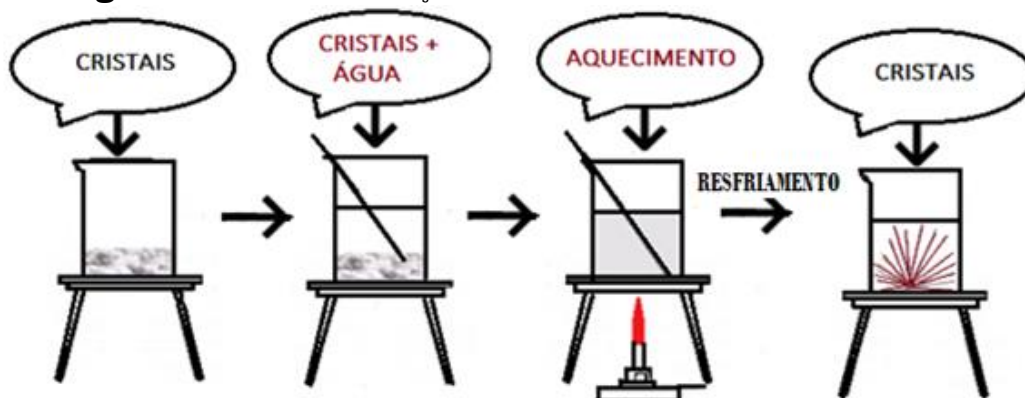
Na escolha do solvente, não se utiliza mais que 100 mg da amostra. Após essa etapa, chega-se, então, ao momento de fazer-se a recristalização da amostra total, que pode ser da ordem de vários quilogramas. Segundo *Worlistchek* (2003), a indústria química e a indústria farmacêutica chegam a produzir toneladas por dia. Na farmacêutica *Roche Vitamins AG*, Suíça, com processo em batelada, são cristalizadas mais de 10.000 toneladas/ano de matérias-primas para produção de complexos vitamínicos, comercializados nos estabelecimentos farmacêuticos do mundo inteiro. Na produção de fertilizantes NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), comercializados pelo mundo afora, são cristalizadas cerca de 184 milhões de toneladas de ureia por ano.

O volume exato do solvente escolhido é um dado muito importante. O pequeno volume utilizado para recristalizar 100 mg deverá ser extrapolado para a massa total da amostra. Um pequeno erro na determinação do volume do solvente de recristalização em tubo de ensaio poderá levar a grande desperdício de solvente, quando o processo é realizado em escala industrial. Uma simples regra de três leva ao volume de solvente necessário para realizar-se a recristalização do total da massa.

9.8 – RECRISTALIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS NÃO INFLAMÁVEIS

A realização da cristalização de substâncias não inflamáveis que utilizam água como solvente pode ser feita em bêquer ou *Erlenmeyer*, usando o bico de *Bunsen* (Figura 9.8).

Figura 9.8 – Cristalização de substâncias não inflamáveis



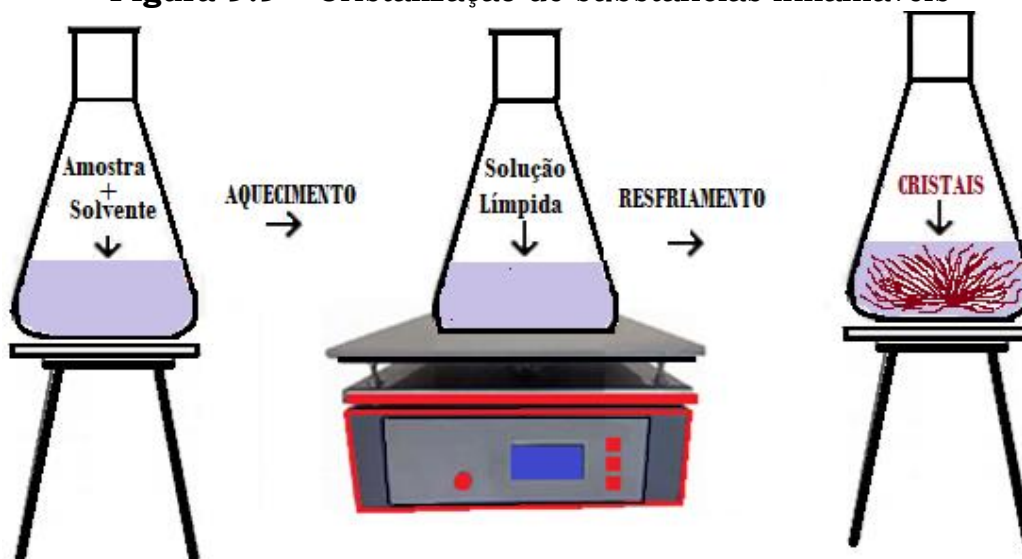
Fonte: arte dos autores

Com o aquecimento, a substância deverá resultar totalmente dissolvida na água. Em seguida, remove-se a chama, deixando em repouso o bêquer para que ocorra um resfriamento lento e sem agitação, levando a formação de cristais bem formados. O processo de resfriamento poderá levar cerca de 30 minutos ou mais.

9.8.1 – Recristalização de substâncias inflamáveis

A realização da recristalização de amostras em solventes inflamáveis não pode ser feita com bico de *Bunsen*, para evitar o risco de acidentes com fogo.

Figura 9.9 – Cristalização de substâncias inflamáveis



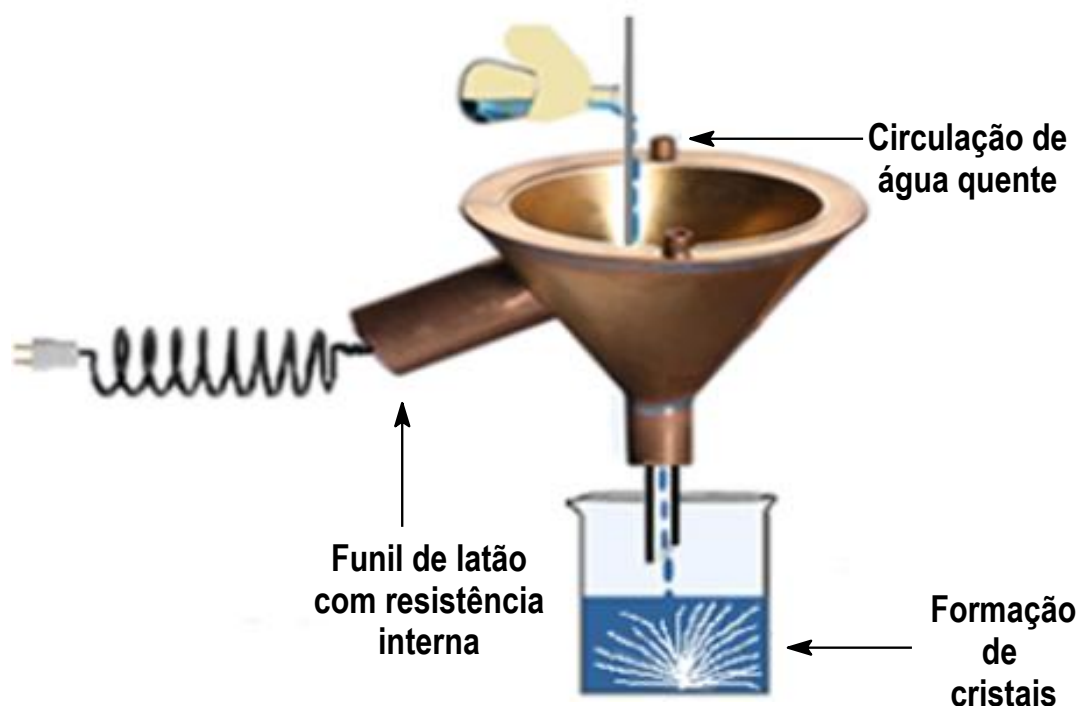
Fonte: arte dos autores

A recristalização de materiais inflamáveis deve ser feita em chapa de aquecimento, banho-maria ou em balão adaptado a um condensador de refluxo (Figura 9.9). O procedimento geral é colocar a amostra primeiro no frasco cristalizador e então o solvente a frio, no volume previamente calculado. Em seguida, aquece-se em chapa de aquecimento até dissolver-se totalmente a amostra, o que ocorre próximo ao ponto de ebulição do solvente, deixando o sistema transparente. O resfriamento deve ser lento e sem agitação, levando à formação de cristais bem formados. O processo de resfriamento poderá levar cerca de 30 minutos ou mais.

9.9 – FILTRAÇÃO A QUENTE

Em toda recristalização de substâncias, uma etapa importante é a filtração a quente para remover resíduos insolúveis, corpos estranhos e até pelos de animais. O funil precisa estar bem aquecido para evitar a formação de cristais durante a filtração. Existem vários tipos de funis metálicos com sistemas de aquecimento de água quente circulante. O funil feito em latão, liga de cobre e zinco, possuindo uma resistência interna, é uma das alternativas mais usadas nos laboratórios de química para proceder-se as filtrações a quente (Figura 9.10).

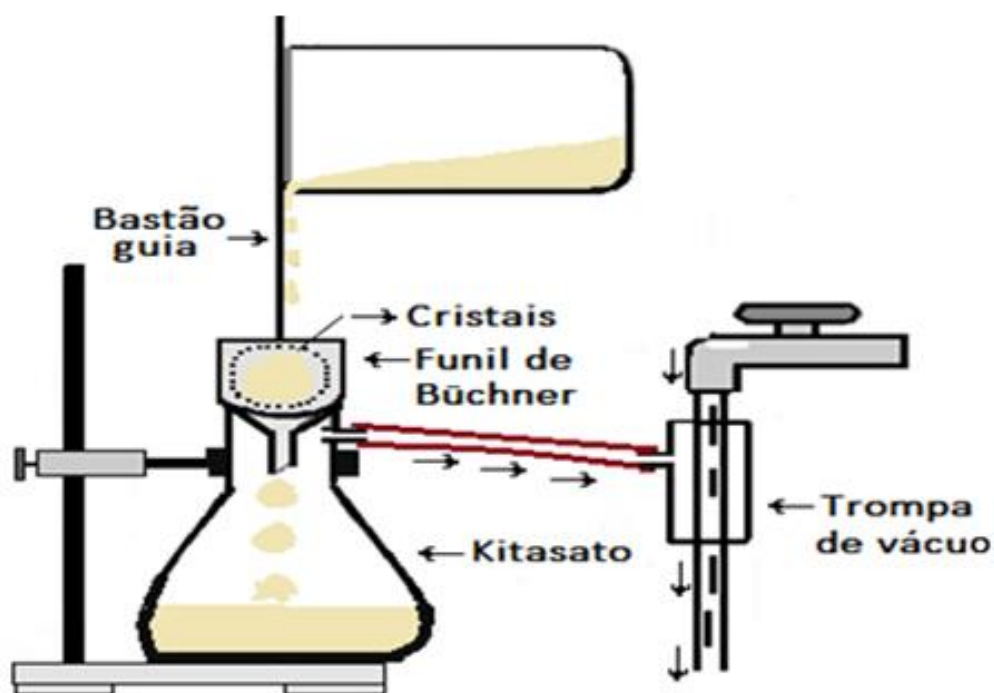
Figura 9.10 – Funil para filtração a quente



Fonte: traduzido e adaptado pelos autores

Após a filtração a quente, o frasco coletor é deixado em repouso para que se formem os cristais. Quanto menor a agitação do frasco coletor e mais lento o resfriamento, mais bem formados ficarão os cristais.

Figura 9.11 – Filtração a vácuo



Fonte: arte dos autores

Não convém acelerar o resfriamento do frasco coletor. Depois dos cristais formados, faz-se a filtração a vácuo com funil de *Büchner* (Figura 9.11).

Terminada a filtração a vácuo, lava-se os cristais retidos no funil de *Büchner*, com 3 mL do solvente utilizado na recristalização em temperatura próxima a 0 °C. Em seguida, retira-se o disco de papel do funil de *Büchner*, contendo os cristais. Colocam-se os cristais em vidro de relógio ou em cápsula de porcelana, e põe-se no dessecador para a secagem, até obter-se peso constante. Geralmente o tempo de secagem dos cristais no dessecador é de cerca de 24 horas. Não é possível recuperar-se 100% da substância que se almeja purificar, pois sempre há pequenas perdas em cada passo do processo. O rendimento em substância pura depende, em grande parte, da habilidade do operador e da correta escolha do melhor solvente de recristalização feita no início do processo (Figura 9.12).

Figura 9.12 – Cristais purificados

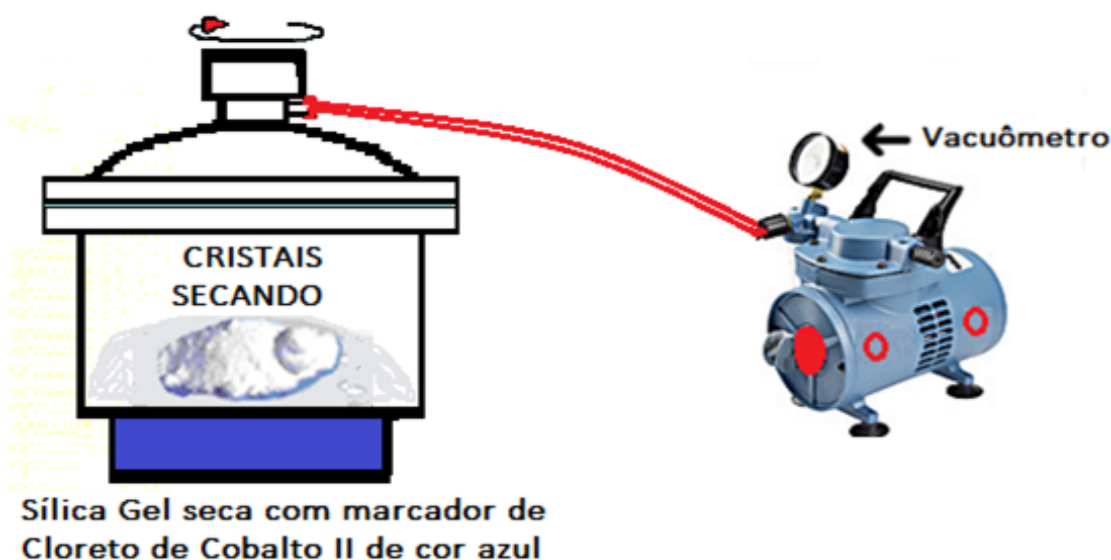


Fonte: arte dos autores

O dessecador faz uma secagem lenta, geralmente leva 24 horas para obterem-se cristais secos com peso constante em sucessivas pesagens. A sílica dessecante pode ter marcadores de umidade, como cloreto de cobalto II (CoCl_2), que a torna **azul** quando seca e **rosa** quando úmida.

O dessecador tem uma saída na tampa onde se aplica um vácuo. Em seguida, gira-se a cabeça da tampa para manter o vácuo e acelerar a secagem (Figura 9.13). Os cristais, uma vez secos, devem ser pesados para calcular-se a eficiência de todo o processo. Uma amostra de alguns miligramas deve ser usada para determinar o ponto de fusão da substância. Se o ponto de fusão da substância for muito próximo do valor registrado na literatura, da ordem de 0,5 a 1 °C de diferença no máximo, significa que a recristalização resultou em substância pura. Caso o ponto de fusão esteja muito abaixo do tabelado, significa que não foi alcançado o grau de pureza desejado e deve-se, portanto, nesses casos, fazer uma recristalização, trilhando novamente todos os passos anteriormente explanados.

Figura 9.13 – Cristais em dessecador e bomba de vácuo



Fonte: arte dos autores

9.9.1 – Agentes descolorizantes

Muitos compostos orgânicos, quando impuros, apresentam um aspecto resinoso ou colorido, o que pode revelar o grau de impurezas misturadas com o produto principal. Nesse caso, é recomendado o uso de carvão ativado, que tem uma grande área de absorção que pode reter as resinas e cores indesejadas. Utiliza-se de 1 a 2% de carvão ativado em relação ao peso do produto principal. Não se recomenda adicionar o carvão ativado em solução aquecida para evitar uma ebulição violenta, com respingos quentes capazes de causar queimaduras (Figura 9.14).

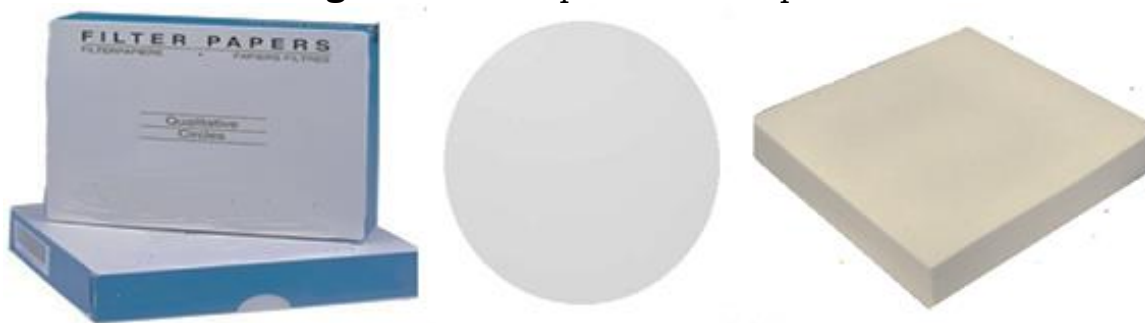
Figura 9.14 – Tratamento de cristais impuros com carvão ativado



Fonte: arte dos autores

Nunca usar carvão ativado em excesso, pois pode levar a uma perda significativa do composto principal. Para evitar a passagem dos finos grânulos de carvão ativado pelos poros do papel de filtro, pode-se recorrer ao uso de dois papéis de filtro sobrepostos. Também se pode utilizar um papel de filtro especial, do tipo *Wahman*. Essa linha de papéis de filtro tem poros muito pequenos, que não permitem a passagem do carvão ativado. Esse mesmo papel especial, de textura uniforme, é também usado para cromatografia em papel (Figura 9.15).

Figura 9.15 – Papel de filtro especial

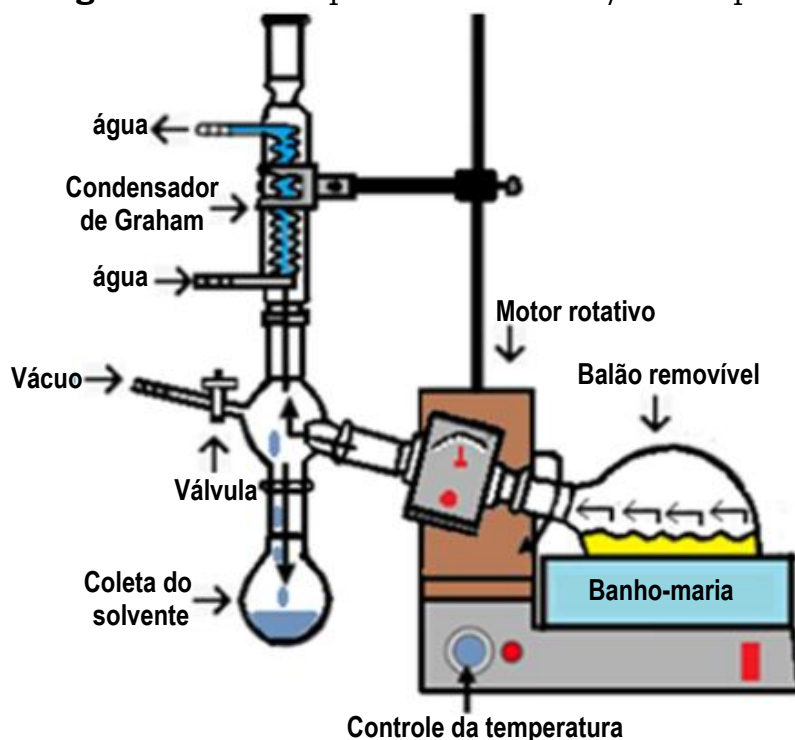


Fonte: <http://www.whatman.com/filterpaper/labware>

9.10 – ROTA EVAPORADOR – “ROTAVAPOR”

Terminada a filtração em funil *Büchner*, um volume considerável de solvente contendo as impurezas necessita ser recuperado, evitando-se o desperdício. Recupera-se o solvente no rotavapor (Figura 9.16). À medida que o solvente vai sendo destilado, uma nova e pequena porção de cristais poderá formar-se no balão. Esses cristais são mais impuros, e só são obtidos porque o solvente de recristalização, que os mantinha solubilizados, está sendo removido.

Figura 9.16 – Evaporador rotatório / rotavapor



Fonte: traduzido e adaptado pelos autores

Os cristais mais impuros não devem ser misturados com os primeiros cristais obtidos. Caso seja compensatório, devem ser recrystalizados, seguindo toda a sequência de passos anteriormente descritos.

9.11 – TAREFAS PRÁTICAS

- ▶▶ Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Acetato de etila
- Água
- Clorofórmio
- Diclorometano
- Etanol absoluto
- Éter dietílico
- n-Hexano
- Metanol
- Tetracloreto de carbono (CCl_4)
- Tolueno

Sugestão de substâncias orgânicas a purificar

- Acetanilida
- Ácido acetilsalicílico
- Ácido benzoico

- Ácido cinâmico
- Benzanilida
- Benzoína
- Cafeína
- Dibenzalacetona
- Fenacetina
- Fenol

Materiais

- Atilhos
- Balança analítica (uso coletivo)
- Balão de 500 mL de fundo redondo
- Banhos refrigerantes
- Bastão de vidro
- Béquer
- Bomba de vácuo (uso coletivo)
- Carvão ativado
- Conta gotas
- Dessecador (uso coletivo)
- *Erlenmeyer*
- Filtro quente (uso coletivo)
- Forminhas com gelo
- Frasco lavador
- Funil analítico
- Funil de *Büchner*
- Mufas e agarradores
- Óleo de soja
- Papel de filtro
- Pipetas graduadas
- Rotavapor (uso coletivo)
- Sal de cozinha
- Termômetro de mercúrio com escala entre 0 e 300 °C
- Tesoura
- Tigela
- Tubos capilares
- Tubos de ensaio
- Vidros de relógio

Nota 1 – Usar a seguinte sequência crescente de polaridade para realizar os testes de recristalização: n-hexano <tetracloreto de carbono <tolueno <diclorometano <clorofórmio <éter dietílico <acetato de etila <etanol <metanol <água.

Nota 2: a eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

ATIVIDADE 1

Utilize uma massa de 10 g de uma substância impura, rigorosamente seca e pulverizada. Use 0,1 g da amostra escolhida e, em tubo de ensaio, realize todos os passos para a escolha do solvente explicados anteriormente. Após a escolha do solvente, em *Erlenmeyer*, faça a recristalização da amostra total. Filtre a quente os cristais obtidos e seque-os em estufa a 37 °C até peso constante. Em tubo capilar, determine o ponto de fusão.

ATIVIDADE 2

Determine a massa de cristais obtidos e calcule o rendimento da recristalização, considerando-se a massa inicial da amostra utilizada.

ATIVIDADE 3

Recupere no rotavapor o solvente empregado na recristalização.

9.12 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

- 01 – Quais são as características importantes de um solvente para recristalização de um sólido orgânico contaminado com uma pequena quantidade de impureza (<5%)?
- 02 – Há vários momentos durante uma recristalização em que podem ocorrer perdas de cristais. Quais os cuidados necessários para aumentar a massa de cristais recuperados minimizando as perdas?
- 03 – Descreva a sequência de passos para a escolha de um solvente de recristalização adequado.
- 04 – Em que circunstâncias se utilizam pares de solventes na recristalização? Como se procede?
- 05 – Por que se recomenda sempre uma filtração a quente?
- 06 – Quais as vantagens da técnica de filtração a vácuo utilizando *Kitasato* acoplado ao funil de *Büchner*?
- 07 – Quais os cuidados na utilização do carvão ativado?
- 08 – Explique a importância e o funcionamento do evaporador rotatório.
- 09 – Por que convém resfriar a solução aquecida e supersaturada lentamente durante a formação dos cristais?
- 10 – Explique em breves palavras a diferença entre os processos de recristalização e precipitação.
- 11 – Na técnica de recristalização, um solvente pode ser classificado como bom quando:
 - a) reage com o soluto.
 - b) solubiliza o soluto em temperaturas próximas à ebulição.
 - c) solubiliza o soluto em temperaturas entre 10 e 25 °C.
 - d) não é volátil.
 - e) evapora rapidamente.
- 12 – Uma mistura de 20 g, contendo 95% em massa do composto “A” e 5% em massa da impureza “B”, foi recristalizada em tolueno (PE=110 °C). As solubilidades em g/100 mL de solvente são mostradas na Tabela 9.3.

Tabela 9.3 – Solubilidade em 100 mL de solvente

Solubilidade g/100 mL	Temperatura	20°C	110°C
	A	1,5 g	10 g
B	0,5	8 g	

Fonte: elaborado pelos autores

- A – Qual volume de tolueno é necessário para obter-se “A” puro e quanto de “A” puro em massa será recuperado?
 B – Explique sua resposta mostrando todos os cálculos.
 C – Qual massa em gramas do solvente tolueno é necessária para realizar-se essa recristalização?

Nota: o objetivo de uma recristalização é manter toda a impureza dissolvida em baixa temperatura.

- 13 – Pesquise na literatura os dados da acetanilida relativos ao ponto de fusão, solubilidade em água a 100 °C e em 0 °C. Baseado nessas informações, explique por que não se pode esperar uma recuperação de 100% de acetanilida em um processo de recristalização.
- 14 – Um estudante de química tem uma mistura que contém as substâncias X e Y, que ele deseja separar.
 A – Elabore um plano que lhe permita separar X e Y.
 B – Examinando a Tabela 9.4, diferencie X e Y quanto à polaridade da molécula.

Tabela 9.4 – Diferenciação de X e Y quanto à polaridade

Composto	Éter de Petróleo		Tolueno		Metanol		Acetona		Água	
	F	Q	F	Q	F	Q	F	Q	F	Q
X	S	S	I	S	I	I	I	I	I	I
Y	I	I	I	I	S	S	I	S	S	S

S= solúvel, I=insolúvel, F= frio, Q = quente

Fonte: elaborado pelos autores

SITES CONSULTADOS

<http://cesad.ufs.br> – química orgânica experimental.indd

<https://chembam.com/definitions/rotary-evaporator/>

<http://csustan.edu> Drake ›documents› solvent miscibility table

<http://professor.leandro.gurgel.ufop.br> › qui-186_-_pratica_09)

<https://www.googmachine.com/products/insulation-copper-funnel-laboratory-teaching-metal-insulation-funnel-all-copper-chemical-laboratory-equipment-hot-filter-funnel>

https://www.idc-online.com/technical_references/pdfs/chemical_engineering/Classification_of_solvents.pdf

AGENTES DESSECANTES

10.1 – INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

Os dessecantes são agentes de secagem que removem a água de uma ampla variedade de materiais, incluindo medicamentos, cereais, alimentos e componentes eletrônicos em geral. São substâncias que absorvem água devido às suas propriedades químicas peculiares. Os agentes dessecantes são comumente usados para retirar a umidade do ar por adsorção física, ou por reação química e assim reduzir a umidade dos ambientes, bem como no espaço da cabeça de recipientes industriais selados.

A sílica funciona como uma esponja, atraindo umidade em seus incontáveis poros, podendo absorver até 40% de seu peso na água. Esses materiais são considerados higroscópicos por possuírem a propriedade de absorver água. Entre esses materiais, podem-se citar a sílica dessecante de aspecto granular macroscópico, cloreto de cálcio (CaCl_2), sulfato de cobre (CuSO_4) e alginatos. A sílica dessecante granulada é imprópria para realizar cromatografias. Essa sílica dessecante é largamente utilizada na forma de sachês com a finalidade de secagem (Figura 10.1).

Figura 10.1 – Sílica dessecante



Fonte: arte dos autores

A sílica dessecante tem um aspecto vítreo granular e é altamente porosa, com uma área da ordem de 796 m^2 por grama. Sua estrutura contém milhões de poros que absorvem e retêm o vapor d'água com tenacidade. A aparência da sílica dessecante permanece seca ao toque, mesmo quando saturada de água. A sílica dessecante, sem a presença de sais indicadores de umidade, é considerada de baixa toxicidade, sendo inclusive usada em alguns produtos alimentares. Isso não significa que possa ser ingerida ou inalada, pois sua poeira pode causar silicose pulmonar. Daí os avisos de descartá-la após o uso.

A sílica dessecante é incolor, e, para indicar o grau de hidratação, são adicionados como indicadores sais de cobalto, o tetraclorocobaltato de amônio (II), $(\text{NH}_4)_2\text{CoCl}_4$ ou cloreto de cobalto (II), (CoCl_2) . Esses sais são de cor azul quando anidros, e róseos quando saturados de água. Os sais de cobalto são classificados como substâncias cancerígenas, requerendo cuidados no manuseio. Para remover a água da sílica dessecante, é preciso aquecê-la em estufa até peso constante (Figura 10.2).

Figura 10.2 – Sílica sem indicador e sílica com indicador



Fonte: arte dos autores

10.1.1 – Classificação dos agentes dessecantes

Os agentes dessecantes podem ser divididos em:

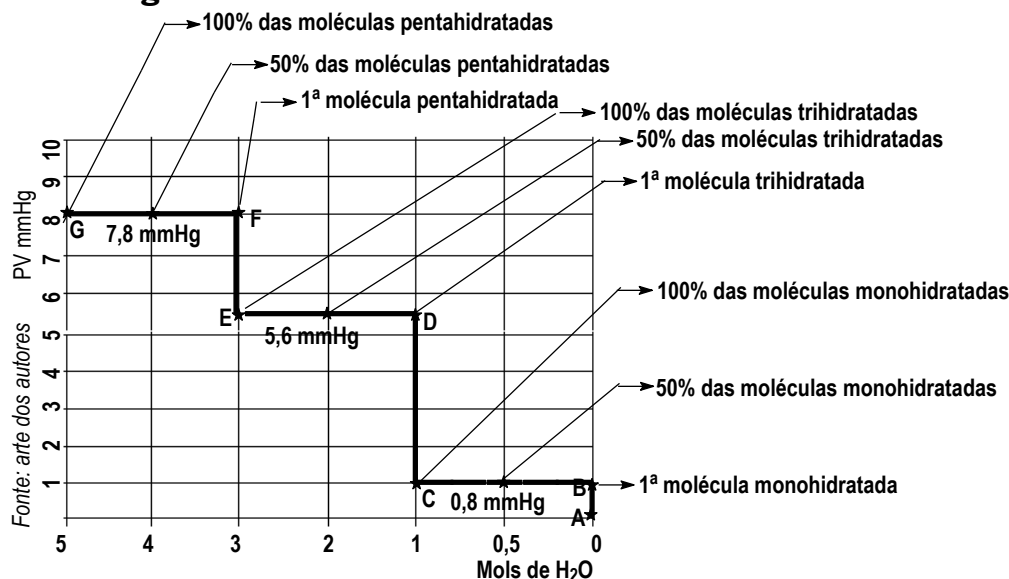
- 01 – agentes dessecantes que absorvem a água reversivelmente;
- 02 – agentes dessecantes que reagem com a água de forma irreversível como, por exemplo, óxido de cálcio (CaO), metais alcalinos e metais alcalinos terrosos com exceção do berílio.

10.2 – AGENTE DESSECANTE REVERSÍVEL

10.2.1 – Condição inicial

No ponto “0” (zero), “A” mols de sulfato de cobre anidro (CuSO_4) está sob vácuo a temperatura “T” constante de 25 °C (Figura 10.3).

Figura 10.3 – Gráfico CuSO_4 dessecante reversível



Fonte: elaborado pelos autores

Na presença de H₂O, a pressão de vapor cresce de “A” até “B”, formando-se a 1ª molécula do monohidrato CuSO₄.H₂O no ponto “B”. A pressão permanece constante ao longo do platô “B” até “C”, pois o sistema absorve mais água, até que todas as moléculas de sulfato de cobre anidro (CuSO₄) tenham adquirido o mesmo grau de monohidratação, no ponto “C”. Neste ponto, 100% das moléculas estarão como monohidratos CuSO₄.H₂O. Se mais água estiver presente, a pressão elevar-se-á de “C” até “D”, até que a 1ª molécula de CuSO₄.H₂O transforme-se em trihidrato, CuSO₄.3H₂O no ponto “D”.

A pressão permanece constante ao longo do platô “D” até “E”, pois o sistema absorve mais água, até que todas as moléculas tenham adquirido o mesmo grau de trihidratação no ponto “E”. Neste ponto, 100% das moléculas estarão como trihidratos CuSO₄.3H₂O. Se mais água estiver disponível, a pressão elevar-se-á de “E” até “F”, formando a 1ª molécula de pentahidrato CuSO₄.5H₂O no ponto “F”. A pressão permanece constante ao longo do platô “F” até “G”, pois o sistema absorve água até que todas as moléculas tenham adquirido o mesmo grau de pentahidratação no ponto “G”. Neste ponto, 100% das moléculas estarão como pentahidratos CuSO₄.5H₂O, de cor azul, encerrando-se a capacidade de absorção de água, pois o pentahidrato é o maior grau de hidratação que o sulfato de cobre anidro (CuSO₄) pode suportar.

As pressões de vapor em mmHg, dos hidratos de CuSO₄, em temperaturas de 25 °C e de 50 °C, estão tabelados abaixo. A análise da Tabela 10.1 mostra que “quanto maior a temperatura, maior a pressão de vapor dos hidratos”.

Tabela 10.1 – Graus de hidratação do CuSO₄ em 25 e 50 °C

EQUILÍBRIOS a 25 °C COM CuSO ₄	PRESSÕES mmHg
CuSO ₄ + nH ₂ O \rightleftharpoons CuSO ₄ .H ₂ O	0,8
CuSO ₄ .H ₂ O + nH ₂ O \rightleftharpoons CuSO ₄ .3H ₂ O	5,6
CuSO ₄ .3H ₂ O + nH ₂ O \rightleftharpoons CuSO ₄ .5H ₂ O	7,8
EQUILÍBRIOS a 50 °C COM CuSO ₄	PRESSÕES mmHg
CuSO ₄ + nH ₂ O \rightleftharpoons CuSO ₄ .H ₂ O	4,5
CuSO ₄ .H ₂ O + nH ₂ O \rightleftharpoons CuSO ₄ .3H ₂ O	30,9
CuSO ₄ .3H ₂ O + nH ₂ O \rightleftharpoons CuSO ₄ .5H ₂ O	45,4

Fonte: elaborado pelos autores

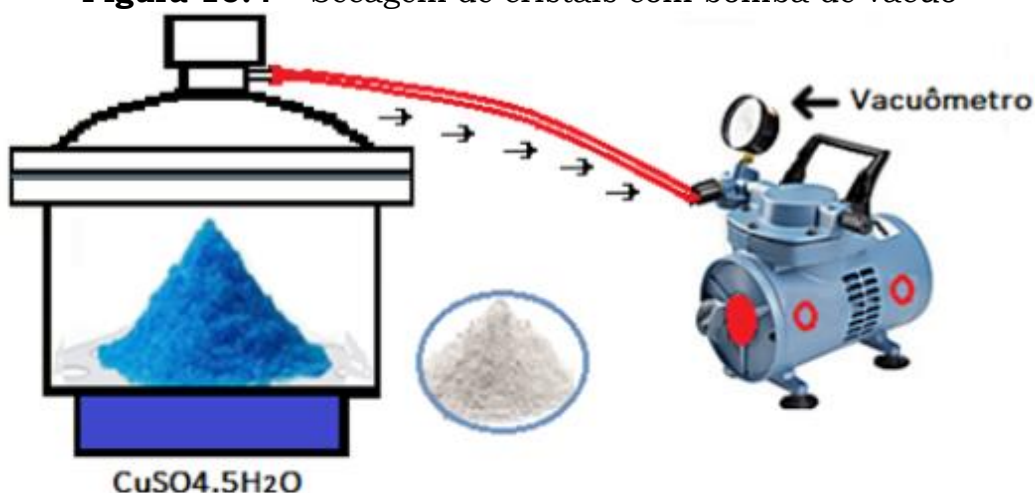
Com a ação dos agentes dessecantes, a concentração de água pode ser reduzida a um valor próximo à pressão de 1 mmHg. A remoção total da água é impossível por meio de agentes dessecantes. Caso tenha mais água do que o necessário para formar o monohidrato (CuSO₄.H₂O), formar-se-á o trihidrato (CuSO₄.3H₂O) e assim por diante. O monohidrato é menos eficaz que o sulfato de cobre anidro para remoção de água.

10.3 – DESIDRATAÇÃO – O PROCESSO INVERSO

A desidratação do CuSO₄.5H₂O, de cor azul, na temperatura constante de 25 °C, também pode ser realizada. Os cristais pentahidratados são finamente pulverizados e dispostos em um dessecador com saída lateral para a bomba de vácuo. A água é retirada do agente dessecante CuSO₄.5H₂O, com auxílio da sucção de uma bomba de vácuo, que exerce uma pressão negativa, auxiliando na secagem dos cristais, a uma temperatura constante de 25 °C.

A representação do processo inverso segue o mesmo traçado gráfico de trás para frente. O $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ azul vai perdendo água em forma de vapor até chegar-se ao sulfato de cobre anidro (CuSO_4) incolor, o que pode demandar algumas horas de trabalho (Figura 10.4). Na prática, a secagem do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ azul é realizada na estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$, até que os cristais apresentem peso constante em sucessivas pesagens, indicando que o sulfato de cobre alcançou o grau anidro de aspecto incolor.

Figura 10.4 – Secagem de cristais com bomba de vácuo



Fonte: arte dos autores

10.4 – OUTROS AGENTES DESSECANTES

A lista de agentes dessecantes é bastante ampla, embora poucos sejam realmente eficientes na remoção de água. O sulfato de magnésio anidro (MgSO_4) é considerado um ótimo agente dessecante. Ele remove grande massa de água, chegando ao heptahidrato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), como mais alto hidrato. A Tabela 10.2, abaixo, mostra os graus de hidratação que o sulfato de magnésio anidro (MgSO_4) alcança, quando na presença d'água.

Um outro valioso agente dessecante de aplicação geral é o sulfato de cálcio anidro (CaSO_4). É de ação rápida, embora seja um dessecante limitado por formar apenas o hemi-hidrato, correspondente a 6,6% de seu peso em água, com pressão de vapor correspondente a 0,004 mmHg.

Tabela 10.2 – Graus de hidratação do MgSO_4 anidro a $25\text{ }^\circ\text{C}$

EQUILÍBRIOS A $25\text{ }^\circ\text{C}$ COM O MgSO_4	PRESSÕES mmHg
$\text{MgSO}_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2
$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5
$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9
$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	11,5

Fonte: elaborado pelos autores



Resíduos mínimos de água permanecem quando se utiliza o sulfato de cálcio anidro (CaSO_4) como agente dessecante, mostrando a sua grande eficiência. Consegue-se uma boa secagem de álcoois, éteres, ésteres, cetonas e ácidos carboxílicos, entre outros. O processo de secagem com CaSO_4 anidro é rápido, cerca de 15 a 20 minutos, com agitação eventual. Se a massa de água for grande, deve-se primeiro fazer uma secagem preliminar com outro agente dessecante, como sulfato de magnésio anidro (MgSO_4), e só depois com sulfato de cálcio anidro (CaSO_4). O MgSO_4 anidro remove a maior parte da água, deixando o resíduo remanescente para o CaSO_4 anidro. A pressão de vapor dos vários hidratos cresce com o aumento da temperatura, enquanto a eficácia dessecante decresce.

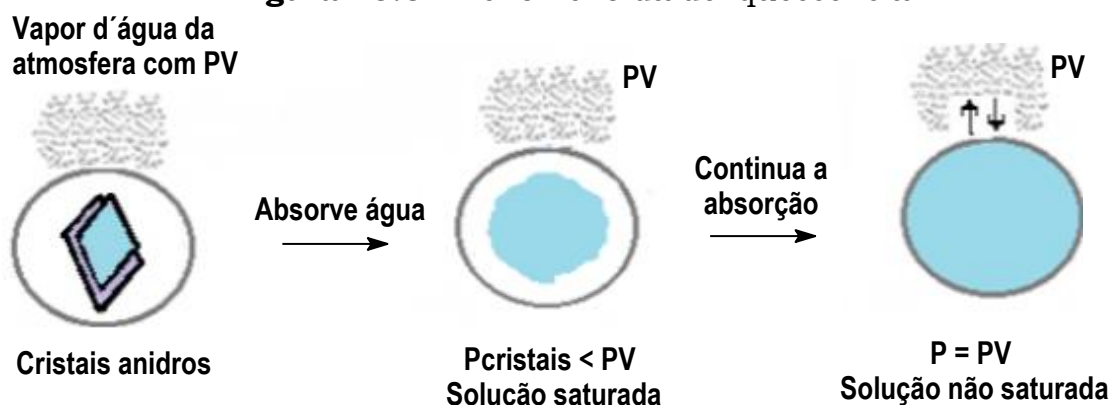
Qualquer solvente em processo de secagem precisa primeiro ser filtrado em funil analítico e papel de filtro pregueado para remover-se o agente dessecante reversível, para só depois realizar-se a destilação. Caso esse cuidado não seja tomado, a água na temperatura de ebulição do solvente pode liberar-se reversivelmente do agente dessecante, frustrando todo o processo da secagem.

10.5 – TEORIA DA DELIQUESCÊNCIA E EFLORESCÊNCIA

10.5.1 – Fenômeno da deliquescência

A deliquescência ocorre quando o grau de absorção de água por parte das substâncias for extremamente elevado. Nessas condições, o material começa a dissolver-se na própria água absorvida. O fenômeno da deliquescência ocorre quando a pressão de vapor do mais alto hidrato da substância é menor que a pressão de vapor da água na atmosfera (Figura 10.5). Toda substância deliquescente forma uma solução quando exposta ao ar.

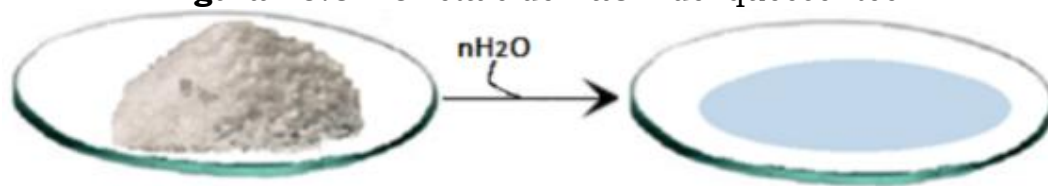
Figura 10.5 – Fenômeno da deliquescência



Fonte: arte dos autores

Para que uma substância absorva água a ponto de formar uma solução, a condição necessária é que seja extremamente solúvel em água. Exs: NaOH, NaCl, CaCl_2 , ZnCl_2 , KOH (Figura 10.6).

Figura 10.6 – Cristais de NaOH deliquescentes

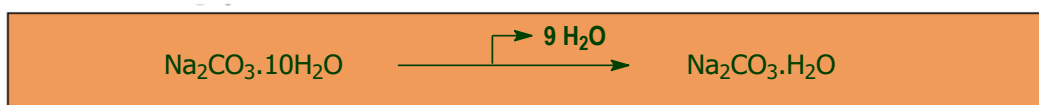


Fonte: arte dos autores

Uma substância é dita higroscópica quando ela retira umidade da atmosfera. Portanto, todos os compostos deliquescentes são higroscópicos, mas existem muitas substâncias higroscópicas que absorvem vapor d'água sem serem deliquescentes.

10.5.2 – Fenômeno da eflorescência

Diz-se que um sal hidratado é eflorescente quando ele perde água em contato com a atmosfera. Isso ocorre quando a pressão de vapor do mais alto hidrato for maior que a pressão do vapor de água na atmosfera. Nessa condição, perderá água para o meio, até atingir o equilíbrio. A barrilha, nome dado ao carbonato de sódio (Na_2CO_3), é um exemplo clássico do fenômeno da eflorescência. O cristal de carbonato de sódio decahidratado tem pressão de vapor maior que a pressão de vapor da umidade do ar, logo o cristal libera vapor d'água, tornando-se mais seco quando fica exposto ao ar.



A eflorescência é um fenômeno muito comum na construção civil, causando manchas brancas em alvenarias. A presença de hidróxidos de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), em quaisquer substratos que levam cimento na composição, como argamassas, rebocos, chapiscos e blocos de concreto, reagem com o dióxido de carbono, transformando-se em carbonato branco (Figura 10.7).

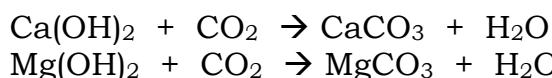
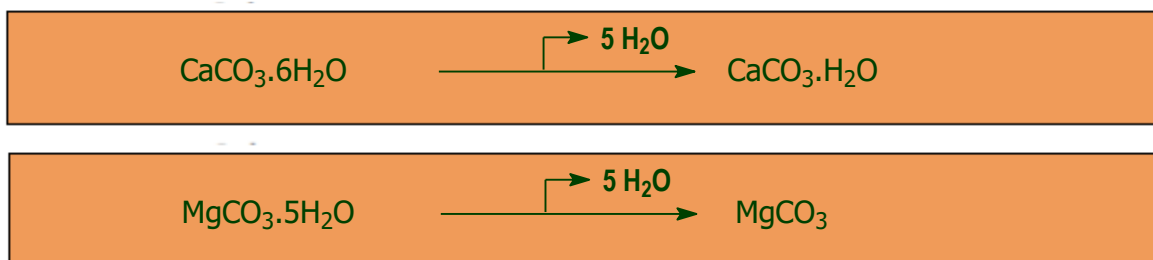


Figura 10.7 – Eflorescências em alvenarias



Fonte: <https://medium.com/@impermeabilize/efloresc%C3%A0ncias-em-alvenarias-7d82ad3f658>

Logo que o carbonato entra em contato com a água das chuvas, ocorre a hidratação dos cristais que permanecem insolúveis. Por conta dos diferentes níveis de concentração dos carbonatos no material, ocorre uma migração dos carbonatos através de um processo osmótico para a superfície da alvenaria, levando à formação de manchas brancas. Uma vez atingida a superfície, os carbonatos de cálcio e magnésio, por terem pressão de vapor maior que a pressão de vapor da umidade do ar, sofrem eflorescência, evaporando a água, resultando na formação dos depósitos salinos esbranquiçados nas superfícies de alvenarias.



10.6 – SUBSTÂNCIAS HIGROSCÓPICAS

Uma substância é dita higroscópica quando atrai e retira água prontamente de seu entorno, por adsorção ou absorção. A água absorvida não participa da rede cristalina da substância e o fenômeno é reversível. Toda substância higroscópica tem alta afinidade por água. Os cristais de sal de cozinha, por exemplo, tendem a aglutinar-se devido à abundante absorção de água, proporcionando um ambiente estéril para muitos microrganismos e bactérias responsáveis pela deterioração de carnes. Os charques e todas as carnes muito salgadas valem-se dessa propriedade, preservando-se fora da refrigeração. Existem muitas substâncias higroscópicas que chegam a dissolver-se na própria água absorvida, sendo chamadas de deliquescentes.

Toda substância deliquescente é higroscópica, porém nem toda substância higroscópica é deliquescente, pois algumas absorvem vapor de água até um certo limite, sem formarem uma solução. A maioria das substâncias, que apresentam granulometria fina, como sais secos, são higroscópicas (Figura 10.8). O ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) é altamente higroscópico, dissolvendo-se com facilidade em água, liberando grande quantidade de calor.

A mistura de sacarose com ácido sulfúrico concentrado, realizada em capela, resulta em uma intensa reação de desidratação que leva à formação de uma torre porosa preta de carbono elementar que se projeta para fora do frasco, com liberação abundante de vapores e forte cheiro de açúcar queimado (Figura 10.9).

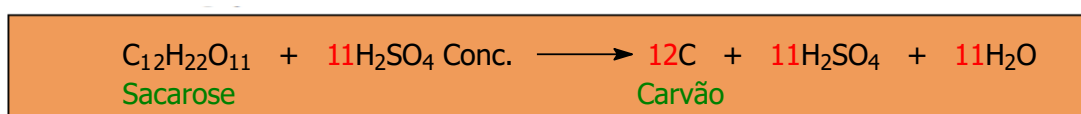
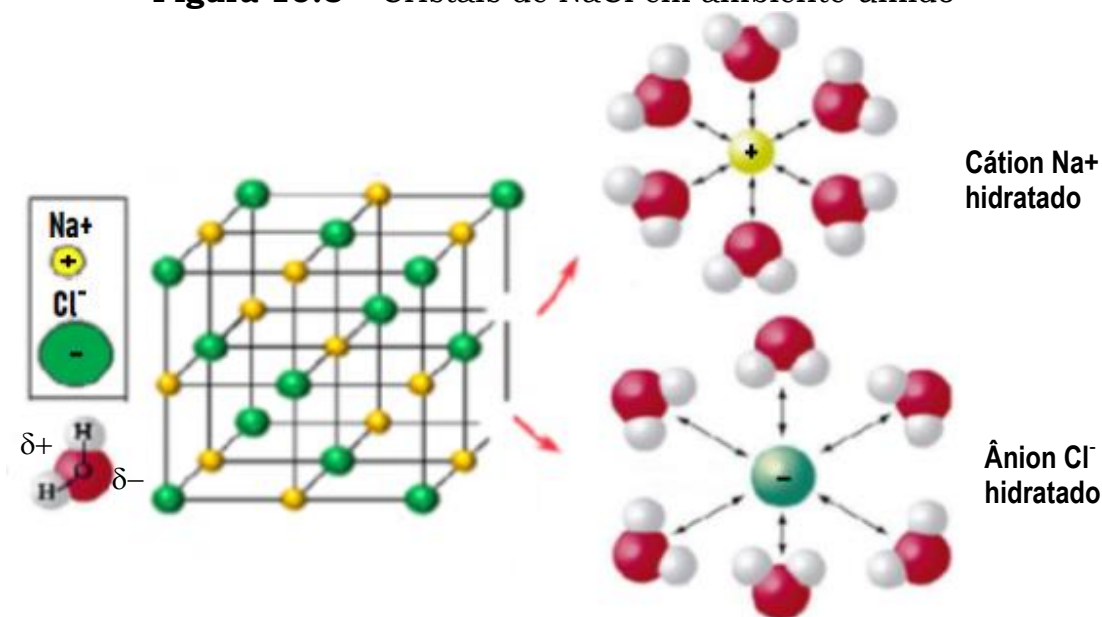


Figura 10.8 – Cristais de NaCl em ambiente úmido



Fonte: arte dos autores

10.7 – SELEÇÃO DE UM AGENTE DESSECANTE

A seleção de um agente dessecante deve levar em consideração várias características, entre as quais:

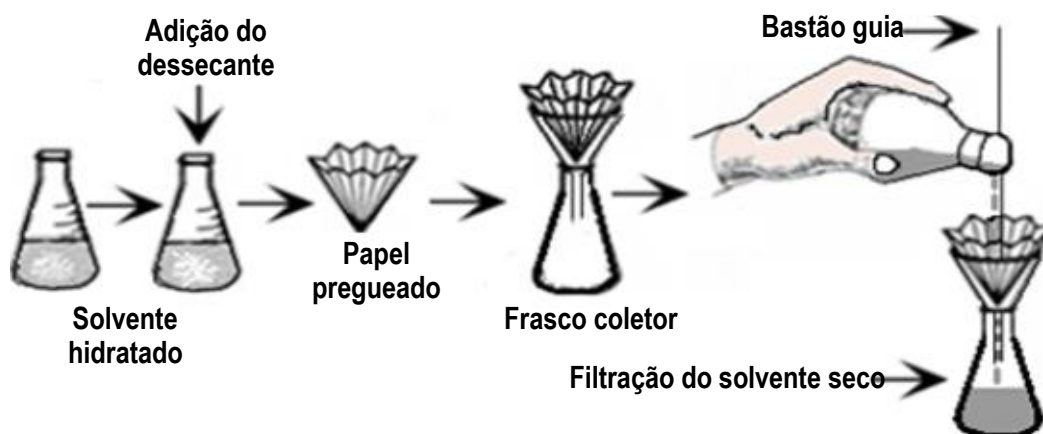
- 01 – não reagir quimicamente com a substância;
- 02 – ter capacidade de secagem rápida e efetiva;
- 03 – ter baixa solubilidade na água absorvida;
- 04 – ser de preferência de baixo custo;
- 05 – não agir como catalisador.

10.8 – TÉCNICA DE SECAGEM

Colocar 100 mL da solução em *Erlenmeyer*, seguindo os vários passos de secagem recomendados (Figura 10.9).

- 01 – usar cerca de 1 g de agente dessecante escolhido e agitar de forma intermitente;
- 02 – se houver água suficiente para causar uma separação, essa água deve ser removida, e a solução tratada com nova porção de 1 g de agente dessecante;
- 03 – se houver tempo, a solução a secar deve ficar de um dia para outro;
- 04 – caso o agente dessecante seja do tipo que reage com a água, como, por exemplo o sódio metálico, pode-se realizar a destilação ou evaporação do solvente sem filtração prévia.

Figura 10.9 – Técnica de secagem

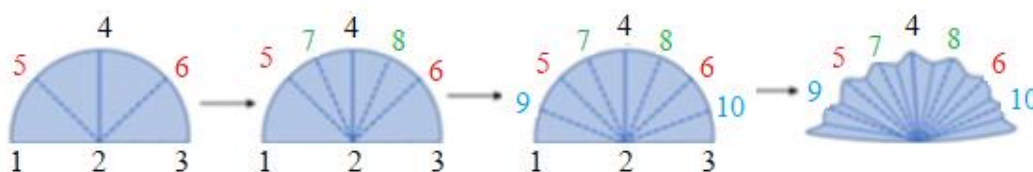


Fonte: arte dos autores

10.9 – PREPARAÇÃO DE PAPEL DE FILTRO PREGUEADO

A preparação do papel de filtro pregueado deve seguir uma sequência de dobras, partindo-se de um disco de papel (Figura 10.10).

Figura 10.10 – Preparação do papel filtro pregueado



Fonte: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5123851/mod_resource/content/1/caderno%20lab.pdf

10.10 – TAREFAS PRÁTICAS

- ▶▶ Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Carbonato de sódio (Na_2CO_3)
- Cloreto de cálcio anidro (CaCl_2)
- Etanol comercial
- Sulfato de cobre hidratado (CuSO_4)
- Sulfato de magnésio anidro (MgSO_4)
- Sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

Materiais

- Adaptador de 105° (unha)
- Adaptador de 3 juntas
- Balança analítica (uso coletivo)
- Balão de fundo redondo de 150 mL

- Bastão de vidro
- Béquero de 500 mL
- Bomba de vácuo
- Condensador de *Liebig*
- Frasco lavador
- Jogo de mangueiras
- *Kitasato*
- Luva de amianto
- Manta de aquecimento
- Mufas e agarradores
- Papel de filtro
- Placa de *Petri*
- Proveta de 10 mL
- Suporte universal
- Termômetro de mercúrio com escala entre 0 e 300 °C
- Tesoura
- Vidros de relógio

Nota – A eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

Atividade 1

PERDA DE ÁGUA EM MATERIAIS DE VIDRO.

Em balança analítica, pese um béquer de 500 mL. Leve o béquer para a estufa e aqueça-o a 100 °C por 15 minutos. Com cuidado, retire o béquer da estufa com luva de amianto e pese imediatamente na mesma balança. Calcule o número de moléculas de água perdidas.

Atividade 2

REMOÇÃO DE ÁGUA DE HIDRATAÇÃO.

Em balança analítica, pese 2 g de sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Coloque o sal em *Kitasato* seco, tarado previamente e com tampa. Ligue uma bomba de vácuo por 10 minutos.

O *Kitasato* de paredes reforçadas suporta perfeitamente um vácuo moderado de até 380 mmHg. Ao final desse tempo, remova o vácuo com cuidado para evitar um brusco equilíbrio de pressões. Pese o *Kitasato* novamente e calcule o número de moléculas de água removidas pelo vácuo.

Atividade 3

Repita a pesagem de 2 g de sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), colocando o sal em vidro de relógio tarado, deixando-o na estufa a 50 °C por 15 minutos. Após esse tempo, remova com luva de amianto o vidro de relógio e pese-o imediatamente, calculando o número de moléculas de água perdidas.

Atividade 4

Pese 2 g de sulfato de cobre hidratado (CuSO_4) em vidro de relógio seco e deixe-o na estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos. Observe as características de cor do CuSO_4 anidro e do CuSO_4 hidratado. Pese novamente o vidro de relógio e calcule a massa de água perdida.

Atividade 5

SUBSTÂNCIA DELIQUESCENTE.

Pese 2 g de cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) em placa de *Petri* tarada e espalhe bem o sal. Deixe em repouso na capela por 1 hora. Observe as gotículas de água absorvidas. Calcule o número de moléculas de água absorvidas.

Atividade 6

SUBSTÂNCIA EFLORESCENTE.

Em placa de *Petri* tarada, hidrate 2 g de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3), com 5 gotas de água e pese novamente. Espalhe o sal hidratado em uma placa de *Petri* e deixe na capela por uma hora e meia. Pese novamente e calcule o número de moléculas de água perdidas.

Atividade 7

QUEBRA DA COMPOSIÇÃO AZEOTRÓPICA DO ETANOL.

Pese 200 g de etanol comercial, seque com 7 g de sulfato de magnésio anidro (MgSO_4) durante 30 minutos, com agitação eventual. Filtre em funil analítico e papel de filtro pregueado, e use o sal para uma destilação seca, em equipamento escala micro. Eventualmente, pode-se montar uma destilação simples com balão de fundo redondo de 50 mL, condensador curto, e como frasco coletor, uma proveta de 10 mL. A destilação seca deste sal não tem maiores riscos, apenas pode respingar o interior do balão com alguns grânulos do sal. A água absorvida no sal sai em $100\text{ }^\circ\text{C}$. Meça o volume dessa água na proveta coletora e determine a eficiência da quebra azeotrópica, respondendo às perguntas:

- 01 – Quantos mL de água ainda restam nos 200 mL de etanol?
- 02 – Calcule o número de moléculas de água removidas pelo agente dessecante!

10.11 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

- 01 – Considerando a pressão de vapor do mais alto hidrato de um agente dessecante, explique os conceitos relativos a substâncias eflorescentes, deliquescentes e higroscópicas.
- 02 – Explique o gráfico de um agente dessecante reversível (Figura 10.3).
- 03 – Qual o melhor agente dessecante quando existem apenas traços de água em um solvente?

- 04–Qual o melhor agente dessecante quando há grande massa de água em um solvente?
- 05–Qual o tipo de interação atômica que ocorre na estrutura cristalina que compõe o cloreto de sódio (NaCl)?
- ligação metálica.
 - ligação covalente.
 - ligação iônica.
 - ligação dipolo-dipolo.
 - ligação do tipo covalente-dativa.
- 06–Quais as principais características que devem ser levadas em consideração para escolher um agente dessecante?
- 07–O sal de cozinha tem como principal fonte a água do mar, onde está presente em 3,5% em massa. Assinale o primeiro procedimento para a extração do cloreto de sódio (NaCl).
- filtração.
 - secagem.
 - decantação.
 - evaporação.
 - destilação.
- 08–Quais os passos recomendados na técnica de secagem de líquidos?
- 09–Qual a melhor técnica para se quebrar a azeotropia do etanol comercial?
- 10–Em relação à secagem e aos agentes dessecantes usados em laboratório, escolha a única alternativa correta:
- O MgSO_4 anidro é um péssimo agente dessecante, pois é quimicamente instável até mesmo na temperatura ambiente.
 - A secagem sob pressão reduzida, na qual se usa um dessecador a vácuo, é um meio excelente para a remoção de água presente nos sólidos.
 - Os agentes dessecantes têm uma característica química essencial, que é a sua inatividade em relação à água e a instabilidade térmica.
 - O CaCl_2 anidro é um excelente dessecante, especialmente quando utilizado na secagem dos ácidos nítrico e perclórico.
 - A secagem em estufa é realizada regulando-se a temperatura acima do ponto de fusão das substâncias.

SITES CONSULTADOS

<http://www.iq.ufrgs.br/biolab/images/courses/Aula-7---8-Propriedades-Fisicas---forças-intermoleculares>

Vogel, A; Química orgânica – Análise orgânica qualitativa, USP, Volume I, Editora ao Livro Técnico S.A., 1977

EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

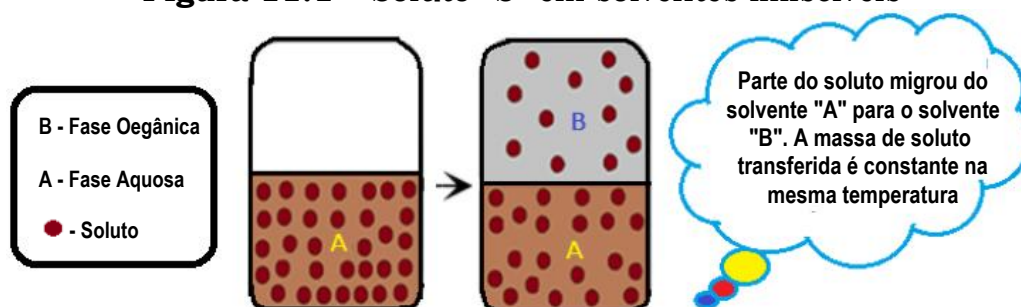
11.1 – INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

A extração líquido-líquido, também conhecida como partição ou extração por solvente, é a técnica de transferência do soluto, de um solvente para o outro. O soluto distribui-se entre os dois solventes de acordo com a solubilidade em cada um deles. O solvente no qual o soluto for mais solúvel ficará com a maior concentração do soluto. A razão entre a concentração do soluto no solvente 1 e no solvente 2, após estabelecido o equilíbrio, é denominada coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição K . Para que a técnica funcione, os dois solventes devem ser imiscíveis, caso contrário, formariam uma única fase e não haveria extração. A técnica de extração líquido-líquido é rotina em laboratórios químicos, em especial no isolamento de produtos naturais, abrangendo a pesquisa Fitoquímica. Em geral, utiliza água de característica polar e um solvente orgânico imiscível apolar, que são separados em funil de separação, com abertura controlada da torneira de escoamento.

11.1.1 – Lei de Partição ou Distribuição de *Nernst*

Se for adicionada a uma mistura de duas camadas líquidas, constituídas de dois solventes imiscíveis ou ligeiramente miscíveis, uma massa de um soluto solúvel em ambas as camadas, este soluto se distribuirá entre as duas camadas imiscíveis. A razão de concentração do soluto em um solvente para a razão de concentração no outro solvente permanecerá constante na mesma temperatura. Imagine que o solvente “A” dissolva uma certa quantidade de massa do soluto “S”. Caso um segundo solvente “B”, imiscível com “A”, seja colocado em contato com essa solução, ocorrerá um processo de extração. O soluto “S”, em parte, permanecerá no solvente “A” e outra parte será transferida lentamente para o solvente “B” (Figura 11.1).

Figura 11.1 – Soluto “S” em solventes imiscíveis



Fonte: arte dos autores

A transferência de soluto ocorre até um determinado ponto, onde os sistemas entram em equilíbrio. Observa-se que as concentrações nos solventes “A” e “B” podem ser avaliadas de acordo com a expressão da lei de partição, mostrada abaixo:

$$K = \frac{C_2 \rightarrow \text{Concentração no solvente 2}}{C_1 \rightarrow \text{Concentração no solvente 1}}$$

Observando-se a equação de *Nernst*, percebe-se que quanto menor for a concentração “C₁”, isto é, menor denominador, maior será a constante de partição, “K”.

LEITURA RECOMENDADA

★★ O PERSONAGEM QUE FEZ HISTÓRIA



★ 25 de junho de 1864
+ 18 de novembro de 1941

O físico-químico alemão, *Walther Friedrich German Nernst*, nasceu em 25 de junho de 1864 em *Briesen*, uma cidade no leste da Prússia, atual Polônia. O menino *Walther* era o terceiro filho da família de um juiz civil prussiano. Foi educado no *Gymnasium de Graudentz*, onde estudou ciências naturais, literatura e línguas clássicas, formando-se em 1883. Nas Universidades de *Zurique* (Suíça), *Berlim*, *Würzburg* (Alemanha) e *Graz* (Áustria), estudou física e matemática orientado pelos professores *Ludwig Boltzmann* e *Albert von Ettinghausen*. Em 1894, *Nernst* tornou-se professor de físico-química na *Universidade de Göttingen*. Foi fundador do *Instituto Kaiser Wilhelm* de físico-química e eletroquímica, na Alemanha. Em 1905, o professor *Nernst* deixou a *Universidade de Göttingen* para se tornar professor de química na *Universidade de Berlim*. Entre 1906 e 1912, o professor *Nernst* elaborou a terceira Lei da Termodinâmica, que sustenta e comprova a ideia de que a entropia de um sistema com temperatura igual ao zero absoluto (-273,15 °C) tende a anular-se quando sua temperatura aproxima-se do zero absoluto. Essa notável e revolucionária descoberta lhe rendeu o Prêmio Nobel de Química em 1920. Trabalhou nos campos da eletroquímica, termodinâmica, química do estado sólido e fotoquímica. Pesquisou o calor específico dos sólidos em baixas temperaturas e a relação com a teoria quântica. Propôs a teoria da reação atômica em cadeia na fotoquímica. O professor *Nernst* formulou a lei da distribuição de um soluto entre duas fases. Esta lei estabelece uma relação de equilíbrio entre um soluto dissolvido em duas fases imiscíveis. O professor *Nernst* tinha uma grande vitalidade para a pesquisa, com interesse em várias áreas além da físico-química, incluindo pintura, música, filosofia e poesia. O professor *Nernst*, durante a II guerra mundial, posicionou-se abertamente contra o nazismo, que lhe infligiu um grande sofrimento pela perseguição de seus familiares de descendência judaica. Faleceu na Lusácia, leste da Alemanha em 18 de novembro de 1941.

11.1.2 – Propriedades dos solventes para extração de água

O coeficiente de partição “K” depende:

- 01 – das características químicas dos solventes extratores;
- 02 – da temperatura, pressão e pH das soluções;
- 03 – dos solventes dissolverem bem o soluto;
- 04 – do solvente extrator ser imiscível com água;
- 05 – do solvente extrator ter densidade diferente da água;
- 06 – da formação de duas fases perfeitamente definidas e visíveis;
- 07 – dos solventes não reagirem com o soluto;
- 08 – do solvente extrator ter ponto de ebulição baixo, para ser removido facilmente por destilação.

Os solventes usados para extração de solutos dissolvidos devem ser imiscíveis em água. Por isso, esse tipo de sistema sempre envolve como solvente polar a água, e um outro solvente orgânico, apolar. Os solutos apolares, como hidrocarbonetos, vão preferir dissolver-se na fase apolar, enquanto solutos polares, como sais, concentrar-se-ão na fase polar aquosa. O coeficiente de partição de um par de solventes imiscíveis pode ser determinado, eventualmente, através da titulação do soluto, estabelecendo-se com precisão a razão entre as massas de soluto presentes em cada solvente.

As constantes físicas de alguns solventes, comumente usados para realizar extrações líquido-líquido, estão mostradas na Tabela 11.1.

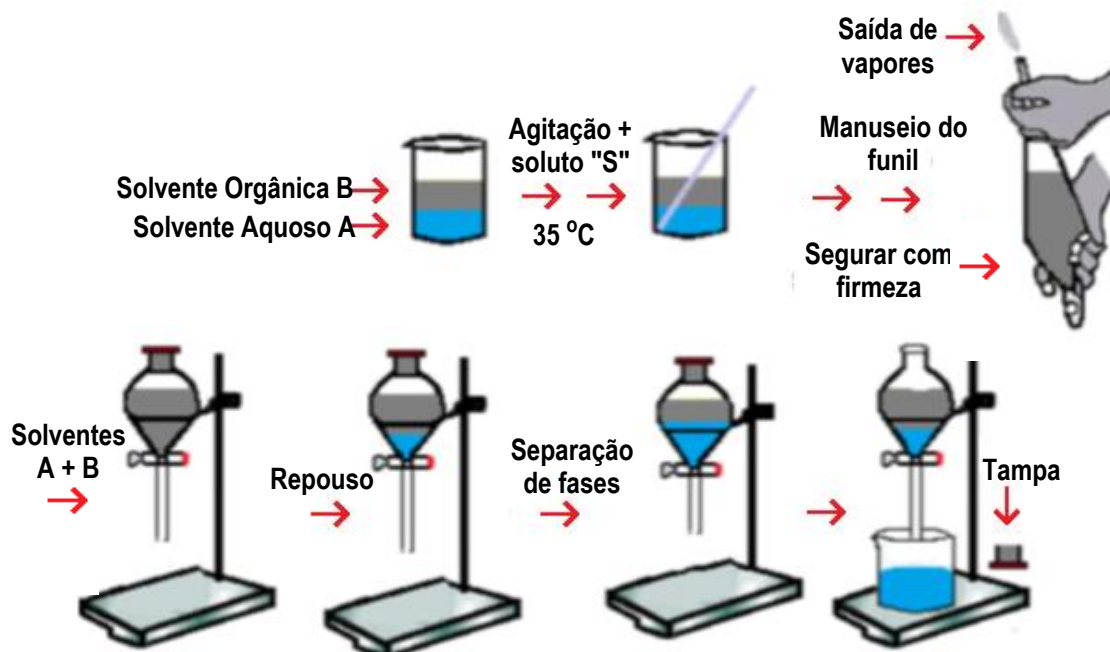
Tabela 11.1 – Constantes físicas de alguns solventes

Solvente	Densidade (g/cm ³)	Ponto de Ebulição (°C)
<i>n</i> -Hexano	0,65	69,1
Éter dietílico	0,71	34,6
Tolueno	0,87	110,6
Benzeno	0,88	80,1
Água	1,00	100
Diclorometano	1,33	39,6
Clorofórmio	1,48	61,2
Tetraclometano	1,58	76,7

Fonte: elaborado pelos autores

Na sequência de procedimentos mostrados abaixo, estão representados os passos para realização da partição líquido-líquido (Figura 11.2). O funil de separação, onde ambos os solventes imiscíveis são adicionados, deve ser agitado para que o soluto possa distribuir-se entre as duas fases. É de relevante importância deixar o funil de decantação em repouso após cada agitação, para que as fases possam separar-se e o soluto atingir o equilíbrio entre os 2 sistemas. O tempo de repouso é variável e pode eventualmente exceder os 15 minutos. Feita a separação, a fase mais densa é recolhida primeiro.

Figura 11.2 – Passos para a extração líquido-líquido



Fonte: arte dos autores

11.1.3 – Técnica de extração líquido-líquido

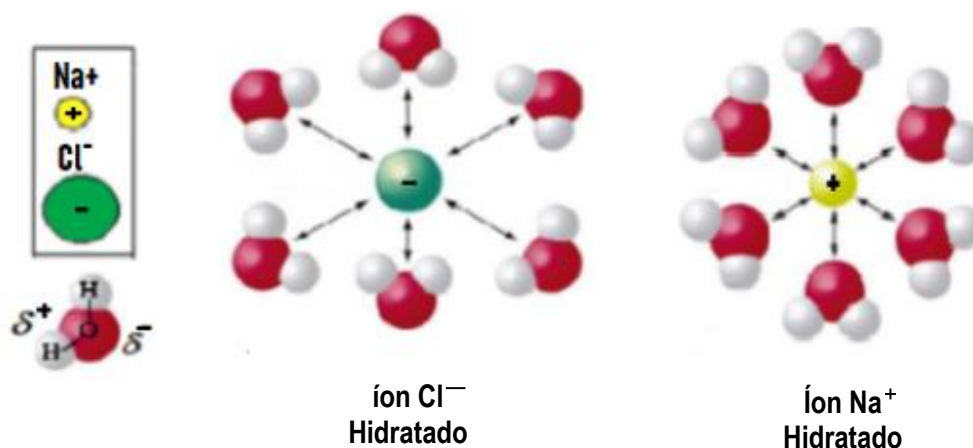
A técnica de extração líquido-líquido requer vários cuidados indispensáveis para apresentar um resultado satisfatório:

- 01 – promover de forma lenta uma separação adequada das fases;
- 02 – manusear, sempre, o funil de separação usando as duas mãos;
- 03 – equalizar as pressões geradas pelos solventes abrindo a torneira do funil de separação, apontando para cima;
- 04 – conhecer previamente as densidades dos líquidos imiscíveis;
- 05 – cuidar da posição das fases aquosa e orgânica no funil de separação;
- 06 – remover a tampa do funil de separação para escoar os líquidos;
- 07 – recolher as duas fases em frascos coletores separados, devidamente identificados.

11.2 – EFEITO “SALTING-OUT”

Os compostos orgânicos são, em geral, mais solúveis em solventes orgânicos do que na água. Em inúmeros casos, pode-se aumentar o coeficiente de distribuição “K”, por adição de sais à solução aquosa como NaCl, Na₂SO₄ ou NH₄Cl. A adição de sais diminui consideravelmente a solubilidade da maior parte dos compostos orgânicos em água. Podem, portanto, ser extraídos de soluções aquosas com relativa facilidade. A adição de um eletrólito ao meio aquoso aumenta a polaridade e a força iônica do meio (Figura 11.3).

Figura 11.3 – Interações íon-dipolo

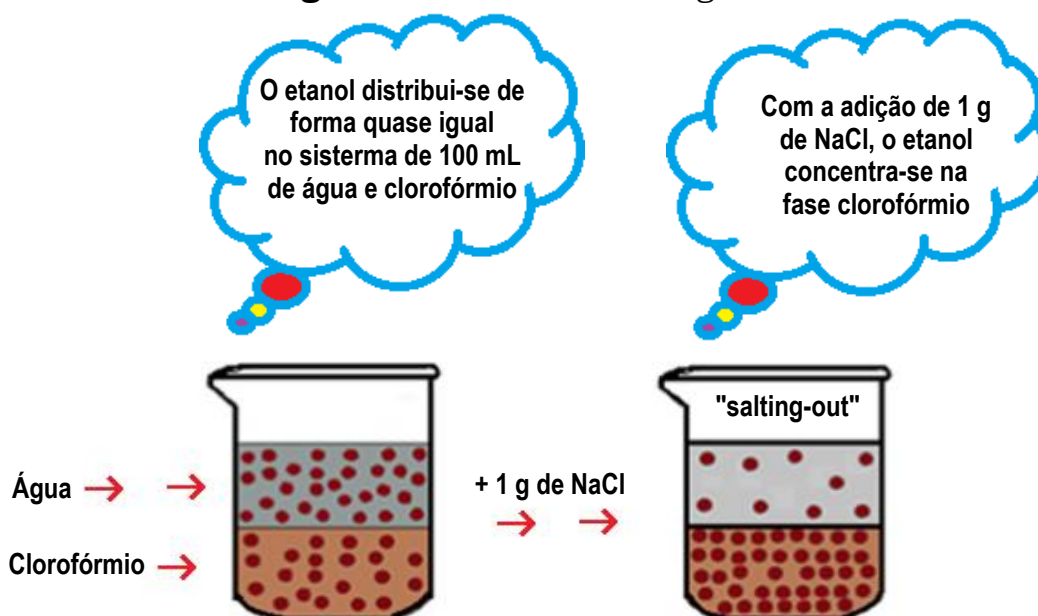


Fonte: <http://www.iq.ufrgs.br/biolab/images/courses/Aula-7---8-Propriedades-Fisicas---forças-intermoleculares>

A água e o eletrólito interagem fortemente através de forças intermoleculares do tipo íon-dipolo. A presença de um não eletrólito nesse meio é desfavorável e pode ocorrer uma intensa migração do soluto para a fase orgânica. Em resumo, o eletrólito diminuirá a solubilidade do composto orgânico na fase aquosa, isto é, ocorrerá uma dessolubilização do soluto e conseqüente migração para a fase mais apolar. Esse fenômeno é chamado de efeito “*salting-out*”, ou separação de fases induzida por sal.

O efeito “*salting-out*” ajuda muito na extração de substâncias orgânicas, uma vez que a concentração do composto orgânico diminuirá consideravelmente na fase aquosa, sendo sequestrado pela fase orgânica (Figura 11.4). O efeito “*salting-out*” é intensamente utilizado na quebra de emulsões durante procedimentos de extração líquido-líquido, na precipitação de sabões e precipitação de proteínas em experimentos de bioquímica.

Figura 11.4 – Efeito “*salting-out*”



Fonte: arte dos autores

11.3 – MECANISMO DA EXTRAÇÃO

O mecanismo de extração tem por objetivo tirar um soluto de uma fase líquida, usando-se uma 2ª fase líquida, imiscível com a primeira. A extração líquido-líquido é uma técnica básica em laboratórios químicos, onde é realizada usando-se um funil de separação. Faz parte da rotina de trabalho em laboratórios, com o intuito de isolar e purificar os produtos de reações químicas. Como ponto de partida, usa-se uma solução aquosa com volume “Vaq.”, expresso em mL, contendo “Wo” gramas de um soluto dissolvido. Acrescenta-se a essa solução aquosa um solvente orgânico “Vorg.”, imiscível com água, onde só se conhece o seu volume em mL. Duas perguntas cruciais se colocam, quando se realiza uma extração líquido-líquido:

01 – Na extração do soluto “Wo”, usa-se todo o solvente extrator “Vorg” de uma só vez, ou convém dividir o solvente e efetuar diversas extrações com volumes menores?

02 – Qual o procedimento que reduzirá ao máximo a perda do soluto “Wo”, decorrente da extração?

11.3.1 – Extração única com solvente orgânico

Se a extração for feita com todo o solvente orgânico “Vorg.” em uma única vez, restará o soluto “W₁”, do soluto original “Wo”, no volume “Vaq.” da fase aquosa. A extração não retirará todo o soluto “Wo” da fase aquosa “Vaq.”. Ficará na fase aquosa uma massa menor de soluto, aqui denominada de “W₁”.

A razão da distribuição “K” é igual à concentração do soluto na fase orgânica dividida por sua concentração na fase aquosa.

$$K = \frac{C_2 \rightarrow \text{Concentração no solvente 2}}{C_1 \rightarrow \text{Concentração no solvente 1}}$$

$$W_1 = W_0 - X_{\text{extraído}}$$

$$C_1 = W_1 / \text{Vaq.}$$

C₁ = concentração do soluto na fase aquosa após extração única.

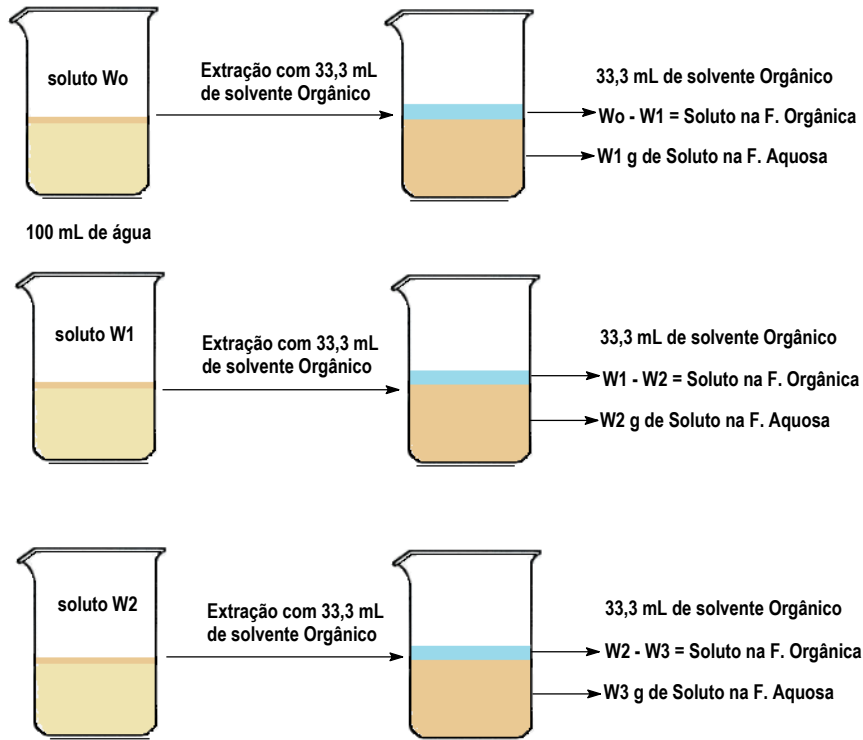
$$C_2 = (W_0 - W_1) / \text{Vorg.}$$

C₂ = concentração do soluto na fase orgânica após extração única.

11.3.2 – Várias extrações com solvente orgânico

A extração a partir de várias pequenas porções iguais do solvente é sempre melhor do que uma extração única de mesmo volume total. As extrações múltiplas, feitas na sequência, melhoram significativamente a transferência do soluto de um solvente para o outro (Figura 11.5).

Figura 11.5 – Extrações com pequenos volumes



Fonte: arte dos autores

11.4 – ANÁLISE DA FÓRMULA GERAL PARA VÁRIAS EXTRAÇÕES

Considerando-se as várias extrações com pequenos volumes do mesmo solvente orgânico, chega-se ao “ W_n ”. O soluto “ W_n ” é o resíduo que não se consegue extrair mesmo após muitas extrações. Para se chegar ao valor do “ W_n ”, pode-se traduzir essas extrações sucessivas em uma equação com a fórmula geral para o cálculo do “ W_n ”. Analisando a fórmula geral, percebe-se que, para se ter uma pequena massa de soluto não extraído “ W_n ”, deve-se ter um “ n ” grande na potência.

Fórmula geral

$$W_n = W_0 \left[\frac{V_{aq.}}{V_{org.} \times K + V_{aq.}} \right]^n$$

W_n = concentração de soluto que permanece na fase aquosa

W_0 = concentração original do soluto

$V_{aq.}$ = volume da fase aquosa

$V_{org.}$ = volume da fase orgânica

K = constante de partição

n = número de extrações

A potência “ n ” representa o número de extrações feitas. Se, por exemplo, um volume de solvente orgânico extrator for igual a 100 mL, dividido em 5 extrações de 20 mL, o “ n ” será igual a 5 e a equação será levada na potência 5.

11.4.1 – Exemplos práticos com aplicação da fórmula geral

11.4.1.1 – Extração única com 100 mililitros de benzeno

1 – Exercício resolvido e explicado

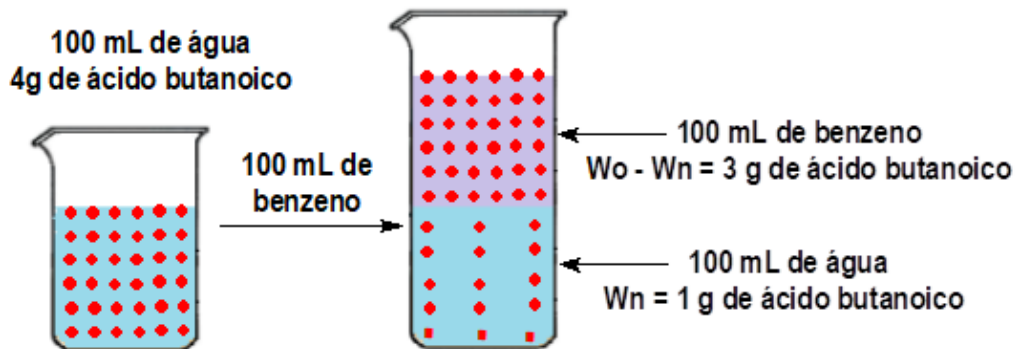
Sabe-se que o constante de partição “K”, entre água e benzeno em 15 °C, para o ácido butanoico é igual a 3. Determine a massa do soluto W_n , quando 4 g de ácido butanoico dissolvidos em 100 mL de água são extraídos uma única vez, com 100 mL de benzeno.

Aplicando-se a fórmula geral e substituindo-se os dados, tem-se:

$$W_n = W_o \left[\frac{V_{aq.}}{V_{org.} \times K + V_{aq.}} \right]^n \quad \therefore W_n = 4,0 \left[\frac{100}{(100 \times 3) + 100} \right] = \frac{400}{400} = 1,0 \text{ g}$$

Analisando-se o resultado de uma única extração com 100 mL de benzeno, percebe-se que a massa de soluto remanescente “ W_n ” é igual a 1 g de ácido butanoico.

Figura 11.6 – Extração única



Fonte: arte dos autores

Isso significa que, dos 4 g de ácido butanoico, massa total do soluto que se encontrava nos 100 mL de solução aquosa, 3 g foram extraídos pelo benzeno. Restou um soluto $W_n = 1 \text{ g}$, isto é, 1 g de ácido butanoico que não foi extraído e ficou na solução aquosa. O benzeno extraiu, portanto, 75% da massa de ácido butanoico (Figura 11.6).

11.4.1.2 – Extração múltipla com 100 mililitros de benzeno

1 – Exercício resolvido e explicado

Sabe-se que a constante de partição “K”, entre água e benzeno em 15 °C, para o ácido butanoico é igual a 3. Determine a massa do soluto W_n , quando 4 g de ácido butanoico, dissolvidos em 100 mL de água, são extraídos 3 vezes com 33,33 mL de benzeno.

Quando se divide o volume em 3 extrações de 33,33 mL, a fórmula geral é levada à potência “3”, expressando o número de extrações realizadas.

Aplicando-se a fórmula geral e substituindo-se os dados, tem-se:

$$W_n = W_o \left[\frac{V_{aq.}}{V_{org.} \times K + V_{aq.}} \right]^n \quad \therefore W_n = 4,0 \left[\frac{100}{(33,33 \times 3) + 100} \right]^3 = \frac{4.000.000}{7.998.800,059} = 0,5 \text{ g}$$

$$W_n = 0,5 \text{ g}$$

Foram extraídos 3,5 g, o equivalente a 87,5%

Analisando-se o resultado com 3 extrações de 33,33 mL de benzeno, percebe-se que a massa de soluto remanescente na fase aquosa “Wn” é igual a 0,5 g. Isso significa que, dos 4 g de ácido butanoico, massa total que se encontrava nos 100 mL de solução aquosa, 3,5 g foram extraídos pelo benzeno. O benzeno extraiu, portanto, 87,5% da massa de ácido butanoico, mostrando uma maior eficiência extrativa do que na extração única. Considerando-se esse resultado, conclui-se que é sempre melhor dividir o solvente extrator em frações menores para melhorar a sua eficiência extrativa.

O exame mais acurado da fórmula geral revela que “quanto menor for o coeficiente de partição entre os solventes, maior deverá ser o número de extrações para minimizar as perdas”. Os 2 cálculos feitos anteriormente são para solventes orgânicos como benzeno, octanol, tetracloreto de carbono (CCl₄) e clorofórmio, completamente imiscíveis com água. Se o solvente for ligeiramente miscível como, por exemplo, o éter dietílico, as expressões são aproximadas. Todavia, pode-se minimizar a perda da massa do soluto remanescente “Wn”, utilizando o efeito “salting-out”.

2 – Exercício resolvido – extração única

Uma massa de 8 g de um soluto, dissolvida em 100 mL de água, foi extraída com 150 mL de um solvente orgânico imiscível. Sabendo-se que a constante de partição “K” é igual a 10, determine a massa e o percentual extraído.

$$W_n = W_o \left[\frac{V_{aq.}}{V_{org.} \times K + V_{aq.}} \right] \quad \therefore W_n = 8,0 \left[\frac{100}{(150 \times 10) + 100} \right] = \frac{8}{216} = 0,5 \text{ g}$$

$$W_n = 0,5 \text{ g}$$

Foram extraídos 7,5 g, o equivalente a 93,75%

3 – Exercício – extração múltipla

Uma massa de 8 g de um soluto, dissolvida em 100 mL de água, foi extraída 3 vezes com 50 mL de um solvente orgânico imiscível. Sabendo-se que a constante de partição “K” é igual a 10, determine a massa e o percentual extraído.

$$W_n = W_o \left[\frac{V_{aq.}}{V_{org.} \times K + V_{aq.}} \right]^n \quad \therefore W_n = 8,0 \left[\frac{100}{(50 \times 10) + 100} \right]^3 = \frac{8}{216} = 0,04 \text{ g}$$

$$W_n = 0,04 \text{ g}$$

Foram extraídos 7,96 g, o equivalente a 99,6%

4 – Exercício resolvido e explicado

Uma solução contém 40,0 g de um composto A dissolvido em 100 mL de água. Sabendo-se que a constante de partição é igual a 4, pergunta-se:

01 – quanto do soluto pode-se extrair em extração única, utilizando 100 mL de éter dietílico?

02 – quanto do soluto pode-se extrair, empregando-se 3 extrações com 33,3 mL de éter dietílico?

EXTRAÇÃO ÚNICA

$$W_n = W_o \left[\frac{V_{aq.}}{V_{org.} \times K + V_{aq.}} \right]^n \quad \therefore W_n = 40 \left[\frac{100}{(100 \times 4) + 100} \right] = \frac{4000}{500} = 8 \text{ g}$$

$$W_n = 8 \text{ g}$$

Foram extraídos 32 g, o equivalente a 80 % da massa total

EXTRAÇÃO MÚLTIPLA

$$W_n = W_o \left[\frac{V_{aq.}}{V_{org.} \times K + V_{aq.}} \right]^n \quad \therefore W_n = 40 \left[\frac{100}{(33,33 \times 4) + 100} \right]^3 = \frac{40.000.000}{12.701.526,05} = 3,15 \text{ g}$$

$$W_n = 3,15 \text{ g}$$

Foram extraídos 36,85 g, o equivalente a 92,12% da massa total

Como já foi discutido anteriormente, na extração única, a perda do soluto é maior do que em extrações múltiplas. No último exercício resolvido, a extração única retira uma massa de 32 g de soluto da água, deixando 8 g na fase aquosa, mostrando uma eficiência extrativa de 80% da massa total. Realizando-se 3 extrações com 33,3 mL de éter dietílico, a perda é menor. As 3 extrações com éter dietílico retiraram 36,85 g do soluto da água, deixando na fase aquosa apenas 3,15 g, mostrando uma eficiência extrativa de 92,1% da massa total.

5 – Exercício resolvido

Dispõe-se de um sistema formado por 5,0 g de um soluto em 100 mL de água. Ao adicionar-se 150 mL de um solvente orgânico a esse sistema, quanto de soluto será extraído em extração única, e em 3 extrações de volumes iguais? O “K” desse sistema é igual a 10.

EXTRAÇÃO ÚNICA

$$W_n = W_o \left[\frac{V_{aq.}}{V_{org.} \times K + V_{aq.}} \right]^n \quad \therefore W_n = 5,0 \left[\frac{100}{(150 \times 10) + 100} \right] = \frac{500}{1600} = 0,31 \text{ g}$$

$$W_n = 0,31 \text{ g}$$

Foram extraídos 4,69 g, o equivalente a 93,8%

EXTRAÇÃO MÚLTIPLA

$$W_n = W_o \left[\frac{V_{aq.}}{V_{org.} \times K + V_{aq.}} \right]^n \quad \therefore W_n = 5,0 \left[\frac{100}{(50 \times 10) + 100} \right]^3 = \frac{5}{216} = 0,02 \text{ g}$$

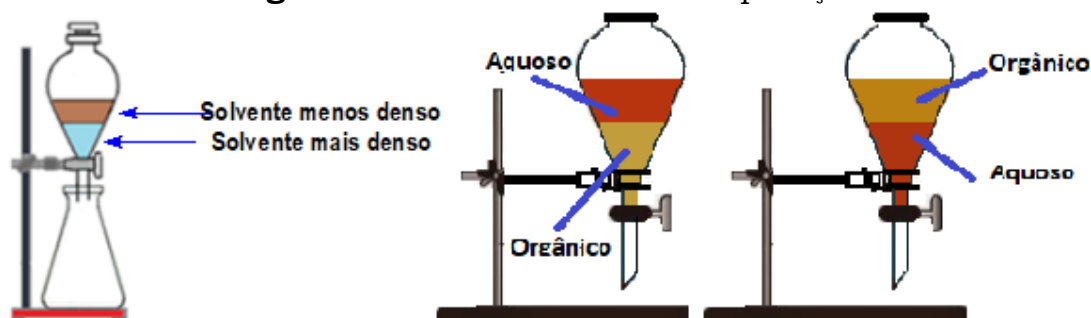
$$W_n = 0,02 \text{ g}$$

Foram extraídos 4,98 g, o equivalente a 99,6%

11.5 – FUNIL DE SEPARAÇÃO

É uma vidraria utilizada para separar líquidos imiscíveis entre si. O funil de separação existe em vários modelos, tamanhos e preços. O volume do funil deve ser duas vezes o volume total da solução a ser extraída. O funil de separação deve ser repousado em um anel preso ao suporte universal. A extração dependerá da solubilidade da substância a ser extraída entre as duas fases imiscíveis, e da facilidade com que o solvente possa ser separado do soluto (Figura 11.7).

Figura 11.7 – Uso de funil de separação



Fonte: traduzido e adaptado pelos autores

11.5.1 – Técnica de extração passo a passo

- 01 – Colocar a solução no funil de separação.
- 02 – Adicionar o solvente extrator.
- 03 – Colocar a tampa no funil de separação.
- 04 – Inverter e agitar o funil de separação, abrindo a torneira para aliviar a pressão interna, apontando a haste para cima.
- 05 – Descansar o funil de separação em anel afixado ao suporte universal, para que gradualmente ocorra a separação das fases.
- 06 – escoar e reunir as fases orgânicas.
- 07 – Secar a fase orgânica com um agente de dessecante.
- 08 – Recuperar o solvente orgânico em evaporador rotatório (Figura 9.16).
- 09 – Se o soluto for um líquido, fazer uma destilação fracionada.

11.5.1.1 – Aspectos teóricos

É importante lembrar que a pressão de vapor de misturas de líquidos imiscíveis é igual à soma das pressões de vapor de cada líquido quando puro, seguindo a lei de *Dalton* das pressões parciais. O éter dietílico, por exemplo, tem uma grande pressão de vapor no funil de decantação. Em uma temperatura ambiente de 30 °C, o éter dietílico tem uma pressão de vapor de 500 mmHg. A água, nessa temperatura, tem uma pressão de vapor de 32 mmHg, que somados aos 760 mmHg da pressão atmosférica, dará uma pressão de 1.580 mmHg, bem acima da pressão atmosférica. Por isso, a cada agitação mais vigorosa, é necessário inverter o funil e abrir a torneira para aliviar a pressão, cuidando para não apontar a haste para o rosto de alguém. Convém repetir-se os passos 3, 4 e 5 até que a atmosfera interna do funil esteja saturada com o vapor do solvente, não produzindo mais aumento de pressão por agitação. Após a agitação, coloca-se o funil no anel preso ao suporte universal, deixando em repouso

até a formação de duas fases bem definidas. Se o solvente orgânico for a camada superior, escorrer a fase aquosa pela haste e o solvente orgânico pela parte superior do funil, para evitar contato com a água na haste e vice-versa. Colocar novamente a camada aquosa no funil e repetir as extrações tantas vezes quantas for a recomendação da técnica. O número de extrações é variável e dependente do coeficiente de partição.

“Quanto menor for o coeficiente de partição, mais extrações são necessárias para minimizar as perdas”.

O final da extração poderá ser determinado, colocando-se algumas gotas da fase aquosa em um vidro de relógio. Em seguida, evaporam-se essas gotas em chapa quente, ou com secador de cabelo até a secura. Se a formação de resíduo sólido for mínima, a extração pode ser considerada concluída.

As fases orgânicas das várias extrações devem ser reunidas e tratadas para recuperar o soluto extraído. Em rotavapor (Figura 9.16), evapora-se o solvente, restando o soluto. Em seguida, realiza-se o ponto de fusão da substância. Caso o ponto de fusão tenha um desvio para menor de 5 °C do dado registrado na literatura, recomenda-se uma recristalização do soluto.

11.5.2 – Problema encontrado nas extrações

11.5.2.1 – Formação de emulsões

Com alguma frequência, a agitação vigorosa do funil de separação pode fazer com que micropartículas da fase orgânica fiquem em suspensão na fase aquosa ou vice-versa, formando-se uma emulsão. A emulsão é uma suspensão coloidal de um líquido em outro. Sua formação dificulta a separação das fases.

Um coloide possui partículas de tamanho intermediário, entre as de uma solução verdadeira e as de uma suspensão. A formação de emulsões e espumas pode transformar a simples extração em grande dor de cabeça. A emulsão tende a formar-se quando estão presentes nas duas fases imiscíveis moléculas ambifílicas, ou anfipáticas, que se dissolvem tanto na fase aquosa, quanto na fase orgânica.

Os solutos ambifílicos possuem regiões polares e regiões apolares, de maneira que a parte polar da molécula interage com a água e a parte apolar, com a porção apolar do solvente extrator. Existem dois casos que podem levar à formação de emulsões:

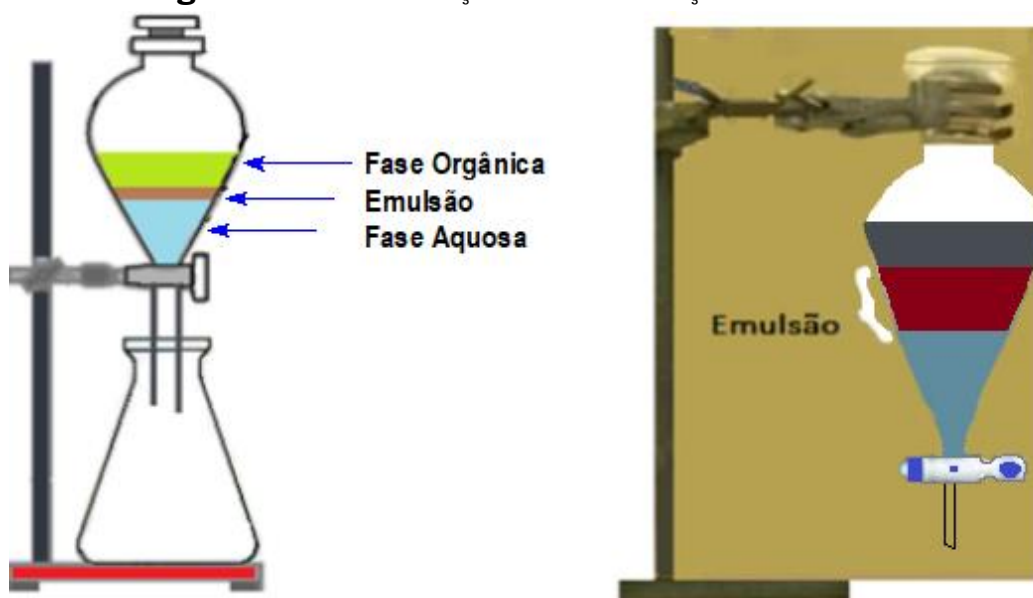
- 01 – presença de material muito viscoso;
- 02 – pequena diferença de densidade entre as duas fases imiscíveis.

Um material muito viscoso demora mais tempo para separar-se da outra fase. As fases, com densidades muito próximas, têm dificuldades de separar-se após a agitação. Para resolver o problema da emulsão, recomenda-se o uso de algumas técnicas (Figura 11.8).

A primeira conduta, na realidade, é ter calma, pois a maioria das emulsões quebram-se quando deixadas em repouso por pelo menos 24 horas. Entretanto, às vezes, o tempo de repouso necessário é bem maior, fazendo-se necessária uma atitude mais rápida. O primeiro procedimento utilizado é a agitação cuidadosa

da superfície da emulsão com um bastão de vidro. Essa técnica pode quebrar mecanicamente a superfície da emulsão, funcionando melhor quando as células da dispersão coloidal da emulsão forem grandes.

Figura 11.8 – Extração com formação de emulsão



Fonte: adaptado pelos autores

Todavia, a clássica técnica é usar o efeito “*salting-out*” pela adição de cloreto de sódio (NaCl) à fase aquosa. Esse sal, além de aumentar as interações polares da fase aquosa, torna-a mais densa, facilitando a separação, independentemente do solvente ser mais ou menos denso do que a água.

A adição de etanol também é muito útil, embora a ação seja em sentido contrário, reduzindo as interações polares do meio aquoso e diminuindo a sua densidade, o que é útil, particularmente, quando a fase orgânica é mais densa do que a água.

Se, porventura, a emulsão for devido à presença de material coloidal ou viscoso, muitas vezes, uma filtração por gravidade ou uma centrifugação pode acelerar a quebra da emulsão, auxiliando na remoção de eventuais substâncias poliméricas resinosas presentes. Enfim, a atitude mais exitosa de combater uma emulsão é evitar que ela se forme. Portanto, recomenda-se sempre submeter o funil de separação a uma agitação suave, com movimentos circulados com inversões e retornos à posição normal. Esse conjunto de atitudes normalmente mostram medidas eficazes para resolver o problema da formação de emulsões.

11.6 – TAREFAS PRÁTICAS

- ▶▶ Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Ácido mandélico
- Clorofórmio
- Éter dietílico

- n-octanol
- Solução de ácido acético 1 M
- Solução de fenolftaleína
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 M (NaOH)
- Solução de hidróxido de sódio 1 M (NaOH)

Materiais

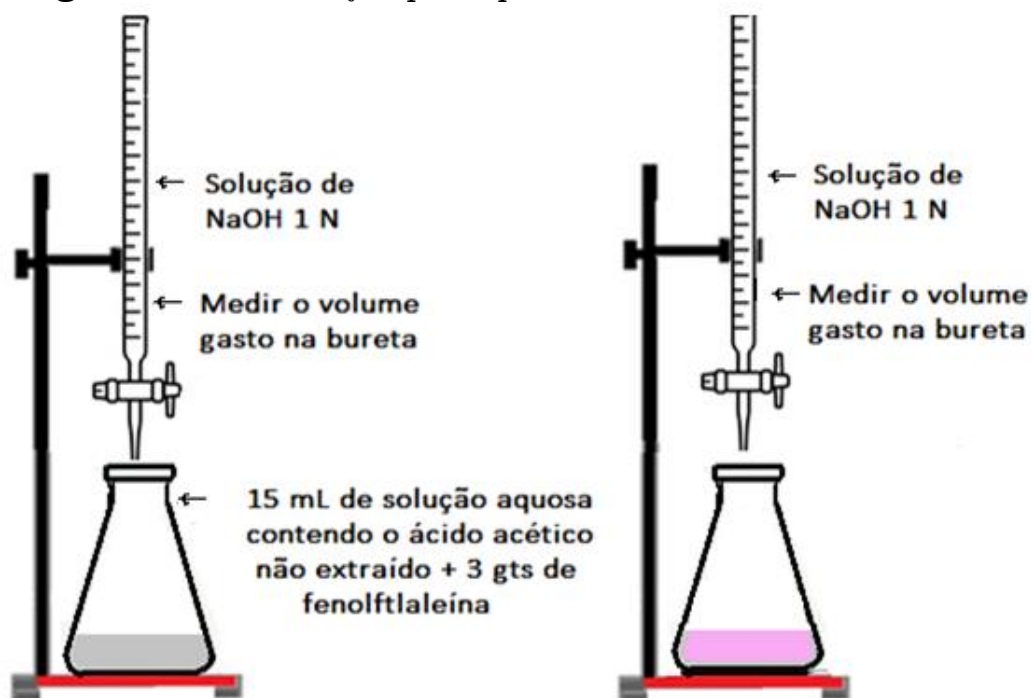
- Água destilada
- Banho-maria
- Bastão de vidro
- Béquer
- Bureta
- *Erlenmeyer*
- Frasco lavador
- Funil de separação
- Mufas e agarradores
- Papel indicador universal
- Suporte universal

Nota – A eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

ATIVIDADE 1

Calcule a constante de partição “K” do ácido acético para o sistema água-clorofórmio. Lembre-se de que o coeficiente de partição pode ser determinado por método titulométrico.

Figura 11.9 – Titulação para quantificar o soluto não extraído



Fonte: arte dos autores

Técnica

Prepare uma solução 1 M de ácido acético. Utilize 15 mL dessa solução e extraia uma única vez, com 15 mL de clorofórmio. A extração deve ser feita conforme descrito anteriormente, utilizando o funil de separação. Remova a tampa do funil de separação para deixar escorrer o clorofórmio, que é mais denso. Tire os 15 mL da fase aquosa por cima e coloque em um *Erlenmeyer*, com 3 gotas de solução de fenolftaleína, e titule com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 1 M (Figura 11.9).

ATIVIDADE 2

Admitindo-se que na titulação tenham sido gastos exatos 9 mL da solução padronizada de hidróxido de sódio 1 N, calcule o valor da constante de partição “K” para a extração com clorofórmio.

Exercício resolvido passo a passo

- Uma solução de ácido acético 1M.
1000 mL----- 60 g
15 mL-----x
X = 0,9 g de ácido acético

Realizada a extração com 15 mL de clorofórmio, a fase aquosa é colocada no *Erlenmeyer* e titulada com solução 1 N de hidróxido de sódio, tendo sido gastos exatos 9 mL da base.

- Foram gastos na bureta 9 mL de solução de NaOH 1N.
1000 mL -----40 g
9 mL -----X g
X = 0,36 g de NaOH
40 g neutralizam-----60 g
0,36 g -----Y
Y = 0,54 g
Y = 0,54 g de ácido acético não extraído pelo clorofórmio
0,9 g – 0,54 g = 0,36 g de ácido acético extraído pelo clorofórmio.

$$K = \frac{C_2 \rightarrow \text{Concentração no solvente 2}}{C_1 \rightarrow \text{Concentração no solvente 1}}$$

C_1 = concentração do soluto na fase aquosa após extração única.

C_2 = concentração do soluto na fase orgânica após extração única.

K = coeficiente de partição

“K” = 0,36 g/0,54 g = 0,66

40% do ácido acético é extraído pelo clorofórmio

ATIVIDADE 3

Siga a mesma sequência de passos do exercício resolvido na “atividade 2”. Repita a extração, usando 15 mL de éter dietílico. Em *Erlenmeyer*, com gotas de fenolftaleína, faça a titulação de 15 mL da fase aquosa extraída. Anote o volume da solução padronizada de hidróxido de sódio 1 N gasto na bureta e calcule o valor da constante de partição “K”.

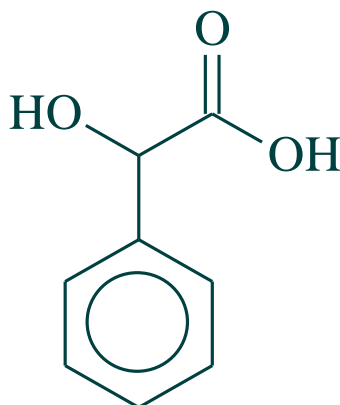
ATIVIDADE 4

Uma solução de 1 g de ácido valérico em 100 mL de água destilada foi agitada por 1 minuto com 10 mL de éter dietílico. A análise titulométrica, com solução hidróxido de sódio 1 N, mostrou que 80% da massa do ácido foi transferida para a fase orgânica. Determine o valor de constante de partição “K”.

11.7 - ATIVIDADE COMPLEMENTAR - DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO ÁCIDO MANDÉLICO EM SISTEMA ÓLEO-ÁGUA

11.7.1 - Objetivos

- 01 – Avaliar a solubilidade do ácido mandélico em água e éter dietílico, estabelecendo o coeficiente de partição “K”.
- 02 – Determinar qual dos solventes tem a maior constante de partição.
- 03 – Justificar teoricamente os diferentes valores de partição nos dois solventes.
- 04 – Determinar a concentração de ácido mandélico em mols/L em cada um dos solventes.
- 05 – Exercitar a técnica de titulação e cálculos de equivalência na neutralização ácido base.



11.7.2 - Introdução e aspectos gerais

Nos últimos anos, o coeficiente de partição tornou-se um preceito físico-químico de grande interesse. O coeficiente de partição “K”, geralmente avaliado para o sistema n-octanol/água, é amplamente utilizado como medida confiável da hidrofiliicidade (solubilidade em água) e lipofiliicidade (solubilidade em lipídeos).

O coeficiente de partição representa a mais informativa e a mais bem sucedida propriedade usada em química medicinal, explicando as interações entre o receptor de fármacos e a membrana biológica. Esse parâmetro é fundamental para o desenho e o desenvolvimento de novos medicamentos. Os dados mais extensos e úteis do coeficiente de partição foram obtidos simplesmente por agitação de um soluto com dois solventes imiscíveis e, em seguida, analisando a concentração do soluto em uma das duas fases, no clássico procedimento de agitação do funil de separação (“shake-flask”).

Para determinar-se o valor de “K”, realiza-se um experimento no qual se mistura uma massa conhecida de uma substância em um solvente orgânico

imiscível com a água, como n-octanol, clorofórmio, ou éter dietílico. Esses solventes imitam de forma aproximada a fase oleosa, formando-se uma razoável separação da fase orgânica e aquosa.

ATIVIDADE 1 – TÉCNICA

Coloque exatamente 1,00 g de ácido mandélico em 100 mL de água destilada contida em um béquer, e agite com bastão de vidro. Transfira 10 mL dessa solução de ácido mandélico para um *Erlenmeyer*, acrescente 3 gotas de solução de fenolftaleína, e titule com uma solução de hidróxido de sódio padronizada de concentração 0,1 molar. Proceda de forma cautelosa, para não perder o ponto de viragem.

ATIVIDADE 2 – TÉCNICA

Transfira 10 mL de solução de ácido mandélico para um funil de separação, adicione 10 mL de n-octanol com densidade igual 0.83g/cm^3 e agite com cuidado por 2 minutos. Deixe em repouso até separação completa das fases. Recolha a fase aquosa inferior em um *Erlenmeyer*, acrescente 3 gotas de solução de fenolftaleína e titule com solução de hidróxido de sódio padronizada de concentração 0,1 molar. Proceda de forma cuidadosa, para não perder o ponto de viragem.

ATIVIDADE 3

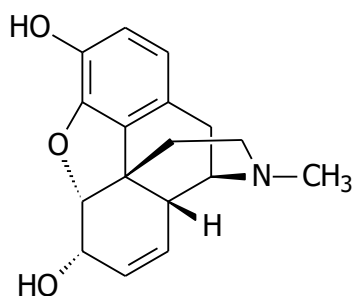
- 01 – Calcule a concentração molar de ácido mandélico presente em 10 mL da solução aquosa.
- 02 – Calcule a concentração molar de ácido mandélico em 10 mL da solução aquosa, após a extração com n-octanol.
- 03 – Calcule a concentração molar de ácido mandélico que passou para a fase do n-octanol.
- 04 – Calcule o coeficiente de partição do ácido mandélico nos sistemas de solventes usados.

11.8 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

- 01 – Foram dissolvidos 5 mL de ácido acético, densidade 1,049, em 210 mL de água. Uma alíquota de 50 mL dessa solução foi extraída vigorosamente, com 30 mL de éter dietílico, uma única vez. Em seguida, a fase aquosa extraída foi titulada com uma solução padronizada 0,3 molar de hidróxido de sódio, tendo sido consumidos na bureta 30 mL da base para alcançar a viragem da fenolftaleína. Determine a constante de partição para esse sistema.
- 02 – Como se procede para realizar um efeito de “*salting-out*” em sistema de duas fases imiscíveis?
- 03 – Um laboratorista começou uma tarefa de extração de nicotina, utilizando éter dietílico. Logo percebeu uma pequena rachadura no funil de decantação. Fazendo um teste, verificou que aparentemente não havia vazamento. Colocou 50 mL de extrato aquoso de tabaco e 50 mL de éter dietílico no funil de decantação de 500 mL. Iniciou uma vigorosa agitação. Agitava e colocava o funil no suporte para obter a separação de fases. Após repetir várias vezes a agitação,

o funil explodiu no rosto do laboratorista. Qual(is) o(s) grande(s) erro(s) do laboratorista?

- 04 – Um volume de 500 mL de uma solução 1 M de ácido acético, contida em um funil de separação de um litro, foi extraída 3 vezes com 100 mL de éter dietílico. Sabendo-se que a constante de partição “K” para esse sistema de solventes é igual a 4, determine a massa de ácido acético que permanece na fase aquosa após as extrações.
- 05 – Se esse procedimento descrito na questão anterior tivesse sido feito uma única vez, com 300 mL de éter dietílico, a eficiência extrativa seria a mesma?
- 06 – Foram dissolvidos 6,0 g de morfina em 150 mL de água. Como solvente extrator foi usado o éter dietílico. O coeficiente de partição da morfina no sistema éter dietílico e água é igual a 0,33, o que indica uma extração bastante pobre. Mostre, através de cálculos, que a utilização de 3 volumes de 100 mL de éter dietílico é mais eficiente que uma extração única com 300 mL.



- 07 – Explique por que é necessário remover a tampa do funil de separação para que o líquido nele contido possa escoar através da torneira.

SITES CONSULTADOS

A-Level Pre-Lab Video for Using a Separating Funnel

<https://blog.pensalab.com.br/6-tecnicas-para-quebra-de-emulsao-durante-procedimento-de-extracao-de-oleos-em-agua>

<https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/decantacao-com-funil-bromo.htm>

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Solvente>

http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6886

<https://www.manualdaquimica.com/fisico-quimica/titulacao>.

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1920/nernst/biographical/>

R. T. Smedberg. J. Chem. Educ. 71 (3), 269 (1994) – Traduzido e adaptado pelos autores.

EXTRAÇÃO COM SOLVENTES QUIMICAMENTE ATIVOS

12.1 – INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

A extração quimicamente ativa, que envolve uma reação química, tem como objetivo alterar as características químicas de um soluto, a fim de mudar sua constante de distribuição. Esse tipo de extração utiliza soluções diluídas de hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) ou ácido clorídrico (HCl), que reagem quimicamente com a substância a ser extraída, alterando a solubilidade nas fases extratoras. É muito usada na separação de componentes de uma mistura, ou na remoção de impurezas que acompanham um composto orgânico principal.

A extração por solventes quimicamente ativos baseia-se em uma reação do tipo ácido-base, na qual o produto salino é solúvel na fase aquosa e insolúvel ou pouco solúvel no solvente orgânico. Como exemplo característico, pode-se usar um ácido carboxílico e um hidrocarboneto, reagindo com a base hidróxido de sódio (NaOH) a 5%. Noções de química elementar levam-nos a concluir que o ácido carboxílico reage com a base e o hidrocarboneto não. O ácido, ao reagir, forma um sal solúvel na fase aquosa.

A substância ácida ou básica, após a separação da fase aquosa, é recuperada por mudança do pH seguida de extração com um solvente orgânico apropriado. Assim, para extrair uma substância ácida contida em uma solução orgânica, utiliza-se uma solução básica com quatro unidades de pH a mais do que o pKa do ácido a ser extraído. Os ácidos carboxílicos alifáticos, por exemplo, de pKa em torno de 5 são facilmente extraídos com uma solução aquosa básica de pH igual ou superior a 9.

No caso de extração de bases, usam-se soluções ácidas com pH cerca de 4 unidades menores do que o pKa do ácido conjugado da base em questão. A Tabela 12.1 mostra alguns valores de pH de soluções aquosas usadas para extrair ácidos e bases de soluções imiscíveis com água. São apresentados valores de pKa de algumas substâncias e seus pH's aproximados em soluções aquosas, corriqueiramente usadas para fazer-se a extração com soluções quimicamente ativas.

Tabela 12.1 – pH para extração de substâncias ácidas e básicas

COMPOSTOS	pKa aproximado	pH da solução reativa
Ácidos minerais	1	4
Ácidos aromáticos	4	8
Ácidos alifáticos	5	9
Fenóis	10	14
Aminas aromáticas	5	1
Piridinas	6	2
Aminas alifáticas	11	7

Fonte: elaborado pelos autores

Na Tabela 12.2 são apresentados valores aproximados de pH de algumas soluções aquosas a 10% em massa, usadas em extrações.

Tabela 12.2 – pH de soluções aquosas a 10% em massa

Soluções ácido/base a 10%	pH aproximado
HCl	0
H ₂ SO ₄	0
CH ₃ COOH	3
NaHCO ₃	8
Na ₂ CO ₃	11
NaOH	14

Fonte: elaborado pelos autores

Muitas vezes, dos solutos são conhecidos apenas os valores das constantes de acidez (K_a), que se encontram tabelados em manuais específicos de dados físico-químicos. Uma vez conhecido o valor do K_a do soluto, calcula-se o pK_a, utilizando-se a expressão logarítmica:

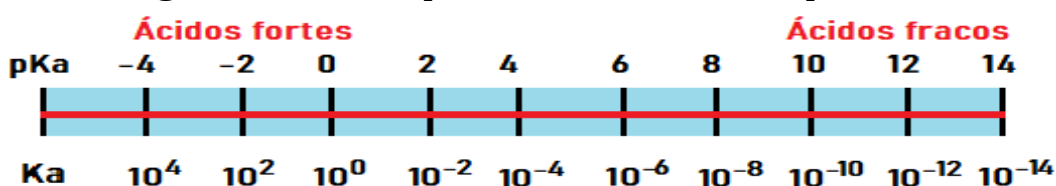
$$pK_a = -\log K_a$$

O pK_a é o logaritmo negativo de base 10 da constante de dissociação do ácido (K_a) de uma solução. O pK_a, por aproximação, pode ser comparado ao pH:

“Quanto maior o pK_a, mais básica é a substância; quanto menor o pK_a, mais ácida é a substância”.

Portanto, o composto de maior acidez é sempre o de menor pK_a e o composto de menor acidez é sempre o de maior pK_a.

Figura 12.1 – Comparativo de acidez entre pK_a x K_a



Fonte: traduzido e adaptado pelos autores

12.2 – CÁLCULO DO pK_a A PARTIR DO K_a

1 – Exercício resolvido

Calcule o pK_a do ácido acético cuja constante de acidez (K_a) é igual 1,75 x 10⁻⁵.

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_a = -\log 1,75 \times 10^{-5}$$

$$pK_a = -\log 1,75 - (-5 \log 10)$$

$$pK_a = -\log 1,75 + 5 \times 1$$

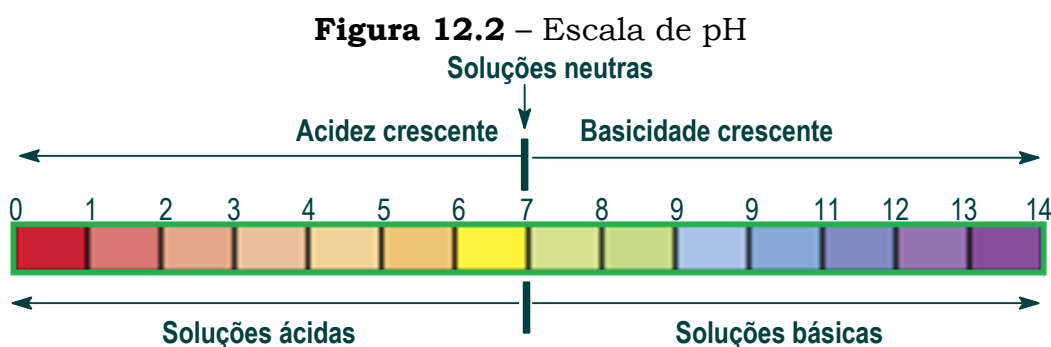
$$pK_a = -0,2430 + 5$$

$$pK_a = 4,76$$

12.3 – ESCALA DE pH E MEDIÇÕES COM PHMETRO

A escala de pH mede o grau de acidez ou alcalinidade de uma substância, podendo variar de 0 a 14. A sigla pH significa potencial hidrogeniônico indicador da acidez, neutralidade ou alcalinidade de qualquer meio. A 25 °C uma solução neutra tem um valor de pH igual a 7,0, o que indica uma concentração de $[H^+]$ igual à concentração $[HO^-]$ (Figura 12.2).

“Quanto menor o valor do pH de uma substância, maior a concentração de íons $[H^+]$ e menor a concentração de íons $[HO^-]$ ”.

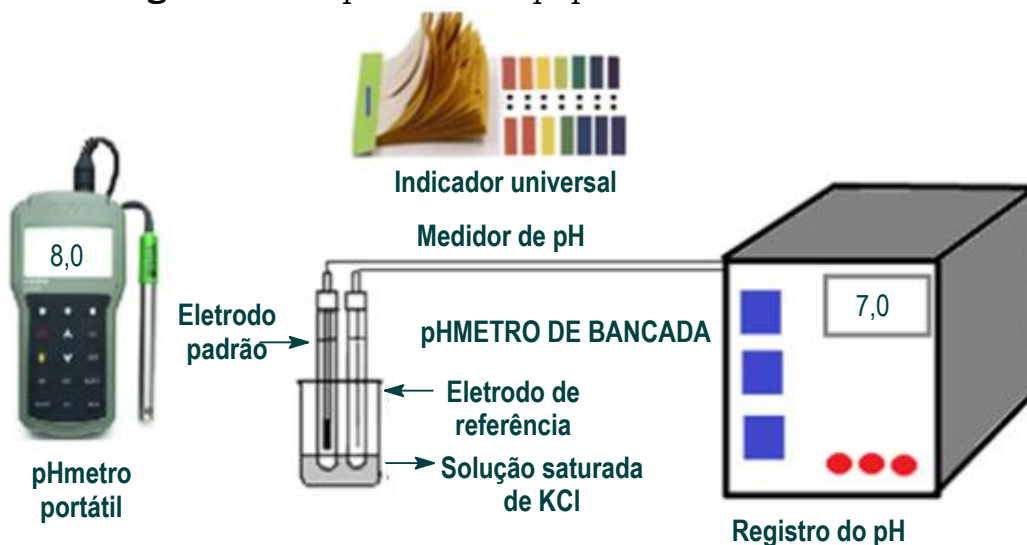


Fonte: arte dos autores

O pH pode ser facilmente determinado por um medidor de pH (pHmetro), um equipamento eletrônico com vários fabricantes nacionais ou importados. O preço desses aparelhos está relacionado com a sensibilidade e com as leituras analíticas ou semianalíticas de pH. A utilização do papel indicador universal é a forma mais econômica de controle desse fundamental parâmetro físico-químico (Figura 12.3).

“Quanto maior a precisão da leitura, mais caro é o equipamento”.

Figura 12.3 – pHmetros e papel indicador universal



Fonte: adaptado pelos autores

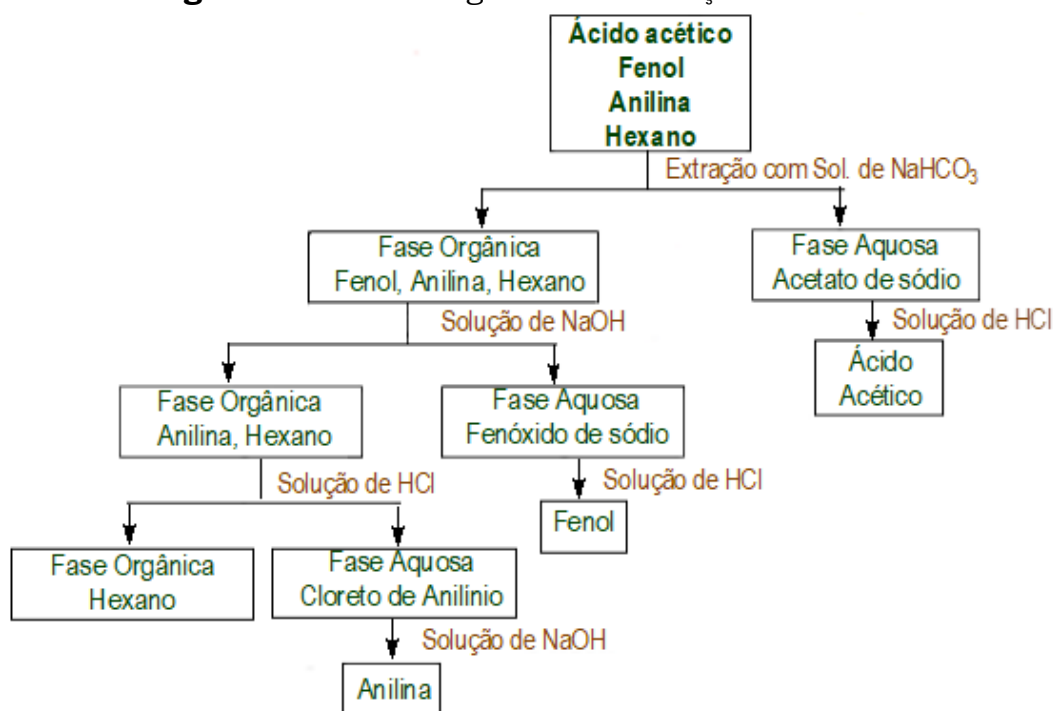
É importante entender que todos os modelos de medidores de pH precisam ser calibrados periodicamente. Essa calibração é realizada em solução tampão ácida com pH entre 4 e 7 em caso de medição de pH de substância ácida e em solução tampão com pH entre 7 e 9 em caso de medição de pH de substância básica.

12.4 – FLUXOGRAMA DE EXTRAÇÃO ÁCIDO-BASE

A extração ácido-base é um procedimento que se vale de extrações líquido-líquido sequenciais, para o isolamento de ácidos e bases presentes em soluções, considerando unicamente as suas propriedades químicas. Essa extração é rotineiramente feita durante as etapas de purificação após reações químicas, e para o isolamento de compostos e produtos naturais como alcaloides, flavonoides e taninos.

A extração torna-se uma ferramenta útil na separação de compostos orgânicos, caso tenham sido escolhidos os solventes de extração adequados. Na prática, normalmente uma das fases é a água ou uma solução aquosa e a outra um solvente orgânico, preferencialmente imiscível com a água. A Figura 12.4 mostra um modelo de fluxograma de extração com solventes quimicamente ativos, realizando uma sequência de reações ácido/base, objetivando a separação das seguintes substâncias: ácido acético, fenol, anilina e n-hexano.

Figura 12.4 – Fluxograma de extração ácido-base



Fonte: arte dos autores

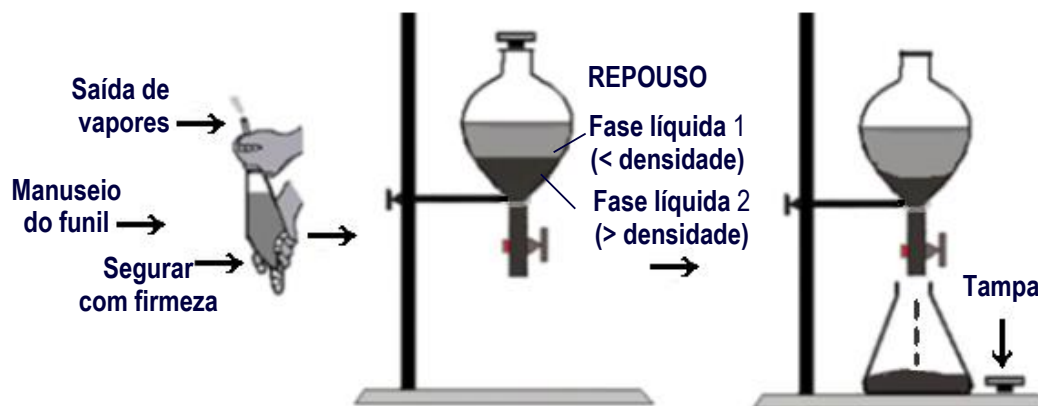
12.4.1 – Procedimento padrão da extração simples

A operação é efetuada em um funil de separação, com agitação da solução a ser extraída com o solvente de extração. A capacidade do funil deve ser tal que o volume ocupado não exceda a $\frac{3}{4}$ do volume total. Após a agitação, deixa-se o funil em repouso até a separação completa das fases. No caso de solventes muito voláteis, como éter dietílico, a pressão interna do sistema deve ser constantemente

aliviada durante a agitação. Caso esse detalhe seja esquecido, há risco de explosão. (Ver o tópico 11.5.1.1)

Para aliviar a pressão interna, inverte-se o funil, firmando a tampa, abrindo-se diversas vezes a torneira com cuidado. Durante esse procedimento, nunca apontar a haste do funil para o próprio rosto ou para o rosto de outra pessoa (Figura 12.5).

Figura 12.5 – Técnica de extração simples líquido-líquido



Fonte: adaptado pelos autores

A mesma precaução deve ser tomada na extração de ácidos com soluções de carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou bicarbonato de sódio (NaHCO_3), devido ao aumento de pressão interna ocasionada pela pressão de vapor resultante da formação do gás carbônico (CO_2). Para separar as camadas, basta colocar o funil na posição vertical e aguardar a separação das fases. Após a separação, retira-se a tampa do funil e abre-se cuidadosamente a torneira para proceder o escoamento da fase mais densa.

12.4.2 – Efeito de dessolubilização

Se a constante de partição “K” for menor do que 1, a extração única não será muito eficiente. Cada caso precisa ser meticulosamente analisado. Algumas vezes, pode-se aumentar o coeficiente de distribuição pela adição à solução aquosa de sais inorgânicos como NaCl , Na_2SO_4 ou NH_4Cl .

A adição de sais diminui consideravelmente a solubilidade da maior parte dos solutos orgânicos em água, provocando o conhecido evento da dessolubilização. Esse importante fenômeno, mais conhecido como efeito “*salting-out*”, altera significativamente o valor da constante de partição “K”, possibilitando, na maior parte das vezes, uma separação plenamente satisfatória.

12.4.3 – Prevenção da formação de emulsões

Durante o processo de extração, pode ocorrer a formação de uma emulsão, isto é, gotas de uma fase permanecerem em suspensão na outra fase. Para quebrar a emulsão, em alguns casos, basta deixar a mistura em repouso por uns 30 minutos. Em outros casos, a emulsão persiste por horas ou mesmo por dias.

Uma das causas da formação de emulsão está relacionada com diferenças muito pequenas de densidade entre as duas fases. A adição de uma 3ª substância, capaz de aumentar a diferença de densidade entre os solventes, pode contribuir para quebrar a emulsão. O n-hexano é normalmente utilizado para diminuir e o tetracloreto de carbono (CCl₄) para aumentar a densidade de soluções orgânicas.

A adição de cloreto de sódio (NaCl) aumenta a densidade da fase aquosa, enquanto a adição de solventes orgânicos miscíveis com água, como etanol, tende a diminuir a densidade da água. Emulsões também podem ocorrer em extrações envolvendo soluções básicas. Isso ocorre porque o sal orgânico formado tem, muitas vezes, características tensoativas emulsificantes. A adição de algumas gotas de ácido acético, muitas vezes, resolve esse problema.

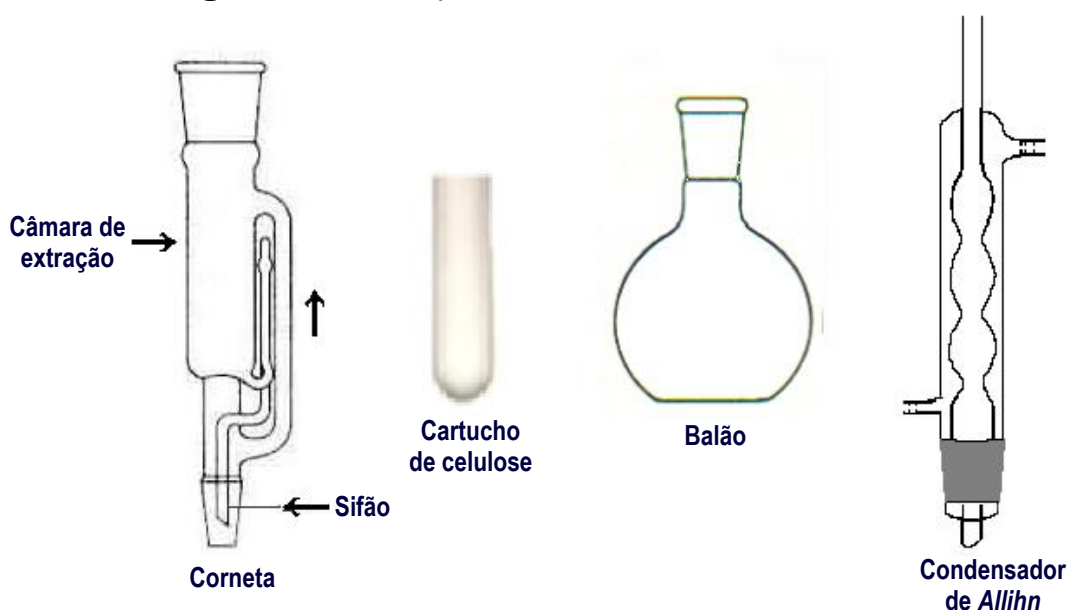
A emulsão, uma vez formada, pode ser corrigida tomando-se as precauções anteriormente descritas. Para evitar a formação de emulsões, recomenda-se uma agitação do funil de separação mais parcimoniosa e por um tempo mais longo.

12.5 – EXTRAÇÃO CONTÍNUA COM EXTRATOR SOXHLET

Quando a constante de partição “K” é muito pequena, não se recomenda a extração líquido-líquido por causa do gasto excessivo de solvente com pouco resultado prático. Prefere-se, nesses casos, o método da extração contínua, que utiliza um volume relativamente pequeno solvente. Um aparelho comum chamado de extrator *Soxhlet* pode ser a solução. Abaixo estão mostradas as 3 peças básicas e um cartucho de celulose que fazem parte da montagem do extrator *Soxhlet* (Figura 12.6).

Em cada ciclo da operação, a amostra entra em contato com o solvente puro condensado no condensador de *Allihn*. Dessa forma, a extração é altamente eficiente, empregando-se um volume reduzido de solvente extrator.

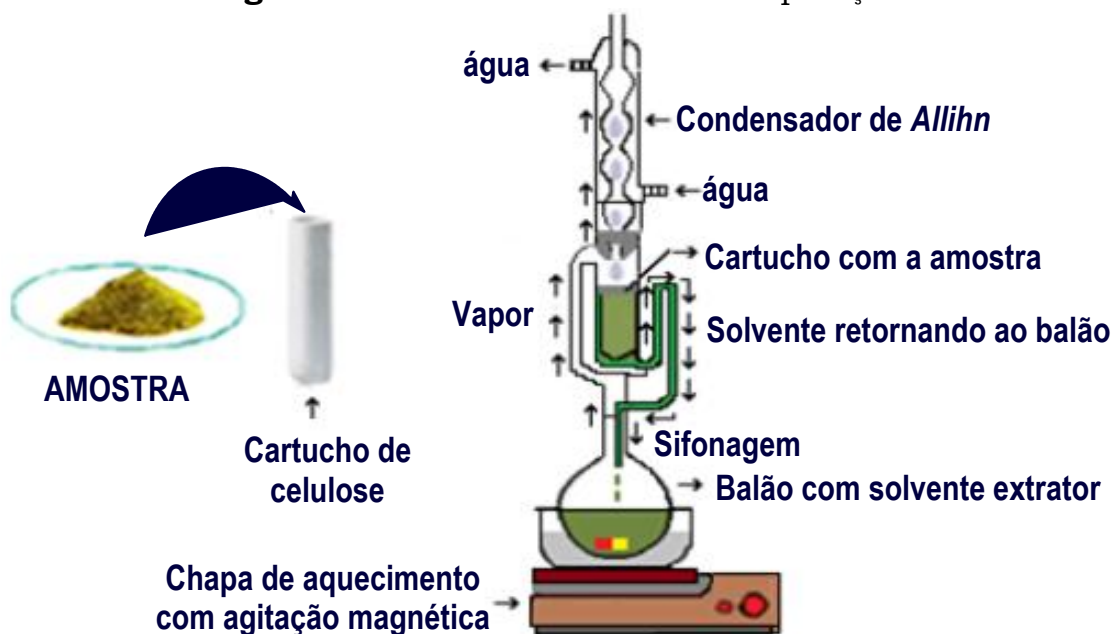
Figura 12.6 – Peças de extrator Soxhlet



Fonte: <https://www.fossanalytics.com/extracao-soxhlet>

A massa da amostra seca é colocada no cartucho de celulose na câmara extratora da corneta, completando-se a montagem da técnica do extrator *Soxhlet* (Figura 12.7). O solvente extrator colocado no balão é calculado em volume suficiente, de modo a nunca secar no balão durante a acumulação na câmara extratora. O vapor quente do solvente tem a sua rota própria de ascensão, sendo condensado no condensador de *Allihn*, começando a gotejar e encher aos poucos a câmara extratora.

Figura 12.7 – Extrator Soxhlet em operação



Fonte: adaptado pelos autores

Esse processo pode demandar um tempo de uns 15 minutos no primeiro enchimento, quando a amostra seca a ser extraída torna-se impregnada de solvente. Assim que o solvente na câmara extratora atingir o nível do topo do sifão, inicia-se um processo de fluxo retornante, chamado de sifonagem. No evento da sifonagem, o solvente escoo retornando para o balão, esvaziando-se a câmara extratora, extraíndo as substâncias solúveis. A técnica de extração pode requerer um tempo de algumas horas até exaurir a amostra confinada no cartucho de celulose. O processo é uma operação autocontrolada menos laboriosa e muito mais econômica, por empregar um volume pequeno de solvente.

LEITURA RECOMENDADA

★★ O PERSONAGEM QUE FEZ HISTÓRIA



★ 12 de janeiro de 1848
+ 05 de maio de 1926

O *Franz Ritter von Soxhlet*, filho de um imigrante belga, nasceu em 12 de janeiro de 1848, em *Brünn*, distrito de *Hildburghausen* na *Alemanha*. Estudou química na *Universidade de Leipzig* e medicina na *Universidade Luterana de Halle-Wittenberg*. De 1879 até 1913, foi professor na *Universidade Técnica de Munique*, lecionando fisiologia animal e laticínios. Dedicou-se ao estudo dos derivados do leite, com destaque para os queijos e para os processos utilizados pela indústria queijeira. O professor *Soxhlet* é mais conhecido como o primeiro cientista a fracionar as proteínas do leite em caseína, albumina, globulina e lactoproteína. Em 1886, propôs que a pasteurização fosse aplicada para a higienização e a conservação do leite e de outras bebidas em toda a *Alemanha*, para evitar a transmissão de doenças infecciosas. Além disso, em notável feito, descreveu pela 1ª vez o açúcar presente no leite, a lactose. O professor *Soxhlet* conquistou um lugar na história da medicina por seu trabalho na esterilização da alimentação infantil, em porções balanceadas individuais, sendo reconhecido como o reformador da nutrição infantil. O professor *Soxhlet* era considerado um gênio inventor e hábil cientista em inúmeras áreas, tendo inventado o extrator de *Soxhlet*, em 1879, notabilizando-se pela invenção, que é usada até hoje. A ideia do extrator surgiu quando trabalhava no fracionamento das lactoproteínas do leite. Em 1893, ele descreveu as diferenças químicas entre o leite humano e o leite de vaca. Em 1900, ele investigou e associou o raquitismo infantil na *Alemanha* à falta de sais de cálcio presentes no leite e ausentes em outras alimentações infantis. Faleceu em 5 de maio de 1926 em *Munique*, *Alemanha*.

12.6 – TAREFAS PRÁTICAS

►► Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Acetona
- Ácido acetilsalicílico
- Ácido benzoico
- Anilina
- Bicarbonato de sódio (NaHCO_3)
- Cafeína
- Cloreto de sódio (NaCl)
- Clorofórmio
- Etanol absoluto

- Éter dietílico
- Fenacetina
- Solução de ácido clorídrico 4 M (HCl)
- Solução de ácido clorídrico a 5% (HCl)
- Solução de bicarbonato de sódio 0,5 M (NaHCO₃)
- Solução de hidróxido de sódio a 5% (NaOH)
- Sulfato de magnésio anidro (MgSO₄)
- Tetracloreto de carbono (CCl₄)
- beta-naftol

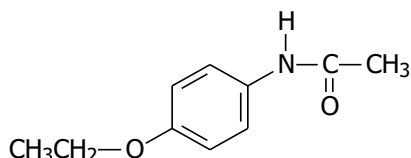
Materiais

- Adaptador de 105° (unha)
- Adaptador de 3 juntas
- Água destilada
- Algodão
- Aparelho de *Soxhlet*
- Argola
- Balão de fundo redondo de 100 mL
- Balão de fundo redondo de 50 mL
- Balão de fundo redondo de 500 mL
- Banho-maria (uso coletivo)
- Bastão de vidro
- Béquer de 100 mL
- Béquer de 250 mL
- Câmara extratora corneta
- Cartucho de celulose
- Condensador de *Allihn*
- Condensador de *Liebig*
- *Erlenmeyer* de 250 mL
- Extrator *Soxhlet*
- Frasco lavador
- Funil analítico
- Funil de *Büchner*
- Funil de separação de 500 mL
- Gema de ovo cozido
- Jogo de mangueiras
- *Kitasato*
- Manta de aquecimento
- Mufas e agarradores
- Papel de filtro
- Papel indicador universal
- Pedras de porcelana
- Pinça metálica
- Secador de cabelo (uso coletivo)
- Suporte universal
- Termômetro de mercúrio com escala entre 0 e 300 °C
- Tesoura
- Vidro de relógio

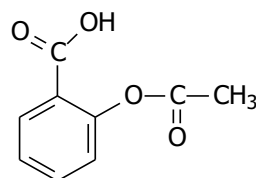
Nota: a eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

ATIVIDADE 1

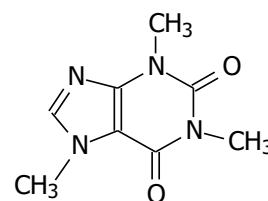
Separação de uma mistura contendo um ácido, uma base e uma substância neutra.



Fenacetina



Ácido acetilsalicílico



Cafeína

Técnica – Extração simples

Misture e homogeneíze 2 g de cafeína, 2 g de fenacetina e 2 g de ácido acetilsalicílico. Em bquer, dissolva os 6 g dessa mistura em 33 mL de clorofórmio e transfira a solução para um funil de separação. Adicione 25 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 4 M (HCl). Agite vigorosamente por 3 minutos, aliviando a pressão do funil. Deixe em repouso por 5 minutos para que as duas fases possam separar-se completamente. Recolha a camada orgânica inferior mais densa de clorofórmio, que contém a aspirina e a fenacetina, para um pequeno *Erlenmeyer* e deixe-a de lado para uso posterior.

Neutralize a camada aquosa contida no funil com bicarbonato de sódio (NaHCO₃), adicionando aos poucos em pequenas porções e com agitação contínua até alcançar o pH neutro, para regenerar a cafeína. Após a adição da base, deixe em repouso por 5 minutos. Extraia a cafeína com 2 porções de 10 mL de clorofórmio. Junte os extratos de clorofórmio em *Erlenmeyer* e seque com 1,0 g de sulfato de magnésio anidro (MgSO₄) por 15 minutos, com agitação intermitente. Pese um balão seco de fundo redondo de 50 mL. Usando um funil analítico e papel de filtro pregueado, filtre a solução de clorofórmio contendo o agente dessecante diretamente para o balão.

Monte uma de destilação simples e remova todo o clorofórmio, ponto de ebulição 61,2 °C, utilizando como fonte de aquecimento um banho-maria. Após a completa remoção do clorofórmio, seque o balão e o resíduo com auxílio de um secador de cabelo. Terminada a rigorosa secagem, pese o balão e, por diferença de peso, determine a massa de cafeína extraída. Se for de interesse, a cafeína pode ser recristalizada em volume mínimo de tetracloreto de carbono (CCl₄) a quente.

Pegue a solução de clorofórmio contida no pequeno *Erlenmeyer* reservada anteriormente, que contém a aspirina e a fenacetina. Transfira a solução para um funil de separação e adicione lentamente 30 mL de solução 0,5 M de bicarbonato de sódio (NaHCO₃). Agite vigorosamente a mistura por 3 minutos, tomando o cuidado de aliviar seguidas vezes a pressão do sistema. Deixe em repouso até que se separe a camada orgânica inferior, que é recolhida para um outro *Erlenmeyer*.

Seque a camada orgânica com 1,0 g de sulfato de magnésio anidro (MgSO₄) por 15 minutos, com agitação eventual. A fenacetina não reage com a solução de NaHCO₃ e permanece na fase orgânica. Pese um balão seco de fundo redondo

de 50 mL. Usando um funil analítico e papel de filtro pregueado, filtre a solução de clorofórmio contendo o agente dessecante diretamente para o balão.

Monte uma destilação simples e destile todo o clorofórmio em banho-maria, na temperatura de 61,2 °C. Após a remoção do solvente orgânico, seque o balão e o resíduo com auxílio de um secador de cabelo. Em balança analítica, determine a massa sólida de fenacetina recuperada. Se interessar uma fenacetina pura, ela pode ser recristalizada em volume mínimo de etanol absoluto a quente.

Por último, transfira a solução aquosa contida no funil para um pequeno béquer. A solução aquosa contém o acetilsalicilato de sódio, resultado da reação entre o ácido acetilsalicílico com a solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Adicione lentamente e com agitação 5 mL de solução de ácido clorídrico 4 M (HCl) para regenerar o ácido acetilsalicílico. Com papel indicador, controle o pH da mistura na faixa ácida. Resfrie o conteúdo do béquer e filtre o precipitado que contém o ácido acetilsalicílico, em funil analítico, com papel de filtro pregueado.

Em vidro de relógio, seque os cristais em estufa a 37 °C até peso constante. Em balança analítica, determine a massa do ácido acetilsalicílico recuperado. Se houver interesse na aspirina pura, ela pode ser obtida por recristalização em volume mínimo de água a quente.

ATIVIDADE 2

Faça as reações químicas e mostre em fluxograma a sequência de separações ocorridas na “atividade 1”.

Nota: a critério do(a) professor(a), a extração contínua pode ser feita com vários materiais como: folhas de capim cidreira, cenoura, beterraba, folhas frescas de boldo, folhas de espinafre, folhas de eucalipto, pimenta malagueta, funcho, camomila, gema de ovo.

ATIVIDADE 3 – Extração contínua.

Adapte um balão de 250 ml, contendo alguns fragmentos de porcelana porosa, a um extrator *Soxhlet* (Figura 12.6). Pese 5 g de gema de ovo cozido, triturado, seco e coloque em um cartucho de celulose. Cubra o material a extrair com um chumaço de algodão. Com auxílio de uma pinça, coloque o cartucho com o material na câmara extratora da corneta.

Adicione com cuidado, pelo condensador de *Allihn*, um volume de acetona equivalente a 2,5 vezes o volume da câmara extratora e inicie o processo de extração contínua. Prossiga na técnica até que a solução na câmara extratora mostre-se completamente incolor. O sólido branco que se formou no cartucho é a fração de lecitina, uma mistura de fosfolipídios e ésteres do glicerol. A solução amarela do balão contém a luteína (carotenoide), o colesterol e os lipídios presentes na gema do ovo.

Terminada a extração, substitua o extrator de *Soxhlet* por uma aparelhagem de destilação simples e destile a acetona em 56 °C, usando como fonte de calor um banho-maria. O resíduo começa a formar bolhas grandes devido à presença de substâncias fosforadas tensoativas. Termine a secagem com secador de cabelo.

Avalie o peso do resíduo amarelo, que corresponde à soma da luteína, do colesterol e dos lipídeos presentes na gema do ovo. No cartucho de celulose, permanecem a lecitina, rica em glicolipídios, os triglicerídeos e os fosfolipídios não extraídos. Transfira a lecitina do cartucho para um vidro de relógio e seque-a.

Em balança, determine a massa de lecitina, calculando a percentagem existente na gema do ovo.

12.7 – EXPERIMENTOS COMPLEMENTARES

12.7.1 – Extração de substâncias ácidas – Aspectos gerais

Os fenóis e as substâncias ácidas solubilizadas em solventes orgânicos, imiscíveis com água, podem facilmente ser extraídas da fase orgânica, transformando-os em sais solúveis na fase aquosa, utilizando bases minerais. Em seguida, utiliza-se ácidos minerais para regenerar o ácido carboxílico ou fenol, que pode ser retirado da fase aquosa por precipitação, caso seja sólido, seguido de filtração em funil analítico e papel de filtro pregueado.

ATIVIDADE 1 – Técnica

Dissolva 0,5g de ácido benzoico em 20 mL de éter dietílico. Extraia com funil de separação, agitando vigorosamente por 5 minutos, a solução etérea com 10 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5%. Alivie a pressão do funil de separação várias vezes durante o período de agitação. Deixe o funil em repouso por 5 minutos.

Recolha, em béquer, a fase aquosa contendo o benzoato de sódio e trate-a com 10 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) a 5%, agitando com bastão de vidro e monitorando o pH na margem ácida com papel indicador. Observe a formação de precipitado e faça a filtração em funil analítico e papel de filtro pregueado, para recolher o ácido benzoico precipitado. Se houver interesse no ácido benzoico puro, ele pode ser obtido por recristalização, em volume mínimo de água a quente.

ATIVIDADE 2 – Técnica

Dissolva 0,5g de beta-naftol em 20 mL de éter dietílico. Extraia com funil de separação, agitando vigorosamente por 5 minutos, a solução etérea com 10 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5%. Alivie a pressão do funil de separação várias vezes durante a agitação. Deixe o funil em repouso por 5 minutos. Recolha, em béquer, a fase aquosa contendo o beta-naftalato de sódio e trate-a com 10 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) a 5%, monitorando o pH na margem ácida com auxílio de papel indicador universal. Agite por alguns instantes e observe a formação do precipitado de beta-naftol, insolúvel em água. Faça a filtração em funil analítico e papel de filtro pregueado para recolher o beta-naftol puro.

12.7.2 – Extração de substâncias básicas – Aspectos gerais

As substâncias básicas aminas, alcaloides, nicotina, cocaína, morfina e cafeína, solubilizadas em solventes orgânicos imiscíveis com água, podem facilmente ser extraídas da fase orgânica, transformando-as em sais solúveis na fase aquosa, utilizando ácidos minerais como ácido clorídrico (HCl). Em seguida, utiliza-se bases minerais, como hidróxido de sódio (NaOH), para regenerar a amina orgânica, que pode ser retirada da fase aquosa por precipitação, seguida de filtração ou por evaporação da fase aquosa sob vácuo no evaporador rotatório.

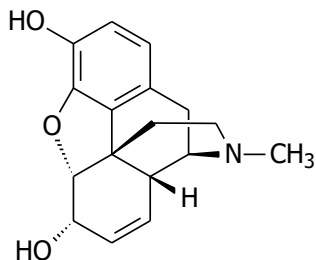
Os ácidos mais utilizados para salificar as bases são: ácido clorídrico (HCl) diluído e ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado. As bases minerais mais utilizadas para regenerar as bases orgânicas são soluções de: hidróxido de sódio (NaOH) a 5%, carbonato de sódio (Na₂CO₃) a 10% e bicarbonato de sódio (NaHCO₃) a 5%.

ATIVIDADE 1 – Técnica

Dissolva 5 mL de anilina em 20 mL de éter dietílico. Em funil de separação, extraia a solução etérea 2 vezes com 10 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) a 5%, agitando por 5 minutos. Alivie a pressão do funil de separação várias vezes durante a agitação. Deixe o funil em repouso até a perfeita separação das fases. Recolha em bquer as 2 fases aquosas que contêm o sal cloreto de anilínio e trate-as com 10 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5%, agitando por 5 minutos, com auxílio de um bastão de vidro. A anilina líquida, de aspecto oleoso e cor levemente amarelada, gradualmente, separa-se da fase aquosa, embora seja parcialmente solúvel. Para aumentar a massa de anilina separada, recomenda-se produzir um efeito “*salting out*”, acrescentando ao bquer 0,5 g de cloreto de sódio (NaCl) sob agitação. A anilina pode ser recolhida com auxílio de um funil de separação após 15 a 30 minutos em repouso.

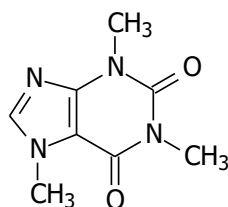
ATIVIDADE 2

Ao longo do tempo, os alcaloides vêm causando grande impacto na economia, na medicina e em diversos setores sociais e políticos. Pesquise sobre as estruturas dos alcaloides mostradas abaixo, dando o seu respectivo nome, origem vegetal, as suas aplicações e a sua importância comercial.



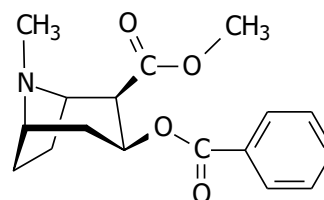
PM = 285 u.m.a

PF = 254°C (Dec.)



PM = 194 u.m.a

PF = 236°C (Sublima)

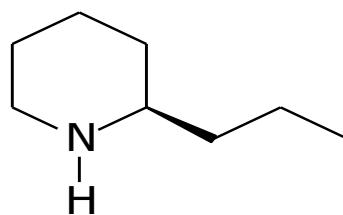


PM = 303 u.m.a

PF = 96°C

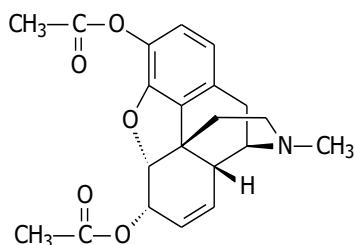
12.8 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

01 – Desde os primórdios da civilização, as espécies vegetais contendo alcaloides foram usadas como medicamentos, venenos e até mesmo como “poções mágicas”. Na Grécia antiga, o filósofo *Sócrates*, fundador da escola peripatética em Atenas no ano 336 a.C, foi condenado pela elite dirigente e coagido a ingerir chá de cicuta, extraído da *Conium maculatum* L. O chá dessa planta libera a coniina, um poderoso alcaloide altamente venenoso, paralisador dos nervos motores cuja estrutura química está mostrada abaixo.

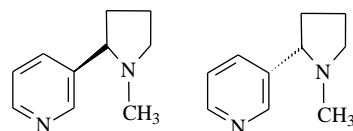


- Localize o carbono quiral da coniina.
- Qual a característica comum de todos os alcaloides?
- Sugira uma sequência de procedimentos para extrair esse alcaloide do extrato vegetal de éter dietílico.

02 – A heroína ($C_{21}H_{23}NO_5$) é um potente analgésico derivado da morfina, extraída de uma planta chamada *Papaver somniferum*. Qual o pH mais apropriado do solvente extrator para remover a morfina do extrato vegetal? Complete a reação de síntese da heroína, reagindo a morfina em meio de ácido acético.



- Explique a melhor maneira de extrair os alcaloides morfina, nicotina e atropina dos seus respectivos extratos vegetais. Faça as reações de salificação e a posterior recuperação dos alcaloides como aminas cíclicas livres.
- Quais as características dos solutos para que possam ser extraídos por solventes quimicamente ativos?
- Explique o princípio de funcionamento do aparelho de extração contínua de *Soxhlet*.
- Quais as vantagens de uma extração contínua?
- A nicotina, extraída da *Nicotiana tabacum*, é um dos poucos alcaloides líquidos. Em seu estado puro, é um líquido incolor e inodoro, com consistência oleosa, mas, quando exposto à luz ou ao ar, adquire uma cor marrom e emite um forte odor de tabaco. As estruturas isômeras da nicotina mostradas abaixo representam as configurações R (*rectus*) e S (*sinister*).



- Quais as características de um carbono quiral?
- Localize nessas estruturas o carbono quiral.
- Pesquise na literatura as características desses isômeros quanto ao desvio da luz plano polarizada do polarímetro.

SITES CONSULTADOS

<https://beduka.com/blog/materias/quimica/o-que-e-ph/>

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br-files2019/07-Acidez e Basicidade de Compostos Orgânicos>

http://professor.ufop.br/sites/default/files/legurgel/files/pratica_07.

<https://pt.slideshare.net/gustavopsilveira/aula-4-5-acidos-e-bases-efeitos-eletronicos>

<https://quimicafacil.net/infografias/material-de-laboratorio/extractor-soxhlet/>

<https://www.forlabexpress.com.br/medidor-portatil-impermeavel>

[https://www.fossanalytics.com/extração soxhlet](https://www.fossanalytics.com/extração-soxhlet)

<https://www.lojanetlab.com.br/papel-indicador-de-ph>

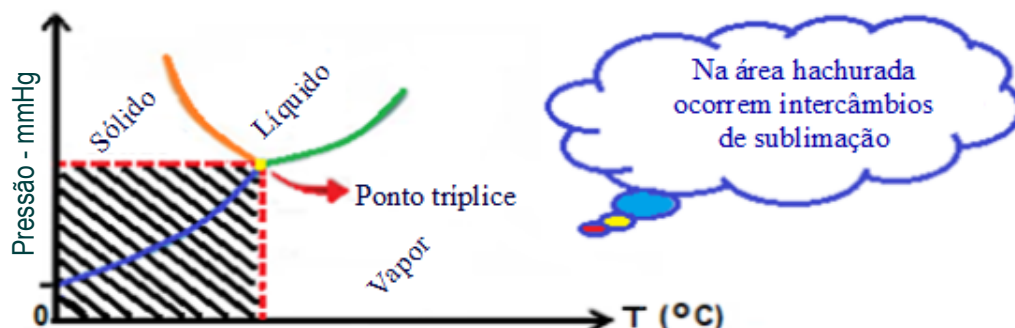
<https://www.whonamedit.com/doctor.cfm/3041.html>

TEORIA DA SUBLIMAÇÃO

13.1 – INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

A sublimação é um processo de purificação de compostos químicos, que se traduz na passagem do estado sólido diretamente ao estado de vapor, retornando outra vez para o estado sólido, sem passar pelo estado líquido. É uma característica muito particular de algumas substâncias que, ao serem aquecidas, atingem uma pressão de vapor igual à pressão atmosférica, em temperaturas menores às exigidas para alcançarem o seu respectivo ponto de fusão. Essa transição de fase é endotérmica e ocorre em temperaturas e pressões abaixo do ponto triplo de cada substância (Figura 13.1).

Figura 13.1 – Diagrama de fases



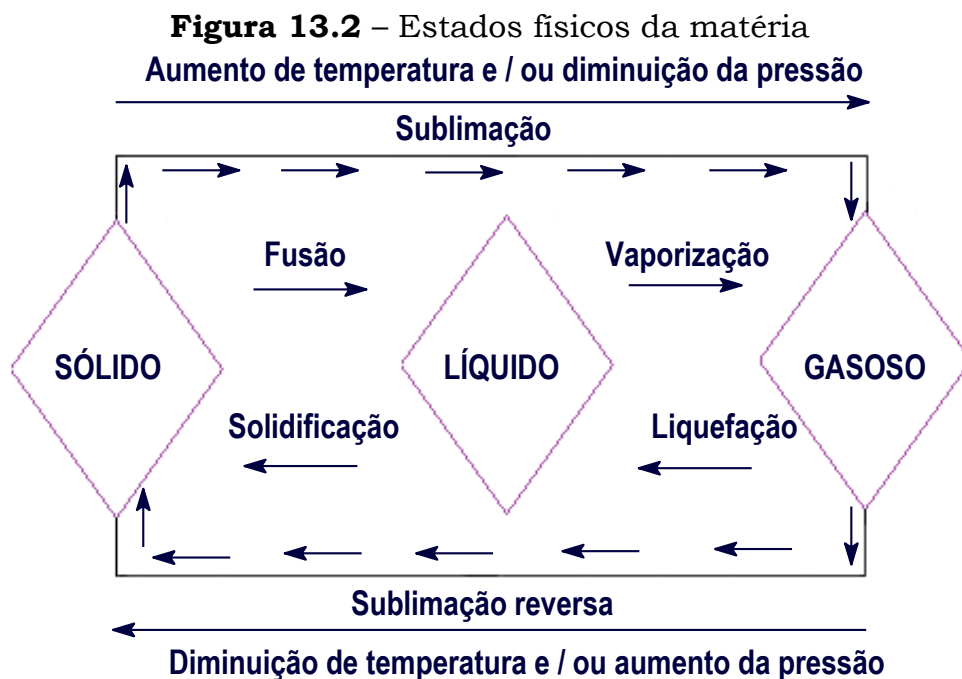
Fonte: arte dos autores

A área hachurada da (Figura 13.1) mostra os intercâmbios de sublimação, operando-se apenas nas variáveis temperatura e pressão. Pelo diagrama, pode-se observar que, em temperaturas e pressões inferiores àquelas correspondentes ao ponto triplo, o estado líquido não pode existir. A substância é vaporizada por aquecimento diretamente do estado sólido, sendo nucleada e cristalizada sobre uma superfície fria. As moléculas organizam-se em seu respectivo sistema cristalino, que é característico de cada substância e está relacionado à organização dos átomos em sua estrutura geométrica.

Em teoria, todos os sólidos poderiam ser purificados por esse processo, bastando para tal encontrarem-se as condições de pressão e de temperaturas adequadas para cada caso. O termo "sublimação" só se aplica às mudanças físicas de estado, e não à transformação de um sólido em um gás durante uma típica reação química.

A sublimação é adotada pelos químicos como uma técnica de purificação muito eficiente e compensadora (Figura 13.2). Há diversas vantagens da sublimação sobre outros métodos de purificação, principalmente porque a perda de produto é normalmente mínima. Esse método de purificação é excelente para substâncias que têm uma pressão de vapor suficientemente alta para permitir que ocorra a sublimação.

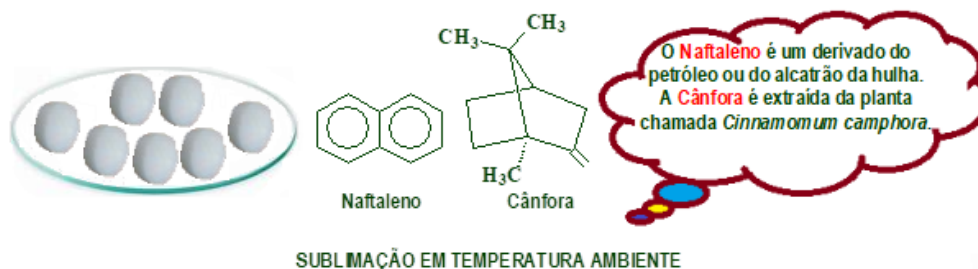
Essa técnica tem menor aplicação industrial do que a recristalização, pois é menor o número de substâncias que podem ser sublimadas de forma vantajosa e econômica. Em geral, as substâncias sublimáveis possuem características mais apolares e são moléculas razoavelmente simétricas.



Fonte: arte dos autores

As moléculas apolares têm forças de atração intermoleculares no estado sólido mais fracas e, com isso, a pressão de vapor é mais alta. A diminuição da pressão exercida por eficientes sistemas mecanizados de vácuo aumenta a velocidade de vaporização do sólido e permite que um expressivo número de substâncias possa, em princípio, ser purificada por esse método. Numerosos sólidos que se fundem na pressão atmosférica podem ser sublimados a uma pressão reduzida. O naftaleno e a cânfora são exemplos de substâncias de uso doméstico que sublimam lentamente na temperatura ambiente, sem deixar vestígios nas roupas. As fórmulas do naftaleno e cânfora são mostradas abaixo. (Figura 13.3)

Figura 13.3 – Sublimação em temperatura ambiente



SUBLIMAÇÃO EM TEMPERATURA AMBIENTE

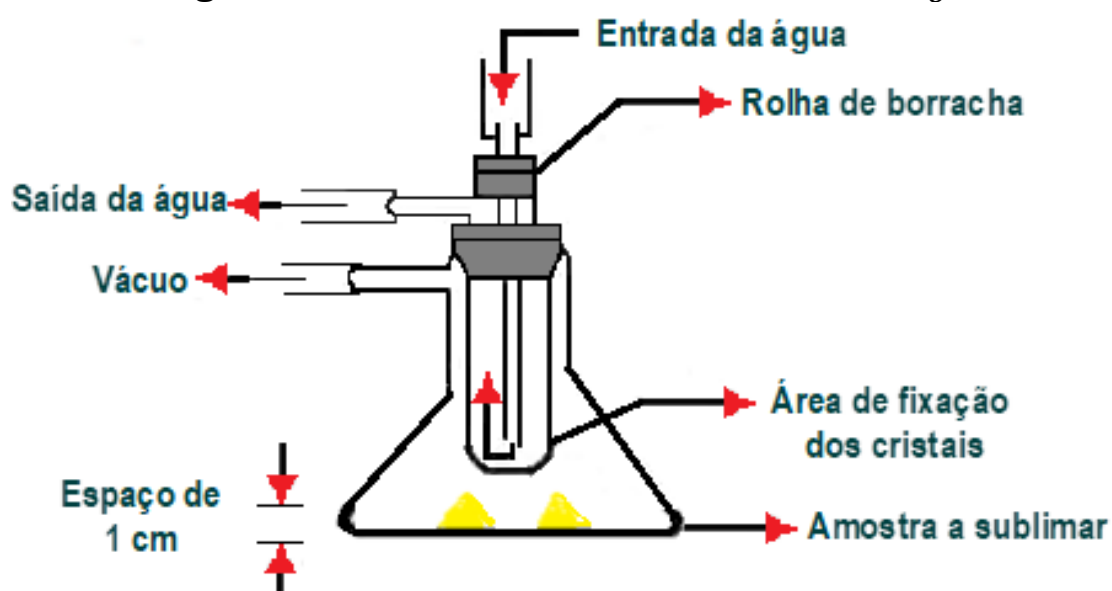
Fonte: arte dos autores

Os processos de destilação e de sublimação estão intimamente relacionados e mostram que há 3 maneiras pelas quais a vaporização de uma substância termicamente estável pode ocorrer por aquecimento.

- 01 – Se a substância for líquida sob condições normais, entrará em ebulição na temperatura constante igual ao ponto de ebulição, que é dependente da pressão externa. Nesse caso, o vapor, ao liquefazer-se no interior de um condensador, destila normalmente.
- 02 – Se a substância for sólida, primeiro funde em ponto de fusão constante e, com o aumento de temperatura, entra em ebulição, como um líquido qualquer. Nesse caso, também o vapor, ao liquefazer-se no interior de um condensador, começa a destilar.
- 03 – Se a substância for sólida, pode volatilizar-se sem fundir a uma temperatura e pressão inferior ao ponto triplo. Isso corresponde a um típico caso de sublimação, em que há a direta conversão do vapor em sólido cristalino, característico de cada substância, que se fixa sobre uma superfície fria, como no dispositivo denominado de “dedo frio”.

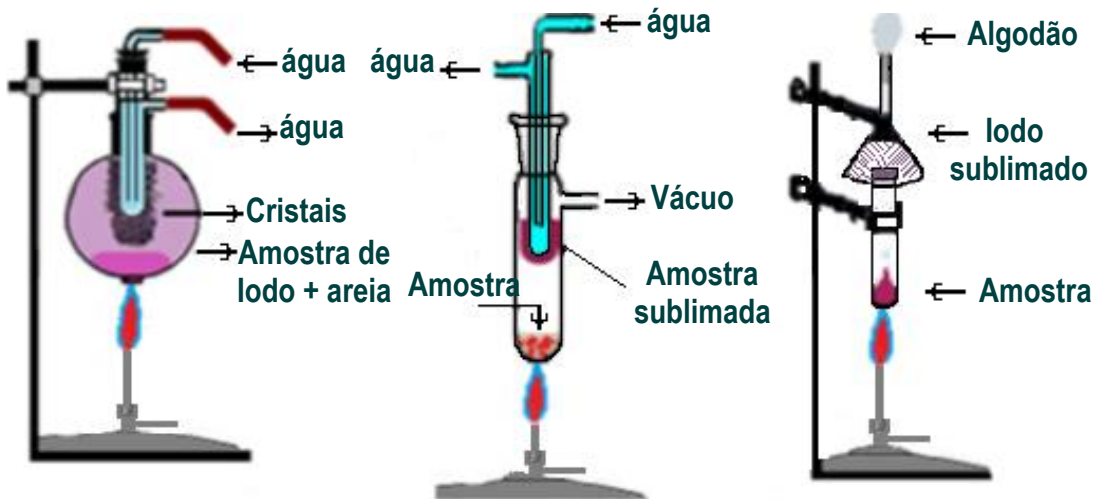
Nos fenômenos de fusão, vaporização e sublimação de uma substância sempre há absorção de calor, isto é, aumento da temperatura e/ou diminuição da pressão. Na solidificação, na liquefação e na sublimação reversa, sempre há diminuição da temperatura e/ou aumento da pressão. As Figuras 13.4 e 13.5 mostram os diversos dispositivos utilizados na sublimação.

Figura 13.4 – Sistema de “dedo frio” em Erlenmeyer



Fonte: adaptado pelos autores

Figura 13.5 – Sistemas de “dedo frio” em outros modelos



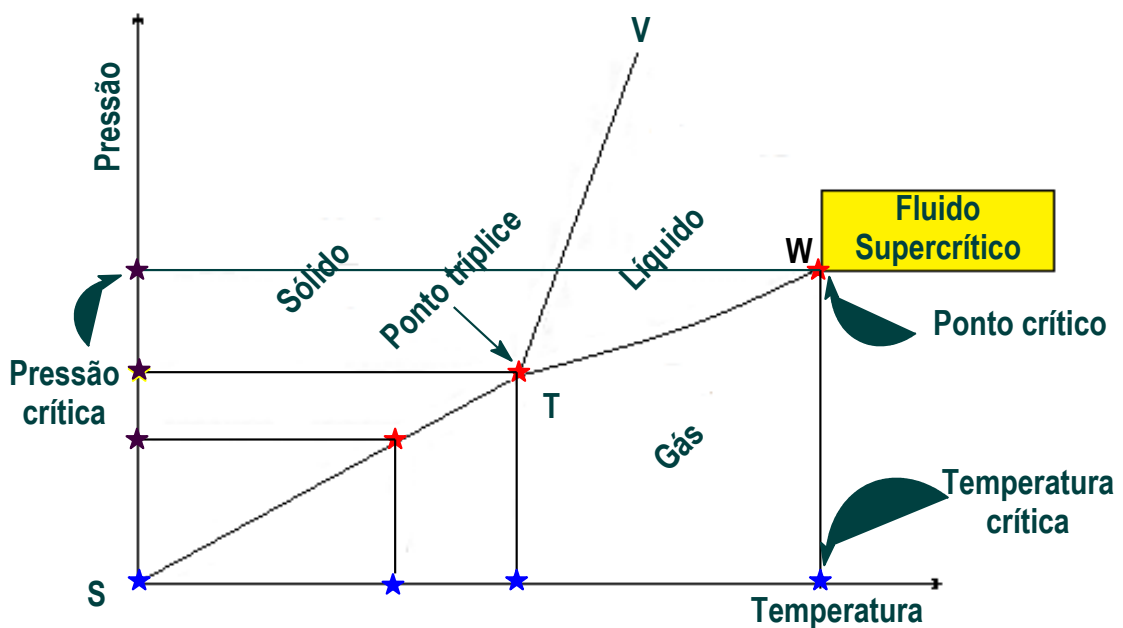
Fonte: arte dos autores

13.2 – PROCESSO DE SUBLIMAÇÃO

13.2.1 – Diagrama de fases

O diagrama de fases é uma representação gráfica dos estados físicos de uma substância, sob diferentes condições de temperatura e pressão. Um diagrama de fase típico tem, no sistema cartesiano, a pressão representada no eixo vertical Y, conhecido como ordenada e a temperatura no eixo horizontal X, conhecido como abscissa (Figura 13.6).

Figura 13.6 – Parâmetros gráficos do diagrama de fases



Fonte: arte dos autores

13.2.2 – Parâmetros gráficos do Diagrama de Fases

PONTO T

Ponto de intersecção das curvas, conhecido como ponto triplo, onde sólido, líquido e vapor coexistem em condições absolutamente particulares de pressão e de temperatura.

EIXO TW

Curva de pressão de vapor do líquido, nas condições de pressão e de temperatura, no equilíbrio das fases líquido e gás.

EIXO TS

Curva de pressão de vapor do sólido, nas condições de pressão e de temperatura, no equilíbrio das fases sólido e gás, área dos intercâmbios sublimatórios.

EIXO TV

Curva de pressão de vapor do sólido, nas condições de pressão e de temperatura, no equilíbrio das fases sólido e líquido.

O ponto triplo “T” não coincide com o ponto de fusão da substância. A diferença em geral é pequena, da ordem de uma fração de grau centígrado. Se a temperatura do ponto de fusão for menor que a temperatura do ponto triplo, o gás passa a sólido e o sólido passa a gás, num típico fenômeno de intercâmbio sublimatório. Isso ocorre facilmente quando a pressão e a temperatura no ponto triplo forem suficientemente altas, sendo, portanto, a vaporização muito fácil e eficiente.

A cânfora, por exemplo, tem um ponto de fusão de 179 °C e uma pressão de vapor de 370 mmHg no ponto triplo. Assim, com aquecimento lento abaixo de 179 °C e com pressão de vapor menor que o ponto triplo, a cânfora vaporiza-se sem fundir. Ao colocar-se o vapor em contato com uma superfície fria, solidifica-se em sua forma cristalina característica.

Relativamente poucas substâncias podem ser sublimadas à pressão atmosférica. Entre elas, acham-se as que têm uma pressão de vapor relativamente alta no ponto triplo da substância. As substâncias mais comumente usadas na sublimação à pressão normal são iodo molecular, naftaleno, antraceno, ácido benzoico, hexacloroetano, cânfora, cumarinas e as quinonas. A sublimação leva a um produto de alta pureza, com a vantagem de praticamente não haver perdas de material.

Substâncias com pequena pressão de vapor no ponto triplo não têm uma sublimação satisfatória na pressão atmosférica. O naftaleno, por exemplo, tem uma pressão no ponto triplo de 7 mmHg e o ponto de fusão é de 80 °C. O naftaleno a 80 °C liquefaz-se e esse líquido tem um ponto de ebulição de 218 °C, com pressão de vapor de 760 mmHg, sendo necessário manter o composto próximo dessa temperatura para obter-se um vapor que possa ser sublimado satisfatoriamente. Portanto, para aumentar a produção do sublimado, utiliza-se a sublimação à pressão reduzida, que é a forma mais vantajosa e comum usada nos laboratórios de química.

13.3 – FLUIDO SUPERCRÍTICO

O gráfico anterior mostra no ponto “W” uma área onde se forma o chamado fluido supercrítico (Figura 13.6). Qualquer fluido que esteja em temperatura acima da sua temperatura crítica e da sua pressão crítica torna-se um fluido supercrítico (FSC). É importante ressaltar que nenhuma substância é um fluido supercrítico em si, mas sim que ela pode ser levada ao estado supercrítico pelo uso de calor e pressão até superar os seus pontos críticos.

Acima e nas proximidades do ponto crítico, um pequeno aumento de pressão produz um grande aumento do poder de solubilização dos solventes. É essa característica bastante peculiar do fluido supercrítico que se constitui no princípio fundamental do processo de extração supercrítica.

Em síntese, pequenas variações de pressão e/ou de temperatura na área supercrítica podem levar a grandes variações da densidade do solvente supercrítico, influenciando diretamente no seu poder de solubilização. No estado supercrítico, as propriedades físico-químicas de um fluido assumem valores intermediários àqueles dos estados líquido e gasoso.

As particularidades relacionadas à capacidade de solubilização, como a densidade de um fluido supercrítico, aproximam-se daquelas propriedades típicas de um líquido enquanto que propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores característicos de um gás. Os líquidos são excelentes solventes, mas de difusão lenta e alta viscosidade. Os gases, por sua vez, são péssimos solventes, mas difundem-se com extrema facilidade e são nada viscosos.

Os solventes supercríticos, combinando essas características desejáveis, tanto de líquidos quanto de gases, são ótimos solventes com alta difusividade e baixa viscosidade. Isso significa que eles podem dissolver substâncias como um líquido, enquanto se expandem para encher um recipiente, como um gás. Como consequência, a extração com fluido supercrítico torna-se um processo rápido e muito eficiente. Assim sendo, o fluido supercrítico permite processar substâncias em baixas temperaturas, o que é adequado quando se trabalha com compostos termossensíveis, evitando-se que sejam degradados.

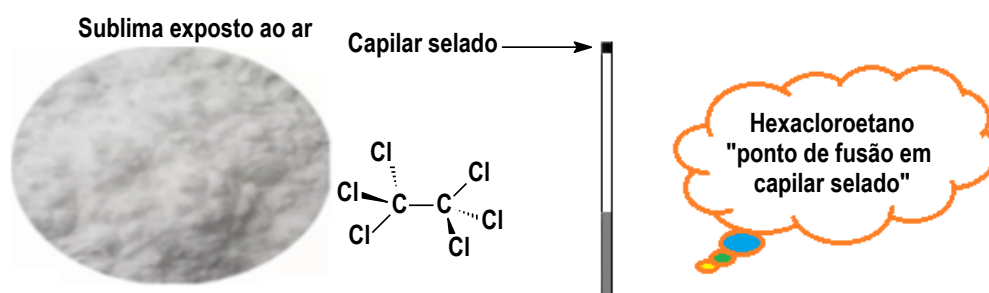
Outro aspecto muito relevante é o fato de o fluido supercrítico ser facilmente recuperado após o processo de extração, apenas pelo ajuste da pressão e/ou temperatura, sendo continuamente reciclado, tornando-se um processo competitivo frente a outras tecnologias mais antigas. O dióxido de carbono (CO₂) é um exemplo de fluido supercrítico muito utilizado, principalmente por ser relativamente simples de exceder-se o seu ponto crítico na baixa temperatura, equivalente a 31 °C e no elevado parâmetro de pressão de 72,9 atm, atingidos por eficientes sistemas de compressão.

13.4 – CASOS ATÍPICOS DE SUBLIMAÇÃO

13.4.1 – Sublimação do hexacloroetano

Entre os vários casos de sublimação atípica, destaca-se o hexacloroetano com pressão no ponto triplo de 786 mmHg e temperatura igual 186 °C, maior, portanto, que a pressão atmosférica. O hexacloroetano é um sólido cristalino branco que gradualmente sublima quando exposto ao ar (Figura 13.7).

Figura 13.7 – Sublimação atípica do hexafluoroetano



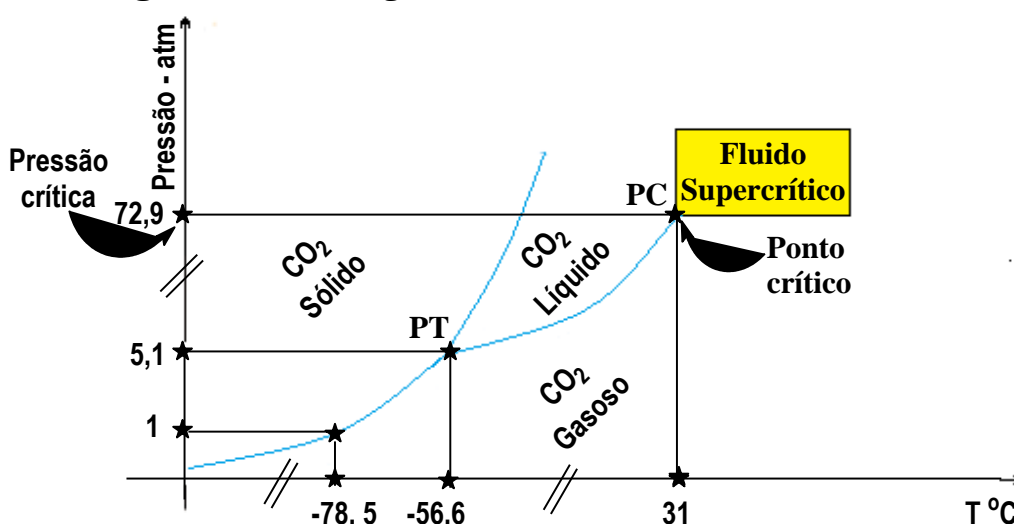
Fonte: arte dos autores

Por aquecimento, é levado à sublimação facilmente, na temperatura de 185 °C perto do ponto de fusão e com pressão de vapor igual a 760 mmHg. O ponto de fusão dessa substância não pode ser determinado em sistema aberto. Em sistema, com tubo capilar aberto, devido à pressão de vapor ser maior que a pressão atmosférica, só ocorre processo sublimatório. Por isso, o ponto de fusão do hexafluoroetano é determinado com a amostra confinada em tubo capilar selado em ambos os lados.

13.4.2 – Sublimação do dióxido de carbono (CO₂)

Um outro caso de sublimação atípica é o dióxido de carbono (CO₂). O CO₂ tem uma temperatura no ponto triplo negativa de -56,4 °C e pressão de vapor igual a 5,11 atm (Tabela 13.1). (Figura 13.8)

Figura 13.8 – Diagrama de fases do dióxido de carbono



Fonte: arte dos autores

O dióxido de carbono é uma substância que realiza a fusão com enorme aumento de volume. Na pressão de 1 atm, portanto menor que a pressão do ponto triplo de 5,11 atm, o CO₂ só pode ser encontrado nos estados sólido e gasoso. O diagrama de fases para o dióxido de carbono está representado na Figura 13.8. Acima de 5,11 atm, é possível obter-se o dióxido de carbono líquido (CO₂). O CO₂ apresenta um ponto crítico (PC) na baixa temperatura de 31 °C e na elevada pressão de 72,9 atm.

Tabela 13.1 – Sublimação atípica do dióxido de carbono (CO₂)

CO ₂	Pressão.	Temperatura.
Ponto triplo.	5,11 atm.	-56,6°C
Ponto crítico.	72,9 atm.	31°C

Fonte: elaborado pelos autores

Acima da temperatura crítica de 31 °C, o dióxido de carbono (CO₂) só é encontrado no estado gasoso, por mais altas que sejam as pressões. O CO₂ é um dos melhores sistemas refrigerantes, pois passa sempre direto ao estado de vapor, evitando o pinga-pinga do gelo comum, podendo-se alcançar temperaturas negativas de até -78 °C. Por isso, é conhecido como gelo seco, por conta de sua temperatura muito baixa, porque, ao absorver calor na temperatura ambiente, passa diretamente para o estado gasoso, não havendo formação de líquido. Nos cilindros metálicos contendo o CO₂, vendidos para as choperias e indústrias de bebidas gaseificadas, o dióxido de carbono está no estado líquido. Para que isso ocorra, a pressão no interior do cilindro deve ser maior que 5,11 atm e a temperatura menor que o ponto crítico, que é de 31 °C. Uma grande vantagem sobre o gelo obtido da água é a sua densidade de 1,56 g/cm³, ocupando, portanto, menos espaço. O dióxido de carbono forma excelentes misturas refrigerantes com etanol (-72 °C) e com éter dietílico e clorofórmio (-77 °C).

A indústria do entretenimento (*Show Business*) usa essas propriedades do gelo seco na produção de efeitos especiais, ou como recurso cênico em filmes de terror e grandes eventos musicais.

13.4.3 – Diagrama de fases da água

Normalmente nos diagramas de fases das substâncias químicas, a curva sólido-líquido inclina-se ligeiramente para a direita. No entanto, para a água, essa linha inclina-se para a esquerda, isto é, o ponto de derretimento do gelo *diminui* com o aumento da pressão, conforme mostra a curva TAC, do diagrama de fases da água. Esse fenômeno atípico é causado pela estrutura cristalina da fase sólida. A análise do diagrama de fases da água mostra os seguintes parâmetros.

Ponto T = ponto triplo da água.

TBD = curva de vaporização da água.

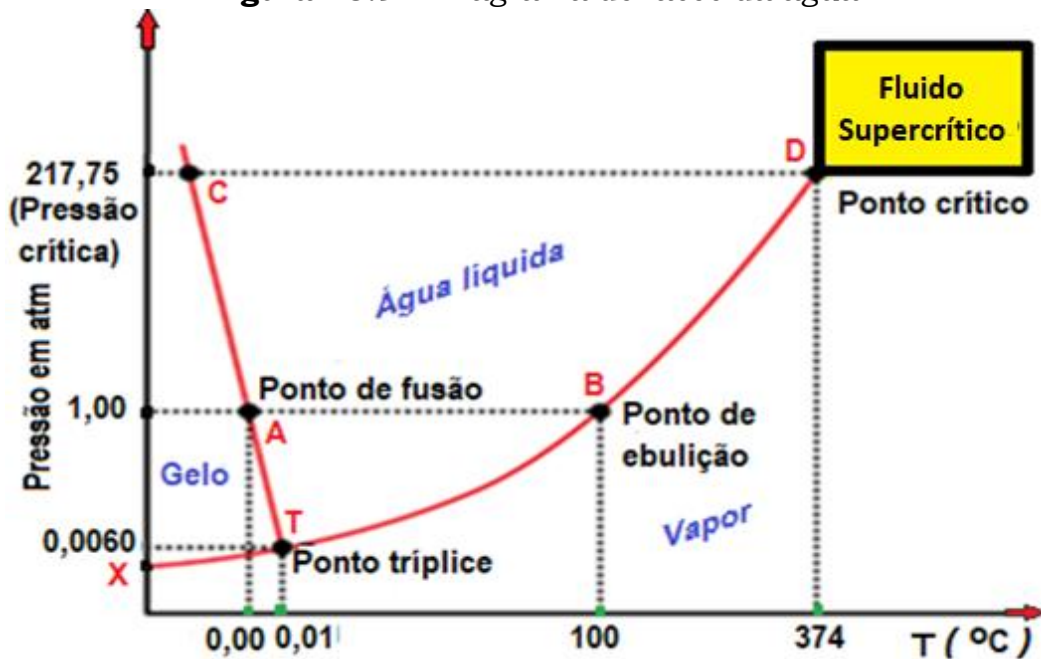
XT = curva de sublimação da água.

TAC = curva de fusão da água.

D = ponto crítico da água.

Na forma sólida da água e de algumas outras substâncias, as cristalizações em sua rede cristalina ocorrem com maior espaço médio entre as moléculas, resultando em sólido com densidade menor que o líquido. O diagrama de fases mostra que o ponto triplo da água ocorre a 0,01 °C e 0,0060 atm, uma pressão equivalente a 4,59 mmHg. Em pressões inferiores a 4,59 mmHg, o gelo não se transforma em líquido com o aumento da temperatura (Figura 13.9).

Figura 13.9 – Diagrama de fases da água



Fonte: adaptado pelos autores

A água tem uma densidade de 1 g/cm^3 , e o gelo $0,92 \text{ g/cm}^3$. Por essa razão, o gelo flutua na água, como bem mostram as áreas polares dos oceanos. Também por causa desse fenômeno, é possível derreter gelo simplesmente aplicando pressão sobre ele, não sendo necessário aumentar a temperatura. (Figura 13.9)

Figura 13.10 – Estrutura cristalina hexagonal do gelo



Fonte: traduzido e adaptado pelos autores

O gelo é menos denso do que a água porque no estado sólido as moléculas da água unem-se mais por ligações de hidrogênio, ganhando uma organização que deixa espaços vazios no interior de sua estrutura hexagonal, aumentando o volume do gelo (Figura 13.10).

A sublimação de água em baixa temperatura e pressão é usada para congelar e secar alimentos e bebidas através do processo industrial denominado de liofilização ou criodessecação. Nesse processo de desidratação, o produto é congelado sob vácuo e o gelo formado é sublimado, realizando a desidratação do produto, tornando-o leve e muito mais estável.

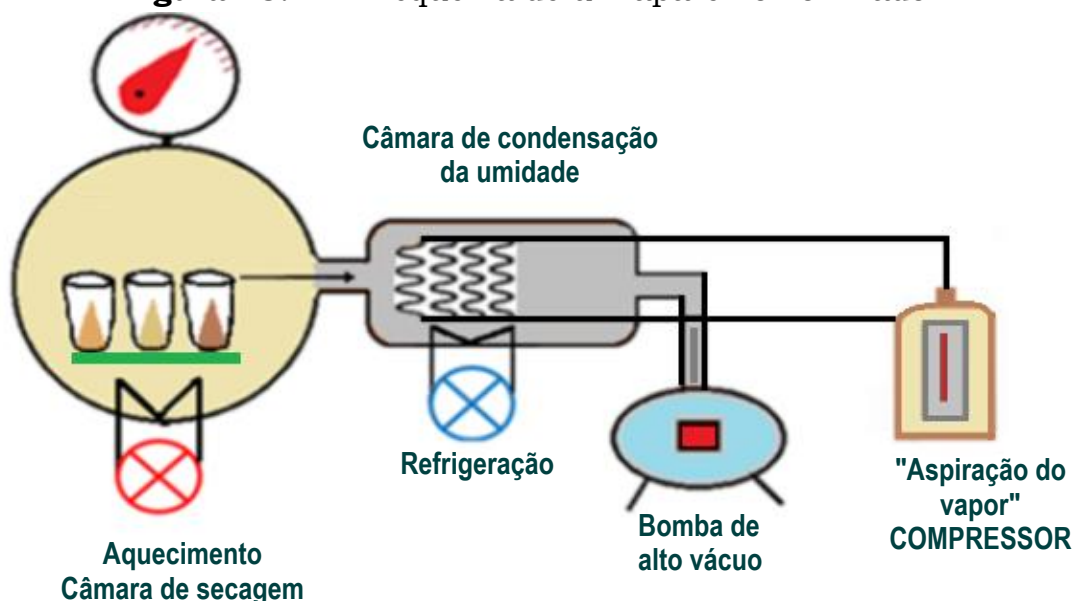
O liofilizador é um equipamento fundamental nas indústrias de alimentos, bebidas, insumos farmacêuticos e veterinários.

Dentro do liofilizador, o alimento ou a bebida é primeiro resfriado ou resfriada a temperaturas abaixo de 0 °C em um recipiente no qual a pressão é mantida abaixo de 0,0060 atm, com auxílio de uma bomba de alto vácuo. Com o aumento da temperatura na câmara de secagem, a água sublima, deixando o alimento desidratado. A liofilização, portanto, é a técnica de separação que utiliza a sublimação para realizar a desidratação de um produto, sem que o mesmo perca as suas propriedades nutricionais.

A criodessecação consiste em 3 etapas que incluem o congelamento, a remoção do gelo e a separação da água contida na amostra. Na 1ª fase, toda a água do material é transformada em gelo (Figura 13.9). Cumprida a 1ª etapa, ocorre o processo de sublimação, no qual todo o gelo anteriormente produzido é transformado em vapor. Na 3ª e última etapa, toda a água residual é sublimada gradualmente.

Um alimento submetido a esse processo fica completamente desidratado, não necessitando ser mantido em ambientes refrigerados, ampliando o seu prazo de validade. Os alimentos desidratados são muito apreciados por trilheiros, mochileiros, alpinistas e astronautas. Por outro lado, a liofilização também ganhou um grande impulso na produção de bebidas em pó, sucos dos mais variados sabores, achocolatados e cafés liofilizados, que podem ser facilmente reidratados. (Figura 13.11)

Figura 13.11 – Esquema de um aparelho liofilizador



Fonte: adaptado pelos autores

13.5 – TAREFAS PRÁTICAS

- ▶▶ Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Ácido benzoico
- Iodo molecular (I_2)
- Naftaleno

Materiais

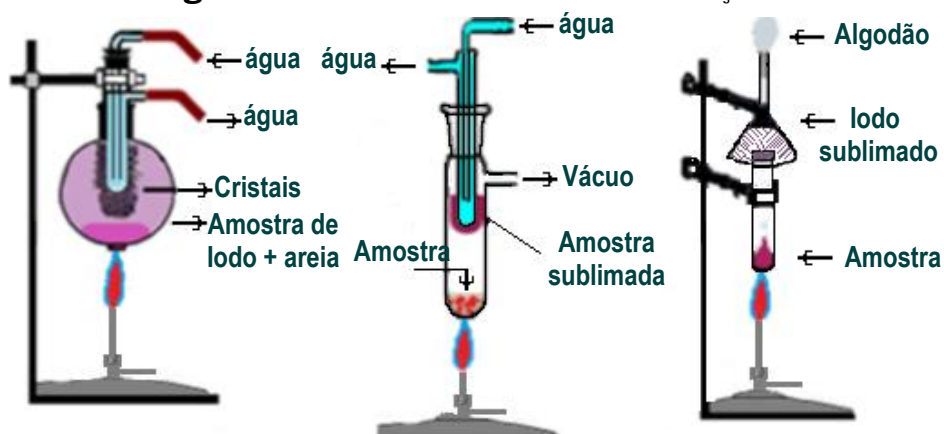
- Algodão
- Areia lavada e seca
- Balão de fundo redondo de 100 mL
- Balão de fundo redondo de 500 mL
- Bastão de vidro
- Béquer de 250 mL
- Béquer de 500 mL
- Bico de *Bunsen*
- Câmara de sublimação
- Forminhas com gelo
- Frasco lavador
- Funil analítico
- Jogo de mangueiras
- Mufas e agarradores
- Óleo de soja
- Sistema “*dedo frio*”
- Suporte universal
- Tela de amianto
- Tripé
- Tubo de ensaio grande
- Vidro de relógio

Nota – A eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

ATIVIDADE 1 – Sublimação de iodo molecular (I_2)

O iodo sublima conforme mostram os sistemas abaixo. Escolha um sistema e faça a sublimação, misturando 2,5 g de areia seca com 2,5 g de iodo molecular. (Figura 13.12)

Figura 13.12 – Técnicas de sublimação

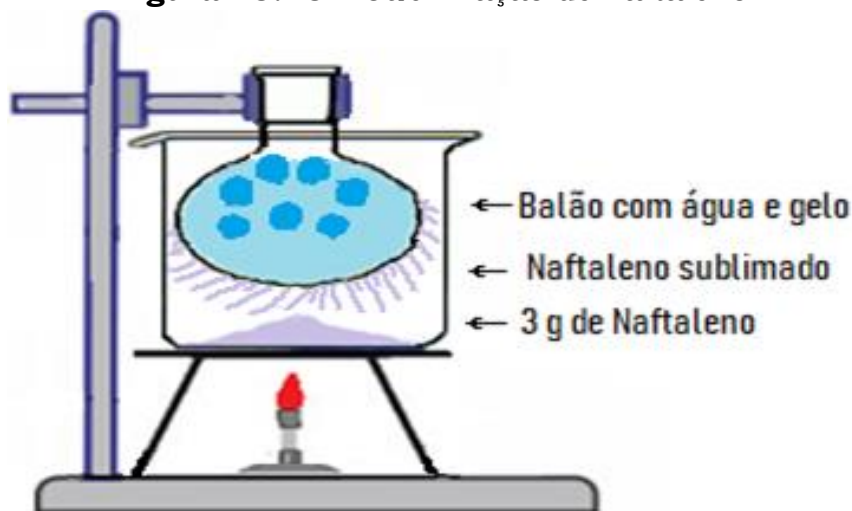


Fonte: arte dos autores

ATIVIDADE 2 – Sublimação de naftaleno.

Em béquer de 250 mL, deposite 3 g de naftaleno impuro. Coloque um balão de fundo redondo, contendo água e gelo, dentro do béquer, deixando o fundo do balão à cerca de 1,5 cm do material a sublimar, conforme mostrado abaixo (Figura 13.13).

Figura 13.13 – Sublimação de naftaleno



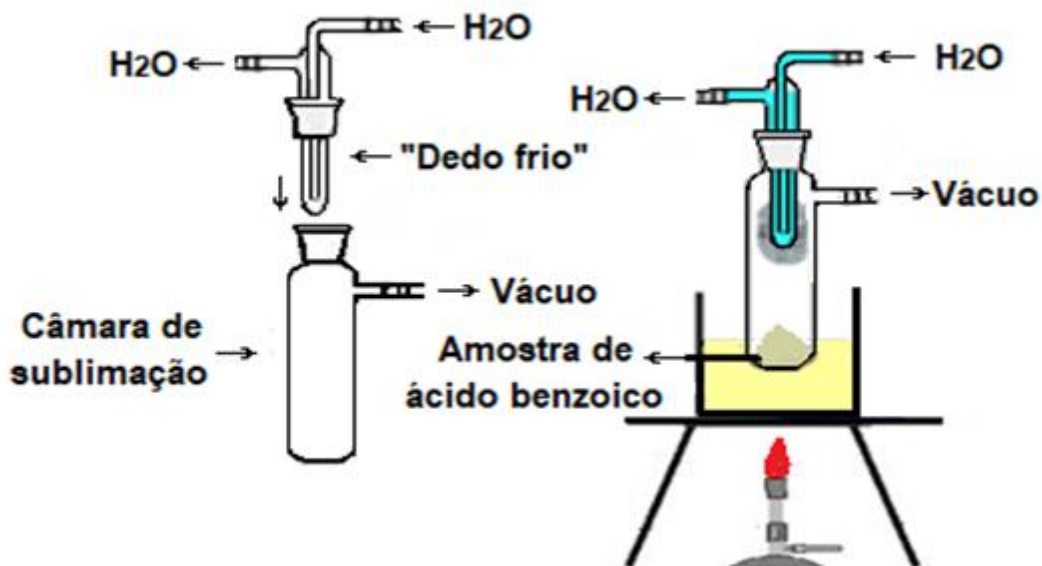
Fonte: arte dos autores

Aqueça o béquer lentamente, observando a formação de cristais na superfície externa fria do balão. Terminada a sublimação, raspe os cristais do fundo do balão e determine a massa do material purificado.

ATIVIDADE 3 – Sublimação sob pressão reduzida

Coloque 3 g de ácido benzoico na câmara de sublimação mostrada abaixo. Ligue a água, a bomba de vácuo e aqueça em fogo brando o banho de óleo de soja. (Figura 13.14)

Figura 13.14 – Montagem do sistema de “dedo frio”

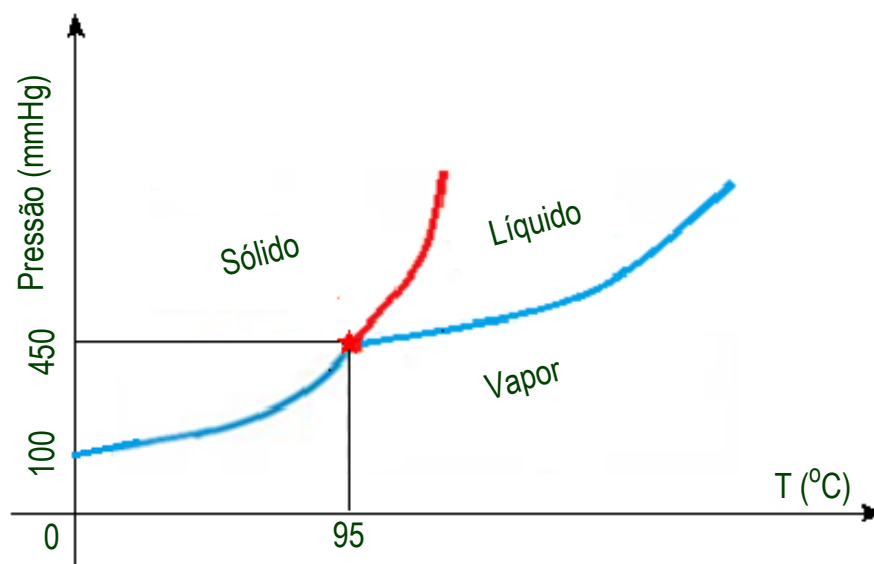


Fonte: arte dos autores

13.6 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

- 01 – O gráfico abaixo (Figura 13.15), mostra a temperatura do ponto triplo constante em 95 °C. Manuseando apenas uma variável, pode-se realizar a purificação dessa substância por sublimação? Explique.

Figura 13.15 – Aplicação do diagrama de fases



Fonte: [https://www.todamateria.com.br-Físico-Química-Diagrama de fases](https://www.todamateria.com.br-Físico-Química-Diagrama-de-fases)

- 02 – A tintura de iodo é uma solução etanólica de I_2 e KI. Por um descuido, um frasco dessa solução permaneceu aberto e, depois de 5 dias, observou-se que restavam no fundo alguns grãos de cor violeta e abundante precipitado branco. Pode-se concluir, a partir desses dados, que:
- a) a composição original era heterogênea.
 - b) ocorreu uma recristalização da solução.
 - c) ocorreu uma sublimação do KI.
 - d) ocorreu uma vaporização do soluto.
 - e) a evaporação do solvente precipitou I_2 e KI.
- 03 – Uma mistura seca heterogênea de 5 g de Na_2CO_3 e 5 g de iodo molecular, contida num béquer, foi esquecida na capela por uma semana. Após esse tempo, o béquer continha raros grãos de cor violeta e uma abundante massa sólida branca. Explique.
- 04 – O ponto triplo do CO_2 ocorre na temperatura de 56,4 °C e pressão de 5,11 atm. Explique quais as variáveis que precisam ser operadas para obter-se CO_2 líquido. Confira no gráfico as suas conclusões.
- 05 – Quais os fundamentos teóricos da sublimação? Quais as vantagens e as desvantagens dessa técnica industrial?
- 06 – As bolinhas de naftalina, usadas para repelir as traças, na temperatura ambiente têm suas massas diminuídas, terminando por desaparecer, sem deixar resíduo algum nas roupas dentro de alguns meses. Como esse fenômeno pode ser explicado?

SITES CONSULTADOS

<https://pt.wikipedia.org/wiki/Sublimação>

https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2016/TRABALHO_EV058_MD1_SA80_ID1143_05052016221930

<https://www.gratispng.com/png-lxk1zr/>

[https://www hexagonal crystal structure of ice](https://www.hexagonalcrystalstructureofice.com/)

http://www.iq.usp.br/hvlinner/Diag_fases_Misturas_Azeot

[https://www.todamateria.com.br-Físico-Química-Diagrama de fases](https://www.todamateria.com.br/Físico-Química-Diagrama-de-fases)

ADSORÇÃO CROMATOGRÁFICA

14.1 – INTRODUÇÃO E ASPECTOS GERAIS

A cromatografia é um método de separação de substâncias, fundamentado na diferente velocidade de migração dos componentes de uma mistura em uma fase estacionária. A separação ocorre devido às diferentes interações entre as fases móveis e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre as fases móveis e estacionárias torna essa técnica extremamente versátil e de larga aplicação em laboratórios de pesquisa.

A adsorção cromatográfica foi descoberta pelo botânico russo *Mikhail Semyonovich Tswett*, no ano de 1900. *Tswett* utilizou o termo “*cromatografia*” em 2 trabalhos, descrevendo as suas experiências na separação dos componentes de extratos de folhas e gema de ovo, onde usou colunas de vidro recheadas com carbonato de cálcio finamente pulverizado. A passagem de éter de petróleo através do carbonato de cálcio, presente no interior da coluna, revelou os componentes da amostra, produzindo várias colorações perfeitamente separadas.

O termo “*cromatografia*” deriva-se das palavras gregas “*chroma*” que significa cor, e “*graphie*”, que significa desenho, escrita. O processo cromatográfico, nos tempos modernos, não depende de cor, embora na cromatografia em coluna facilite a separação de eventuais componentes coloridos, por acompanhamento visual.

Na década de 1860, o professor alemão *Christian Friedrich Schönbein* e seu aluno *Friedrich Goppelsroeder* publicaram as primeiras tentativas de estudar os diferentes deslocamentos das substâncias através do papel de filtro, arrastadas por solvente. O professor *Schönbein* acreditava que o movimento das substâncias sobre a superfície do papel era um fenômeno de capilaridade e chamou a técnica de “análise capilar”. A infundada teoria da “análise capilar” usava reservatórios da substância que estava sendo analisada, criando zonas de sobreposição dos componentes da solução com diversas consistências em vez de manchas ou bandas separadas.

O químico *Friedrich Goppelsroeder* passou grande parte de sua carreira, até o início do século XX, usando a “análise capilar” para testar as taxas de movimentação no papel de uma ampla variedade de substâncias, pouco contribuindo para o avanço da ciência. As primeiras evoluções significativas sobre o método de “análise capilar” de *Goppelsroeder* vieram com os trabalhos do professor alemão *Raphael Eduard Liesegang*.

Em 1927, o professor *Raphael* colocou tiras de papel de filtro em recipientes fechados com atmosfera saturada por solventes, tentando melhorar a “análise capilar”. No ano de 1943, o professor *Raphael* começou a aplicar pontos discretos

de amostra adsorvida ao papel de filtro mergulhados em solvente puro, conseguindo notáveis separações de substâncias químicas. As separações foram erroneamente atribuídas pelo professor à teoria da “análise capilar”.

Apesar dessas inúmeras experiências, considera-se que a época moderna da cromatografia começou na década de 1930, quando os professores alemães *Richard Kuhn* e *Edgar Lederer* retomaram e aperfeiçoaram a cromatografia em coluna, repetindo as experiências de *Tswett*, separando e identificando as xantofilas da gema de ovo, usando uma coluna recheada com carbonato de cálcio finamente pulverizado e éter de petróleo, como fase móvel. Conseguiram obter os mesmos resultados que *Tswett* obteve no ano de 1900, comprovando o acerto e a reprodutibilidade do primeiro experimento de cromatografia.

Em 1941, os pesquisadores britânicos *Archer John Porter Martin* e *Richard Laurence Millington Synge* (Figura 14.1) estabeleceram a importância das separações cromatográficas líquido-líquido e lideraram o desenvolvimento da teoria das separações cromatográficas. Os pesquisadores britânicos trabalhavam para a “*Wool Industries Research Association*”, na cidade de Leeds, Inglaterra. Em 1941, publicaram um artigo intitulado: “*A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases*”, que traduzindo diz: “Uma Nova Forma de Cromatograma Empregando Duas Fases Líquidas”. Esse artigo científico lançou as bases teóricas para o desenvolvimento da cromatografia, amplamente utilizada nos dias atuais, ou seja, a cromatografia de partição.

Figura 14.1 – Foto de *Martin* e *Synge*



John Porter Martin
(1910-2002)



Richard L. Millinton Synge
(1914-1994)

Fonte: www.google.com/search?q=martin+and+synge

Os britânicos *Martin* e *Synge*, pelo desenvolvimento da cromatografia de partição, foram laureados em *Estocolmo*, no ano de 1952, com o *Prêmio Nobel de Química*. Os trabalhos de *Martin* e *Synge* anteciparam o surgimento das cromatografias a gás; “*Gas Chromatography*” (GC) e a cromatografia líquida, “*High Performance Liquid Chromatography*” (HPLC). Recomenda-se que a sigla HPLC seja substituída pela sigla CLAE, *Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*. A CLAE separa uma grande quantidade de amostras das mais diversas origens, em espaço de tempo de poucos minutos, exibindo alta resolução, detectabilidade e possibilidade de registro gráfico.

Entre os inúmeros métodos modernos de análise, a cromatografia é a grande estrela que ocupa o maior destaque na área da pesquisa, devido à facilidade com que efetua a separação das substâncias, quantificando-as, não importando a sua origem e ensejando a sua identificação pelos métodos espectroscópicos clássicos.

Em resumo, a cromatografia é a técnica de separação na qual os componentes de uma mistura migram entre duas fases imiscíveis. As fases são: “uma fase móvel”, chamada de eluente e “uma fase sólida”, chamada de estacionária. A fase móvel movimenta-se por dentro da fase estacionária da coluna ou placa, carregando o soluto para posições afastadas do ponto de aplicação da amostra. A fase estacionária é sólida e permanece fixa no sistema. A natureza química e física dos componentes da mistura define o grau de afinidade e interação entre as duas fases, fazendo com que os solutos migrem com velocidades diferentes.

A cromatografia é a grande ferramenta de uso geral na rotina dos mais variados laboratórios de pesquisa, inclusive em toxicologia forense. A cromatografia é usada para realizar os testes de confirmação, evitando os falsos-positivos decorrentes de exames presuntivos.

LEITURA RECOMENDADA

★★ O PERSONAGEM QUE FEZ HISTÓRIA



★ 14 de maio de 1872
+ 26 de junho de 1919

O *Mikhail Semyonovich Tswett* nasceu em 1872, em *Asti*, na Itália, filho de um casal de russos. Seus pais estavam de férias a caminho do lago *Maggiore* no norte da Itália, no entanto as condições de saúde de sua mãe grávida exigiram que parassem em *Asti*, onde ela deu à luz a um menino, vindo a falecer após o parto. O pai viajou para *Lausanne* na Suíça, onde deixou o bebê aos cuidados de uma família, voltando para a Rússia. A criança cresceu e viveu por 24 anos na Suíça, formando-se na *Universidade de Genebra* em Ciências, com ênfase em Botânica. Em 1896, *Mikhail Tswett* escreveu a tese: “*Études de physiologie cellulaire*”, que abordou a fisiologia do protoplasma, dos cloroplastos e da clorofila vegetal. Em 1899, *Mikhail* retornou à Rússia para reencontrar o pai. Encontrou dificuldades com o idioma, pois apenas dominava o francês. Seus diplomas de Genebra não foram validados, tendo que obter novos diplomas russos. Em 1901, licenciou-se na *Universidade de Kazan* com a sua 2ª tese de doutorado, abordando “*A estrutura físico-química do grão de clorofila*”. Em 1902, mudou-se para a Polônia e por uma década lecionou no *Instituto de Fisiologia Vegetal da Universidade de Varsóvia*. Em 1914, por ocasião da I guerra mundial, *Mikhail Tswett* participou da mudança de sede da *Universidade de Varsóvia* para *Moscou* e depois para *Nizhny Novgorod*. Em 1917, ele se tornou professor e diretor do jardim botânico da *Universidade Yuryev/Tartu*, na Estônia. Em 1918, quando as tropas alemãs ocuparam a cidade,

a universidade foi evacuada outra vez para a cidade *Voronezh*, ao sul da Rússia. Durante esse período, com a saúde já debilitada, faleceu em decorrência de problemas cardíacos em 16 de junho de 1919, aos 47 anos de idade. Em sua lápide, na cidade russa *Voronezh*, está a inscrição: “Ele inventou a cromatografia, separando moléculas mas unindo pessoas.”

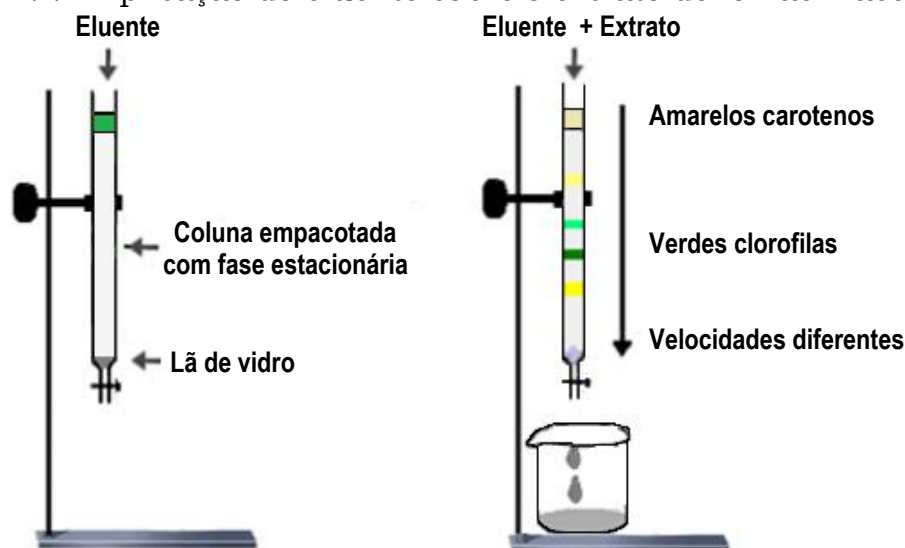
O episódio que tornou *Tswett* conhecido no mundo foi a descoberta da cromatografia no ano de 1900, durante suas pesquisas com pigmentos vegetais. Ele conseguiu separar uma mistura de pigmentos vegetais em um tubo de vidro recheado de carbonato de cálcio finamente pulverizado, passando éter de petróleo pelo tubo. Conforme a mistura de pigmentos vegetais passava pelo tubo, ela separou-se em faixas coloridas individuais. Ao perceber a separação das cores verde, laranja e amarelo respectivamente, ele usou e cunhou o neologismo “cromatografia” para a nova técnica, em 1906. Ele publicou dois artigos sobre a clorofila no jornal botânico alemão: “*Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*”, onde divulgou o novo termo. Em 1907, ele demonstrou o funcionamento de seu primitivo cromatógrafo, para a estupefata Sociedade Botânica Alemã. Embora o equipamento fosse um sucesso na separação de pigmentos puros de clorofilas e carotenoides, sua aceitação foi muito limitada por questões político-ideológicas, muito acirradas no início do século XX e, em especial, logo após a revolução russa de 1917.

14.1.1 – Adsorção cromatográfica

A cromatografia está baseada na adsorção seletiva dos componentes de uma mistura numa superfície ativa de certos sólidos, denominados de fases estacionárias.

A técnica foi usada pela 1ª vez por *Tswett*, em 1900. Ele passou um extrato de folhas através de carbonato de cálcio (CaCO_3) em pó, confinado em um tubo de vidro e eluído com éter de petróleo, mostrando uma nítida separação de pigmentos (Figura 14.2). A adição do eluente arrastou as substâncias, propiciando o aparecimento de bandas coloridas bem definidas e separadas. A este desenho, exibindo as separações, foi dado o nome de “cromatograma”, que, na época de *Tswett*, estava relacionado com a cor.

Figura 14.2 – Aplicação do eluente sobre o extrato de folhas maceradas

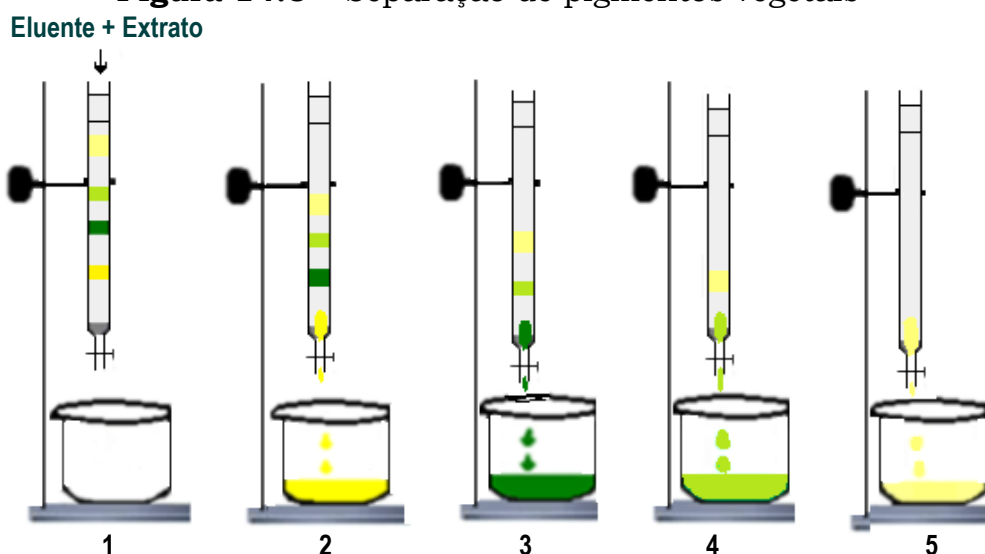


Fonte: arte dos autores

A amostra vegetal contendo os vários pigmentos é separada com auxílio da fase móvel, que gradativamente vai arrastando os pigmentos com velocidades diferentes. As velocidades de migração na coluna estão intimamente relacionadas com a interação maior ou menor com a fase estacionária. A substância que interage fracamente com a fase estacionária desloca-se mais rapidamente e a substância que interage com mais intensidade, desloca-se mais devagar (Figura 14.3).

Até 1930, a cromatografia mostrou pequeno desenvolvimento como técnica efetiva. Teve algum uso eventual para substâncias coloridas, ou seja, pigmentos e alguns produtos naturais. Entre 1930 e 1934, a cromatografia estendeu o seu uso para substâncias incolores, quando se passou a empregar a revelação de substâncias na luz ultravioleta (UV). Utilizando a cromatografia, foram descobertas as vitaminas A e D, vários hormônios e enzimas.

Figura 14.3 – Separação de pigmentos vegetais



Fonte: arte dos autores

Em 1950, surgiu a cromatografia conhecida como “*Thin Line Chromatography*” (TLC) chamada de Cromatografia em Camada Delgada (CCD). Em vez de usar somente colunas, começou o uso alternativo de placas de vidro e alumínio como suportes. A cromatografia em camada delgada (CCD) logo passou a ser largamente utilizada nos laboratórios de pesquisa.

Os trabalhos de *Martin* e *Synge*, em 1952, deram um grande impulso a essa técnica, tornando-a rotineiramente utilizada em praticamente todos os laboratórios de pesquisa que trabalhavam na separação e identificação de moléculas químicas.

14.2 – SITUAÇÃO NOS DIAS ATUAIS

A cromatografia, nos dias atuais, é uma das técnicas mais importantes de isolamento e purificação de amostras, independente de sua origem. Dessa maneira, um verdadeiro parque de aparelhos de cromatografia foram sendo criados, cada vez mais sofisticados, inclusive com espectrômetros de massa acoplados. A maior parte desses equipamentos são importados da *Europa*, *da China*, *da Índia* e *dos Estados Unidos*, com um custo unitário beirando

os 30 mil dólares, criando-se uma verdadeira barreira para o avanço científico de nações mais pobres ou em vias de desenvolvimento.

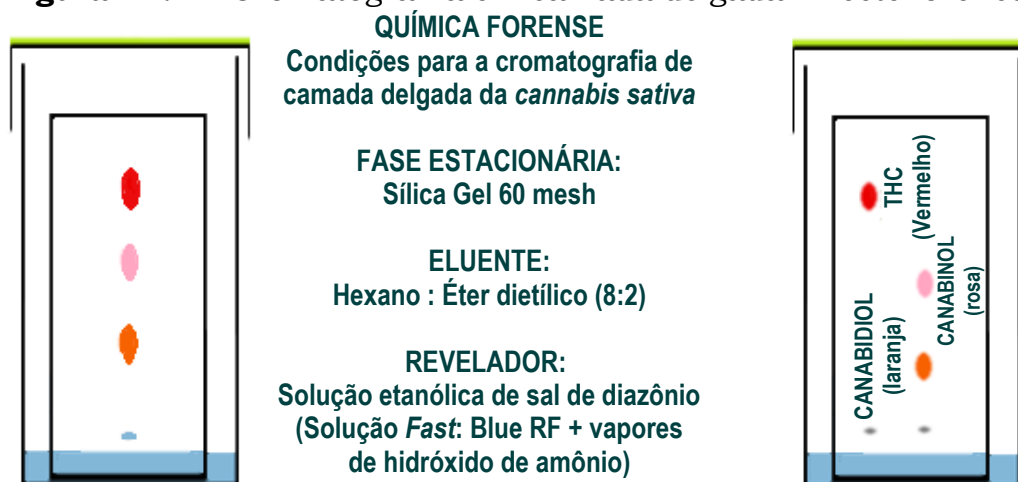
14.3 – CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

A cromatografia de camada delgada usa como fase estacionária um adsorvente sólido, sílica gel ou alumina, sobre uma placa de vidro ou outro suporte plano. A fase móvel, que arrasta a amostra, é chamada de eluente. Não é adequado o uso do termo solvente, pois no processo cromatográfico não ocorre necessariamente uma solubilização da amostra. O eluente, chamado de fase móvel, sobe lentamente através da fase estacionária aplicada em fina camada sobre a placa, contra força da gravidade. A cromatografia em camada delgada é a técnica clássica do meio Forense para identificar os princípios ativos de vários entorpecentes, como cocaína, morfina, dietilamida do ácido lisérgico (LSD), merla, anfetaminas, barbitúricos e, em especial, a maconha (*Cannabis sativa*), que é a droga mais disseminada (Figura 14.4).

14.3.1 – Vantagens da cromatografia em camada delgada

- 01 – É um método rápido.
- 02 – Tem alta resolução.
- 03 – Separação melhor que cromatografia em papel.
- 04 – Requer poucos microgramas de amostra.
- 05 – Oferece ampla escolha de eluente e fase estacionária.
- 06 – Os resultados podem ser relacionados com a cromatografia em coluna.

Figura 14.4 – Cromatograma em camada delgada – Teste forense



Fonte: arte dos autores

14.4 – CROMATOGRAFIA EM COLUNA (CC)

A cromatografia em coluna usa tubos de vidro não graduados de vários comprimentos e diâmetros variáveis, com torneira na extremidade inferior para regular a vazão da fase móvel. Na cromatografia em coluna, o eluente flui no mesmo sentido da força da gravidade através de uma fase estacionária sólida, geralmente sílica gel ou alumina, estabelecendo-se um equilíbrio entre o adsorvente

e o eluente. A sílica gel é a fase estacionária mais utilizada, seguida pela alumina, terra de diatomácea e celulose microcristalina.

A mistura é passada através da fase estacionária e é coletada em pequenas frações em inúmeros frascos coletores numerados. Para uma fase estacionária de sílica gel, compostos polares interagem mais fortemente que compostos apolares, ficando mais retidos e sendo eluídos posteriormente com aumento da polaridade do eluente. A alumina é usada mais comumente em sua forma básica e por isso retém mais fortemente compostos ácidos. A alumina é eficiente para componentes que são fracos ou moderadamente polares e para purificação de bases, como aminas.

14.5 – A CROMATOGRAFIA E SEU ALCANCE NA PESQUISA

Tanto a cromatografia em camada delgada (CCD) quanto a cromatografia em coluna (CC) são técnicas de separação e análise complementares. A CCD é muito útil para determinação das condições ideais para a cromatografia em coluna. A cromatografia em coluna é usada para separação e purificação de grandes variedades de materiais. Em uma coluna de 1 metro de comprimento x 10 cm de diâmetro, pode-se tentar separar até cerca de 20 g de amostra. Na cromatografia em camada delgada, dependendo da espessura da fase estacionária e das dimensões da placa, pode-se tentar separar cerca de 100 mg de amostra.

Nos centros de pesquisa Fitoquímica, essa técnica é muito usada para a separação e identificação de taninos, óleos essenciais, terpenos, alcaloides, flavonoides, cumarinas, saponinas, carboidratos e gorduras. A técnica cromatográfica também tem vasta aplicação na determinação da pureza de insumos em geral para indústria química e petrolífera, bem como pigmentos naturais e artificiais destinados para a indústria têxtil. Todo o processo de refino em uma moderna refinaria de petróleo é controlado por uma central de cromatografia gasosa. A cromatografia gasosa é uma das técnicas analíticas mais utilizadas. Além de possuir um alto poder de resolução, é muito atrativa devido à possibilidade de detecção em escala de nano a picogramas.

Na área da farmácia, em especial no desenvolvimento de novos fármacos, a cromatografia em geral tem sido usada para o isolamento de princípios ativos, controle de qualidade dos insumos para a produção de medicamentos e a verificação de falsificações. Na área ambiental, os órgãos de controle dos ecossistemas também requisitam as técnicas cromatográficas para avaliar e validar os níveis de pesticidas, fungicidas e metais pesados empregados na produção de alimentos. Os alimentos, depois de produzidos e disponibilizados à população, podem ter os seus níveis de venenos e de insumos agrícolas controlados por cromatografia.

14.6 – ÁREAS DE APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA

A cromatografia é uma das técnicas analíticas mais versáteis e abrangentes da atualidade. É intensivamente usada como ferramenta de análise para descoberta de novos medicamentos, estudos de biodisponibilidade e bioequivalência.

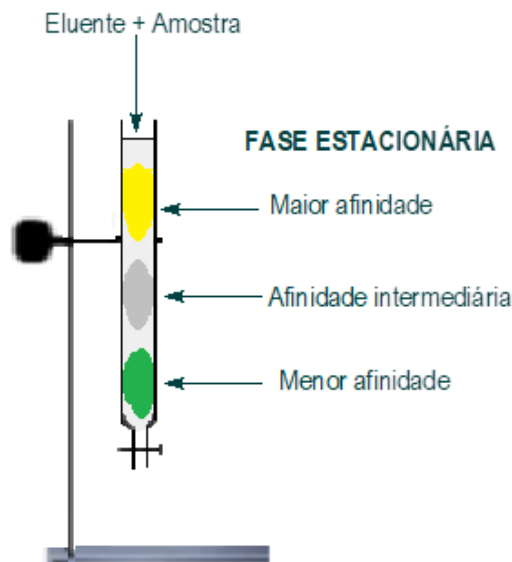
14.6.1 – Principais aplicações:

- 01 – monitorar a qualidade do ar e testar os níveis de pesticidas na água;
- 02 – detectar drogas na urina, no sangue e em outros líquidos corporais;
- 03 – identificar substâncias químicas, metais pesados em manguezais e em mananciais hídricos;
- 04 – controlar a qualidade e detectar toxinas em alimentos;
- 05 – separar isômeros quirais em princípios ativos;
- 06 – purificar substâncias a partir de misturas complexas;
- 07 – identificar e controlar a qualidade de produtos alimentícios;
- 08 – pesquisar falsificações de medicamentos e produtos em geral.

14.7 – MECANISMO DE ADSORÇÃO

Desde a época de *Tswett*, a técnica cromatográfica constitui-se em caso de seleção e disputa de sítios ativos, na superfície da fase adsorvente estacionária.

Figura 14.5 – Mecanismo de separação de substâncias

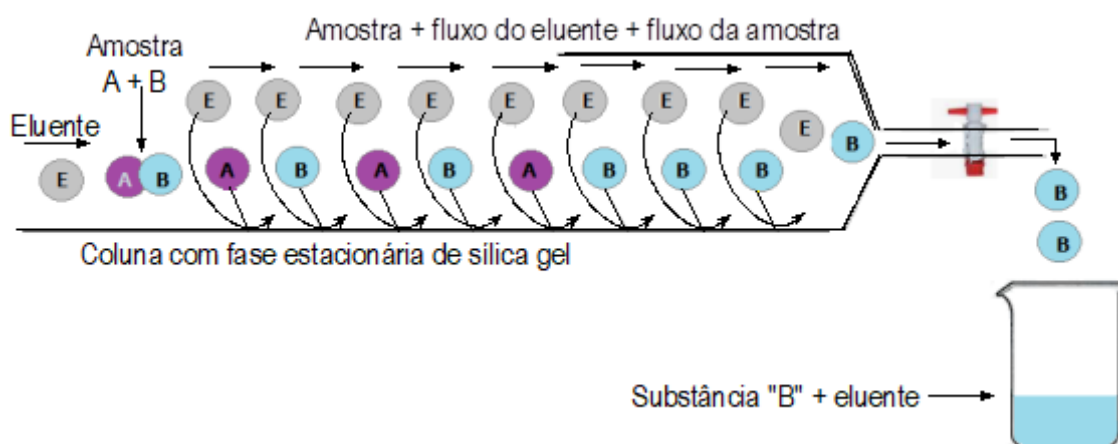


Fonte: arte dos autores

As substâncias interagem e disputam esses sítios, mediante processos de adsorção seguido de desadsorção. Substâncias diferentes têm diferentes afinidades pela fase estacionária. Por isso, algumas substâncias deslocam-se mais rapidamente do que outras (Figura 14.5). Exatamente essa é a propriedade-chave que permite a separação das substâncias.

A coluna mostrada na Figura 14.6 tem um eluente “E” e as substâncias “A” e “B”, que vão ser cromatografadas. As substâncias “A” e “B” são aplicadas no topo da coluna de sílica gel. A substância “B” tem menor afinidade pelos sítios ativos da sílica gel e logo começa a afastar-se da substância “A”. O eluente “E”, na medida em que vai passando pela coluna, também disputa os mesmos sítios ativos da sílica gel, deslocando as substâncias que descem mais um pouco e fixam-se mais abaixo na coluna, em outros sítios ativos ainda não ocupados.

Figura 14.6 – Afinidade pelos sítios ativos \times fase estacionária



Fonte: arte dos autores

A substância “B”, como tem menor afinidade pela sílica gel, avança mais rápido na coluna do que a substância “A”. Cada vez que as substâncias se fixam, o eluente “E” expulsa-as dos sítios ativos da sílica gel. Dessa forma, as substâncias “A” e “B” vão descendo pouco a pouco, fixando-se em outros sítios ativos ainda não ocupados, mais abaixo. Sempre a substância “B” avança mais rápido do que a substância “A”.

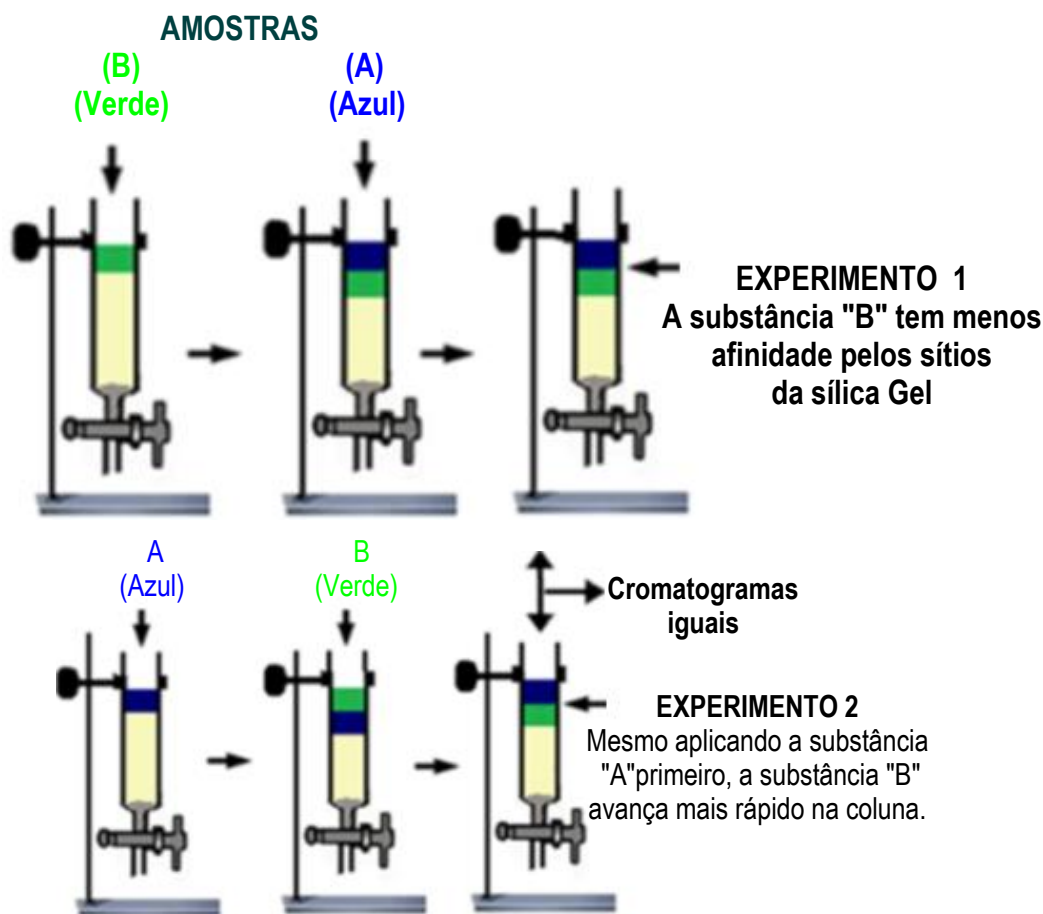
O eluente “E” novamente desloca as substâncias “A” e “B” dos sítios ativos da sílica gel, aproximando-as da saída da coluna, para perto da torneira. A substância “B”, com menor afinidade pelos sítios ativos da sílica gel, está sempre à frente da substância “A” e sai da coluna primeiro, junto com o eluente. A substância “A”, que tem maior afinidade pelos sítios ativos da sílica gel, também é constantemente deslocada pelo solvente e sai depois, também junto com o eluente.

Como o eluente passa constantemente pela coluna deslocando as substâncias dos sítios ativos, a coluna precisa ser abastecida constantemente com eluente. Em outras palavras, não se pode deixar secar a coluna, pois isso comprometeria todo o trabalho. A todo momento, é necessário acrescentar mais eluente no topo da coluna, até terminar a cromatografia.

14.7.1 – Evidência do mecanismo de adsorção

Uma evidência experimental simples confirma o mecanismo da cromatografia. No experimento 1 abaixo, é aplicada primeiro a substância “B” e depois a substância “A”. A substância “B”, de menor afinidade pelos sítios ativos, fica abaixo, e a substância “A”, com maior afinidade, fica em cima, como era esperado (Figura 14.7).

Figura 14.7 – Experimento confirmatório do mecanismo da cromatografia



Fonte: arte dos autores

No experimento 2, inverte-se a ordem. A substância "A" é aplicada primeiro e, depois, aplica-se a substância "B". A substância "B", mesmo tendo sido aplicada depois, por ter menor afinidade pelos sítios ativos da sílica gel, logo coloca-se abaixo da substância "A", e os 2 cromatogramas são rigorosamente iguais, não importando a ordem de aplicação das amostras.

14.7.2 – Perfil das amostras

14.7.2.1 – Amostra de afinidade fraca pelo sítio adsorvente

Nesse caso, a substância faz um complexo fraco e transitório com o sítio ativo da sílica gel, sendo arrastada facilmente por eluente apolar como n-hexano, ou por outra substância com mais afinidade pela fase estacionária.

14.7.2.2 – Amostra de afinidade média pelo sítio adsorvente

Nesse caso, a substância faz um complexo de interação de força média com o sítio ativo da sílica gel, sendo arrastada por um eluente um pouco mais polar, como acetato de etila, com afinidade maior pela fase estacionária.

14.7.2.3 – Amostra de afinidade grande pelo sítio adsorvente

Nesse caso, a substância faz um complexo muito forte com o sítio ativo da sílica gel, sendo arrastada, usando-se um eluente de grande polaridade, que consiga quebrar o complexo do soluto com a fase estacionária. O eluente,

nesses casos, geralmente é metanol ou água. Caso não se encontre esse eluente com polaridade adequada para quebrar o complexo da substância com o sítio ativo da sílica gel, a substância poderá ficar retida na coluna.

O mecanismo é válido para todos os tipos de superfície ativa, tanto para sílica gel quanto para a alumina ou para outros suportes usados como fases estacionárias. Devido às diferentes forças de adsorção sobre a superfície ativa da fase estacionária, os compostos de uma mistura de substâncias submetidas à cromatografia avançam na coluna ou na placa, com velocidades de arraste diferentes.

No estágio inicial de qualquer cromatografia, deve-se escolher o eluente, o que, muitas vezes, é feito de forma empírica. Em geral, inicia-se com os eluentes apolares como n-hexano e gradativamente aumenta-se a polaridade. Durante a eluição, outros eluentes poderão ser necessários com polaridade crescente, como diclorometano, acetato de etila, chegando-se até aos eluentes de maior polaridade como etanol, metanol e, por último, a água.

A força de um eluente expressa a sua capacidade de deslocar um soluto adsorvido à fase estacionária. Os eluentes apolares, como n-hexano, são tabelados com força zero, por isso só arrastam solutos apolares que interagem pouco com a fase estacionária. Quanto mais fortemente o eluente ligar-se na fase estacionária, maior será a sua força de eluição e menor a retenção do soluto na fase estacionária, e mais rápida é a eluição através da coluna (Tabela 14.1).

Uma série eluotrópica – épsilon (ϵ°) é uma lista de vários eluentes, ordenados segundo a sua força de eluição em uma determinada fase estacionária. Essas séries são muito úteis para determinar os eluentes necessários na cromatografia de uma mistura de substâncias. Normalmente, começa-se com eluentes apolares, como n-hexano, e finaliza-se com eluentes polares, como metanol e água.

Tabela 14.1 – Força dos eluentes

FORÇA DOS ELUENTES – épsilon (ϵ°)		
Eluente	Sílica gel	Alumina
n-Hexano	0,00	0,00
Tetracloroeto de carbono	0,11	0,18
Clorofórmio	0,26	0,40
Diclorometano	0,32	0,42
Tetrahidrofurano	0,35	0,45
Acetato de etila	0,38	0,58
Dioxano	0,49	0,63
Acetonitrila	0,50	0,65
Isopropanol	0,63	0,82
Metanol	0,73	0,95
Água	0,73	0,95

Fonte: elaborado pelos autores

14.7.3 – Placa cromatográfica

Na placa cromatográfica da cromatografia em camada delgada (CCD), uma vez iniciada a cromatografia, não se muda mais a composição do eluente, isto é, mantém-se um sistema isocrático. A escolha do eluente deve ser feita criteriosamente antes em plaquinhas teste, até chegar-se à melhor separação

das substâncias, tarefa que pode demandar algum tempo. O eluente pode ser puro ou uma composição de vários solventes, escolhidos e testados em proporções adequadas.

14.7.4 – Coluna cromatográfica

Na coluna cromatográfica (CC), pode-se utilizar um gradiente de polaridade, começando do mais apolar até o mais polar. Caso já se tenha frações semipuras, pode-se utilizar um sistema isocrático, o que significa usar proporções de eluentes com composição fixa que podem proporcionar uma separação adequada das frações.

O fenômeno de eluição não consiste em simples solubilidade das substâncias, mas da quebra de um complexo “adsorvente-substância”. O adsorvente é a fase estacionária que, tradicionalmente em laboratórios, corresponde à sílica gel e à alumina. No fenômeno da formação do complexo do soluto com a fase estacionária, várias interações intermoleculares como íon-dipolo, ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e forças de dispersão de *London* podem atuar de forma isolada ou de forma conjunta.

14.7.4.1 – Cromatografias em coluna e camada delgada

14.7.4.1.1 – Escolha do eluente

O eluente tem a finalidade de efetuar o desenvolvimento do cromatograma. Como regra geral, tanto para a cromatografia em camada delgada (CCD) como para cromatografia em coluna (CC), a polaridade do eluente determina o movimento das substâncias através da fase estacionária. Na cromatografia em coluna, inicia-se com um eluente apolar e, gradativamente, aumenta-se a polaridade, chegando-se ao final com água, que é o mais polar dos eluentes. Os eluentes devem estar anidros, de preferência, para conseguir-se uma separação mais eficiente.

Na cromatografia em camada delgada, o eluente escolhido é determinado experimentalmente pelo método da tentativa e erro. Com esse propósito, são usadas plaquinhas de teste até que se obtenha um eluente que mostre uma boa separação das substâncias.

Determinadas as condições ótimas, realiza-se a placa preparativa padrão com dimensões de 20 x 20 cm. A cromatografia em placa preparativa é muito utilizada para separação das frações de misturas oriundas da cromatografia em coluna. As condições ótimas para a cromatografia em camada delgada não são necessariamente ótimas para a cromatografia em coluna. Em geral, o eluente deve ser menos polar na cromatografia em coluna do que na cromatografia em camada delgada.

Na placa cromatográfica, o eluente sobe contra a ação da gravidade, portanto, as substâncias deslocam-se com mais lentidão. Já na coluna, o eluente flui a favor da força gravitacional e as substâncias deslocam-se mais rapidamente, sendo necessário controlar a vazão na torneira para garantir uma separação aceitável.

14.7.4.1.2 – Escolha do adsorvente

A escolha do adsorvente pode ser balizada por informações que existem na literatura, para as diversas classes estruturais e funções químicas a serem cromatografadas. Há uma grande variedade comercial de adsorventes, como sílica gel, alumina, florisil, poliamida, celulose microcristalina e a peneira molecular *Sephadex*, entre outros. Os adsorventes podem ser classificados pela atividade, pela acidez, basicidade e pela tendência de formação de complexos. Em geral, inicia-se a cromatografia utilizando a sílica gel ou alumina de várias granulometrias (Figura 14.8).

Figura 14.8 – Fases estacionárias usadas em cromatografia



Fonte: arte dos autores

A atividade da fase estacionária pode ser aumentada ou modificada em altas temperaturas entre 200 e 320 °C. Os adsorventes ativados são melhores para separação de compostos apolares, que não são fortemente adsorvidos. A acidez e basicidade da fase estacionária pode ser modificada por tratamentos químicos. A sílica gel organofuncionalizada vem sendo amplamente estudada nos últimos anos, com o objetivo de obter-se novas e melhores fases estacionárias para colunas cromatográficas e placas de camada delgada.

A sílica gel, impregnada com nitrato de prata (AgNO_3), adsorve especificamente as olefinas, enquanto que pura tem fraca adsorção de olefinas. As substâncias ácidas não separam bem em adsorventes básicos e vice-versa, podendo ficar retidas com a formação de sais. A sílica gel é a fase estacionária mais empregada em cromatografia em camada delgada, para compostos neutros ou ácidos. A alumina é usada preferencialmente para compostos básicos, como na separação de aminas.

14.8 – CARACTERÍSTICAS DE UMA FASE ESTACIONÁRIA

Em cromatografia, a fase estacionária é composta por uma substância sólida ou líquida, acondicionada em tubo de vidro ou metal, na qual os componentes da mistura são separados. As características de uma boa fase estacionária são:

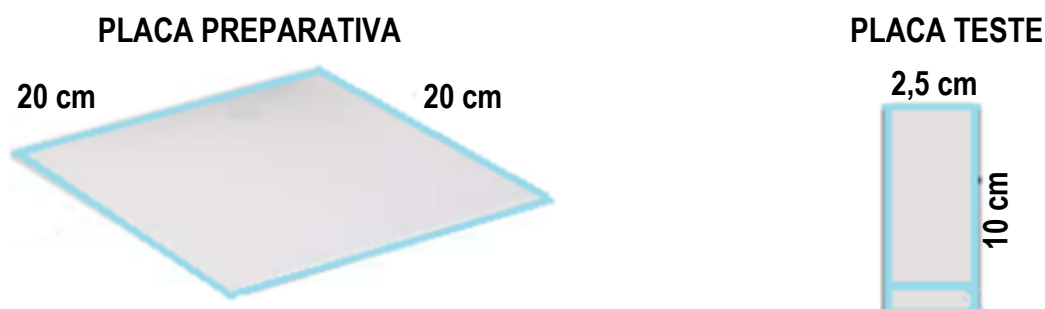
- 01 – não reagir com a fase móvel.
- 02 – não reagir com os solutos.
- 03 – dar resultados reprodutíveis.
- 04 – não se dissolver na fase móvel.
- 05 – adsorção do soluto ser reversível.
- 06 – ter, de preferência, um preço baixo.

14.9 – CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

A cromatografia em camada delgada, também conhecida por CCD, tem grande aplicação em laboratório devido à rapidez de execução e à boa capacidade de separação de substâncias. Essa técnica é muito usada para separar misturas de substâncias diferentes que são arrastadas com velocidades diferentes. Isso ocorre porque os solutos que estão sendo arrastados têm atração diferente em relação às moléculas do eluente e da fase estacionária.

A cromatografia em camada delgada usa uma camada fina e uniforme de sílica gel ou alumina, que cobre uma face de uma lâmina de vidro de dimensões previamente estabelecidas (Figura 14.9).

Figura 14.9 – Placas cromatográficas x dimensões



Fonte: arte dos autores

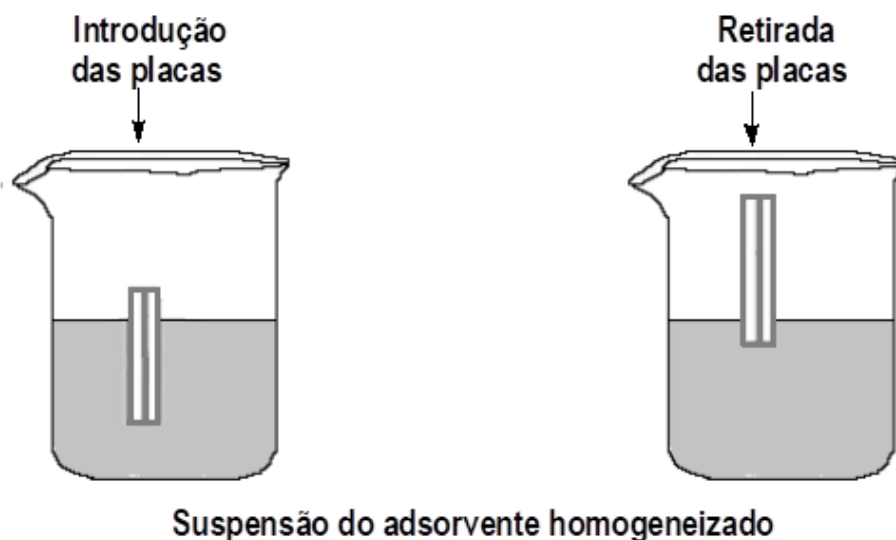
A fase estacionária para cromatografia em camada delgada também contém, frequentemente, uma substância que fica fluorescente na luz ultravioleta para poder ser melhor observada na cabine de luz ultravioleta (UV). A fase móvel é um eluente único adequado ou uma mistura de eluentes, previamente selecionados.

14.10 – PREPARO DE PLACAS TESTE

As placas cromatográficas são feitas de vidro em variados tamanhos, com bordas não cortantes. Essas placas precisam receber uma fina camada uniforme de adsorvente. A sílica gel contém 10 a 15% de sulfato de cálcio hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) como aglutinante, melhorando a sua aderência sobre a superfície lisa do vidro. As placas de testes precisam estar rigorosamente limpas e desengorduradas. Em geral, são lavadas com detergente, água e acetona e, depois, secadas em estufa por um tempo de 1 hora a 37 °C.

Prepara-se uma suspensão com a fase estacionária, utilizando-se clorofórmio, que tem rápida secagem. A suspensão do adsorvente feita em água não permite o uso imediato, pois a água evapora lentamente, exigindo-se secagem em estufa por tempo de 1 hora a 100 °C. A espessura da camada adsorvente depende da concentração da suspensão. É muito importante a uniformidade da camada de adsorvente sobre as placas de testes. Para fazer-se plaquinhas de testes, seguram-se duas placas de mesmo tamanho sobrepostas “back-to-back” (Figura 14.10).

Figura 14.10 – Preparo manual de placas de testes



Fonte: arte dos autores

Em seguida, mergulham-se as duas plaquinhas juntas na suspensão no sentido vertical. Após, retiram-se as plaquinhas no mesmo sentido. Separam-se as duas plaquinhas, deslizando uma sobre a outra, colocando-as a secar em cima de papel toalha ou no dessecador (Figura 14.11).

Figura 14.11 – Secagem de placas em dessecador com sílica



Fonte: arte dos autores

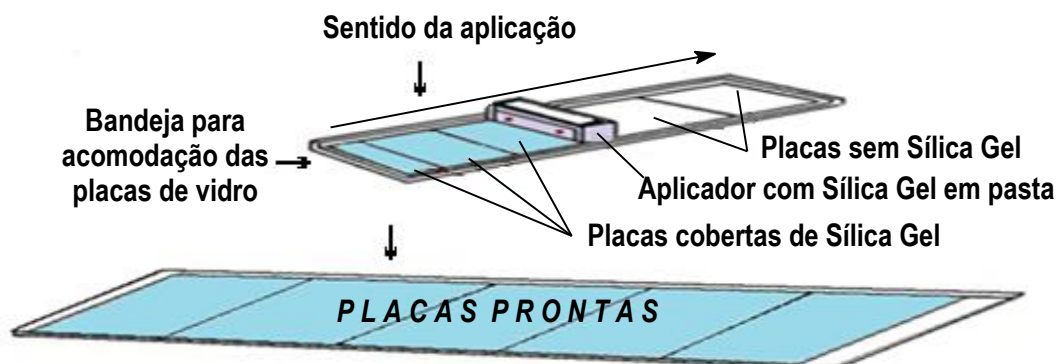
14.11 – PREPARO DE PLACAS PREPARATIVAS

A preparação de cromatoplasmas preparativas, de dimensões de 20 x 20 cm, é feita utilizando-se um espalhador de sílica, aparelho de baixo custo passível de fabricação em oficina caseira ou disponível nos fornecedores de materiais de laboratório.

Para a preparação das cromatoplasmas, aplica-se a sílica gel ou alumina em suspensão com água destilada, na proporção de 20 g de sílica gel ou alumina para 35 mL de água destilada. O aplicador é puxado manualmente de uma extremidade à outra do suporte com velocidade lenta e constante, produzindo uma camada fina e homogênea de fase estacionária sobre as placas de vidro (Figura 14.12).

A fina camada da fase estacionária é regulada e calibrada no aplicador por um pente de calibre da espessura. O excesso de fase estacionária é recolhido ao final da aplicação.

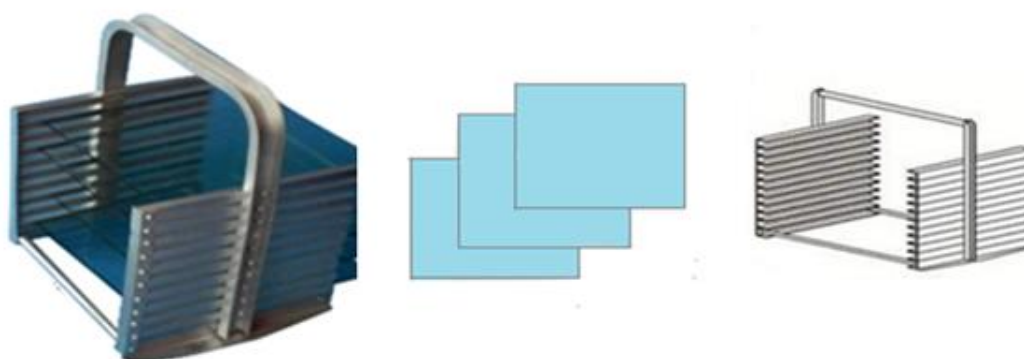
Figura 14.12 – Preparo de placas preparativas



Fonte: traduzido e adaptado pelos autores

As placas são secadas na temperatura ambiente por 60 minutos, em uma estante apropriada. Após esse tempo, já estão secas o suficiente para serem ativadas em estufa a 100 °C por uma hora, estando prontas para o uso (Figura 14.13).

Figura 14.13 – Estante de alumínio para secagem de placas



Fonte: adaptado pelos autores

14.12 – PREPARAÇÃO DO CROMATOGRAMA

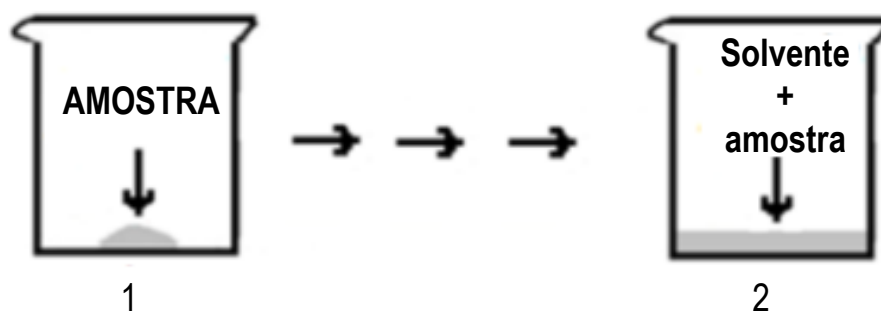
A preparação do cromatograma exige uma série de cuidados. A aplicação da amostra na placa é feita a partir de uma solução de 25 mg da substância, com o mínimo possível de solvente. O solvente pode ser clorofórmio ou outro que solubilize a mistura. A solução, de preferência, não deve ser supersaturada e o solvente utilizado deve ter rápida evaporação. Dispondo-se de um padrão conhecido, convém aplicá-lo ao lado da amostra, o que facilitará a identificação por meio da semelhança do R_f .

Um capilar ou uma micropipeta é requerida para a aplicação da amostra. O diâmetro do ponto de aplicação não deve ser maior do que 2 mm.

14.12.1 – Preparação da solução

Coloca-se uma amostra de 25 mg seca em um pequeno béquer. Dissolve-se a amostra por agitação ou com auxílio de um bastão de vidro, no volume mínimo de solvente, até obter-se uma mistura homogênea, completamente isenta de grumos ou resíduos sólidos (Figura 14.14).

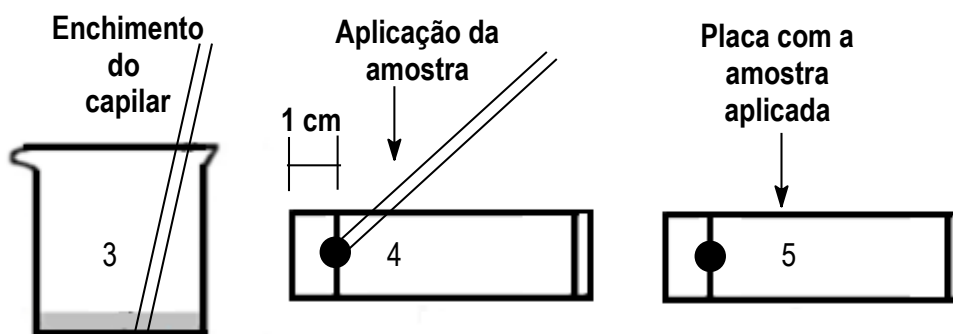
Figura 14.14 – Preparo da solução para aplicação cromatográfica



Fonte: arte dos autores

Em seguida, a amostra é aplicada na placa com auxílio de um tubo capilar. Deve-se evitar uma aplicação muito carregada de amostra, pois o cromatograma poderá ficar mal resolvido por saturação da fase estacionária. Nesse caso, a migração das substâncias formam caudas, sem separação adequada, impossibilitando o cálculo do Rf. Se a solução for muito diluída, deve-se retocar o ponto de aplicação, sempre deixando secar a gota anterior para evitar a ruptura e o esfarelamento da fase estacionária (Figura 14.15).

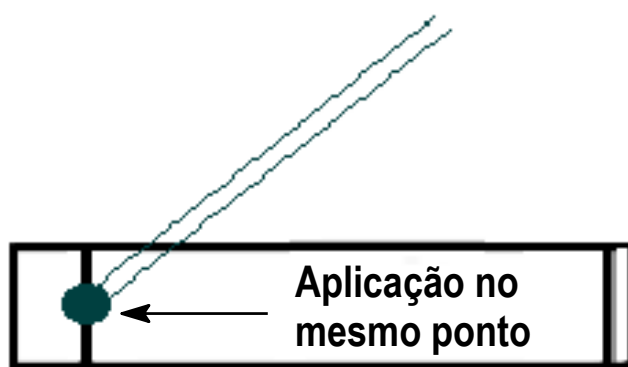
Figura 14.15 – Aplicação da amostra na placa cromatográfica



Fonte: arte dos autores

O adsorvente, rompido no ponto de aplicação do retoque, produz uma migração irregular das substâncias, levando a um cromatograma mal resolvido (Figura 14.16).

Figura 14.16 – Retoque no ponto de aplicação



Fonte: arte dos autores

14.13 – DESENVOLVIMENTO DO CROMATOGRAMA

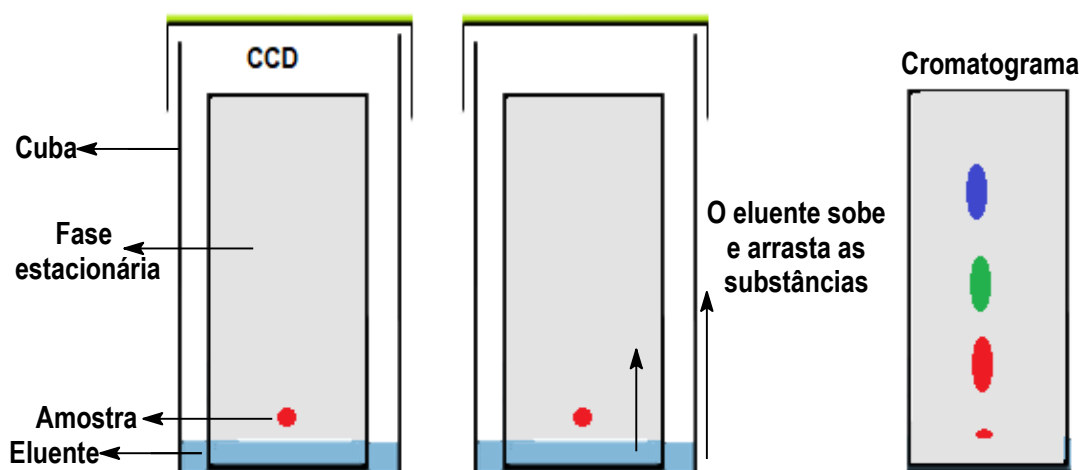
Coloca-se a placa na cuba, tomando-se o cuidado para que o nível do eluente fique abaixo do ponto de aplicação da amostra. Retira-se a placa da cuba, quando o eluente atingir a altura próxima do final do adsorvente, aproximadamente a 1 cm do topo. Marca-se o ponto máximo que atingiu o eluente, usando-se essa informação no cálculo do Rf. Seca-se a placa em capela, com auxílio de um secador de cabelo. Se a substância cromatografada for incolor, ela poderá ser revelada em cuba com iodo, cabine de luz ultravioleta ou com spray revelador.

O vapor de cristais de iodo tem boa adsorção sobre compostos orgânicos. O iodo sublimado deixará bem visível cada substância, tornando fácil o cálculo do Rf. Marca-se a posição central de cada mancha na placa. Uma vez retirada a placa da cuba de iodo, este sublimará. Em seguida, calcula-se o Rf de cada substância, conforme a expressão abaixo:

$$R_f = \frac{\text{Distância de migração da Substância}}{\text{Distância de migração do Eluente}} = \frac{D_s}{D_e}$$

Repete-se a experiência com vários eluentes até chegar-se àquele que produzirá a melhor separação das substâncias. É considerado como o melhor eluente aquele que separar mais as substâncias, deixando o Rf entre 0,4 e 0,7. Esse eluente, selecionado desta forma, poderá ser uma importante informação para a realização posterior de uma placa preparativa ou de uma coluna cromatográfica, com os mesmos parâmetros e a mesma amostra (Figura 14.17).

Figura 14.17 – Cromatografia em camada delgada (CCD)



Fonte: arte dos autores

14.14 – VISUALIZAÇÃO DO CROMATOGRAMA

O cromatograma deve ser inspecionado visualmente sempre que possível. Se houver substâncias coloridas, estas são facilmente visualizadas. As substâncias incolores, que apresentarem grupos cromóforos, absorvem na luz ultravioleta em comprimentos de 254 ou 376 nanômetros. Essa observação na faixa da radiação eletromagnética ultravioleta é feita em cabines especiais (Figura 14.18).

O uso de sprays com reveladores químicos também mostra a posição da substância. A prática de utilização de sprays de revelação modifica as substâncias reveladas, pois ocorre uma reação química que gera um grupo cromóforo alterando a substância original.

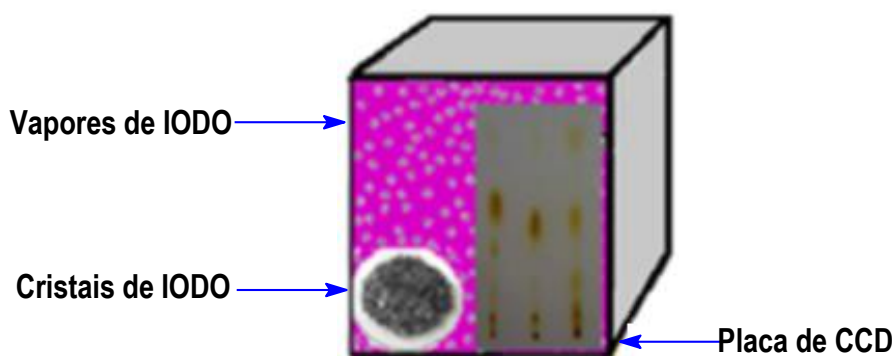
Figura 14.18 – Cabines de luz UV para a revelação de cromatogramas



Fonte: adaptado pelos autores

Para as substâncias não fluorescentes e para as quais não se deseja utilizar sprays reveladores, pode obter-se uma boa visualização em câmaras de iodo, que é a forma clássica de revelação de substâncias. O iodo adsorve-se sobre as substâncias orgânicas, revelando a sua posição na placa. Uma vez retirada a placa da câmara, o iodo sublima facilmente (Figura 14.19).

Figura 14.19 – Revelação de cromatograma em vapores de iodo

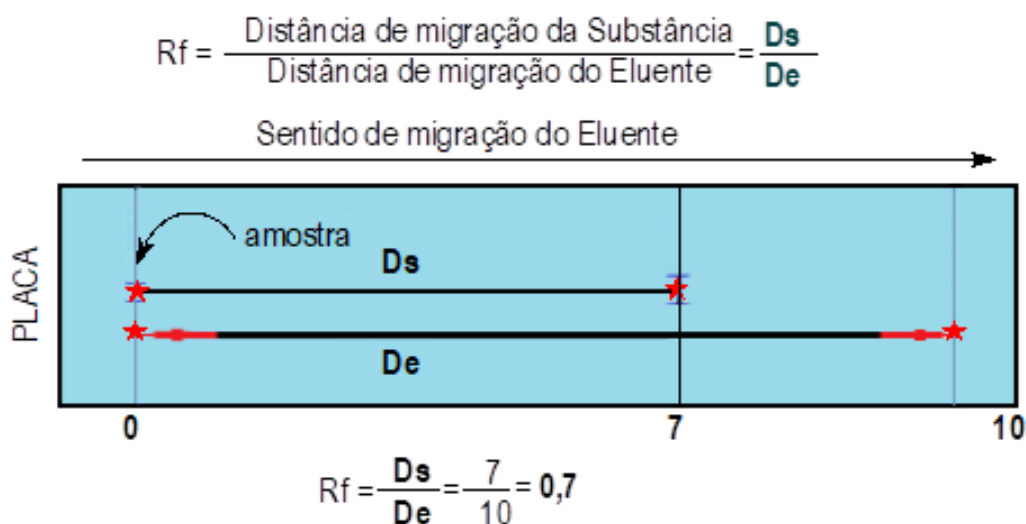


Fonte: arte dos autores

14.15 – CÁLCULO DO FATOR DE RETENÇÃO

O fator de retenção, relação de frente ou “*ratio of fronts*” é simplesmente uma maneira de expressar a posição de uma substância na placa em relação ao ponto de aplicação da amostra e o topo do cromatograma. De forma abreviada, esse fator é chamado de Rf. O Rf mede a distância de migração em centímetros das substância nas placas cromatográficas conforme mostrado na Figura 14.20. O valor do Rf apresenta problemas de reprodutibilidade devido a várias interferências como espessura da camada adsorvente, pureza do eluente e temperatura externa. Se todos os fatores fossem rigorosamente mantidos iguais, o que é particularmente difícil, o Rf seria uma constante reprodutível.

Figura 14.20 – Parâmetros usados no cálculo do Rf



Fonte: arte dos autores

Um bom eluente deve mover a substância, deixando o Rf entre 0,5 e 0,7. O Rf sempre dá uma ideia da força de adsorção da substância na fase estacionária. Uma substância com Rf igual a 0,1 indica uma forte adsorção na fase estacionária. Um Rf igual a 1,0, valor que deve ser desconsiderado, indica que a substância se deslocou com a mesma velocidade do eluente, não se alcançando uma separação.

14.16 – CROMATOGRAFIA EM PAPEL

A cromatografia em papel aplica o método cromatográfico em fibras de celulose, sob a forma de papel de filtro especial de elevada pureza e uniformidade, funcionando como suporte estacionário. A cromatografia em papel é uma técnica de partição que ocorre entre dois líquidos. Um líquido eluente atuando como fase móvel, e o outro líquido, a água, como fase estacionária.

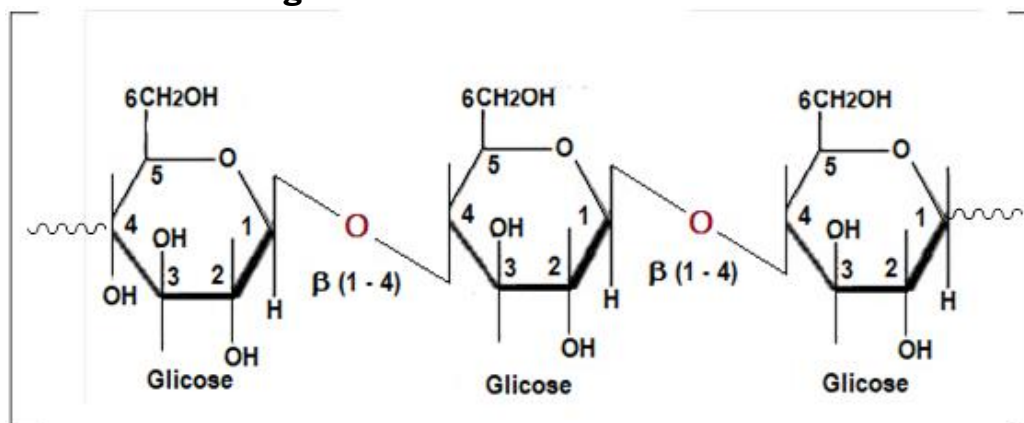
A fase estacionária contém água retida sobre as fibras da celulose, através de incontáveis ligações de hidrogênio. Essa água, retida por pontes de hidrogênio, é considerada a fase estacionária e não a fibra de celulose em si. A molécula de celulose é um polímero natural de glicose, onde as unidades de açúcar se unem através de ligações do tipo beta-(1-4). A celulose é o substrato onde a água retida envolve a fibra numa verdadeira capa hídrica. Portanto, a cromatografia em papel é considerada uma partição líquido-líquido.

Os componentes mais solúveis na fase estacionária são seletivamente mais retidos, tendo uma movimentação mais lenta, e os solutos menos solúveis, uma movimentação mais rápida. Prepara-se uma tira de papel, de dimensões pré-definidas, e aplica-se a substância a ser cromatografada no ponto de partida. A cromatografia em papel é desenvolvida em câmaras fechadas, com atmosfera saturada pelos vapores do eluente utilizado.

No caso de não haver compostos coloridos no cromatograma, a revelação é feita em cabines de luz ultravioleta (UV), ou usando um sistema de reveladores químicos. Os reveladores químicos podem destruir a substância, formando um derivado com aspecto colorido. Terminada a cromatografia e revelado o cromatograma, calcula-se o R_f , que é característico de cada componente da mistura.

Os valores de R_f são dependentes do eluente, da temperatura, da qualidade do papel, e, em especial, da umidade do ar. Com esse conjunto de parâmetros variáveis, que podem interferir na resolução do cromatograma, a cromatografia em papel tem baixa reprodutibilidade (Figura 14.21). A cromatografia em papel é bastante usada na separação e na identificação de compostos polares como açúcares, antibióticos hidrossolúveis, aminoácidos, íons metálicos, pigmentos e todo conjunto de metabólitos secundários dos vegetais.

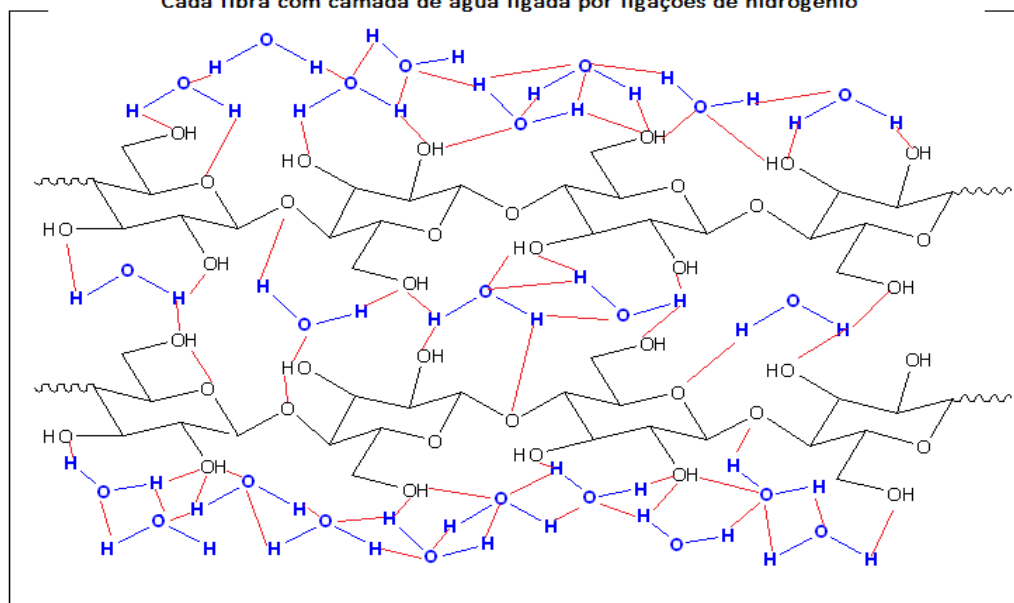
Figura 14.21 – Molécula de celulose



Fonte: arte dos autores

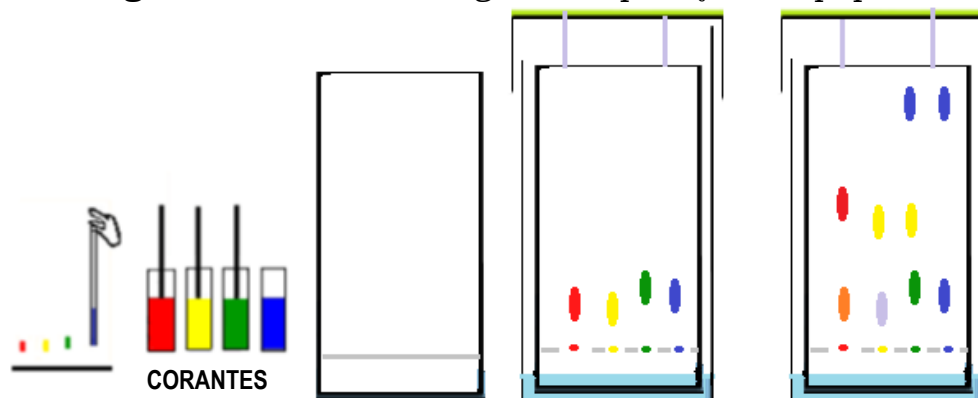
Figura 14.22 – Fibras de celulose com capa hídrica

"Cada fibra com camada de água ligada por ligações de hidrogênio"



Fonte: arte dos autores

Figura 14.23 – Cromatografia de partição em papel



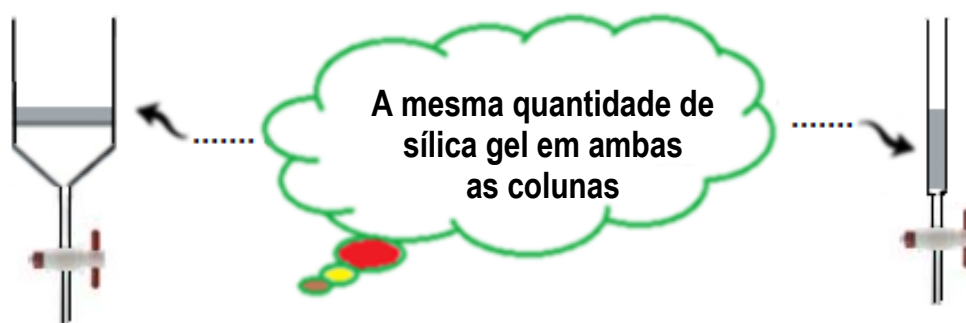
Fonte: arte dos autores

14.17 – CROMATOGRAFIA EM COLUNA.

A cromatografia em coluna utiliza tubos de vários tamanhos e diâmetros. Algumas colunas possuem uma placa de vidro sinterizada em seu interior, logo acima da torneira. Para as colunas que não possuem essa placa de retenção, utiliza-se um chumaço de algodão. Para realizar-se a cromatografia de uma amostra, com cerca de 100 mg, utiliza-se uma coluna pequena com cerca de 50 cm de comprimento para 2,5 cm de diâmetro. Para uma amostra considerada grande, com cerca de 10 g, faz-se uma coluna preparativa. As dimensões de uma coluna preparativa são maiores, com cerca de 1 m de comprimento por 5 a 7 cm de diâmetro.

Vários textos consideram o tamanho da coluna um fator menos importante para a realização de uma coluna cromatográfica. De fato, em teoria, é possível utilizar uma coluna comprida e fina, ou uma coluna curta e com maior diâmetro, utilizando aproximadamente a mesma quantidade de fase estacionária, sem afetar a sua capacidade de separação (Figura 14.24).

Figura 14.24 – A massa da fase estacionária determina a separação cromatográfica



Fonte: arte dos autores

14.17.1 – Fases estacionárias

As fases estacionárias e as fases móveis na cromatografia em coluna são as mesmas da cromatografia em camada delgada. A escolha do eluente é a parte mais difícil e mais importante para a realização de uma coluna eficiente.

Caso seja uma cromatografia preparativa, com grande quantidade de amostra, da ordem de 10 g, utilizam-se eluentes na seguinte sequência geral decrescente de polaridade dos solventes:

n-hexano < ciclohexano < tricloroetano < tolueno < diclorometano < clorofórmio < éter etílico < acetona < propanol < etanol < metanol < acetonitrila < água.

14.17.2 – Granulometria das fases estacionárias

O tamanho das partículas do adsorvente afeta o fluxo do eluente através da coluna e interfere nele. Tanto a sílica gel quanto a alumina estão disponíveis em várias granulometrias, expressas através do valor da malha, também conhecida por “*mesh*”. Quanto maior o valor da *mesh*, menor o tamanho da partícula. Uma sílica gel com *mesh* 230 a 400 tem partículas menores do que a sílica gel de *mesh* 60. Tipicamente, uma sílica gel de *mesh* 70-230 é indicada para fazer colunas, utilizando somente a força da gravidade para eluição.

A sílica gel com partículas menores, entre *mesh* 230 e 400 como adsorvente, requer a utilização de um sistema de bombeamento para o empacotamento e para a eluição dessas colunas. Essas colunas são conhecidas como colunas rápidas ou colunas *flash*, pois recebem uma pressão externa para acelerar a eluição. Isso só acontece porque as partículas menores têm uma maior superfície de contato e permitem maior eficiência na eluição, mesmo em velocidades maiores, com a vantagem de menor gasto de tempo, e menor volume de eluente.

A Alumina (Al_2O_3), como fase estacionária, é ideal para substâncias que são fracamente ou moderadamente polares, e para purificação de aminas. A alumina está disponível como tipos I, II ou III. Essa classificação refere-se ao volume de água que impregna o óxido de alumínio. A alumina tipo I tem a menor quantidade de água, e a do tipo III, a maior. Uma quantidade menor de água significa que há um maior número de sítios polares disponíveis na alumina, e que compostos polares ficam mais retidos. A alumina tipo I ou III com *mesh* 150 é a mais utilizada.

14.18 – PREPARAÇÃO DA COLUNA.

14.18.1 – Quantidade de fase estacionária a ser usada

Uma questão corriqueira coloca-se cada vez que se prepara uma coluna cromatográfica. Quanto de fase estacionária, sílica gel ou alumina, deve-se usar? A resposta leva em consideração geralmente dois fatores.




1º FATOR

Está relacionado com a massa em gramas da amostra a ser separada. A quantidade de adsorvente é sempre ajustada de forma aproximada.

2º FATOR

Refere-se ao grau de dificuldade da separação dos componentes da amostra. Em geral, quanto mais difícil a separação, maior a quantidade de adsorvente que deve ser utilizada e, conseqüentemente, maior o tamanho da coluna. O grau de dificuldade da separação das substâncias é determinado pela escolha do eluente, com auxílio das plaquinhas de testes da cromatografia em camada delgada (CCD) (Figura 14.25).

Figura 14.25 – Orientação para escolha da quantidade de adsorvente

Relação aproximada	Amostra (g) x Fase estacionária (g)
 Fácil separação	1: 20
 Média separação	1: 50
 Difícil separação	1: 100

Fonte: traduzido e adaptado pelos autores

14.18.2 – Empacotamento da coluna

Existem dois procedimentos clássicos para empacotar uma coluna cromatográfica, ficando a critério de cada um escolher o de sua preferência. Cada um dos métodos tem suas vantagens e suas desvantagens. Os dois métodos mais utilizados são discutidos a seguir.

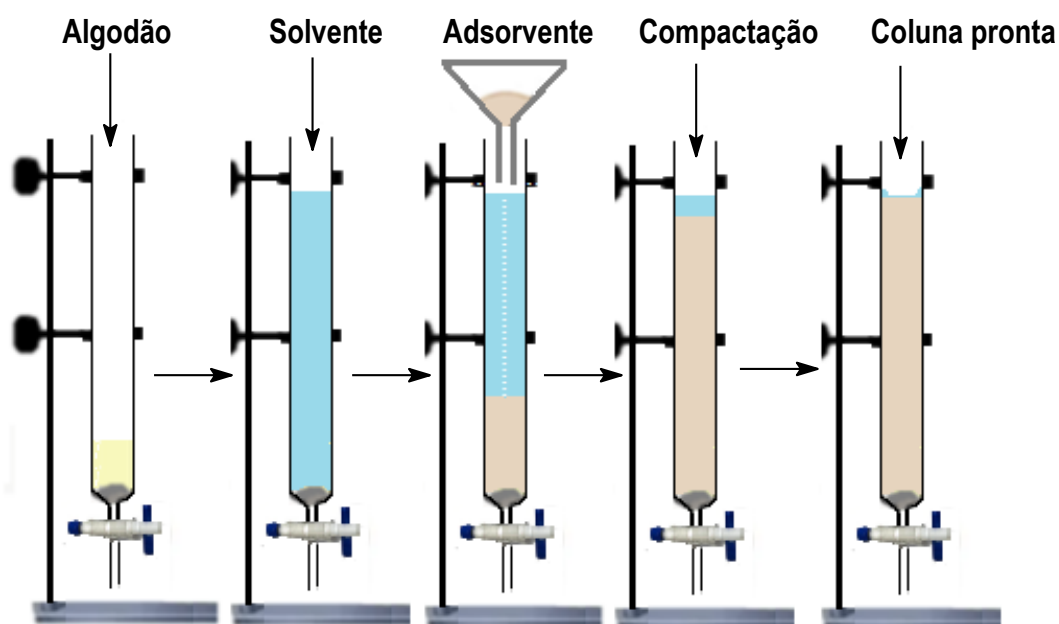
14.18.2.1 – Método de preparação a seco

O empacotamento em coluna a seco é realizado em várias etapas. No primeiro passo, coloca-se na coluna 10 mL de solvente, permitindo que alguns

mililitros escorram pela torneira, para posicionar, com firmeza, o chumaço de algodão. Em seguida, com a torneira fechada, preenche-se a coluna com solvente até perto do topo.

No terceiro passo, coloca-se um funil no topo da coluna e adiciona-se lentamente o adsorvente em pó. A fase estacionária imiscível passa por dentro do solvente e começa a depositar-se no fundo da coluna em cima do algodão. De forma intermitente, abre-se a torneira para drenar o solvente e gradativamente compactar a fase estacionária, até atingir o topo da coluna. Durante o processo de assentamento do adsorvente, recomenda-se dar batidas leves e delicadas na coluna com um pedaço de borracha, o que pode auxiliar na compactação do adsorvente (Figura 14.26).

Figura 14.26 – Etapas do empacotamento cromatográfico a seco



Fonte: arte dos autores

O passo final é abrir a torneira e permitir que o solvente esorra até que o menisco da fase móvel atinja a superfície da sílica (fase estacionária), estando a coluna pronta para o uso. O empacotamento da coluna a seco tem a vantagem de minimizar o volume de solvente utilizado e a desvantagem de ser um processo mais demorado e trabalhoso.

14.18.2.2 – Método de preparação em pasta

O empacotamento em pasta é o método mais utilizado na preparação de colunas cromatográficas. Primeiramente, escolhe-se uma coluna de tamanho adequado, considerando-se a massa da amostra a ser cromatografada. Algumas colunas, como mencionado anteriormente, têm uma placa de vidro sinterizada para prevenir que a fase estacionária se perca através da torneira. As colunas que não possuem essa barreira precisam de um chumaço de algodão.

Em um béquer de tamanho adequado, coloca-se uma quantidade de adsorvente suficiente para preencher a coluna até perto do topo. Acrescenta-se ao adsorvente, contido no béquer, um volume de solvente 1,5 vezes a capacidade volumétrica da coluna. Mistura-se o conteúdo do béquer com auxílio de um bastão

de vidro até formar uma pasta homogênea. Com a torneira aberta em fluxo de gotejamento lento, adiciona-se à pasta a coluna com o auxílio de um funil.

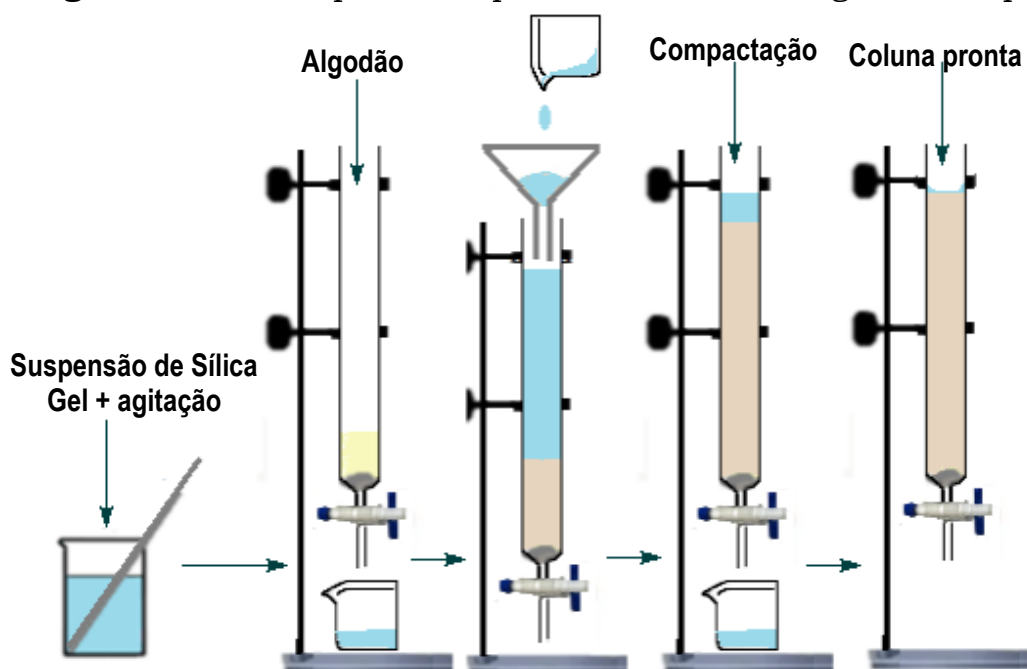
O solvente, fluindo lentamente, permite que a fase estacionária comece a assentar-se sobre a placa sinterizada ou sobre o algodão, compactando-se gradativamente. O controle da vazão da torneira, com fechamentos e aberturas intermitentes, é essencial para uma boa compactação. Durante o processo de assentamento do adsorvente, recomenda-se dar batidas leves e delicadas na coluna com um pedaço de borracha, o que pode auxiliar na compactação, contribuindo para expulsar eventuais bolhas de ar que podem se formar.

Uma vez acrescentada toda a pasta do adsorvente, abre-se a torneira e drena-se o solvente até que o menisco da fase móvel atinja a superfície da sílica (fase estacionária), estando a coluna pronta para o uso. O empacotamento da coluna em pasta tem a vantagem de ser rápida, e a desvantagem de ser um processo que gasta um volume maior de solvente (Figura 14.26).

14.19 – ADIÇÃO DA AMOSTRA

Após cumprir todas essas etapas, está tudo pronto para adicionar a amostra e realizar a cromatografia em coluna. Após o empacotamento, é conveniente que se passe na coluna duas vezes o seu volume em eluente, antes da introdução da amostra. Feito esse procedimento, abre-se a torneira e deixa-se o eluente penetrar no adsorvente. Esse cuidado é decisivo, pois não se deve aplicar a amostra tendo um nível de eluente acima da camada adsorvente, uma vez que alargaria o ponto de aplicação e comprometeria as separações das substâncias.

Figura 14.27 – Etapas de empacotamento cromatográfico em pasta



Fonte: arte dos autores

Em seguida, aplica-se a amostra, a qual pode ser líquida ou sólida. Se a amostra for líquida, ela pode ser diretamente gotejada sobre a fase estacionária

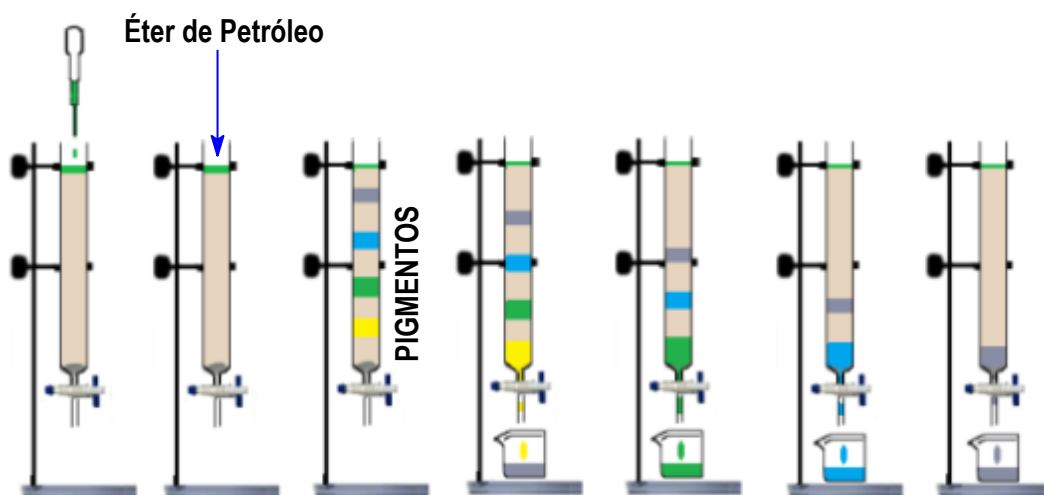
com auxílio de uma pipeta de *Pasteur*. Deve-se cuidar sempre para não criar fissuras e buracos na superfície da fase estacionária, onde se aplica à amostra. A amostra deve ficar distribuída de maneira uniforme, no topo da coluna. Tendo a amostra penetrado no adsorvente, o eluente é então adicionado cuidadosa e continuamente.

No caso de uma amostra sólida, recomenda-se, primeiramente, dissolver a amostra em alguns mililitros de solvente e aplicar no topo da coluna com auxílio de uma pipeta de *Pasteur*. Um procedimento alternativo é realizar a adsorção da amostra em uma pequena quantidade da fase estacionária. Para isso, em bêquer de 50 mL, dissolve-se a amostra sólida em pequeno volume de um solvente volátil, como clorofórmio. Em seguida, adiciona-se ao bêquer uma pequena quantidade de sílica gel ou alumina. Com bastão de vidro, agita-se a amostra e a fase estacionária e, por fim, em capela com secador de cabelo, evapora-se o solvente volátil.

A amostra estará adsorvida na sílica gel ou alumina e poderá ser adicionada ao topo da coluna, com o auxílio de um funil com cone de escoamento longo. Após a aplicação da amostra, introduzem-se pequenos volumes do eluente escolhido, cerca de 2 a 3 mL, até toda a amostra penetrar na fase estacionária. Com cuidado, adiciona-se uma fina camada de areia limpa ou algodão para prevenir o aparecimento de buracos na superfície do adsorvente.

Depois deste último procedimento, pode-se completar a coluna com volume maior de eluente. Em seguida, abre-se a torneira e começa-se o desenvolvimento do cromatograma, recolhendo separadamente as frações (Figura 14.26).

Figura 14.28 – Coleta de frações de pigmentos vegetais



Fonte: arte dos autores

14.20 – ELUIÇÃO POR CORTE COM PONTEIRA DIAMANTADA

Na eluição com cortador de ponteira diamantada, faz-se a retirada da fase estacionária da coluna por corte do cromatograma, com posterior extração das substâncias dos fragmentos com solvente orgânico apropriado. Esse processo é muito útil quando as substâncias são coloridas ou de fácil visualização no campo da radiação da luz UV (Figura 14.27).

Esse procedimento pode ser usado até mesmo para substâncias incolores, que podem ser demarcadas na coluna com auxílio de uma lâmpada portátil

de luz UV. Com baixa luminosidade, muitas substâncias mostram-se intensamente fluorescentes, especialmente as cumarinas e outras substâncias que possuem grupos cromóforos em sua estrutura, (Figura 14.18).

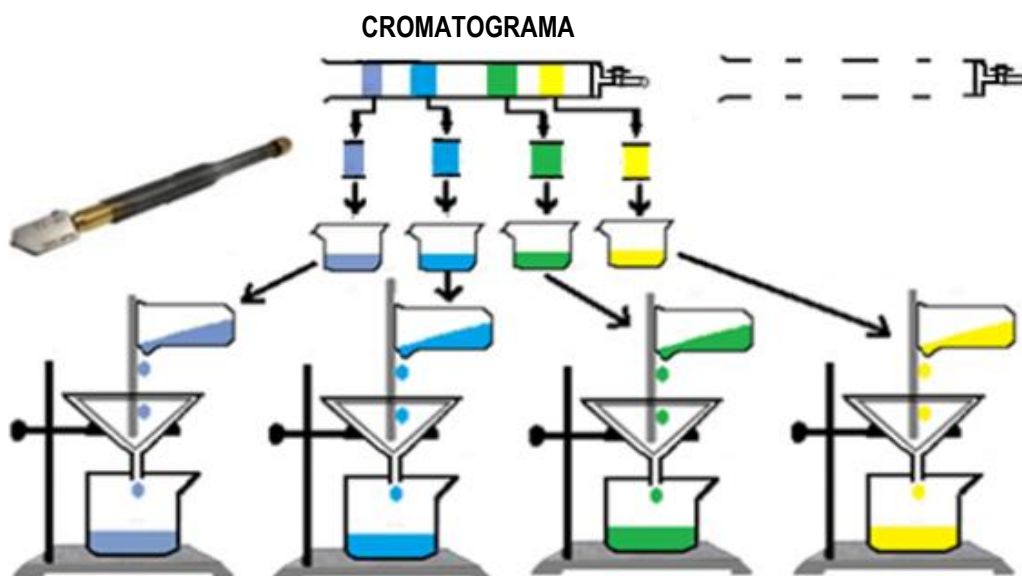
A coluna de vidro pode facilmente ser cortada com auxílio do cortador de vidro, com ponteira diamantada. Em seguida, de cada fragmento da coluna, retira-se a sílica impregnada da substância, extraindo-se com solvente apropriado (Figura 14.28). Após a extração das substâncias de cada fragmento da coluna, os solventes extratores são filtrados em funil analítico e papel de filtro pregueado para remover a fase estacionária. Os solventes, contendo as substâncias dissolvidas, são recolhidos em frascos rotulados com tampa para análise posterior do grau de pureza.

Figura 14.29 – Lâmpadas de luz UV portáteis



Fonte: adaptado pelos autores

Figura 14.30 – Corte de coluna com cortador de diamante



Fonte: arte dos autores

14.20.1 – Eluição com coleta de pequenas frações

Nesse método, utiliza-se um ou mais eluentes para eluir as substâncias da coluna. Inicia-se escolhendo dezenas de pequenos frascos coletores numerados, rigorosamente limpos e desengordurados, de capacidade individual aproximada de 20 mL.

Os frascos numerados são deixados ao lado da coluna, prontos para receberem as frações coletadas. Antes de aplicar a amostra, é conveniente que se passe na coluna duas vezes o seu volume em eluente. Em seguida, aplica-se a amostra e ajusta-se o fluxo da eluição para um gotejamento lento e constante.

O fluxo não deve ser nem muito lento nem muito rápido. Se o fluxo for muito lento, ocorrerá uma sobreposição de áreas de migração das substâncias, prejudicando a separação. Se a eluição for muito rápida, o sistema não conseguirá equilibrar-se, levando a formação de migrações estendidas em formato de caudas, com diminuição da resolução (Figura 14.29).

Colunas grandes podem ser reguladas com um fluxo um pouco mais rápido. O volume das frações, em cada frasco coletor, deve ser da ordem de 10 a 15 mL. Atingido esse volume, troca-se o frasco coletor (Figura 14.29). A adição de eluente ao topo da coluna é repetida constantemente durante todo o processo, até a completa eluição das substâncias. Deve-se ter o cuidado de não deixar faltar eluente na coluna, sob pena de causar rachaduras na fase estacionária, colocando em risco todo o trabalho.

Recolhidas as frações, começa-se a análise de cada uma delas, por cromatografia em plaquinhas de testes (CCD). As plaquinhas que indicarem substâncias semelhantes permitem um agrupamento dos frascos, diminuindo significativamente o número de frações restantes. Em seguida, com auxílio de um secador de cabelos, evapora-se o solvente, deixando precipitados sólidos nos frascos coletores restantes.

As substâncias identificadas como puras são encaminhadas para a realização das análises espectroscópicas tradicionais, como a Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN¹H), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN¹³C), *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer* (DEPT), Espectroscopia de Massa (MS) e Infravermelho (IR). As frações que ainda estiverem impuras devem ser submetidas a mais processos cromatográficos, até atingirem a condição de substâncias puras.

Figura 14.31 – Eluição de coluna preparativa com coleta de frações



Fonte: arte dos autores

Para esvaziar a coluna e remover a fase estacionária, deve-se secá-la por alguns dias em estufa a 37 °C. Depois, remove-se a coluna e, com auxílio de um bastão de vidro e um arame rígido com a ponta em gancho, consegue-se facilmente a remoção da fase estacionária. A fase estacionária deve ser devidamente identificada e encaminhada para recuperação posterior. Deve-se ter o cuidado de não misturar fases estacionárias diferentes, sob pena de inviabilizar a recuperação.

O solvente excedente, caso houver, deve ser coletado e devidamente descartado em tambores para serem recuperados posteriormente.

Nota – “A discussão e a utilização dos modernos equipamentos como a cromatografia gasosa (CG), cromatografia gasosa com espectrometria de massa acoplada (CG-EM), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia líquido de ultra eficiência (CLUE), cromatografia em disco rotativo “Chromatotron”, não abordados neste texto, são temas de cursos específicos em programas de mestrado e doutorado”.

14.21 – TAREFAS PRÁTICAS

- Elabore um relatório detalhado das atividades experimentais realizadas, conforme orientações descritas no capítulo III.

Produtos químicos

- Acetato de etila
- Ácido acético
- Ácido acético a 5%

- Ácido acetil salicílico
- Ácido clorídrico conc. (HCl)
- Alaranjado de metila
- Alumina de 150 *mesh* para coluna
- Azul de metileno
- Carvona
- Cineol
- Clorofórmio
- Diclorometano
- Etanol absoluto
- Éter de petróleo
- Iodo molecular (I₂)
- Limoneno
- Limoneno
- Óleo de hortelã
- Paracetamol
- p-Toluidina
- Sílica gel de 60 *mesh* para placa
- Sílica gel de 70-230 *mesh* para coluna
- Sílica gel de 70-230 *mesh* para coluna com fluorceína
- Solução aquosa de ácido acético a 5%
- Solução etanólica de alaranjado de metila
- Solução etanólica de azul de metileno
- Solução tampão de fosfato de sódio, pH 7,2
- beta-Naftol

Materiais

- Areia lavada e seca
- Balança analítica (uso coletivo)
- Bastão de vidro
- Béquer de 100 mL
- Béquer de 50 mL
- Borracha de silicone
- Cabine de luz UV (uso coletivo)
- Capilares
- Cenoura ralada
- Colunas cromatográficas de 20 cm x 2,5 cm
- Cuba cromatográfica
- Cuba de iodo (uso coletivo)
- *Erlenmeyer*
- Folhas de espinafre
- Frasco lavador
- Funil analítico
- Lâminas de vidro
- Mini colunas
- Mufas e agarradores
- Papel de filtro
- Papel indicador universal
- Papel toalha

- Plaquinhas de testes
- Secador de cabelos
- Tesoura
- Tubos capilares
- Vidro de relógio

Nota: a eventual falta de algum reagente ou material deve ser suprida na hora pela equipe de apoio.

ATIVIDADE 1 – Preparação de placas cromatográficas.

Prepare duas plaquinhas de testes para a cromatografia em camada delgada, a partir de lâminas de vidro de microscópio, com dimensões 2,5 x 10 cm. Agite com um bastão de vidro uma suspensão de sílica gel de 60 *mesh* em clorofórmio, num béquero de 100 mL. Como foi explicado anteriormente, quando a pasta atingir uma consistência homogênea, mergulhe na vertical as duas plaquinhas juntas, face a face. Espere uns 5 segundos e retire as plaquinhas na vertical, separe-as com cuidado e coloque-as para secar em capela a 37 °C.

ATIVIDADE 2 – Separação dos componentes de uma mistura.

Prepare, separadamente, um extrato alcoólico concentrado de cenoura ralada e de folhas verdes trituradas de uma planta, como espinafre ou outro vegetal. Com auxílio de um capilar, aplique duas manchas separadas a 1 cm acima da base da plaquinha. Coloque a plaquinha em cuba cromatográfica, contendo a mistura dos eluentes acetato de etila e éter de petróleo na proporção de 2 : 3. O nível do eluente deve ficar abaixo dos pontos aplicados na plaquinha.

Quando o eluente atingir cerca de 1 cm do topo, retire a plaquinha da cuba e seque-a. O beta-caroteno, que tem menos afinidade pela sílica, migra mais rápido, e aparece quase no topo da plaquinha, com uma coloração amarela. A clorofila alfa, aparece com uma coloração verde oliva e a clorofila beta aparece com uma coloração azulada. Determine os R_f 's dessas substâncias, conforme explicado no texto anteriormente.

ATIVIDADE 3 – Influência do solvente sobre o valor do R_f .

Em balança analítica, pese respectivamente 50 mg de beta-naftol e 50 mg de p-toluidina e prepare duas soluções com 2 mL de diclorometano em 2 béquero de 50 mL. Com auxílio de capilares, aplique as duas substâncias separadas em 3 plaquinhas com dimensões de 2,5 x 10 cm, com sílica gel de 60 *mesh*. Coloque a migrar a 1ª plaquinha, com as duas substâncias aplicadas em 10 mL de diclorometano puro. Quando o eluente chegar a cerca de 1 cm do topo, retire a plaquinha e seque-a. Revele a plaquinha em cuba de iodo e calcule o R_f do beta-naftol e da p-toluidina.

Faça o mesmo com a 2ª plaquinha, preparada com as duas substâncias aplicadas, utilizando 10 mL de eluente diclorometano com 20% de acetato de etila. Quando o eluente chegar a cerca de 1 cm do topo, retire a plaquinha e seque-a. Revele a plaquinha em cuba de iodo e calcule o R_f do beta-naftol e da p-toluidina.

Faça o mesmo com a 3ª plaquinha, preparada com as duas substâncias aplicadas, utilizando 10 mL de eluente diclorometano com 40% de acetato de etila. Quando o eluente chegar a cerca de 1 cm do topo, retire a plaquinha

e seque-a. Revele a plaquinha em cuba de iodo e calcule o Rf do beta-naftol e da p-toluidina.

ATIVIDADE 4 – Cromatografia em coluna

Prepare, separadamente, duas colunas, uma de alumina e outra de sílica, com dimensões de 2,5 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento. Suspenda, respectivamente, 5 g de alumina de 150 *mesh* e 5 g de sílica gel de 70-230 *mesh* em 2 *Erlenmeyer* de 100 mL, em clorofórmio, até obter uma pasta fluida e homogênea isenta de bolhas de ar, agitando com bastões de vidro.

Encha a terça parte das duas minicolunas com clorofórmio e derrame a pasta homogênea de alumina e de sílica gel com auxílio de 2 funis. Com uma borracha de silicone, golpeie com batidas leves as duas colunas para que a alumina e a sílica gel sedimentem-se de forma homogênea. Controle o nível do clorofórmio abrindo, ocasionalmente, as torneiras. Terminadas as duas colunas, o clorofórmio deve estar a 1 cm acima do nível da alumina e da sílica gel compactadas.

ATIVIDADE 5 – Separação cromatográfica

Aplique, sobre o topo de cada minicoluna, 1 mL de uma mistura de solução etanólica de alaranjado de metila e azul de metileno. Abra as torneiras e deixe penetrar a amostra na fase estacionária. Depois que a amostra penetrou na fase estacionária, feche a torneira de cada coluna. Com cuidado, para não causar agitação nas colunas, escorra pela parede interna da coluna etanol absoluto, que servirá como eluente. Em seguida, abra as torneiras e escoe o eluente das duas colunas.

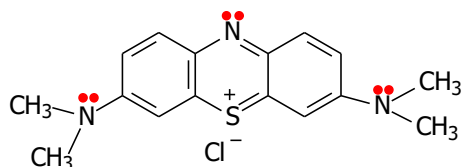
Coluna de alumina

Na coluna de alumina, sai primeiro o azul de metileno. Para remover da coluna o alaranjado de metila, utilize, primeiramente, água e, em seguida, solução aquosa de ácido acético a 5%.

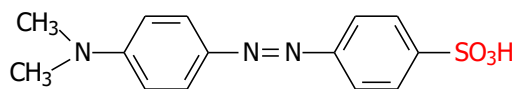
Coluna de sílica gel

Na coluna de sílica gel, sai primeiro o alaranjado de metila. Para remover da coluna o azul de metileno, utilize, primeiramente, água e, em seguida, solução aquosa de ácido acético a 5%.

A alumina tem características básicas e, por isso, faz um adsorbato forte com substâncias de características ácidas. Por sua vez, a sílica gel de características ácidas faz um adsorbato forte com substâncias básicas.



Azul de metileno (Básico)



Amaranjado de metila (Ácido)

ATIVIDADE 6 – Análise do óleo de hortelã

Em cromatografia de camada delgada de sílica gel, com indicador de fluorceína, placa de dimensões de 5 x 10 cm, identifique os componentes do óleo de hortelã, utilizando os padrões de carvona, cineol e limoneno. Dissolva

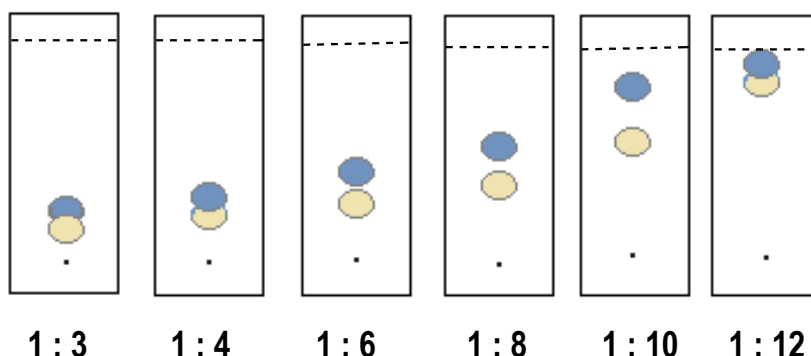
5 gotas do óleo de hortelã em 2 mL de diclorometano e aplique com capilar a 1 cm da base da placa em posição central.

Aplique ao lado os padrões (-) carvona, (-) limoneno e cineol (eucaliptol). Coloque a cromatoplaça em cuba e faça a eluição com acetato de etila, etanol e ácido acético nas proporções de 25:1:1. Quando o eluente chegar a cerca de 1 cm do topo, retire a placa e seque-a. Revele a cromatoplaça em cabine de luz UV, com comprimento de onda curto 254 nm. Calcule os R_f 's e identifique as substâncias que compõem o óleo de hortelã, comparando-as com os padrões utilizados.

14.22 – EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

- 01 – Explique o comportamento dos R_f 's frente ao acréscimo crescente de acetato de etila na “atividade 3”.
- 02 – Explique o comportamento do azul de metileno e do alaranjado de metila nas colunas de sílica gel e alumina na “atividade 5”.
- 03 – As substâncias “a” e “b” estão contaminadas com uma série de impurezas apolares. Foram feitas 6 plaquinhas de cromatografia em camada delgada (CCD). Os cromatogramas, mostrados abaixo, foram obtidos usando-se diferentes proporções de n-hexano e acetato de etila como eluentes.

Figura 14.32 – Placas cromatográficas em camada delgada



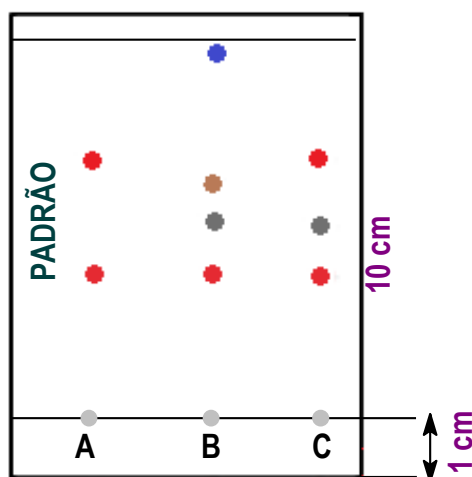
Fonte: arte dos autores

- a) Observando os 6 cromatogramas, determine qual dos 2 eluentes está sendo aumentado gradativamente em concentração.
- b) Qual das substâncias “a” e “b” é mais polar? Explique.
- c) Qual o cromatograma que mostra a melhor proporção entre os eluentes? Explique.
- d) Por que a substância “a” migra mais devagar? Explique.
- e) O 5º cromatograma, da esquerda para a direita, mostra a maior separação entre “a” e “b”. Pode-se considerar este o melhor cromatograma e o melhor sistema de eluentes? Explique.
- f) Suponha que a distância entre o ponto de aplicação e a altura até onde chegou o sistema eluente seja de 10 cm. Determine o R_f para as substâncias “a” e “b”, quando tiverem uma distância de migração, respectivamente, de 5 e 7 cm.
- g) Se tivéssemos usado somente n-hexano como eluente, qual das substâncias “a” e “b” teria a maior probabilidade de afastar-se um pouco do ponto de aplicação? Explique.

- 04 – Dois sistemas de eluentes foram encontrados para separar os compostos “X” e “Y” por cromatografia em coluna. A substância “X” separou muito bem no sistema, 10 partes de n-hexano para 1 parte de acetato de etila, e a substância “Y” separou bem no sistema, 10 partes de n-hexano para 4 partes de acetato de etila.
- Qual substância é mais polar, “X” ou “Y”? Explique.
 - Qual das duas substâncias faz a interação mais forte com a fase estacionária?
- 05 – Foi aplicada uma mistura de 2 compostos em uma coluna. Um composto tem características bem apolares e o outro características bem polares. Após utilização de n-hexano como eluente, somente uma substância chegou a ser coletada na saída da coluna.
- O que aconteceu com a outra substância?
 - Qual a característica da substância que saiu da coluna?
 - O que pode ser feito para remover a substância retida na coluna?
- 06 – Os isômeros o-p-nitrofenóis podem ser separados facilmente em coluna de sílica gel. Os isômeros orto e para são separados usando como fase móvel uma mistura de n-hexano e acetato de etila, em proporções diferentes. O isômero orto sai na proporção 95:5 e o isômero *para* na proporção 90:10. Considerando-se essas informações, responda:
- Qual dos isômeros faz o adsorbato mais forte com a sílica?
 - Explique qual dos isômeros tem a molécula mais polar.
 - Qual dos isômeros tem o maior valor de Rf em uma placa de sílica gel?
 - Qual dos isômeros do nitrofenol apresenta ligações de hidrogênio intermoleculares?
 - Qual dos isômeros pode ser purificado por arraste a vapor?
- 07 – Para separar uma mistura de naftaleno e beta-naftol, através de cromatografia de coluna, as amostras são dissolvidas em éter de petróleo, introduzidas em uma coluna de alumina e, então, eluídas com éter de petróleo.
- Qual dos compostos é eluído primeiro, e por quê?
 - Durante a cromatografia, as amostras são analisadas, de maneira periódica, através de cromatografia em camada delgada (CCD) de sílica gel, usando n-hexano como a fase móvel. As primeiras plaquinhas de monitoramento revelam uma só mancha, com Rf igual a 0.6. Após o primeiro composto ser eluído por completo, outra mancha, que representa o outro composto da mistura, é observada na placa de CCD, usando as mesmas condições. Pergunta-se: o Rf do segundo composto é maior ou menor do que 0.6? Explique e justifique a resposta.
- 08 – Qual é a base (princípio) do processo cromatográfico?
- 09 – Quais são as fases móveis e estacionárias na cromatografia em papel?
- 10 – De quais fatores depende o valor de Rf de um composto?
- 11 – Dê os principais usos bioquímicos da cromatografia.

- 12 – Suspeita-se que os medicamentos “B” e “C” sejam falsificados. Sendo a aplicação “A” o medicamento padrão, e utilizando-se apenas o cromatograma mostrado abaixo, pode-se concluir:
- é possível confirmar-se a suspeita inicial?
 - qual dos medicamentos suspeitos é o mais falsificado?
 - qual dos medicamentos falsificados tem a substância mais apolar?
 - determine os R_f 's das substâncias presentes no medicamento padrão.
 - determine os R_f 's das substâncias presentes nos medicamentos falsificados.

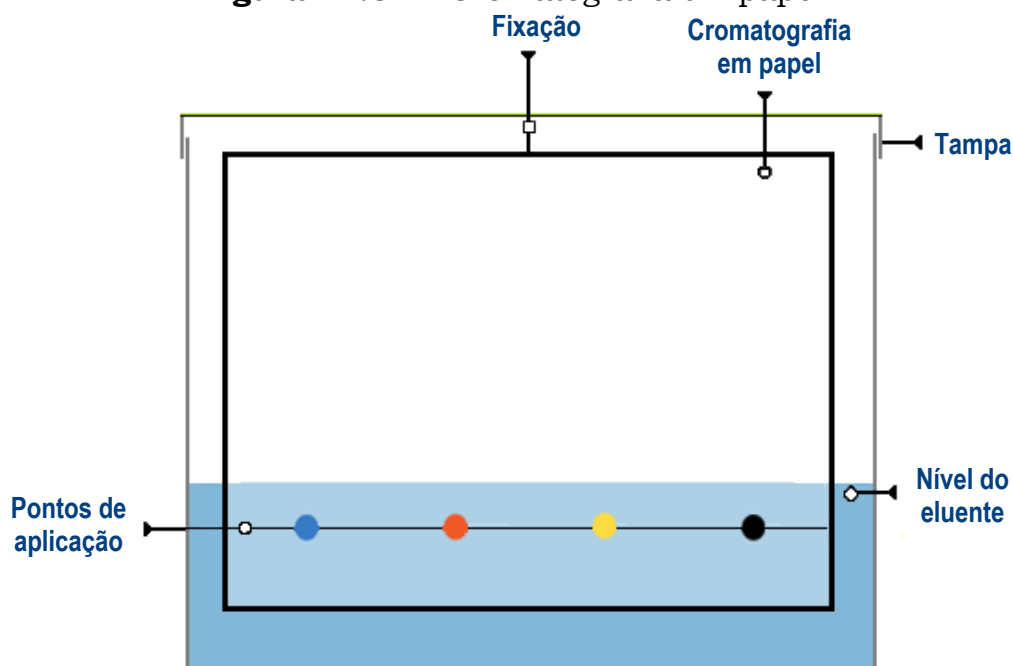
Figura 14.33 – Cromatograma com padrão e medicamentos B e C



Fonte: arte dos autores

- 13 – Um aluno usou cromatografia em papel para investigar as cores em diferentes tintas. Abaixo, está representada a cuba que o aluno usou. O aluno cometeu um grande erro no desenvolvimento do cromatograma. Identifique o erro e descreva o problema que esse erro causará.

Figura 14.34 – Cromatografia em papel



SITES CONSULTADOS

https://abronexports.com/Tlc_kit_thin_layer_chromatography_applicator_drying_rack_developing_tank_abron_AC-291.htm
<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/files/2019/07/Cromatografia-em-Coluna>
https://pt.wikipedia.org/wiki/S%C3%A9rie_eluotr%C3%B3pica
https://texcontrol.com.br/produto/match-colortc-280/?wpp_export=print
<http://www.expertsmind.com/topic-stationary-phases-assignment-help->
<https://www.extra.com.br/cortador-de-vidro-toyo-tc-90-diamante-2-12mm/p/1511693720>
<https://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v1n1a1.pdf>
<https://www.medicalexpo.com/pt/prod/spectroline/product-99664-754185.html>
<https://www.splabor.com.br/blog/sistema-de-iluminacao-uv/luz-ultravioleta-onda-eletromagnetica-contida-em-equipamentos-laboratoriais/>
<https://www.ufjf.br/quimica/files/2018/08/Cromatografia>
<https://www.google.com/search?q=martin+and+synges>

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, Norma 18.801/2011. *Sistema de Gestão da Segurança e Saúde no Trabalho*, Requisitos. ABNT. 2011.

ABNT, *Produtos Químicos – Informações Sobre Segurança e Meio Ambiente, partes 1-4, Norma Brasileira NBR 14725*, Associação Brasileira de Normas Técnicas, Editora; ABNT, Rio de Janeiro, 2012, versão corrigida 2015, página de busca: <http://www.abntcatalogo.com.br>, procurar a Norma pelo número.

ALMEIDA, Efraim Lázaro de; *Química Geral: Práticas Fundamentais*, Série Didática, UFV, 2ª Ed., 2016

ALMEIDA, Maria de Fátima da Costa; *Boas Práticas de Laboratório*, 2ª Ed., Editora Difusão, 2013

ANDRADE, Mara Zani; *Segurança em Laboratório*: Caxias do Sul, RS: Educus, 2008.

ANTHIS, Christina, ARGEL, Martha, *Guia completo dos óleos Essências*, Editora Mantra, 2020

AQUINO NETO, Francisco Radler de; NUNES, Denise da Silva e Souza; *Cromatografia: Princípios Básicos e Técnicas Afins*. Editora Interciência, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: *Informação e Documentação*: Rio de Janeiro, 2002.

BECKER, Heinz Georg Osmar; RAUTER, Amélia Pilar; HEROL, Bernardo Jerosch; *Organikum, Química Orgânica Experimental*, 2ª edição Calouste Gulbenkian, 1997.

BERNABEI, Dante; *Seguridad – Manual Para El Laboratorio. Germany*: Merck. 1994.

BRAIBANTE, Hugo Tubal Schmitz, *Química Orgânica: Um Curso Experimental*, Editora Átomo, 2015.

BROWN, Theodore L; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce Edward; BURDGE, Julia R; *Química: A Ciência Central*. 9ª Edição São Paulo. Pearson Prentice Hall, 2007.

CAMPOS, Armando Augusto Martins; CIPA – *Comissão Interna de Prevenção de Acidentes: Uma Nova Abordagem*. 11ª Edição atual. São Paulo: Senac, 2007.

- CARVALHO, Paulo Roberto de; *Boas Práticas Químicas em Biossegurança*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, Chrispino A (1994)
- CASS, Quezia Bezerra; CASSIANO, Neila; *Cromatografia Líquida, Novas Tendências e Aplicações*, Editora LTC, 2015
- Chemical Safety in the Laboratory*. Lewis Publishers. Boca Raton. Luxon S G, 1992
- CHRISPINO, Álvaro; FARIA, Pedro; *Manual de Química Experimental*. Campinas, Átomo, 2010.
- CIENFUEGOS, Freddy; *Segurança no Laboratório*. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2001.
- COLLINS, Carol Hollingworth; *Michael Tswett e o “nascimento” da Cromatografia*, UNICAMP, Scientia Chromatographica; Revista Trimestral do Instituto Internacional de Cromatografia, Volume 1, número 1, 2009, Editora Átomo.
- CONSTANTINO, Maurício Gomes; SILVA, Gil Valdo José; DONATE, Paulo Marcos; *Fundamentos de Química Experimental*. São Paulo. Edusp, 2004.
- CSCIP/PR: NPT021 – *Norma de Procedimento Técnico – Sistema de Proteção por Extintores de Incêndio*, 2014
- DEL PINO, José Cláudio; KRÜGER, Verno; *Segurança no Laboratório*, UFRGS, 1997
- FANTAZZINI, Mário Luiz; *Revista: Proteção nº 77*, nov. 2002.
- FEITOZA, Antônio Carlos; FERRAZ, Flávio César; *Técnicas de Segurança em Laboratório: regras e práticas*. Editora Hemus, 2004.
- FREIRE, Marcelo Moreira; *Experimentos de Química Orgânica com Materiais Acessíveis, Alternativos e de Baixo Custo*; Tese de Doutorado, UNICAMP, 2017.
- FUNDACENTRO. *Equipamentos de Proteção Individual*. 2ª Ed. Rev. São Paulo, Brasil, 1982
- GAVETTI, Sandra Mara Vieira de Camargo; *Guia para Utilização de Laboratórios Químicos e Biológicos*, UNESP, Sorocaba, 2013.
- GEORGE, Timothy S; *Minamata: Pollution and the Struggle for Democracy in Postwar Japan*. 2001, Harvard University Asia Center.
- GOMES, Serra MCVF, MACIEIRA; Jr L.; *Condutas atuais em queimaduras*. 1ª ed. Rio de Janeiro: Revinter; 2001.
- GONÇALVES, Daniel; WALL, Eduardo; ALMEIDA, Roberto Riva de; *Química Orgânica Experimental*, Editora McGraw-Hill Ltda., 1988
- GONÇALVES, Eliane Salete Baretta; BIAVA, Lurdete Cadorin; *Manual para Elaboração do Relatório de Estágio Obrigatório*. 7ª Edição Atual, Florianópolis, IF-SC, 2011. 47 p
- Handbook of Chemistry and Physics, 99TH Edition, 2018*.
- HUYSKENS Pierre L; LUCK; WERNER, A. P; HUYSKENS, Zeegers Therese; *Intermolecular Forces: Introduction to Modern Methods and Results*, reimpressão do original, Ed. 1991, Editora Springer-Verlag, ISBN-13 978-3642762628
- JARDIM, Wilson de Figueiredo; *Gerenciamento de Resíduos Químicos em Laboratórios de ensino e pesquisa*. Química Nova, v. 21, No. 5, p. 671-678, 1998.
- JEFFREY, J. Roth, HUGHES, William B; *Tratamento de Queimaduras: Manual Prático*; 2006, 1ª Ed. Editora Thieme Revinter, ISBN-13-978-8537200513
- JESUS, Mônica Macedo de; SANTOS, Sidnei Cerqueira dos; *Resíduos e Rejeitos*, Salvador: Renorbio, 2009.
- JUNIOR, Abel Batista Camilo; *Manual de Prevenção e Combate a Incêndios*. SENAC. São Paulo, 1999.

LEÃO, Marcelo Franco; BENEVIDES, Aline de Arruda; ALVES, Ana Cláudia Tasinaffo; *Noções Básicas para Utilização de Laboratórios Químicos*, Edibrás, Gráfica e Editora, 1ª Ed., 2017.

LEITE, Pedro Sisnando; *A Prática de Elaboração de Relatórios*. 3ª Edição rev. Fortaleza: BNB: ETENE, 1990.

MAGALHAES, Mariza; *Experimentos Simples de Química*, Editora Livraria da Física, 1ª Ed., 2016.

MAIA, Daltamir; *Iniciação no Laboratório de Química*, Editora: Átomo, 2015.

MARQUES, Jacqueline Aparecida; BORGES, Christiane Philippini Ferreira; *Práticas de Química Orgânica*, 2ª Ed. Editora Átomo, 2012.

MENDES, Eliana da Silva; LUSTOSA, Ianna Torres; Instituto Federal do Maranhão. Diretoria de Desenvolvimento ao Ensino. Biblioteca: *Manual de normalização de trabalhos acadêmicos*, Caxias, 2015.

MORITA, Tokio; ASSUMPÇÃO, Rosely Maria Viegas; *Manual de Soluções Reagentes e Solventes: Padronização, Preparação, Purificação*. 2ª Ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2007.

NASCIMENTO, Cássius Klay; BRAGA, João Pedro; *Uma Aula de Walther Nernst no Brasil*, Química Nova, PubliSBQ, 2019.

NASCIMENTO, Maria da Graça; *Manual de Regras Básicas de Segurança Para Laboratórios de Química*, UFSC, 2008.

NBR 5992. *Determinação da Massa Específica e do Teor Alcoólico do Álcool Etílico e suas Misturas com Água*. Março de 1980.

NYMAN, Carl. J, and SALAZAR, Teresa, *Anal. Chem. Complex Ion Formation of Mercury (II) and Thiosulfate Ion*, 1961, 33, 11, 1467-1469.

Physical Chemistry HANDBOOK, 57th Edition, 1977.

Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratory. National Research Council. National Academy Press. Washington DC Hall S K, 1994.

PACHECO, Sidney; Tese de doutorado: “*Melhoria e Implantação de Metodologias de Análise de Alimentos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*”, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

PORTO, Paulo Alves; VANIN, José Atilio; “*Copo de Becker*” e “*Terra de Fuller*”, *Dois Erros Correntes Na Nomenclatura Química do Brasil* Instituto de Química, USP, SP, 1992.

RADLER, Francisco; NUNES, Denise; *Cromatografia – Princípios Básicos e Técnica Afins*. 1ª Ed., Rio de Janeiro, 2003.

ROSENAU, Milton Joseph; *The Milk Question*, Houghton Mifflin Company, Boston, 1913.

RUIZA, Miguel; FERNÁNDEZ, Tomás; TAMARO, Elena; *Biografía de Walther Nernst: En Biografías y Vidas. La Enciclopedia Biográfica en Línea*. Barcelona (España), 2004.

RUMBLE, John R.; *CRC Handbook of Chemistry and physics, 101st, Edition 2020-2021*.

SANTOS, Dely Bezerra de Miranda; *Normalização de Trabalhos Acadêmicos*, Seropédica, RJ: UFRRJ, 2003.

SELLA, Andrea; *Extrator Soxhlet*, Chemistry World, University College London, UCL, 2007.

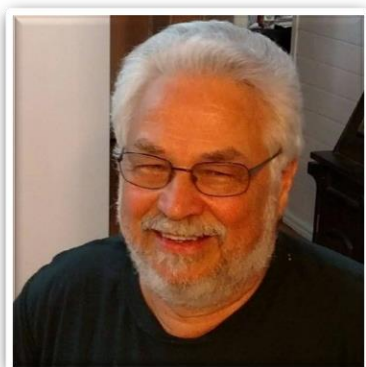
SERGE, Hutin; *História Geral da Alquimia*, Tradução: BARROS, Ozanam Pessoa de; 1ª Edição, Editora Pensamento, SP, 2010.

SILVA, Roberto Ribeiro da; BOCCHI, Nerilso; ROCHA FILHO, Romeu Cardozo; *Introdução a Química Experimental*. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

SILVA, Rosaly S; RIBEIRO, Carlos Magno R; BORGES, Márcia N; BLOIS, Giselle S. O; *Óleo Essencial de Limão no Ensino da Cromatografia em Camada Delgada*, Química Nova vol. 32, nº 8, São Paulo, Brasil, 2009.

- SMEDBERG, Ronald Theodore; *Journal of Chemical Education*, 71 (3), 269, (1994).
- SMYTH, Albert Leslie; *John Dalton, 1766-1844, Uma Bibliografia de Obras Por e Sobre Ele*, Manchester: Manchester Literary and Philosophical Publications, 1998.
- SOARES, Bluma Guenther; SOUZA, Nelson Angelo de; PIRES, Dario Xavier; *Química Orgânica – Teoria e Técnicas de Preparação, purificação e Identificação de Compostos Orgânicos*, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1988.
- STAUDT, Paula Betio; SOARES, Rafael de Pelegrini; SECCHI, Argimiro Resende; *Modelagem e Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre. 2007.
- STEFANI, Adria; *Montagem e Uso de Um Laboratório Interdisciplinar*. Porto Alegre: Sagra-DC-Luzzatto, 1993.
- THACKRAY, Arnold; *John Dalton: Avaliações Críticas de Sua Vida e Ciência*, Cambridge, MA: Harvard University Press, 1972.
- The British Journal for the History of Science*, Volume 50, Edition 4th, December 2017, pp. 657-676.
- UEMA, Leila Kyoko; RIBEIRO, Marcela Gerardo; *Ictogramas do GHS e sua Aplicação como Ferramenta de Comunicação de Perigos para Estudantes de Graduação*. Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho, 05409-002 São Paulo – SP, Brasil.
- UFPR – Universidade Federal do Paraná, Biblioteca Central, *Normas para Apresentação de Trabalhos*, Curitiba, 2000.
- VOGEL, A., *Química orgânica – Análise orgânica qualitativa*, USP, Volume I, Editora ao Livro Técnico S.A., 1977.
- ZAKRZEWSKI, Sigmund F; *Hazards in the Chemical Laboratory*. Royal Society of Chemistry, Cambridge. 1990.
- ZUBRICK, James W; *Manual de Sobrevivência no Laboratório de Química Orgânica*, 6ª Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2005.

MÁRIO JOSÉ JUNGES



Neste momento especial de sua existência, com muito orgulho, e invadido de forte emoção, divide a autoria deste livro com seu filho Fernando, Professor associado da UNIPAMPA, grande incentivador desta obra, confirmando-se o ditado popular de que o “fruto não cai longe do pé”. Aposentou-se no Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande, com a sua longa história ligada à docência. Realizou sua formação com Especialização em Mecanismos Avançados de Química Orgânica pela UnB / East Anglia University, UK, Mestrado em Farmácia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul e

Doutorado em Química Orgânica pela Universidade Federal de São Carlos, São Paulo. Desenvolveu a sua tese na área de produtos naturais bioativos. Na Universidade Pública, após prolongada trajetória ascensional, por concurso público chegou ao cargo de Professor Titular. Foi escolhido como responsável pela chefia do Laboratório de Química Orgânica da FURG por mais de duas décadas, coordenando as atividades experimentais e colaborando com as disciplinas teóricas de Química Orgânica. Liderou um grupo de pesquisa do CNPQ na área de produtos naturais, publicando inúmeros trabalhos em revistas especializadas. Por métodos cromatográficos isolou mais de 3 dezenas de triterpenos dos esqueletos lupânico, nor-lupânico, oleanânico e ursânico, vários deles com estruturas químicas inéditas e com potente atividade anti-HIV. Interagiu com pesquisadores na interdisciplinaridade e em coautorias de trabalhos científicos. Por fascínio e constante desafio, dedicou-se à elucidação estrutural de compostos orgânicos utilizando em especial a espectroscopia de RMN¹H, RMN¹³C, Infravermelho, CG-Massa e Cromatografia de Alta Eficiência (CLAE).

FERNANDO JUNGES

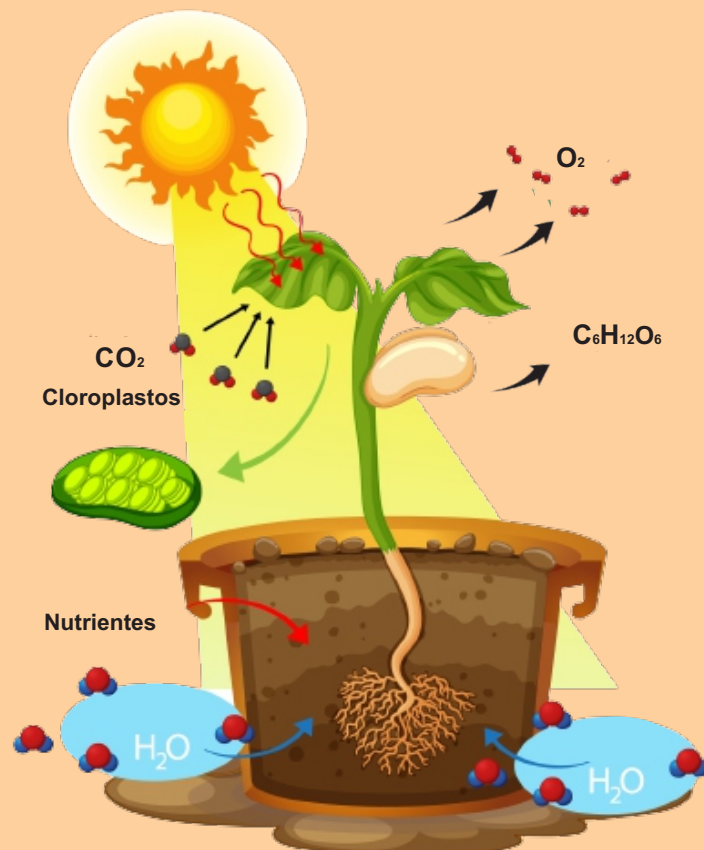


O autor Fernando Junges, cujo sobrenome não é mera coincidência, é filho do Mário José Junges. Neste sentido, afirma ainda que “a inspiração para cursar a universidade de química veio da convivência diária com o pai... pela admiração com a dedicação e a inspiração que sempre viu nele...”. Possui graduação em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2000), doutorado em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2005) em colaboração com a Université de Rennes 1 e pós-doutorado industrial (PDI) realizado na Braskem S.A. (2006-2007). É professor da Universidade Federal do Pampa (Unipampa) – Campus Bagé desde 2007. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Compostos de Coordenação com aplicação em polimerização e oligomerização de alfaolefinas.

No pós-doutorado trabalhou com a síntese de nanocompósitos poliméricos com foco em poliolefinas e vinílicos. Realizou trabalhos, principalmente, nos seguintes temas: alfa-olefinas, polimerização e oligomerização de olefinas, síntese e caracterização de catalisadores para polimerização e caracterização de polímeros e oligômeros e síntese de nanocompósitos de polietileno e policloreto de vinila. Nos últimos anos, vem atuando na produção de materiais didáticos para o ensino de química.

EDITORA E GRÁFICA DA FURG
CAMPUS CARREIROS
CEP 96203 900
editora@furg.

“O SEGREDO DA VIDA”



ISBN978-65-5754-196-8

