

JAMES W.
ZUBRICK



9ª
EDIÇÃO

Manual de Sobrevivência no Laboratório de Química Orgânica

Guia de Técnicas para o Aluno



LTC

MANUAL DE SOBREVIVÊNCIA NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA ORGÂNICA

Guia de Técnicas para o Aluno



OceanofPDF.com



O GEN | Grupo Editorial Nacional, a maior plataforma editorial no segmento CTP (científico, técnico e profissional), publica nas áreas de saúde, ciências exatas, jurídicas, sociais aplicadas, humanas e de concursos, além de prover serviços direcionados a educação, capacitação médica continuada e preparação para concursos. Conheça nosso catálogo, composto por mais de cinco mil obras e três mil e-books, em www.grupogen.com.br.

As editoras que integram o GEN, respeitadas no mercado editorial, construíram catálogos inigualáveis, com obras decisivas na formação acadêmica e no aperfeiçoamento de várias gerações de profissionais e de estudantes de Administração, Direito, Engenharia, Enfermagem, Fisioterapia, Medicina, Odontologia, Educação Física e muitas outras ciências, tendo se tornado sinônimo de seriedade e respeito.

Nossa missão é prover o melhor conteúdo científico e distribuí-lo de maneira flexível e conveniente, a preços justos, gerando benefícios e servindo a autores, docentes, livreiros, funcionários, colaboradores e acionistas.

Nosso comportamento ético incondicional e nossa responsabilidade social e ambiental são reforçados pela natureza educacional de nossa atividade, sem comprometer o crescimento contínuo e a rentabilidade do grupo.

NONA EDIÇÃO

MANUAL DE SOBREVIVÊNCIA NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA ORGÂNICA

Guia de Técnicas para o Aluno

JAMES W. ZUBRICK

Hudson Valley Community College

TRADUÇÃO E REVISÃO TÉCNICA

EDILSON CLEMENTE DA SILVA

Doutor em Ciências, Instituto de Química da UFRJ

MÁRCIO JOSÉ ESTILLAC DE MELLO CARDOSO

Doutor em Ciências, Instituto de Química da UFRJ

OSWALDO ESTEVES BARCIA, D.Sc.

Doutor em Ciências, Instituto de Química da UFRJ



OceanofPDF.com

O autor e a editora empenharam-se para citar adequadamente e dar o devido crédito a todos os detentores dos direitos autorais de qualquer material utilizado neste livro, dispondo-se a possíveis acertos caso, inadvertidamente, a identificação de algum deles tenha sido omitida.

Não é responsabilidade da editora nem do autor a ocorrência de eventuais perdas ou danos a pessoas ou bens que tenham origem no uso desta publicação.

Apesar dos melhores esforços do autor, dos tradutores, do editor e dos revisores, é inevitável que surjam erros no texto. Assim, são bem-vindas as comunicações de usuários sobre correções ou sugestões referentes ao conteúdo ou ao nível pedagógico que auxiliem o aprimoramento de edições futuras. Os comentários dos leitores podem ser encaminhados à **LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora** pelo e-mail ltc@grupogen.com.br.

Traduzido de THE ORGANIC CHEM LAB SURVIVAL MANUAL: A STUDENT'S GUIDE TO TECHNIQUES, NINTH EDITION

Copyright © 2014, 2011, 2008, 2004 John Wiley & Sons, Inc.

All Rights Reserved. This translation published under license with the original publisher John Wiley & Sons, Inc.

ISBN: 978-1-1180-8339-0

Portuguese edition copyright © 2016 by

LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.

All rights reserved.

Direitos exclusivos para a língua portuguesa

Copyright © 2016 by

LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.

Uma editora integrante do GEN | Grupo Editorial Nacional

Reservados todos os direitos. É proibida a duplicação ou reprodução deste volume, no todo ou em parte, sob quaisquer formas ou por quaisquer meios (eletrônico, mecânico, gravação, fotocópia, distribuição na internet ou outros), sem permissão expressa da editora.

Travessa do Ouvidor, 11

Rio de Janeiro, RJ – CEP 20040-040

Tels.: 21-3543-0770 / 11-5080-0770

Fax: 21-3543-0896

ltc@grupogen.com.br

www.ltceditora.com.br

Design de capa: Seng Ping Ngieng

Produção digital: Geethik

CIP-BRASIL. CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO
SINDICATO NACIONAL DOS EDITORES DE LIVROS, RJ

Z85m

9. ed.

Zubrick, James W.

Manual de sobrevivência no laboratório de química orgânica: guia de técnicas para o aluno / James W. Zubrick; tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia. - 9. ed. - Rio de Janeiro: LTC, 2016.
il.; 24 cm.

Tradução de: The organic chem lab survival manual: a student's guide to techniques

Inclui bibliografia e índice

ISBN 978-85-216-3090-6

1. Química orgânica. I. Título.

15-25436

CDD: 547

CDU: 547

OceanofPDF.com

*Para Zoë e Anne,
que fazem todo esforço valer a pena.*

OceanofPDF.com

PREFÁCIO DA NONA EDIÇÃO

Este *Manual de Sobrevivência* apresenta as técnicas básicas do laboratório de química orgânica, enfatizando como fazer o trabalho corretamente na primeira vez. E, uma vez mais, utilizei os comentários dos usuários e revisores como um guia nas mudanças e nos acréscimos que foram feitos.

A segurança no laboratório, sempre uma preocupação primordial, tem de considerar agora a inclusão de tecnologias tais como iPad, Nook, Kindle e mesmo mensagens de texto, onde elas se aplicam. Microescala, também onde se aplica, foi revista e atualizada. E, embora resistindo à exclusão dos espectrofotômetros de duplo feixe, foi acrescentada uma discussão sobre a técnica de refletância total atenuada, e práticas associadas foram adicionadas a essa seção em Espectroscopia no Infravermelho (Capítulo 32).

A discussão e a apresentação da seção sobre Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (Capítulo 33) foram reescritas de modo que os métodos diferentes de preparação da amostra e operação do instrumento de onda contínua e FT-RMN foram descritos para maior efeito de comparação. Também foram acrescentados alguns espectros de RMN, com sugestões sobre a apresentação dos dados e interpretação básica.

Uma descrição mais moderna da instrumentação de CLAE (Capítulo 31) inclui uma discussão sobre os injetores automáticos, embora haja um pouco de desperdício, pois esse instrumento, agora altamente controlado

pelo computador, não tem mais bombas e válvulas visíveis e quilômetros de tubos e encaixes — somente um conjunto de caixas coloridas e relativamente silenciosas que produzem excelentes dados com facilidade e um pouco de tédio.

Esse tipo de transição pôs esta edição do *Manual de Sobrevivência* um pouco em “modo de equilíbrio”, pois agora, sob recomendação dos revisores, algumas técnicas foram retiradas, ao passo que informações mais recentes foram incluídas. A preparação real das placas de CCF em lâminas de microscópio, que aparentemente não precisa mais ser feita, foi retirada, e comentários sobre a manipulação e o corte de placas pré-preparadas foram atualizados e expandidos (Capítulo 27).

Gostaria de agradecer aos meus revisores, Sean O’Connor, Clemson University; Lucy Moses, Virginia Commonwealth University; Christine Rich, University of Louisville; Sean O’Connor, University of New Orleans; Jeffrey Hugdahl, Mercer University; Kathleen Peterson, University of Notre Dame; Chavonda Mills, Georgia College & State University; Beatrix Aukazi, Nova Southeastern University; Robert Stockland, Bucknell University; Jennifer Krumper, UNC-Chapel Hill; Rui Zhang, Western Kentucky University; Holly Sebahar, University of Utah e Adam List, Vanderbilt University, seus comentários e sugestões, a maioria dos quais foi incorporada neste trabalho.

Finalmente, gostaria de agradecer a Petra Recter, editor associado de Química e Física, a oportunidade de atualizar esta edição, e a Joan Kalkut, editor patrocinador, a tremenda paciência e o apoio durante um período particularmente difícil.

J. W. Zubrick
Hudson Valley Community College

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 *SEGURANÇA ACIMA DE TUDO E SEMPRE*

Acidentes Não Acontecerão

Descarte de Rejeitos

Rejeito Misto

Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ, em Inglês, MSDS)

Química Verde e Planejamento de uma Síntese Orgânica

Um iSACO para o Seu iCOISA

Exercícios

CAPÍTULO 2 *MANTENDO UM CADERNO DE LABORATÓRIO*

Um Experimento Técnico

Observações no Caderno de Laboratório

Um Experimento de Síntese

Observações no Caderno de Laboratório

Cálculo do Rendimento Percentual

Estimativas São Suas Amigas

O Teste Final

Pecado Mortal do Caderno de Laboratório

Exercícios

CAPÍTULO 3 *INTERPRETANDO “HANDBOOKS”*

HANDBOOK CRC

Entrada: 1-Bromobutano

Entrada: Ácido Benzoico

Lange's Handbook

Entrada: 1-Bromobutano

Entrada: Ácido Benzoico

Índice Merck

Entrada: 1-Bromobutano

Entrada: Ácido Benzoico

Há um CD

O Catálogo da Aldrich

Entrada: 1-Bromobutano

Entrada: Ácido Benzoico

Não Está Muito Claro?

Informações na Internet

Exercícios

CAPÍTULO 4 JUNTAS

Rolhas com Apenas um Número

Outro Episódio de Amor de Laboratório

Uma Seleção de Asneiras e Coisas Não Muito Corretas

Balões de Fundo Redondo

Colunas e Condensadores

O Adaptador de Muitos Nomes

Esquecendo o Vidro

inserindo um Adaptador de Cabeça para Baixo

inserindo um Adaptador de Cabeça para Baixo sem Vidro

A Diversidade de Anéis de Vedação Tipo O-Ring e Tampas

Lubrificação das Juntas

Lubrificar ou Não Lubrificar

Preparação das Juntas

No Poço de graxa

Guardando Coisas e Rolhas Pegajosas

Arrolhando um Tubo

CAPÍTULO 5 *JUNTAS EM MICROESCALA*

Microescala: Algumas Palavras

Anéis O-Ring

Vedação com o Anel O-Ring

Aparelhos Muito Finos

Aparelhos Não Tão Finos

Julgando a Situação

Por que Eu Realmente Não Sei se Essa Vedação É à Prova de Vácuo

O Vial Cômico (Ele É Cônico!)

O Vial Cônico como Vial

Deslizes da Embalagem

Tarando a Balança Analítica

A Balança Analítica Eletrônica

Aquecendo os Viais

O Tubo de Secagem de Microescala

Aparelho Coletor de Gás

Gerando Gás

Isolando o Produto

CAPÍTULO 6 *OUTROS EQUIPAMENTOS INTERESSANTES*

Funis, Bécheres e Frascos

A Espátula Flexível de Aço Inoxidável de Ponta Dupla

CAPÍTULO 7 *PONTAS DE PIPETAS*

Preparação Preliminar das Pipetas Pasteur

Calibração

Operação

Melhorando a Técnica

Corte da Pipeta

Filtrando Líquidos com Pipeta

Filtrando Sólidos com Pipeta

CAPÍTULO 8 *SERINGAS, AGULHAS E SEPTOS*

O Septo de Borracha

CAPÍTULO 9 *LIMPEZA E SECAGEM*

Secagem da Sua Vidraria Quando Você Não Precisa Fazê-lo

Secagem da Sua Vidraria Quando Você Precisa Fazê-lo

CAPÍTULO 10 *AGENTES SECANTES*

Agentes Secantes Típicos

Utilizando um Agente Secante

Seguindo Instruções e Ainda Assim Perdendo o Produto

Agentes Secantes: Microescala

Secagem em Etapas: Capacidade e Eficiência dos Agentes Secantes

Exercícios

CAPÍTULO 11 *RESPEITO DOS PRODUTOS*

Problemas com Produtos Sólidos

Problemas com Produtos Líquidos

O Vial com a Amostra

Cuidado! Não Toque Nesse Vial

CAPÍTULO 12 *O EXPERIMENTO DO PONTO DE FUSÃO*

Preparo da Amostra

Enchendo o Tubo de Ponto de Fusão

Fechando Tubos de Ponto de Fusão

Dicas sobre Ponto de Fusão

Aparelho de Temperatura de Fusão (Mel-Temp)

Operação do Aparelho Mel-Temp

O Aparelho de Fisher-Johns

Operação do Aparelho de Fisher-Johns

O Aparelho de Thomas-Hoover

Operação do Aparelho de Thomas-Hoover

Utilização do Tubo de Thiele

Limpeza do Tubo

Aprontando a Amostra

Submersão do Tubo de Ponto de Fusão

Aquecendo a Amostra

Exercícios

CAPÍTULO 13 *RECRISTALIZAÇÃO*

Encontrando um Bom Solvente

Diretrizes Gerais para uma Recristalização

Meu Produto Desapareceu

Filtração por Gravidade

O Funil de Buchner e o Frasco para Filtração

Só uma Observação

O Funil de Hirsch e Semelhantes

Carvão Ativado

A Trompa d'Água: Uma Fonte de Vácuo
A Armadilha de Água
Trabalhando com um Sistema de Solvente Misto — A Parte Boa
 O Sistema Etanol-Água
Um Sistema de Solvente Misto — A Parte Ruim
Salting Out
O Mundialmente Famoso Papel Pregueado Dobrado em Leque
Exercícios

CAPÍTULO 14 *RECRISTALIZAÇÃO: MICROESCALA*

Isolando os Cristais
Filtração com Tubo de Craig
Centrifugando o Tubo de Craig
 Removendo os Cristais

CAPÍTULO 15 *EXTRAÇÃO E LAVAGEM*

País das Maravilhas
Iniciando uma Extração
Conselho Paternal
O Funil de Separação
 A Tampa
 A Torneira de Vidro
 A Torneira de Teflon
Como Extrair e Lavar o quê
 O Caminho para a Recuperação — Retroextração
 Extração de uma Amostra
 Fazendo uma Extração ou uma Lavagem
 Dicas sobre Extração
Exercícios

CAPÍTULO 16 *EXTRAÇÃO E LAVAGEM: MICROESCALA*

Mistura

Separação: Removendo a Camada Inferior

Separação: Removendo a Camada Superior

Separação: Removendo *Ambas* as Camadas

CAPÍTULO 17 *FONTES DE CALOR*

Pedras de Ebulição

O Banho de Vapor

O Bico de Bunsen

Dicas sobre Queimadores

A Manta de Aquecimento

Aquecedores Proporcionais e Controladores sem Etapas Intermediárias

Exercícios

CAPÍTULO 18 *GARRAS E FIXAÇÃO*

Montagem de um Conjunto de Destilação

Fixando um Aparelho de Destilação

CAPÍTULO 19 *DESTILAÇÃO*

Observações sobre a Destilação

Classe 1: Destilação Simples

Fontes de Aquecimento

O Adaptador de Três Vias

O Balão de Destilação

O Adaptador de Termômetro

As Onipresentes Garras

O Termômetro

- O Condensador
- O Adaptador de Vácuo
- O Frasco Coletor
- O Banho de Gelo
- Um Exemplo de Destilação
- O Erro Básico da Destilação
- Classe 2: Destilação a Vácuo
 - Determinação da Pressão
 - Dicas sobre o Manômetro
 - Vazamentos
 - Correção de Pressão e Temperatura
 - Observações sobre a Destilação a Vácuo
- Classe 3: Destilação Fracionada
 - Como Ela Funciona
 - Observações sobre a Destilação Fracionada
- Azeótropos
- Classe 4: Destilação por Arraste de Vapor
 - Destilação por Arraste de Vapor Externo
 - Destilação por Arraste de Vapor Interno
- Observações sobre a Destilação por Arraste de Vapor
- Simulando uma Destilação Bulbo-para-Bulbo: Um Falso Destilador do Tipo Kugelrohr
- Exercícios

CAPÍTULO 20 DESTILAÇÃO EM MICROESCALA

Focalizando o Problema

- Classe 1: Destilação Simples
- Classe 2: Destilação a Vácuo
- Classe 3: Destilação Fracionada

Classe 4: Destilação por Arraste de Vapor
Destilação em Microescala II: O Destilador de Hickman
A Montagem do Destilador de Hickman
Aquecimento do Destilador de Hickman
Recuperando Seu Produto
Um Porto Seguro

CAPÍTULO 21 *O EVAPORADOR ROTATÓRIO*

Exercícios

CAPÍTULO 22 *REFLUXO E ADIÇÃO*

Refluxo-Padrão
Um Refluxo Seco
Adição e Refluxo
Brincadeira de Funil
Como Montar
Exercício

CAPÍTULO 23 *REFLUXO: MICROESCALA*

Adição e Refluxo: Microescala

CAPÍTULO 24 *SUBLIMAÇÃO*

CAPÍTULO 25 *DETERMINAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO EM MICROESCALA*

Ponto de Ebulição em Microescala
Ponto de Ebulição em Ultramicroescala

CAPÍTULO 26 *CROMATOGRAFIA: ALGUNS ASPECTOS GERAIS*

Adsorventes

Separação ou Revelação

A Série Eluotrópica

CAPÍTULO 27 CROMATOGRAFIA DE CAMADA FINA: CCF

Não Fazemos mais Nossas Placas para CCF, mas...

Placas Pré-preparadas para CCF

O Marcador de Placas

Colocando a Amostra nas Placas

Revelando uma Placa

Visualização

Interpretação

Amostragem Múltipla

Comarcação

Outros Problemas na CCF

CCF Preparativa

Exercícios

CAPÍTULO 28 CROMATOGRAFIA DE COLUNA

Preparação da Coluna

Compostos na Coluna

Visualização e Coleta

Cromatografia de Coluna: Microescala

Cromatografia *Flash*

Cromatografia *Flash* em Microescala

Exercícios

CAPÍTULO 29 REFRACTOMETRIA

O Refratômetro de Abbé

Antes de Utilizar o Refratômetro de Abbé: Um Pouco de Prática
Utilizando o Refratômetro de Abbé
Dicas sobre Refratometria

CAPÍTULO 30 CROMATOGRAFIA A GÁS

A Fase Móvel: Gás
Preparação da Amostra para CG
Introdução da Amostra no CG
A Amostra na Coluna
A Amostra no Detector
Interlúdio Eletrônico
A Amostra no Computador
Parâmetros, Parâmetros
 Velocidade de Escoamento do Gás
 Temperatura
Exercícios

CAPÍTULO 31 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Fase Móvel: Líquida
 Um *Trap* de Bolhas
 A Unidade de Bombeamento e Amortecimento de Pulsos
Preparação da Amostra para CLAE
Introdução da Amostra para CLAE
Amostra na Coluna
Amostra no Detector
Amostra no Computador
Parâmetros, Parâmetros
 Taxa de Eluente
 Temperatura

Composição do Eluente
Exercícios

CAPÍTULO 32 *ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (E UM POUCO DE UV-VIS TAMBÉM)*

Moléculas como Bolas Presas por Molas

Mecânica Quântica

O Oscilador Anarmônico

Espere! Ainda Há Mais!

Moléculas mais Complicadas

A Salvação pelas Tabelas de Correlação

Depressões e Centímetros Recíprocos

Análise de Grupos Funcionais

Uma Interpretação Sistemática

Preparação da Amostra para Infravermelho

 Amostras Líquidas

 Amostras Sólidas

Correndo o Espectro

O Infravermelho Perkin-Elmer 710B

Utilizando o Perkin-Elmer 710B

 O Controle de 100%: Um Aparte Importante

Calibração do Espectro

Espectros de IV: Os Toques Finais

Interpretando Espectros de IV—Toques Finais

O Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IV)

 O Sistema Óptico

Um Acessório de Refletância: Algo a se Pensar

E UV-VIS Também!

Os Elétrons Saltam

Configuração do Instrumento

Fonte

Células da Amostra (e da Referência)

Solventes

Exercícios

CAPÍTULO 33 *RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR*

Núcleos Também Têm Spin

A Interação Magnética

Todos se Alinham, Sacolejam e Relaxam

Uma Contagem mais Sensível

O Deslocamento Químico

T para Um e Dois

Que Ele Seja Mais Bem Resolvido...

FT-RMN Incrivelmente Básico

Preparação da Amostra para RMN

Alguns Termos e Interpretações de RMN

O Deslocamento Químico e o Zero do TMS

Integração e Marcação

Guia de Interpretações: Espectro #1 (Álcool *terc*-butílico)

Guia de Interpretações: Espectro #2 (Tolueno) e Espectro #3 (*p*-Diclorobenzeno)

Guia de Interpretações: Espectro #4 (Etilbenzeno) e Espectro #5 (Um Experimento de Dupla Ressonância)

Use uma Tabela de Correlação

Exercícios

CAPÍTULO 34 *TEORIA DA DESTILAÇÃO*

Classe 1: Destilação Simples

Equação de Clausius-Clapeyron

Classe 3: Destilação Fracionada

Uma Dica de Dalton

Leis de Dalton e de Raoult

Um Pouco de Álgebra

Clausius e Clapeyron Encontram Dalton e Raoult

Dalton Outra Vez

O que Significa Tudo Isso?

A Realidade se Apresenta I: Mudando a Composição

A Realidade se Apresenta II: Condições de Não Equilíbrio

A Realidade se Apresenta III: Azeótropos

Outros Desvios

Classe 4: Destilação por Arraste a Vapor

CAPÍTULO 35 *TEORIA DA EXTRAÇÃO*

*MANUAL DE
SOBREVIVÊNCIA NO
LABORATÓRIO DE
QUÍMICA ORGÂNICA*

Guia de Técnicas para o Aluno

OceanofPDF.com

SEGURANÇA ACIMA DE TUDO E SEMPRE

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Use seus óculos de segurança.*
- *Se você não sabe para onde vai um rejeito, PERGUNTE!*
- *A leitura cuidadosa pode evitar o fracasso.*

O laboratório de química orgânica é, potencialmente, um dos mais perigosos laboratórios de graduação. Por isso, você precisa ter uma série de diretrizes de segurança. É muito importante prestar bastante atenção a essas regras, por uma razão muito simples:

As consequências são simplesmente reais!

Desobedecer às regras de segurança não é a mesma coisa que burlar outras regras. *Você pode se ferir seriamente.* Não apele. Sem chance de ganhar mais pontos para que você possa conseguir aquele estágio ou aquele emprego. Você não pode barganhar achando que vai se safar dessa situação. Assim, vá em frente. Ignore essas regras. Mas, lembre-se,

Você foi avisado!

1. ***Use seus óculos de segurança.*** Ferimentos nos olhos são extremamente sérios e você pode evitá-los, ou pelo menos diminuir sua gravidade, se usar seus óculos de segurança *o tempo todo*. Com isso quero dizer *nos olhos*, não no topo de sua cabeça nem em torno de seu pescoço. Existem vários tipos de proteção disponíveis para os olhos, alguns aceitáveis e outros não, dependendo das leis municipais, estaduais ou federais. Eu particularmente gosto daqueles óculos de segurança de plástico que deixam uma marca vermelha contínua no rosto após serem removidos. Certamente, eles embaçam um pouco a visão, mas protegem extraordinariamente bem. Antes de usar lentes de contato no laboratório, pense na possibilidade de vapores provenientes de produtos químicos se alojarem nelas. Portanto, nunca as use no laboratório.
2. ***Não toque em si mesmo.*** Não como uma ordem bíblica, mas simplesmente como um conselho de amigo. Suas mãos podem estar contaminadas com produtos químicos em uma concentração muito

baixa para ser percebida, e de repente você resolve esfregar os olhos escondidos sob os óculos de segurança. Não é preciso dizer mais nada.

3. ***“Fora” é uma palavra que não existe.*** Livrar-se de produtos químicos é um problema muito grande. Você os joga fora e logo alguém se envenena com eles. Existem atualmente algumas leis para impedir que isso aconteça. Na verdade, as regras foram criadas para o tratamento de rejeitos industriais. Para tanto, há centenas de galões de rejeito com a mesma composição. Em um laboratório de orgânica haverá, em um semestre, uma quantidade muito menor de rejeito formado por diferentes materiais. Frascos para rejeito podem ser fornecidos para todos os tipos de material, mas isso não é muito prático. Se você não vê onde colocar o rejeito pergunte ao seu professor. Em caso de dúvida, *pergunte*.
4. ***Traga um amigo. Você nunca deve trabalhar sozinho.*** Se sofrer um acidente sério e estiver sozinho, você pode não conseguir ajuda a tempo. Não trabalhe sozinho e não trabalhe em horários não autorizados.
5. ***Não vagueie pelo laboratório.*** A química é uma atividade séria. Não seja descuidado ou distraído. Você pode se machucar ou ferir outras pessoas. Não precisa ser sombrio, basta que tenha uma atitude séria.
6. ***Comporte-se defensivamente.*** Trabalhe no laboratório como se alguém fosse sofrer um acidente que pudesse afetar você. Use seus óculos porque *alguém* vai apontar um tubo de ensaio cheio de material em ebulição para você. *Alguém* vai derramar ácido concentrado e quente no seu corpo. Compreendeu?
7. ***Comer, beber, fumar no laboratório.*** Você está brincando? Comer em um laboratório de química?? Beber em um laboratório de química??? Fumar e se autodetonar????

8. ***A máquina de gelo é sua responsabilidade.*** Não coloque alimentos na máquina de gelo. “Está em uma sacola de plástico e, além disso, ninguém colocou ainda os seus produtos no gelo.” Não coloque produtos na máquina de gelo, todos eles prontos para transbordar pela máquina. Use a pá, e somente ela, para retirar gelo da máquina. Tampouco deixe a pá armazenada na máquina.
9. ***Mantenha tudo limpo.*** Trabalhe organizadamente. Você não precisa se agarrar a isso como um talismã, mas tente ser *organizado*. Limpe o material que derramou. Desligue os combustores e os equipamentos elétricos quando não necessitar mais deles, e feche a água. Feche todos os recipientes que contêm produtos químicos após utilizá-los. Não deixe bagunça para ninguém.
10. ***Onde estão as coisas.*** Aprenda a localização e o uso apropriado dos extintores de incêndio, cobertores contra chamas, chuveiros de segurança e pontos de lava-olhos.
11. ***Vista-se da melhor forma.*** Mantenha-se coberto do pescoço ao dedão do pé, não importa o tempo, se quente ou frio. Isso pode incluir usar um guarda-pó de manga comprida, que cubra até abaixo dos joelhos. Você acha que é muito desconfortável? Que tal uma queimadura química para fazer companhia ao seu umbigo, ou uma cicatriz de forma estranha no seu braço, no lugar de uma tatuagem? Calças compridas que vão até os sapatos e que cobrem qualquer tornozelo exposto também parecem ser bem adequadas. Nada de sandálias de dedo, chinelos ou calçados de lona. Nada de calças de bocas largas ou blusas com punhos muito abertos. Os vestidos também não são adequados ao laboratório. Mantenha-se coberto da cintura para baixo. Os cabelos devem ser presos. E um pequeno investimento em um guarda-pó pode valer a pena, dando aquele toque profissional extra. E também dá bastante proteção. Considere também a possibilidade de

usar luvas descartáveis. É claro que as de polietileno são baratas, mas o plástico suave é escorregadio e há uma tendência de as emendas das luvas se abrirem quando você menos espera. As luvas de látex agarram mais firmemente e não têm emendas, porém são mais caras. Luvas não são protetores perfeitos. Reagentes como o bromo podem atravessá-las e causar queimaduras graves. Mas as luvas retardam esse processo e podem eliminar ou evitar queimaduras severas. Agora, sobre os aventais de laboratório, eles só cobrem a *frente*, mas a parte de trás das suas pernas está exposta e ainda corre risco.

12. ***Calor em excesso.*** Muitas vezes você será solicitado a aquecer alguma coisa. Não procure automaticamente por um bico de Bunsen. Essa forma de aquecimento envolve *fogo*. De modo geral,

Evite chamas!

Experimente uma placa de aquecimento ou uma manta de aquecimento (veja o Capítulo 17, “Fontes de calor”), mas tente manter-se afastado das chamas. A maioria das vezes em que me vi obrigado a apagar o fogo, começou quando alguém desatento decidiu aquecer algum solvente inflamável em um bécher. É claro que há ocasiões em que você TEM de usar uma chama, mas o faça longe de produtos inflamáveis e em uma capela (Fig. 1.1), e somente com a permissão de seu professor.

13. ***Trabalhe na capela.*** Uma capela é um local de trabalho especialmente construído que tem, pelo menos, um poderoso exaustor para levar os vapores nocivos para fora. Existe também um vidro de segurança ou painel de plástico que você pode abaixar e que funciona como uma proteção contra explosões (Fig. 1.1). Se for possível, trate todo produto químico (mesmo os sólidos) como se liberasse vapores tóxicos ou de odor desagradável e realize, no laboratório de química

orgânica, tantas operações quanto puder *na capela*, a menos que receba instrução em contrário.

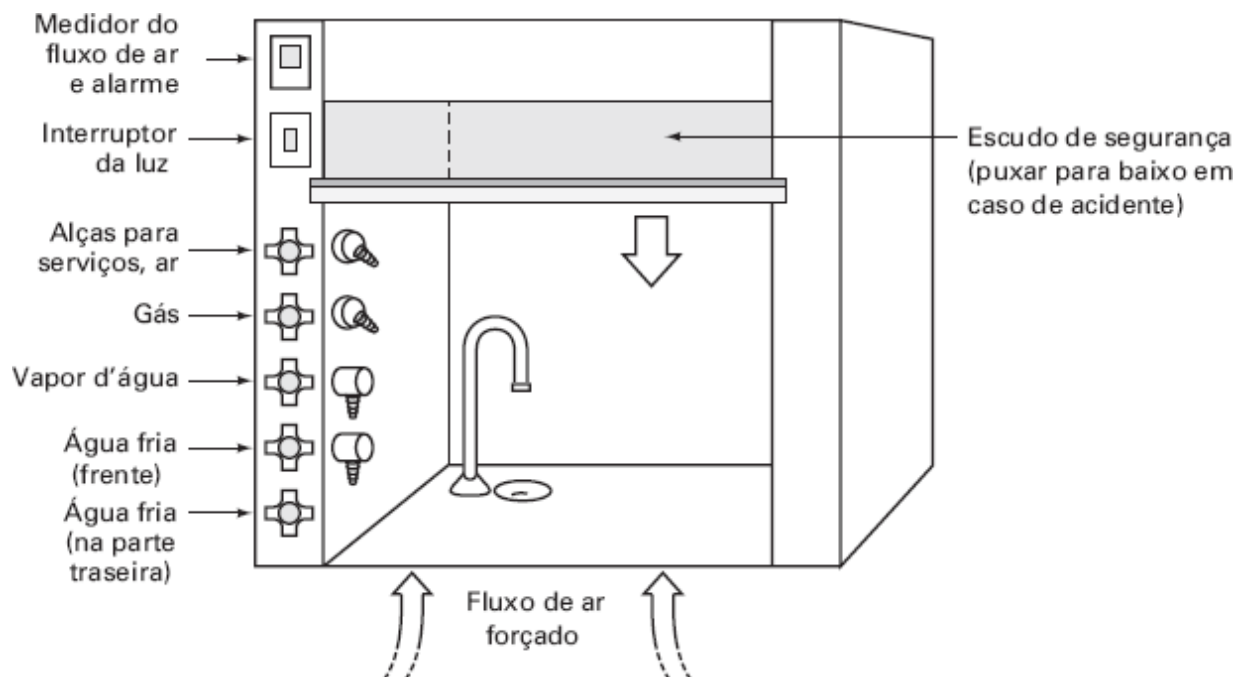


FIGURA 1.1 Uma capela típica.

14. ***Guarde seus dedos para si.*** Já praticou química com o dedo? Você não se preparou e tem um livro de laboratório nas mãos; o seu dedo aponta para o começo de uma frase. Você move seu dedo para o fim da primeira linha e executa o que está escrito:

“Adicione essa solução ao bécher contendo a mistura de água e gelo”

E pronto! Nuvens de fumaça. O que aconteceu? Na próxima linha está escrito

“muito cuidadosamente, pois a reação é altamente exotérmica.”

Mas você não leu essa linha nem as seguintes. Logo, você é um perigo para si mesmo e para os demais. Leia e tome nota de qualquer experimento antes de entrar no laboratório (veja o Capítulo 2, “Mantendo um caderno de laboratório”).

15. ***Dê uma varrida com os olhos.*** Não sobre a prova de um colega, mas sobre o rótulo de qualquer frasco de reagente. Você pode ter ambos, cloreto de cálcio e carbonato de cálcio, e se seus olhos pararem de ler depois da palavra “cálcio” você terá uma grande chance de pegar e usar o reagente errado. Na pior das hipóteses, seu experimento não funcionará. Você não quer ter um resultado mais excitante, porém mais exotérmico. Então, leia o rótulo por inteiro e certifique-se de estar usando a substância adequada.
16. ***O que você não conhece pode machucá-lo.*** Se você não está seguro sobre uma operação ou tem qualquer dúvida sobre como manusear o que quer que seja, *por favor*, pergunte ao seu professor antes de prosseguir. Liberte-se do conceito de que o ato de perguntar vai fazer você parecer um tolo. Seguir essa regra de segurança pode ser o mais difícil de tudo. Cresça e seja responsável por você e por sua própria educação.
17. ***Plano de saúde ou hospital público?*** Esteja ciente de como e onde você teria ajuda médica se precisasse. Nem sempre existe uma enfermaria disponível nas imediações, e você pode ter que ser transportado para o hospital mais próximo.
18. ***O que é feito ali fica ali mesmo.*** Você está preparando um composto e tem dúvida sobre o que fazer a seguir. Talvez seu professor esteja na sala de instrumentação, ou retirando materiais do almoxarifado, ou simplesmente na próxima bancada com outro aluno. Não passeie com seus produtos intermediários; vá *à estrela guia* (sem levar bécheres, frascos ou funis de separação cheios de substâncias) e pergunte a seu professor, peça a ele para ir ver o que você está fazendo. Nunca retire suas coisas do laboratório ou passeie com elas pelos corredores. Se for um pequeno vial contendo produto purificado para ser analisado na sala de instrumentação, tudo bem. Porém, nada mais que isso.

19. ***A-a-a-a-a t-chim! Alergias.*** Informe ao seu professor se você tem alergia a quaisquer composto ou classes de compostos específicos antes de começar o laboratório. É um pouco difícil mencionar essas coisas enquanto você coça uma ferida. Ou pior.
20. ***Você sabe como as bancadas devem ficar?*** Você põe sua mochila sobre a bancada por um instante. Então, a retira e a põe em outro lugar. Você acabou de transferir alguma substância da sua bancada para sua mochila? Talvez suas canetas estivessem rolando sobre as bancadas e absorveram substâncias, e você não sabia? Usar proteção frequentemente não ajuda; as luvas podem transferir produtos químicos para sua caneta (e você pode não saber, pois suas mãos estão cobertas), e para onde pode ir essa caneta? Atrás da orelha? Na sua boca?

Essas são algumas diretrizes de segurança para um laboratório de química orgânica. Você pode ter outras, específicas para sua situação particular.

ACIDENTES NÃO ACONTECERÃO

Essa é uma postura que você deve manter enquanto estiver trabalhando em um laboratório. Você não vai fazer nada, nem permitir que algo seja feito a você, que exija cuidados médicos. Se você se cortar e o corte não for sério, lave a região machucada com água. Se há sangramento abundante, faça uma pressão direta com uma compressa limpa e, de preferência, esterilizada. Quando houver uma queimadura pequena, deixe correr água fria sobre a área queimada. Para queimaduras químicas nos olhos ou na pele, inunde a área atingida com muita água. Em qualquer caso, procure um médico assim que for possível.

Se você sofrer um acidente, *comunique a seu professor imediatamente. Consiga ajuda!* Não há tempo para se preocupar com sua nota no laboratório. Se você colocar a nota acima de sua segurança pessoal, visite um psiquiatra após o atendimento médico.

DESCARTE DE REJEITOS

Uma vez que você terminou sua reação e sua mãe não faz laboratório de orgânica com você, você tem que limpar tudo sozinho. Por um longo tempo hesitei em escrever esta seção, pois as regras para descarte variam muito de acordo com as leis municipais, estaduais e federais, como também com as normas estabelecidas nas próprias escolas. Existem inclusive diferenças legais entre você ou seu professor fazerem o descarte do material de laboratório. E, como sempre, as coisas parecem caminhar para a questão do dinheiro — quanto mais dinheiro você tem para gastar, mais você tem que jogar fora. Dessa forma, não tem muito sentido tentar ter a última palavra sobre descarte de rejeitos neste pequeno manual, mas existem algumas coisas que vou destacar, nas quais você deve prestar atenção. Lembre-se de que meu esquema de classificação pode não ser o mesmo que você estará utilizando. Se tiver dúvida, *pergunte! Não vá simplesmente jogando tudo na pia. Pense.*

Uma nota para o bom entendedor: o termo não perigoso, como vai ser usado aqui, significa ser relativamente inofensivo, considerando-se os produtos químicos de um laboratório de orgânica. Veja que mesmo a água pura, se for manipulada sem os devidos cuidados, pode matá-lo.

A forma pela qual você vai manipular o rejeito de laboratório depende do que ele é. Aqui vão algumas classificações que podem ser úteis.

1. ***Rejeito insolúvel não perigoso.*** Papel, rolas, areia, alumina, sílica-gel, sulfato de sódio, sulfato de magnésio e outros que provavelmente

podem ir para a lixeira do laboratório. Infelizmente, essas coisas podem estar contaminadas com rejeito perigoso (veja a discussão a seguir), e então vão necessitar de manipulação especial.

2. ***Rejeito sólido solúvel não perigoso.*** Alguns compostos orgânicos, como o ácido benzoico, são relativamente inofensivos e podem ser dissolvidos com muita água da torneira e drenados pelos encanamentos. Mas se o sólido é tão inofensivo, ele pode ser descartado juntamente com o rejeito sólido insolúvel não perigoso, não é mesmo? Converse com seu professor e observe se há contaminação com materiais mais perigosos.
3. ***Rejeito líquido solúvel não perigoso.*** A água limpa pode ir para o esgoto, bem como as substâncias solúveis em água que não estão descritas a seguir. Provavelmente o etanol pode ser drenado pelos encanamentos, mas e o butanol? Ele não é tão solúvel em água, e assim deveria ir para um frasco geral de rejeito orgânico. Verifique isso com seu professor; observe se há contaminação com materiais mais perigosos.
4. ***Rejeito líquido insolúvel não perigoso.*** Compostos como o 1-butanol (discutido anteriormente), dietil éter e a maioria dos solventes e compostos não mencionados. Em resumo, esta é a categoria do tradicional “rejeito orgânico”.
5. ***Rejeito perigoso genérico.*** Inclui a maioria do que não é listado em separado. Solventes hidrocarbônicos (hexano, tolueno), aminas (anilina, trietilamina), amidas, ésteres, cloretos ácidos etc. Novamente, é o “rejeito orgânico” tradicional. Verifique as incompatibilidades antes de jogar qualquer coisa no frasco de rejeitos. Se a primeira substância nesse frasco é o cloreto de acetila e a segunda é a dietilamina (ambos rejeitos líquidos perigosos), a

reação pode ser espetacular. Pode ser que você tenha que usar frascos separados de rejeitos perigosos para essas circunstâncias especiais.

6. ***Compostos orgânicos halogenados.*** O 1-bromobutano e o cloreto de *tert*-butila, favoritos nos laboratórios de graduação, devem ir para um frasco de rejeitos próprio, como “hidrocarbonetos halogenados”. Há bastante concordância sobre esse procedimento para esses compostos simples. Mas o que dizer de um composto orgânico que você não conhece, o ácido 4-bromobenzoico? Eu diria para colocá-lo, juntamente com qualquer outro composto orgânico halogenado, no frasco de “hidrocarbonetos halogenados”, e não despejá-lo nos encanamentos como se fosse um ácido orgânico não perigoso como o ácido benzoico.
7. ***Ácidos e bases inorgânicas fortes.*** Neutralize-os, dilua-os e verta-os na pia. Faça pelo menos como está escrito aqui.
8. ***Agentes oxidantes e redutores.*** Reduza os oxidantes e oxide os redutores antes do descarte. Seja cauteloso! Essas reações podem ser altamente exotérmicas. Converse com seu professor antes de realizar essas operações.
9. ***Metais pesados tóxicos.*** Converta-os a uma forma mais inofensiva, minimize o volume do material e coloque-os em um frasco separado. Se você fizer uma oxidação crômica em meio ácido, pode reduzir o Cr^{6+} , mais perigoso, a Cr^{3+} em solução e então precipitar o Cr^{3+} como hidróxido, transformando uma grande quantidade de solução crômica de descarte caro em uma pequena quantidade de precipitado sólido. Entretanto, há problemas nessa área. O rejeito de dióxido de manganês sólido que vem de uma oxidação por permanganato deveria provavelmente ser considerado um rejeito perigoso. Ele pode ser convertido a uma forma solúvel de Mn^{2+} , mas deveria o íon Mn^{2+}

ser lançado no sistema de esgoto? Eu não sei o efeito (se é que existe) do Mn^{2+} no meio ambiente. Mas nós o queremos no meio ambiente?

Rejeito Misto

O rejeito misto tem seus próprios problemas especiais e levanta mais questões ainda. Aqui estão alguns exemplos:

1. ***Preparação do acetaminofen (Tylenol): uma síntese em muitas etapas.*** Você acabou de recrystalizar a 4-nitroanilina na rota para obtenção do acetaminofen, lavou e coletou o produto no seu funil de Buchner. Você tem então cerca de 30-40 mL dessa solução verdadeiramente alaranjada de 4-nitroanilina e subprodutos. A nitroanilina é muito corada e os subprodutos o são provavelmente ainda mais; não há, portanto, muito rejeito sólido nessa solução, não mais talvez que uma centena de miligramas. Esse resíduo vai para a pia ou é tratado como rejeito orgânico? Lembre-se de que você tem que embalar, rotular e transportar para um local seguro de descarte algo que tem 99,99% de água perfeitamente segura. Converse com seu professor.
2. ***Preparação de 1-bromobutano.*** Você terminou o experimento e vai limpar o aparelho de destilação. Há um resíduo de 1-bromobutano recobrindo o adaptador de três vias, o termômetro, o interior do condensador e o adaptador no final. Você lava esse equipamento na pia e deixa essa quantidade minúscula de hidrocarboneto halogenado escoar para o ralo? Ou você rinsa tudo com um pouco de acetona para outro bécher e depois verte o resíduo no frasco de “hidrocarbonetos halogenados”, sabendo que a maioria do líquido é acetona e que não necessita do tratamento especial para haletos? Converse com seu professor.

3. ***Isolamento e purificação da cafeína.*** Um extrato de cafeína em cloreto de metileno foi seco com um agente secante que ficou saturado em cloreto de metileno. O agente secante é geralmente um resíduo sólido não perigoso, não é? Sim, mas onde você o coloca enquanto ele contiver o cloreto de metileno? Alguns vão dizer para você colocá-lo em uma cuba em uma capela e deixar o cloreto de metileno evaporar para a atmosfera. Assim, o agente secante passa a ser um resíduo sólido não perigoso. Mas você simplesmente transferiu o problema para outros. Por que simplesmente não colocar todo o material junto com os “hidrocarbonetos halogenados”? Normalmente, os “hidrocarbonetos halogenados” vão para um incinerador especial equipado com *traps* para remover o HCl e o HBr produzidos pela queima. Os agentes secantes não queimam muito bem, e o custo de separar a parte do agente secante desse rejeito é muito alta. O que você deve fazer? Novamente, pergunte a seu professor.

Nesses casos, como em muitas outras situações questionáveis, minha tendência é desviar para o lado da cautela e considerar que o rejeito como um todo tem os atributos de seu componente mais perigoso. Esta é, infelizmente, a maneira mais cara de se olhar para a questão. Na ausência de diretrizes,

1. Para começar, não produza muito rejeito.
2. Torne o rejeito tão inofensivo quanto possível. (Lembre-se de que algumas reações podem ser altamente exotérmicas, logo opere com cuidado.)
3. Reduza o volume de material ao máximo possível.

Tente lembrar que os encanamentos das pias podem estar conectados, e se você descartar uma solução de sulfito de sódio em uma pia e alguém estiver diluindo um ácido em outra pia, o sulfeto de hidrogênio, que é

tóxico, tem cheiro de ovo podre e provoca vômitos, pode voltar pelo encanamento de seu laboratório e talvez de todo o prédio.

FICHA DE INFORMAÇÃO DE

SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO

(FISPQ. EM INGLÊS, MSDS)

A FISPQ de qualquer substância é repleta de informações, incluindo, mas não se limitando, a: o fabricante, a composição (no caso de misturas), LEP (Limite de Exposição Permitida; em inglês, PEL), TVL (*Threshold Limit Value*), ponto de ebulição, ponto de fusão, pressão de vapor, ponto de fulgor etc. Essas fichas de dados são muito completas, muito perfeitas e muito irrelevantes para se trabalhar no laboratório de química orgânica de graduação. Ponto.

Não leve a sério minhas palavras. Um provedor, o Interactive Learning Paradigms Incorporated (www.ilpi.com/msds.index.html), afirma claramente: “Uma FISPQ reflete os perigos de se trabalhar com o material em nível ocupacional. Por exemplo, uma FISPQ para tinta não é muito pertinente para alguém que usa uma lata de tinta uma vez por ano, mas é extremamente importante para alguém que o faz confinado em um espaço por 40 horas semanais.”

E provavelmente menos pertinente, se isso for possível, para alguém que irá trabalhar com 1-bromobutano uma vez na vida.

Assim, uma coisa é você estar ensinando o laboratório de orgânica. Se você está fazendo o laboratório de orgânica, então siga os dados e referências sobre periculosidade nos outros manuais e você estará suficientemente informado.

QUÍMICA VERDE E PLANEJAMENTO DE UMA SÍNTESE ORGÂNICA

Embora seja sempre bom “reduzir, reutilizar, reciclar”, a menos que esteja desenvolvendo novos experimentos, você não tem realmente nenhum controle sobre essas coisas. Porém, se tiver que planejar uma síntese orgânica desde o início, deve fazê-la corretamente.

1. ***Vasculhe a literatura mais antiga!*** Lamento por isso. Muitos lugares irão inicialmente orientá-lo para *Organic Syntheses*, que varre de 1932 até o presente, pois as sínteses lá contidas foram testadas e funcionarão como descritas. Infelizmente, nos trabalhos iniciais lá encontrados e em muitos outros lugares, não se cogitava em ser verde. Portanto, tome cuidado. Uma coleção histórica de técnicas em uma referência com uma data de direitos autorais atual pode detalhar reações que não seriam consideradas verdes nos dias de hoje.
2. ***O ensino acima da pesquisa.*** O melhor lugar para olhar é o *The Journal of Chemical Education*, em vez das fontes tradicionais de pesquisa. Embora um grande grupo de pesquisa em uma grande universidade possa obter os recursos (leia-se *dinheiro*) para ter os materiais tóxicos descartados adequadamente, os “operários” das faculdades públicas são pressionados a reduzir os custos do descarte de resíduos. Embora eles possam não ser aqueles a desenvolver originalmente um método mais verde a partir de um laboratório de pesquisa de alto calibre, certamente tiram partido desse fato de forma inspirada.
3. ***Faça o que você quiser, porém use o que você fizer.*** Você tem que decidir o quanto de produto precisa sintetizar. E isso depende da

escala de sua aparelhagem.

- **Microescala.** Para um **produto sólido**, planeje pelo menos 200 mg. Isso deve ser suficiente para o ponto de fusão, um IV e um RMN, mais algum a ter em mãos para mostrar que você o produziu. Se você tiver que fazer isso, pode recuperar facilmente o seu produto a partir do solvente do RMN; o IV pode ser problemático demais para se preocupar com ele. Para um **produto líquido**, além dos testes, pode haver a secagem e a destilação, logo, cerca de 2 mL podem ser o seu objetivo. Não se esqueça de usar a massa específica do líquido para calcular a massa de que você precisa para seus cálculos estequiométricos.
 - **Miniescala.** Cerca de 5 g para um sólido; cerca de 10 mL para um líquido. São apenas diretrizes. As consequências de perder produto em qualquer etapa são bastante reduzidas. Isso não significa que você deva ser descuidado com sua técnica.
4. **Planeje a perda.** Agora que você sabe quanto está planejando fazer, admita que não o estará produzindo com um rendimento perfeito. Para uma reação realizada pela primeira vez, você pode obter 40%; se a reação já foi realizada anteriormente e você tem um procedimento publicado com um rendimento descrito e *você nunca* fez isso antes, considere uns 10% de perda. Então, recalcule para obter a quantidade de materiais de partida de que você vai precisar baseado nesse rendimento mais baixo.
 5. **Cronometragem é tudo.** Em geral, os tempos de reação não devem ser reduzidos. Paradoxalmente, se você tem tempo, pode usá-lo para encontrar o melhor tempo para a reação, realizando-a várias vezes com tempos diferentes. Se o procedimento publicado utiliza quantidades meio-molares (experimento em larga escala) e você refaz esse procedimento em microescala, pode reduzir o tempo de reação,

já que uma quantidade menor tem uma massa térmica menor e não precisa ser aquecida por longo tempo. Pode ser.

6. **Use materiais menos tóxicos.** É fácil dizer, mas um pouco mais difícil de fazer. Algumas sugestões, sem uma ordem definida:

- Você precisa de um solvente para a reação? Considere a combinação direta dos reagentes.
- Você pode substituir os solventes clorados, especialmente na extração? Você deve considerar o dietil éter ou o acetato de etila.
- Pode eliminar os metais tóxicos? Uma mudança de um oxidante à base de cromo para um à base de manganês, em uma reação, pode ajudar. Os catalisadores orgânicos podem substituir aqueles à base de metais pesados. E por aí vai.

UM iSACO PARA O SEU iCOISA

O Manual de Sobrevivência está disponível em um Kindle e, com iPads, Androids e Nooks, é como se fosse um hardware eletrônico que pode estar em sua bancada com todas as outras coisas. Fora as garantias, se a mangueira de resfriamento de alguém salta e ele fica molhado, você pode ter uma perda temporária. Há, porém, um remédio tecnológico: sacos Ziploc.

Uma vez dentro do saco, os elementos nocivos do laboratório não podem atingir seu Kindle, mas você ainda pode usar seus dedos para manipular a tela. Colocamos tablets com tela de 10 pol de diagonal em sacos Ziploc grandes e não só eles sobrevivem a derramamentos de água e outros líquidos como podemos escrever com estilo na tela através do saco. Eles são um pouco mais escorregadios do que a tela do tablet, e temos que

esticar um pouco o saco plástico para passar o dedo na tela, mas funciona bem.

EXERCÍCIOS

1. Faça um esboço do seu laboratório. Marque onde estão os extintores de incêndio, mantas de incêndio, ponto de lava-olhos e outros equipamentos de segurança; marque também onde você irá trabalhar.
2. Por que você não deve trabalhar sozinho no laboratório?
3. Há algum problema em usar lentes de contato no laboratório?
4. É comum a presença de fezes nos laboratórios de biologia. Por que isso pode parecer tolice no laboratório de química orgânica?
5. O que são o PEL, TLV e ponto de fulgor de uma substância?
6. Pesquise no Google a FISPQ do 2-naftol. Tente selecionar uma da Thermo Fisher e outra de J. T. Baker/Mallinckrodt. Investigue o porquê de um dizer que esse composto causa morte por inalação e o outro, nem tanto. Pesquise no Google a FISPQ da sacarose.

MANTENDO UM CADERNO DE LABORATÓRIO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Faça anotações antes do laboratório; faça anotações durante a prática de laboratório.*
- *Vá com o caderno para a balança.*
- *Não deixe espaços em branco para “valores futuros”, nem entulhe o caderno de dados.*

Um **caderno de laboratório** é um dos mais valiosos equipamentos que você pode ter. Com ele, você pode duplicar seu trabalho, descobrir o que aconteceu quando quiser, e até mesmo localizar onde errou. Algumas instruções gerais para um caderno de laboratório são dadas a seguir:

1. O caderno tem que ser feito de folhas presas permanentemente. Folhas soltas ou mesmo cadernos em espiral não vão funcionar. Deve ser do tipo costurado (de preferência com 20×28 cm), de modo que a única maneira de as folhas se soltarem seja cortando-as. **Cadernos de laboratório de folhas duplas sem carbono**, caso sejam encontrados, permitem que você faça uma cópia removível que pode ser manipulada. (Não se esqueça do **separador de papelão** — caso contrário, você vai fazer inúmeras cópias do último trabalho de laboratório escrevendo em páginas sucessivas.) E se as páginas não vierem numeradas, faça-o você mesmo.
2. *Use tinta à prova d'água! Nunca um lápis!* A escrita a lápis desaparece com o tempo, e assim, também a sua anotação. Tinta ordinária desbota e leva suas notas para o ralo. Nunca apague nada! Apenas passe *uma* linha nos seus erros ~~seus erros~~, de modo que eles ainda possam ser vistos. E nunca, nunca, nunca arranque qualquer página do seu caderno de laboratório!
3. Deixe algumas folhas na frente para sumário.
4. Seu caderno de laboratório é seu amigo, seu confidente. Conte para ele:
 - a. O que você fez. Não o que o livro de laboratório diz para ser feito. O que você, por si mesmo, fez.
 - b. *Todas* e quaisquer observações: mudanças de cor, elevação de temperatura, explosões... qualquer coisa que acontecer. Qualquer

explicação *razoável* do *porquê* qualquer coisa que tenha acontecido.

5. Pular páginas é de *extremo* mau gosto. Isso **NÃO** se faz!
6. Faça uma lista dos produtos químicos IMPORTANTES que você vai usar durante cada reação. Você pode incluir **propriedades físicas ÚTEIS**: nome do composto, fórmula molecular, massa molecular, ponto de fusão, ponto de ebulição, massa específica, e assim por diante. Você pode fazer anotações do número de mols e observações sobre precauções de manuseio. Lembre-se: informações úteis. O *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, originalmente publicado pela Chemical Rubber Company e mais conhecido como *Handbook CRC* é um lugar para se obter essas informações (veja o Capítulo 3, “Interpretando *Handbooks*”).

Observe o qualificador “útil”. Se você não pode utilizar nenhuma das informações dadas, vire-se sem elas! Você procura as informações *antes* do laboratório, de modo que pode dizer aquilo que está olhando para você por trás do frasco durante o transcurso da reação.

Seus experimentos de laboratório podem ser classificados de modo geral de duas maneiras: um experimento técnico ou um experimento de síntese. Cada um deles requer um manuseio diferente.

UM EXPERIMENTO TÉCNICO

Em um experimento técnico, você tem de praticar certa operação *antes* de ter de fazê-la no transcurso de uma síntese. Destilar uma mistura de dois líquidos para separá-los é um experimento técnico típico.

Leia com certo cuidado as páginas manuscritas, vistas a seguir, de um caderno de laboratório; atenção às notas impressas à *margem*. Umas mil palavras valem tanto quanto uma figura (Figs. 2.1-2.3).

Observações no Caderno de Laboratório

1. Utilize um título descritivo para seu experimento. “Destilação”. Isso implica que você tenha feito *tudo* que há em *todo* o campo da destilação. Você não fez? Talvez tudo o que você fez tenha sido “A Separação de uma Mistura Líquida por Destilação”. Hum...
2. Escrever essa primeira sentença pode ser difícil. Tente expressar o óbvio.
3. Não existem grandes áreas vazias no seu caderno de laboratório. Trace linhas inclinadas nelas. Voltar para anotar observações depois que o experimento acabou *não é uma coisa profissional*. Rubrique e date as páginas a qualquer momento em que estiver escrevendo qualquer coisa em seu caderno de laboratório.
4. Observe as mudanças apropriadas no tempo do verbo. Antes de fazer o trabalho, você pode empregar o presente ou futuro, quando escrever sobre algo que *ainda não aconteceu*. Durante a aula de laboratório, já que se espera que você escreva o que você realmente fez, logo depois de realmente tê-lo feito, é suficiente o passado simples.

UM EXPERIMENTO DE SÍNTESE

Em um experimento de síntese, o objetivo é preparar uma amostra pura do produto que você deseja. Todas as operações no laboratório (p. ex., destilação, recristalização) são apenas os meios para esse fim. O preparo do

1-bromobutano é uma síntese clássica e é a base da próxima série de páginas manuscritas no caderno de laboratório.

Preste muita atenção às observações impressas à margem, bem como ao material manuscrito. Para sua diversão, volte e veja quanto foi escrito para o experimento de destilação, e observe como isso é trabalhado nessa síntese (Figs. 2.4-2.9).

Mais uma vez, se seu professor quer algo diferente do que foi mencionado anteriormente, faça-o. A arte da manutenção de um caderno de laboratório tem muitas escolas — siga a perspectiva da sua própria escola.

Observações no Caderno de Laboratório

1. Utilize um título descritivo para o seu experimento. “*Brometo de n-butila*”. E daí? Você bebeu o produto? Ateou-lhe fogo? O quê?! “*A síntese de 1-bromobutano a partir do 1-butanol*” — isso agora é um título.
2. Você vê uma seção para reações secundárias não importantes? Não. Então, não inclua nenhuma.
3. Nesse experimento usamos uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 10% como uma solução de lavagem (veja o Capítulo 15, “Extração e lavagem”) e cloreto de cálcio anidro como agente secante (veja o Capítulo 10, “Agentes secantes”). Eles não constam da lista da Tabela de Constantes Físicas. Não são reagentes nem produtos. Todavia, todos os anos alguém sempre faz a lista das propriedades físicas do hidróxido de sódio *sólido*, do agente secante cloreto de cálcio e de um grupo de outros reagentes que não têm nada a ver com a reação sintética principal. Fico particularmente perplexo com uma listagem de hidróxido de sódio sólido no lugar da solução a 10%.
4. Creio firmemente no uso de unidades, método do fator unitário (*factor-label*), análise dimensional, qualquer que seja o nome que

você use. Sei que me atrapalho todo se minhas unidades são (g de 1-butanol)²/mol de 1-butanol.

5. Lembra-se da longa narração na *Separação de uma Mistura Líquida por Destilação*, desenhos da aparelhagem e tudo aquilo? Bem, a linha, “Destilei a mistura” (Fig. 2.7) é tudo o que você precisa escrever para uma destilação durante essa síntese.

Título
Explicativo

Isso é feito alguns dias
antes da aula de laboratório 20/01/12

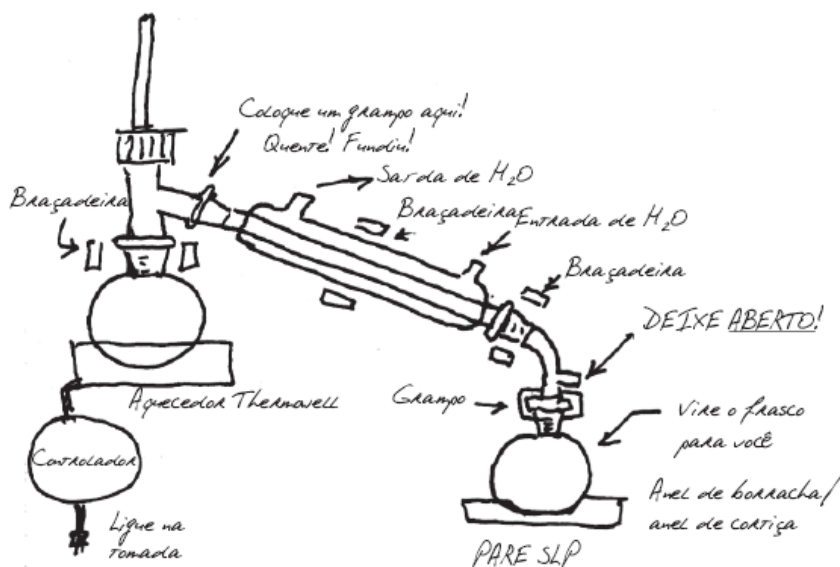
A Separação de uma Mistura Líquida por Destilação

Destilação é um método de separação e purificação de líquidos. Vamos receber uma mistura líquida desconhecida e teremos de separá-la por destilação.

Muitas vezes fica difícil iniciar. Sugestão: Expresse o óbvio.

imediatamente

Depois de receber a amostra desconhecida, devemos ~~secá-la com~~ secar o líquido em sulfato de magnésio anidro. O arranjo está detalhado no manual do laboratório com algumas mudanças:



Mudança do procedimento disponível, provavelmente a partir de um folheto

Vamos utilizar o aquecedor Thermowell e controladores, e não os Variacs. Adaptador de vácuo preso com brazadeira em ângulo, girado na minha direção para facilitar a troca de frascos.

20/01/12

(Assinatura)

FIGURA 2.1 Apontamentos do caderno de laboratório para um experimento técnico (1).

23/01/12⁷

Separação de uma Mistura Líquida (cont.)

Recebi do instrutor um líquido desconhecido, frasco no 20, e o sequei sobre um ligeiro excesso de sulfato de magnésio anidro. Montei a aparelhagem de destilação conforme descrito (pág. 6). Comecei com o menor dos frascos para coletar o precursor, conforme sugeriu o instrutor. Filtrei o desconhecido para dentro do frasco de destilação com um funil de haste longa. Posicionei o controlador de aquecimento em 40.

Modificação
instantânea

Finalmente, a mistura começou a ferver!

O líquido condensou no termômetro e a leitura da temperatura pulou para 79°C , estabilizando-se em 94°C em poucos segundos. Recolhi ≈ 2 ml como precursor. Mais tarde descarto isso. Baixei o Thermowell para remover o calor a fim de parar a destilação e trocar os frascos coletores. Reiniciei o aquecimento.

Trabalhe
um pouco
e escreva
um pouco.

Coletei líquido em ebulição de 81 até 83°C . Troquei o coletor, conforme acima. Quando o material novo saiu, o termômetro marcava 82°C (!) e por alguns minutos (ml) a destilação parou. A temperatura começou a cair (!). Liguei o aquecimento (60) e a mistura começou a ferver novamente — o líquido saiu a 123°C . Colhi um pouco dele e troquei os coletores novamente. Adicionei pérolas de vidro novas a cada vez que o aquecimento parava. Tive de etiquetar os frascos. Eram muitos.

23/01/12



FIGURA 2.2 Apontamentos do caderno de laboratório para um experimento técnico (2).

8

23/01/12

Separação de uma Mistura Líquida (cont.)

Frasco #	Conteúdo	
1	Precursores	
2	81°C-83°C	fração
3	82°C-123°C	mudança
4	120°C-123°C	fração
5	> 123°C	resíduo

Não consegui nada da pequena quantidade que sobrou do líquido no frasco de ebulição. Perigoso aquecer até à secura. Parei a destilação depois de ~~colher~~ colher a fração de 120-123°C (frasco no 4)

Resfriei o frasco de destilação e transferei o conteúdo para um Erlenmeyer de 50 ml (frasco no 5)

Chequei se a rolha de cortiça estava segura e tive permissão para guardar os frascos, devidamente identificados com etiquetas, na capela até a próxima aula de laboratório.

Julz 23/01/12

FIGURA 2.3 Apontamentos do caderno de laboratório para um experimento técnico (3).

26

Síntese do 1-bromobutano 23/02/12

Vamos preparar 1-bromobutano com a seguinte reação Reação principal.

(1) CCCCO $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{NaBr}}$ CCCCBr + H2O + Na2SO4

Reações secundárias:

(2) CCCCO $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ CCCCOCCCC Reações secundárias importantes.

(3) CCCCO $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ CCC=C + H2O

(4) CCCCO $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ CCC=C + CC=C + H2O

Tabela de constantes físicas: Constantes físicas que você vai precisar durante seu experimento.

Nome	Fórmula	H.M.	H.Esp.	P.Fus. °C	P.Eb. °C	água	éter	H ₂ SO ₄ conc.	OUTROS
1-butanol	<chem>CCCCO</chem>	74,12	0,8098	-89,8	117,5	S	∞		S. alc.
Ácido sulfúrico	<chem>H2SO4</chem>	98,08	1,8241			∞ apreci- vel			
Brometo de sódio	<chem>NaBr</chem>	102,9				S			
1-bromobutano	<chem>CCCCBr</chem>	137,09	1,2764	-112,13	106,3	i	S.	i	S. alc.
n-dibutil-éter	<chem>CCCCOCCCC</chem>	130,23			142	p.s.	∞		∞ alc.
trans-2-buteno	<chem>CCC=C</chem>	56,10			2,5	i		reage	m.s. alc.
cis-2-buteno	<chem>CCC=C</chem>	56,10			1	i		reage	
1-buteno	<chem>CCC=C</chem>	56,10			-5	i	m.s.		m.s. alc.

FIGURA 2.4 Apontamentos do caderno de laboratório para um experimento de síntese (1).

Cálculos da química básica.

Síntese do 1-bromobutano (cont.)

27

23/02/12

Rendimento teórico de CCCCBr baseado em 17 mL de CCCCO

$$17 \text{ mL } \text{CCCCO} \times \frac{0,8098 \text{ g } \text{CCCCO}}{1,26 \text{ g/mL } \text{CCCCO}} = 13,77 \text{ g } \text{CCCCO}$$

Massa de líquido a partir da massa específica.

$$13,77 \text{ g } \text{CCCCO} \times \frac{1 \text{ mol de } \text{CCCCO}}{74,12 \text{ g/mol } \text{CCCCO}} = 0,1857 \text{ mol } \text{CCCCO}$$

Número de mols de material inicial.

$$0,1857 \text{ mol } \text{CCCCO} \times \frac{1 \text{ mol de } \text{CCCCBr}}{1 \text{ mol de } \text{CCCCO}} = 0,1857 \text{ mol de } \text{CCCCBr}$$

Número de mols do produto (calculado).

$$0,1857 \text{ mol } \text{CCCCBr} \times \frac{137,06 \text{ g } \text{CCCCBr}}{1 \text{ mol de } \text{CCCCBr}} = 25,44 \text{ g } \text{CCCCBr}$$

Gramas do produto (calculados). Esse é o rendimento teórico.

Aparelhagem: Montagem de refluxo conforme Zubrick com armadilha para gases (HBr) no topo do condensador de refluxo

Entrada de ar

ABRIR adaptador de admissão

Adaptador de destilação

Mudança do procedimento local devidamente anotada.

Sair da para aspirador com armadilha (fluo leve)

Para os vapores para a corrente de água

FIGURA 2.5 Apontamentos do caderno de laboratório para um experimento de síntese (2).

Descrição do Procedimento

1. Coloque 24,0 g de NaBr, 25 ml de água e 17 ml de 1-butanol num balão de fundo redondo de 250 ml e resfrie em banho-maria gelado até $< 10^{\circ}\text{C}$.
2. Adicione LENTAMENTE 20 ml de H_2SO_4 concentrado com agitação contínua.
3. Faça refluxo da mistura por 30 minutos.
4. Deixe a mistura esfriar. Destile a mistura — receptor resfriado em banho-maria gelado. Destile a mistura até o destilado NÃO ficar turvo.
5. Quando o destilado clarear, recolha algumas gotas em tubo de ensaio pequeno e adicione água e agite. Se formarem duas camadas, destile por mais 5–10 minutos, e repita o teste. Se NÃO se formarem duas camadas, destile por mais 5–10 minutos e pare.
6. Lave o destilado com 25 ml de H_2O .
7. Lave o destilado com 15 ml de H_2SO_4 concentrado frio.
8. Lave o destilado com 15 ml de solução de NaOH a 10%.
9. Seque com H_2SO_4 anidro e filtre por gravidade para um pequeno balão de fundo redondo seco.
10. Destile o produto seco usando aparelhagem de destilação seca.

Juz 23/02/12

FIGURA 2.6 Apontamentos do caderno de laboratório para um experimento de síntese (3).

Síntese do 1-bromobutano (cont.)

26/02/12

Coloquei 24,0 g de NaBr, 25 mL de água e 17 mL de 1-butanol num balão de fundo redondo de 250 mL e deixei esfriar em banho-maria gelado. Assim que a solução chegou a 5°C, adicionei H_2SO_4 com agitação constante. A mistura aqueceu e adquiriu cor amarela.

Fiz uma montagem para refluxo usando armadilha para gás conforme pág. 27. A mistura escuraceu à medida que o refluxo continuou.

Próxima etapa realizada enquanto o refluxo continua.

Coloquei 15 mL de H_2SO_4 num Erlenmeyer fixado por braçadeira para esfriar em banho-maria gelado para mais tarde.

Apenas uma palavra relembra a destilação que você teve de fazer pela primeira vez.

Após refluxo de 30 minutos, deixei a mistura reacional esfriar até a temperatura ambiente, então coloquei em banho-maria gelado. Há duas camadas distintas no frasco, ambas de uma cor laranja. A cor pode ser devida ao bromo livre. Uma das camadas é meu produto.

Destilei a mistura e recolhi tudo o que saiu até 100°C. Inicialmente, saiu um líquido turvo branco (H_2O mais produto orgânico?), e então um líquido transparente. Parei de aquecer o balão de destilação, tirei o receptor e o substituí por tubo de ensaio em bécher com gelo e água. Aqueci para destilar algumas gotas de líquido. Adicionei quantidade igual de H_2O — agitei o tubo. NENHUMA CAMADA SE FORMOU! Substituí o frasco receptor e destilei por mais 5 min.

Transferei o destilado para uma ampola de decantação de 125 mL e adicionei 25 mL de água. A água foi para a CAMADA SUPERIOR: A CAMADA SUPERIOR é AQUOSA. A camada inferior é orgânica. GUARDE ESTA!

Note as observações registradas.

FIGURA 2.7 Apontamentos do caderno de laboratório para um experimento de síntese (4).

Síntese do 1-bromobutano (cont.)

30
26/02/12

Lavei o produto com 15 mL de H_2SO_4 concentrado frío.
A solução aquecia à medida em que eu agitava o frasco!

Lavei com 15 mL de NaOH a 10%. Adicionei 5 mL de H_2S e ela ficou na camada superior. Testei a camada aquosa com papel tornassol vermelho e ele ficou azul.
Então, a camada orgânica também não é ácida.

Coloquei o produto num Erlenmeyer de 50 mL e adicionei sulfato de magnésio anidro em pequenas quantidades com lavagem. O produto turvo clareou e o agente secante não usado ficou girando dentro do frasco. Tampei o frasco e o descartei.

26/02/10

05/03/10

Fiz a montagem para destilação. Removi o termômetro e o adaptador de termômetro e coloquei o funil de haste longa dentro do balão. Filtrei meu produto por gravidade diretamente no balão de destilação. Adicionei pérolas de vidro, recoloquei o termômetro e o adaptador e destilei o líquido.

Recolhi tudo o que saiu a partir de 100–103°C.

05/03/12

FIGURA 2.8 Apontamentos do caderno de laboratório para um experimento de síntese (5).

Síntese do 1-bromobutano (cont.)

31
05/03/12

~~Peso do recipiente etiquetado~~ ~~20,2g~~

Peso do recipiente e produto 36,6 g

Peso do vial etiquetado 20,2g

Peso do produto 16,2g

Coloquei o produto num vial limpo, pesado e etiquetado.

Rendimento do produto: 16,2g

$$\% \text{ de rendimento} = \frac{16,2g}{25,44g} \times 100 = 63,7\%$$

Cálculo da % de rendimento:
a massa do seu produto
dividida pela massa calculada
e o resultado multiplicado por 100.



05/03/12

FIGURA 2.9 Apontamentos do caderno de laboratório para um experimento de síntese (6).

CÁLCULO DO RENDIMENTO

PERCENTUAL

1. **Porcentagem de recuperação.** Se você não sabe (ou não pode saber) quanto você “deveria obter”, simplesmente divida o quanto você começou pelo que você obteve e multiplique por 100.

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{\text{massa de material recuperado em gramas}}{\text{massa de material de partida em gramas}} \times 100$$

Se você estiver isolando um produto natural — digamos, a cafeína do café — não há forma possível de saber exatamente quanta cafeína está presente na amostra de café que você está trabalhando. Você pode tomar valores médios típicos e fazer uma boa estimativa, mas esses valores não se aplicam necessariamente à sua amostra de café. Eventualmente, as porcentagens de recuperação para produtos naturais são muito pequenas; não entre em pânico.

Se você estiver separando e isolando uma “mistura desconhecida”, não há como saber as massas dos componentes — isso seria próprio de uma mistura conhecida.

2. **Rendimento percentual.** Quando você sabe, ou pode calcular, quanto “deveria obter”, então a melhor escolha é o rendimento percentual. O rendimento real é a parte fácil — é simplesmente a massa, em gramas, de seu produto. Geralmente, a dificuldade está em calcular o quanto de produto você obteria se sua reação e sua técnica fossem perfeitas — o rendimento atingível teoricamente perfeito. Já que esse é apenas um cálculo teórico, alguns o chamam de rendimento calculado em vez do termo mais comum, rendimento teórico.

$$\% \text{ de rendimento} = \frac{\text{rendimento real do produto em gramas}}{\text{rendimento teórico em gramas}} \times 100$$

Para calcular o rendimento teórico você precisa ter uma equação balanceada, e como as reações químicas ocorrem em base molecular, é preciso calcular o número de mols das substâncias que você dispõe, determinar o reagente limitante (ele novamente!) e usar as massas moleculares dos compostos individuais envolvidos. Essa é a razão pela qual você os procurou e anotou na Tabela de Constantes Físicas de seu caderno de laboratório, não foi?

Vamos examinar a reação e os cálculos para a síntese do 1-bromobutano. Primeiro, e da maior importância — e é necessário um pouco de experiência nisso —, o único reagente que é importante para a formação do produto é o 1-butanol. Sim, você precisa do ácido sulfúrico. Sim, você precisa do brometo de sódio. Mas observe a conversão que você está tentando realizar e observe o produto que você está tentando obter: 1-butanol a 1-bromobutano. A menos que as condições de reação tenham sido planejadas de forma muito incomum, o reagente limitante será o composto orgânico importante, nesse caso o 1-butanol. O ácido sulfúrico e o brometo de sódio estarão em excesso molar (frequentemente escrito em excesso). Assim, todos os cálculos estão baseados na quantidade de 1-butanol. É claro que a coisa mais cuidadosa a ser feita é calcular o número de mols de todos os compostos presentes e, considerando-se quaisquer fatores estequiométricos, basear seus cálculos nesse fato.

Como a quantidade de 1-butanol é dada como um volume, você tem que ter a massa específica para convertê-lo em massa. A seguir, procure a massa molecular do 1-butanol na Tabela de Constantes Físicas em seu caderno de laboratório e use-a para converter a massa de 1-butanol em número de mols de 1-butanol. Considerando o fator estequiométrico — aqui cada 1 mol de 1-butanol dá 1 mol de 1-bromobutano —, calcule o número de mols de 1-bromobutano. Finalmente, usando a massa molecular do 1-

bromobutano (também presente na sua Tabela), calcule o rendimento teórico, em gramas, de 1-bromobutano. Provavelmente é melhor empregar a análise dimensional para efetuar esses cálculos e verificar que as unidades levam ao resultado correto assim como os números. Isso tudo é apresentado na Fig. 2.5. Observe que não há sequer uma tentativa de calcular o número de mols de brometo de sódio ou de ácido sulfúrico.

Nesse exemplo, começamos com 17,0 mL de 1-butanol e terminamos com 16,2 g do produto, 1-bromobutano. Para obter o rendimento percentual, você tem que:

1. **Converter o volume do reagente em massa.** Você usou o 1-butanol como um líquido, medido como um volume. Sim, você pode pesar líquidos, mas não o fizemos aqui. Conversões de volume para massa (e de massa para volume) usam a massa específica. Você quer chegar à massa (g) e livrar-se do volume, logo

$$17,0 \text{ mL de 1-butanol} = \frac{0,8098 \text{ g de 1-butanol}}{1 \text{ mL de 1-butanol}} = 13,77 \text{ g 1-butanol}$$

2. **Calcular o número de mols de 1-butanol.** Aqui você considera a massa molecular. Ela é dada em g/mol, mas é preciso inverter essa relação. Se não o fizer, suas unidades terminarão sendo g²/mol em vez de mol.

$$13,77 \text{ g de 1-butanol} = \frac{1 \text{ mol de 1-butanol}}{74,12 \text{ g 1-butanol}} = 0,1857 \text{ mol 1-butanol}$$

3. **Usar o fator estequiométrico para obter o número de mols de 1-bromobutano.** Nessa reação, 1 mol de 1-butanol é convertido em 1 mol de 1-bromobutano. Embora muito simples, mantenha as unidades de qualquer forma. Haverá momentos em que a reação não é 1:1, e se você não mantiver a montagem das frações corretamente — adeus.

$$0,1857 \text{ mol 1-butanol} = \frac{1 \text{ mol de 1-bromobutano}}{1 \text{ mol de 1-butanol}} = 0,1857 \text{ mol 1-bromobutano}$$

4. **Calcular a massa de 1-bromobutano.** Agora você usa a massa molecular do 1-bromobutano, como estabelecido. Se você fez tudo certo, as unidades aparecerão como gramas de 1-bromobutano.

$$0,1857 \text{ mol 1-bromobutano} = \frac{137,08 \text{ g 1-bromobutano}}{1 \text{ mol de 1-bromobutano}} = 25,44 \text{ g 1-bromobutano}$$

5. **Calcular o rendimento percentual.** Essa é a quantidade de produto que você realmente obteve, nesse caso 16,2 g, dividida pelo rendimento calculado (teórico) de 25,44 g e o resultado multiplicado por 100.

$$\frac{16,2 \text{ g de 1-bromobutano obtido}}{25,44 \text{ g de 1-bromobutano calculado}} \times 100 = 63,7\%$$

Você geralmente relata esse rendimento percentual em números inteiros. Aqui, 63,7% foi arredondado para 64%.

6. **Tentar encontrar os algarismos significativos.** Há uma chance de você obter um número como 63,679245 em sua calculadora. Você pesou o produto ao decigrama ($\pm 0,1$) e ele foi calculado ao centigrama ($\pm 0,01$). Se o peso do produto pode variar em $\pm 0,1$ g, não há nenhuma utilidade de mais algarismos do que esses.

ESTIMATIVAS SÃO SUAS AMIGAS

Foi pedido para você pesar 0,07 mol de um reagente chamado tolueno em um frasco de 100 mL. Você entra com a massa molecular e 0,07 na máquina de calcular, e o resultado é 25,2976496 g. Isso é razoável? Bem, a massa molecular do tolueno é 92,141 g/mol, 0,07 é menor que 0,1, e 0,1 vezes cerca de 92 dá 9,2, de forma que o resultado deveria ser menor que 9,2 e nada próximo de 25.

O TESTE FINAL

Depois disso tudo, você ainda não tem certeza sobre o quê escrever no seu caderno de laboratório? Tente esses testes simples em casa.

1. Antes da aula de laboratório. “Eu consigo realizar esse experimento sem qualquer manual de laboratório?”
2. Depois do laboratório (quero dizer, *imediatamente* após; nada de “Vou anotar minhas observações mais tarde”). Pergunte a si mesmo(a): “Se fosse o caderno de laboratório de outra pessoa, eu poderia duplicar os resultados exatamente?”

Se você pode honestamente responder “sim” a essas perguntas, está indo muito bem mesmo.

PECADO MORTAL DO CADERNO DE LABORATÓRIO

“Abençoe-me Pai, porque pequei.”

“Deixei alguém pegar meu caderno de laboratório emprestado, e parece que ele saiu da órbita terrestre. Ele não vem mais ao laboratório e nem às aulas teóricas, e parece que os amigos não conseguem encontrá-lo também. Meu caderno de laboratório já era!”

“Bem, como penitência... Diria que perder seu caderno de laboratório já é punição suficiente.”

Isso não acontece frequentemente, mas aconteceu com frequência suficiente. Emprestar seu caderno de laboratório para alguém significa que você não tem a menor ideia da finalidade de um caderno de laboratório. Ele não é um projeto para ser entregue e que gera notas por limpeza e perfeição ao final do semestre. Ele é o local para você fazer anotações para si mesmo a respeito do que você vai fazer no laboratório naquele dia e o local para anotar para si mesmo sobre o que você fez e observou no laboratório naquele dia também.

O que *outra pessoa* vai fazer com o seu caderno de laboratório? Copiar suas anotações feitas antes da aula de laboratório, de forma que ele — não tendo nem mesmo lido o manual de laboratório — poderia ser perigoso por não saber o que está fazendo? Copiar suas anotações feitas durante o laboratório para que ele tenha os mesmos dados e observações que você fez a respeito de um experimento que ele não realizou, parasitando seu trabalho?

Guarde seu caderno de laboratório, e guarde-o apenas para si mesmo.

EXERCÍCIOS

1. O que você escreve em seu caderno de laboratório enquanto está realizando um experimento deve ou não ser muito semelhante ao que você escreve como informação para ajudar a realizar o experimento? Por que sim ou por que não?
2. Um programa de experimentos de laboratório indica que a preparação do 1-bromobutano está combinada com a preparação de um haleto terciário, o 2-metil-2-cloropentano, sob o título único “Preparação de haletos de alquila”. O que você pode dizer a alguém que não tem um título separado, uma introdução, uma seção pré-experimento que inclui uma tabela de constantes físicas e coisas desse tipo sobre a

preparação desde composto — ainda que ele argumente que o programa de experimentos não mencione que ele leia um experimento separado?

3. Consulte seu livro de química geral e resolva quatro problemas de estequiometria quaisquer que trabalhem com um reagente limitante.
4. A menos que especificado o contrário, as soluções são ditas “peso-peso”, ainda que possa haver mais que dois componentes, e massas serão usadas. Pode-se fazer uma solução de 10% de hidróxido de sódio dissolvendo 10 g do sólido em 100 mL de água? Por que sim ou por que não? O que acontece se você insistir em dissolver os 10 g de hidróxido sólido em apenas 90 g de água?

INTERPRETANDO "HANDBOOKS"

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Leia a lista de abreviaturas para entender as notações.*

Você vai ter de procurar por informações relativas a qualquer produto químico orgânico com que vai trabalhar, de forma a tomar conhecimento do que esperar em termos de massa molecular, massa específica, solubilidade, forma cristalina, ponto de fusão ou de ebulição, cor, e assim por diante. Essas informações são encontradas em manuais (*handbooks*) que deverão estar disponíveis no laboratório ou na biblioteca. Ler alguns desses manuais não é coisa fácil, mas, uma vez que alguém tenha dito o que significam alguns dos símbolos, você não terá problemas. Muitos dos símbolos são comuns a todos os manuais e são discutidos apenas uma vez, então leia todo o capítulo, ainda que seu manual seja diferente. Existem, pelo menos, quatro manuais bastante populares, e para ajudar na explicação incluí alguns exemplos de verbetes para o 1-bromobutano e para o ácido benzoico, um líquido e um sólido que você vai encontrar no laboratório.

HANDBOOK CRC

(*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Flórida, CRC Press, Inc., Boca Raton, www.crcpress.com.) Normalmente denominado “CRC”, como aparece em “Procure no CRC”. Um livro muito popular; um clássico. Às vezes, consegue-se comprar a edição do ano anterior baratinho na editora, mas geralmente é para um pedido de 10 ou mais.

Entrada: 1-Bromobutano (Fig. 3.1)

1. **Nº 1121.** Um número de referência interna. Outras tabelas do *handbook* utilizarão esse número em vez do nome.
2. **Nome: 1-Bromobutano.** Você tem um nome sistemático.
3. **Sinonímia: Brometo de butila.** Outro nome do composto.
4. **Fórmula molecular: C_4H_9Br .** A fórmula empírica do 1-bromobutano.
5. **CAS RN: 109-65-9.** Número de Registro do Chemical Abstracts Service. É o identificador único para o 1-bromobutano.
6. **Massa molecular: 137,018.** A massa molecular do 1-bromobutano.
7. **Forma física: líq.** Sim, o 1-bromobutano é um líquido.
8. **$p.fus/^{\circ}C$: -112,6.** O ponto de fusão do 1-bromobutano sólido. Os manuais só fornecem o *máximo* da faixa de ponto de fusão. No entanto, você deve registrar a faixa *inteira*.
9. **$p.eb/^{\circ}C$: 101,6.** O ponto de ebulição normal, a 760 torr, é 101,6°C. Edições anteriores também mostravam 18,8³⁰, que é informação adicional para dizer que 18,8°C é o ponto de ebulição a 30 torr.
10. **$m.esp./g\ cm^{-3}$: 1,2758²⁰.** A massa específica do 1-bromobutano. O índice, nesse caso 20, é a temperatura (°C) em que a massa específica foi obtida. Esses números são massas específicas verdadeiras, nenhum deles é uma densidade.
11. **n_D : 1,4401²⁰.** Esse é o índice de refração (veja o Capítulo 29, “Refratometria”) obtido utilizando-se a luz amarela de uma lâmpada de sódio (linha D). O índice 20 significa que o índice de refração foi obtido a 20°C.
12. **Solubilidade: i H_2O ; msc EtOH, eth, ace; ps ctc; s chl.** Indica a solubilidade do 1-bromobutano em alguns solventes. Elas são listadas como abreviaturas para a solubilidade e para o solvente. Neste caso, i H_2O

significa insolúvel em água; msc significa miscível — mistura-se em todas as proporções — em EtOH (etanol), eth (éter) e ace (acetona), ps significa pouco solúvel em ctc (tetracloreto de carbono); s significa solúvel em chl (clorofórmio). Existem muitos solventes e propriedades de solubilidade. Aqui estão listadas as abreviaturas de alguns deles:

al	álcool etílico	eth	éter etílico
bz	benzeno	chl	clorofórmio
peth	éter de petróleo	w	água
HOAc	ácido acético	MeOH	álcool metílico
lig	ligroína	ctc	tetracloreto de carbono
tol	tolueno	ace	acetona
s	solúvel	i	insolúvel
ps, δ	pouco solúvel	msc, ∞	miscível, mistura-se em todas as proporções
h	solvente tem de estar quente	m	muito

Alguns solventes têm uma longa tradição de uso, são nossos velhos amigos e, para eles, empregamos nomes muito informais:

álcool	álcool etílico; etanol
éter petr.	éter de petróleo; não é um éter verdadeiro, mas uma fração hidrocarbônica de baixo ponto de ebulição (30-60°C), como a gasolina
éter	dietil éter; etoxietano
ligroína	outra mistura de hidrocarbonetos com ponto de ebulição mais alto (60-90°C) que o éter de petróleo.

Entrada: Ácido Benzoico (Fig. 3.2)

Não há diferenças nas entradas, com uma exceção importante: a forma física. Nesse caso, as abreviaturas “mcl, lf ou nd” referem-se à forma dos cristais: monoclínicos, em folha ou pontiagudos. Embora não seja dado aqui, é frequente listar também as cores e solventes de recristalização. Quando você isolar seus próprios sólidos, talvez queira usar esses descritores em suas próprias anotações. Aqui vão alguns:

pl	placas	mcl	monoclínico
nd	agulhas	rb	rômboico
lf	folhas	ye	amarelo
pr	prismas	pa	opaco

Deste modo, pa ye nd (al) significa que você obterá agulhas (abreviatura em inglês *nd*, de *needles*) amarelas (abreviatura em inglês *ye*, de *yellow*) opacas (abreviatura em inglês *pa*, de *pale*) quando recristalizar o composto a partir do etanol (abreviatura *al* — álcool).

Constantes Físicas dos Compostos Orgânicos

Nº	Nome	Sinonímia	Fórmula Molecular	CAS RN	Massa Molecular	Forma Física	p.fus/ °C	p.eb/ °C	massa		Solubilid
									específica/g	<i>n</i> _D	
									cm ⁻³		
1121	1-Bromobutano	Brometo de butila	C ₄ H ₉ Br	109-65-9	137,018	líq	-112,6	101,6	1,2758 ²⁰	1,4401 ²⁰	i H ₂ O; msc EtOH, eth,

ace; ps cte
chl

FIGURA 3.1 Exemplo de entradas do CRC em sua 92ª edição. 1-Bromobutano. (Copyright © 2011 de *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, William M. Haynes (Ed.). Reproduzido com a permissão de Taylor & Francis, uma Divisão de Informa plc.)

Constantes Físicas de Compostos Orgânicos

Nº	Nome	Sinonímia	Fórmula Molecular	CAS RN	Massa Molecular	Forma Física	p.fus/ °C	p.eb/ °C	massa		Solubilid
									específica/g cm ⁻³	"D	
712	Ácido benzoico	Ácido benzenocarboxílico	C ₇ H ₆ O ₂	65- 85- 0	122,122	mdl lf ou nd	122,35	249,2	1,2659 ¹⁵	1,504 ¹³²	ps H ₂ O; vs EtOH, eth; ace, bz, ch

FIGURA 3.2 Exemplo de entradas do CRC em sua 90ª edição. Ácido benzoico. (Copyright © 2011 de *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, William M. Haynes (Ed.). Reproduzido com a permissão de Taylor & Francis, uma Divisão de Informa plc.)

LANGE's HANDBOOK

(*Lange's Handbook of Chemistry*, Nova York, McGraw-Hill Book Company, www.mcgraw-hill.com.) Um *handbook* conhecido, porém não muito utilizado. Algumas das entradas são semelhantes às do *Handbook CRC*, de modo que vou destacar apenas as diferenças interessantes.

Entrada: 1-Bromobutano (Fig. 3.3)

1. **Referência de Beilstein: 1, 119.** Referência de Beilstein; volume 1, página 119, trabalho original (não um suplemento).
2. **Densidade: 1,2686₂₅²⁵.** A notação 25/4 significa que é realmente uma **densidade**, não uma massa específica, medida a 25°C em relação à (dividida pela) densidade da água a 4°C.
3. **Ponto de fulgor: 18.** A temperatura em que o vapor pode ser colocado em ignição por uma fagulha.
4. **Solubilidade em 100 partes de solvente: i aq; s alc, bz, eth.** A solubilidade de uma parte de 1-bromobutano em 100 partes de solvente. As abreviaturas da solubilidade e dos solventes foram dadas anteriormente.

Os nomes listados abaixo da tabela são sinônimos de compostos que seriam encontrados se o nome fosse utilizado na listagem. Por exemplo, o cianeto de 4-bromobenzila deve ser encontrado logo após a entrada do cianeto de α-bromobenzila, mas a designação b397 significa que se encontra listado sob aquele número, que é 4-bromofenilacetoneitrila. Finalmente, existem algumas estruturas químicas desenhadas para compostos cuja estrutura não é facilmente impressa numa única linha.

Entrada: Ácido Benzoico (Fig. 3.4)

1. **Ponto de fulgor: 121 (CC).** Ao lado da temperatura, a anotação CC indica o método *conhecido* pelo qual foi obtido o ponto de fulgor: cubeta fechada (em inglês, *closed cup*). Existem poucos métodos de determinação do ponto de fulgor, e se nenhum método é dado, supõe-se que seja cubeta fechada.

2. **Solubilidade em 100 partes de solvente:** 0,29 aq²⁵; 43 alc; 10 bz; 22 chl; 33 eth; 33 acet; 30 CS₂. A solubilidade do ácido benzoico em diversos solventes é descrita em massa em gramas. A primeira entrada significa que 0,29 g de ácido benzoico se dissolvem em 100 g de água a 25°C. Quando não existe nenhum índice, supõe-se que os valores sejam à temperatura ambiente. O manual é um pouco reticente em informar qual é a temperatura ambiente, mas 20°C seria apropriado.

ÍNDICE MERCK

(*The Merck Index*, Nova Jersey, Merck & Co., Inc., Rahway, www.merck.com.) Esse manual está mais voltado para medicamentos e seus efeitos fisiológicos. Porém, existem informações úteis sobre muitos produtos químicos. Devido à natureza das listagens, tive de tratar as explicações de uma forma um pouco diferente daquelas para os outros manuais.

Constantes Físicas de Compostos Orgânicos

Nº	Nome	Fórmula	Massa Molecular	Referência de Beilstein	Massa Específica, g/mL	índice de Refração	Ponto de Fusão, °C	Ponto de Ebulição, °C	Ponto de Fulgo, °C
b274	1-bromobutano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	137,02	1,119	1,2686 ²⁵ ₄	1,4374 ²⁵	-112,4	101,6	18

FIGURA 3.3 Exemplo de entradas do *Lange's Handbook of Chemistry*, 16ª edição. 1-Bromobutano. (Copyright © 2005 de The McGraw-Hill Corporation, Inc.)

Constantes Físicas de Compostos Orgânicos

Nº	Nome	Fórmula	Massa Molecular	Referência de Beilstein	Massa Específica, g/mL	índice de Refração	Ponto de Fusão, °C	Ponto de Ebulição, °C	Ponto de Fulgor, °C	Solubi em 10 Partes Solven
b44	Ácido benzoico	C ₆ H ₅ COOH	122,12	9,92	1,321		122,4	249	121 (CC)	0,29 aq alc; 10 chl; 33 acet; 3l

FIGURA 3.4 Exemplo de entradas do *Lange's Handbook of Chemistry*, 16ª edição. Ácido benzoico. (Copyright © 2005 de The McGraw-Hill Corporation, Inc.)

Entrada: 1-Bromobutano (Fig. 3.5)

1. **Topo da página: Cloreto de n-Butila 1560.** Como em um dicionário, cada página tem cabeçalhos que orientam para a primeira entrada daquela página. Assim, 1560 não é o número da página, mas o número do composto para *n*-butirato de *n*-butila, a última entrada da página 255. O número real da página fica no lado esquerdo inferior da página.

2. **Brometo de n-Butila.** Listado como um butano substituído com o nome sistemático dado como um sinônimo.
3. **[109-65-9].** O número de registro do CAS (Chemical Abstracts Service).
4. **C 35,06%, ...** Dados de análise elementar; a porcentagem de cada elemento no composto.
5. **Preparado a partir de ...** Uma breve nota sobre como foi preparado o 1-bromobutano, e referências à literatura original (periódicos).
6. **d_4^{25} 1,2686.** O índice 25 sobre o 4 indica uma densidade (uma medida relativa). Observe que as temperaturas são dadas como um índice em *d* e não um índice no valor numérico como no *Lange* e no *CRC*.

Cloreto de n-butila

1560

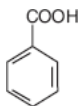
1553. Brometo de n-butila. [109-65-9] 1-Bromobutano. C_4H_9Br ; Peso molecular 137,02. C 35,06%. H 6,62%. Br 58,32%. $CH_3(CH_2)_3Br$. Preparado a partir de álcool *n*-butílico e uma mistura de ácidos bromídrico e sulfúrico: Kamm, Marvel, *Org. Synth.* **vol. 1**, 5 (1921); Skau, McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2440 (1935).
Líquido incolor. d_4^{25} 1,2686. p_{eb760} 101,3, p_f 112°C, n_D^{25} 1,4398. Insolúvel em água. Solúvel em álcool, éter.

Consulte o Índice de Nomes antes de utilizar esta seção. Página 255

Benzoína

1093

1091. Ácido benzoico. [65-85-0] Ácido benzenocarboxílico; ácido fenilfórmico; ácido dracílico. $C_7H_6O_2$; Peso molecular 122,12. C 68,85%, H 4,95%, O 26,20%. Ocorre na natureza nas formas livre e combinada. A benzoína em goma pode conter até 20%. A maioria das bagas contém quantidades apreciáveis (cerca de 0,05%). Excretado principalmente como ácido hipúrico por quase todos os vertebrados, exceto aves. Processos industriais incluem oxidação do tolueno ao ar, hidrólise do benzoiclorreto e descarboxilação do anidrido ftálico: Faith, Keyes & Clark's *Industrial Chemicals*, F. A. Lowenheim, M. K. Moran (Ed.). (4a ed., Nova York, Wiley-Interscience, 1975) p. 138-144. Preparo em laboratório a partir de cloreto de benzila: A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry* (3a ed., Londres, Longmans, 1959) p. 755; a partir de benzaldeído: Gattermann-Wieland, *Praxis des organischen Chemikers* (40a ed., Berlim, De Gruyter, 1961) p. 193. Preparo de ácido benzoico ultrapuro para emprego como padrão de titulação e calorimetria: Schwab, Wicher, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **25**, 747 (1940) Revisão: A. E. Williams em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* **vol. 3** (3a ed., Nova York, Wiley-Interscience, 1978) p. 778-792.



Tabletes monoclinicos, plaquetas, folíolos. d 1,321 (também reportada como 1,266). p_{fus} 122,4°. Começa a sublimar 100°. p_{eb760} 249,2°; p_{eb400} 227°; p_{eb200} 205,8°; p_{eb100} 186,2°; p_{eb60} 172,8°; p_{eb40} 162,6°; p_{eb20} 146,7°; p_{eb10} 132,1°. Volátil com vapor. Ponto de fulgor 121°C; $pK(25^\circ)$ 4,19; pH da sol. saturada a 25°: 2,8. Solubilidade em água (g/L) a 0° = 1,7; a 10° = 2,1; a 20° = 2,9; a 25° = 3,4; a 30° = 4,2; a 40° = 6,0; a 50° = 9,5; a 60° = 12,0; a 70° = 17,7; a 80° = 27,5; a 90° = 45,5; a 95° = 68,0. Misturas de excesso de ácido benzoico e água formam duas fases líquidas começando em 89,7°. As duas fases líquidas unem-se à temperatura da solução crítica de 117,2°. Composição da mistura crítica: 32,34% de ácido benzoico, 67,66% de água: veja Ward, Cooper, *J. Phys. Chem.* **34**, 1484 (1930). Um grama dissolve-se em 2,3 de mL de álcool frio, 1,5 mL de álcool em ebulição, 4,5 mL de clorofórmio, 3 mL de éter, 3 mL de acetona, 30 mL de tetracloreto de carbono, 10 mL de benzeno, 30 mL de dissulfeto de carbono, 23 mL de óleo de terebintina; também solúvel em óleos voláteis e fixos, pouco solúvel em éter de petróleo. A solubilidade em água aumenta com substâncias alcalinas, como o borax ou fosfato trissódico, veja também Benzoato de Sódio.

Sal de bário di-hidratado. Benzoato de bário. $C_{14}H_{10}O_4 \cdot BaO_4 \cdot 2H_2O$. Folíolos nacarados. **Venenoso!** Solúvel em cerca de 20 partes de água; pouco solúvel em álcool.

Sal de cálcio tri-hidratado. Benzoato de cálcio. $C_{14}H_{10}O_4 \cdot CaO_4 \cdot 3H_2O$. Cristais ortorrômbicos ou pó. d 1,44. Solúvel em 25 partes de água; muito solúvel em água em ebulição.

Sal de cério tri-hidratado. Benzoato ceroso. $C_{21}H_{15}O_6 \cdot CeO_6 \cdot 3H_2O$. Pó branco a branco avermelhado. Solúvel em água quente ou álcool quente.

Sal de chumbo di-hidratado. Benzoato de chumbo. $C_{14}H_{10}O_4 \cdot PbO_4 \cdot 2H_2O$. Pó cristalino. **Venenoso!** Pouco solúvel em água.

Sal de cobre di-hidratado. Benzoato cúprico. $C_{14}H_{10}O_4 \cdot CuO_4 \cdot 2H_2O$. Pó cristalino azul-claro. Pouco solúvel em água fria, mais em água quente; solúvel em álcool ou em ácidos diluídos com separação do ácido benzoico.

Sal de manganês tetra-hidratado. Benzoato de manganês. $C_{14}H_{10}MnO_4 \cdot 4H_2O$. Pó vermelho claro. Solúvel em água, álcool. Também ocorre com $3H_2O$.

Sal de níquel tri-hidratado. Benzoato de níquel. $C_{14}H_{10}NiO_4 \cdot 3H_2O$. Pó verde claro inodoro. Pouco solúvel em água; solúvel em amônia; decompõe-se por ácidos.

Sal de potássio tri-hidratado. Benzoato de potássio. $C_7H_5KO_2 \cdot 3H_2O$. Pó cristalino. Solúvel em água, álcool.

Sal de prata. Benzoato de prata. $C_7H_5AgO_2$. Pó fotossensível. Solúvel em 385 partes de água fria, mais solúvel em água quente; muito pouco solúvel em álcool.

Sal de urânio. Benzoato de urânio; benzoato de uranila. $C_{14}H_{10}O_6U$. Pó amarelo. Pouco solúvel em água, álcool.

Cuidado: Levemente irritante da pele, olhos e membranas mucosas.

USO: Preservativo de alimentos, gorduras, sucos de frutas, soluções de alcaloides etc.; produção de benzoatos e compostos de benzoila, corantes; como mordente em estamparia de algodão; para cura de fumo. Como padrão em análise volumétrica e calorimétrica. Serve de ajuda farmacêutica (antifúngico).

CAT. TERAPÊUTICA (VET.): Tem sido empregado com o ácido salicílico como um antifúngico tópico.

Consulte o Índice de Nomes antes de utilizar esta seção. Página 181

FIGURA 3.5 Exemplo de entradas do *Índice Merck*, 14^a edição. (Copyright © 2006 Merck and Co., Inc.)

Entrada: Ácido Benzoico (Fig. 3.5)

1. **Linha 2: ácido dracílico.** Que sinônimo! Rotule seus frascos de ácido benzoico dessa maneira e ninguém “nunca” vai pedir emprestado seu ácido benzoico outra vez.
2. **Linhas 3-6.** Fontes naturais do ácido benzoico; metabólitos.
3. **Linhas 7-11.** Sínteses industriais do ácido benzoico. Normalmente não são apropriadas para preparações em escala de bancada no laboratório.
4. **Linhas 11-19.** Referências ao preparo e características do ácido benzoico na literatura original (periódicos).
5. **Estrutura.** Fórmula estrutural do ácido benzoico.
6. **Linhas 20-36. Dados físicos.** Aqui é dada a forma cristalina (que não aparece mais no *CRC* ou no *Lange*), a massa específica (observe *dois* valores informados), o ponto de sublimação, dados do ponto de ebulição (os índices representam a pressão em torr), e assim por diante. *K* é a constante de ionização do ácido a 25°C; é dado o pH da solução saturada (2,8 a 25°C). Os dados de solubilidade (*Soly*) são muito completos, incluindo soluções aquosas a várias temperaturas, um pouco a respeito do diagrama de fase do composto e a solubilidade em outros solventes. Observe que são fornecidos dados numéricos onde é possível.
7. **Linhas 37-62.** Propriedades de alguns sais do ácido benzoico. Várias informações.
8. **Linha 63.** Dados de toxicidade do ácido benzoico.
9. **Linhas 64-67.** Alguns empregos comerciais do ácido benzoico.
10. **Linhas 68-69.** Empregos terapêuticos, tanto humano quanto veterinário, para o ácido benzoico.

Se todos os verbetes sobre substâncias químicas fossem tão extensivos quanto para o ácido benzoico, esse seria o manual escolhido. Como o ácido benzoico apresenta ampla utilização na medicina e na produção de alimentos, e é muito importante conhecer as propriedades físicas dos medicamentos e aditivos de alimentos, muitas informações sobre ele aparecem no Índice. O uso do 1-bromobutano nesses casos é pequeno, e o tamanho do verbete reflete isso. Infelizmente, muitos dos compostos com os quais você entrará em contato no laboratório de orgânica estarão listados com quase a mesma quantidade de informações que você encontraria para o 1-bromobutano, e não com as grandes quantidades de dados encontrados para o ácido benzoico.

Há um CD

Há um CD que vem com a 14ª edição. Além das seções sobre reações orgânicas e tabelas suplementares do manual, você obtém um banco de dados para pesquisa que necessita do sofisticado CambridgeSoft Chemfinder Looks, porém tudo que eu fiz foi umas poucas pesquisas simples.

Quando entrei com 1-bromobutano na pesquisa, obtive todos os dados listados no manual, mas nenhuma estrutura. Acredito que isso esteja OK, uma vez que o manual também não tem uma estrutura listada para o 1-bromobutano. No entanto, entrando com o número de registro CAS para o ácido benzoico, realmente retornou ácido benzoico.

O CATÁLOGO DA ALDRICH

(*Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals*, Milwaukee, Wisconsin, Aldrich Chemical Co., Inc., www.sigmaaldrich.com.) Não é o tradicional manual de referência de capa dura, entretanto é um livro cômodo. A empresa fabrica muitos compostos, alguns dos quais ainda não constam nos outros manuais, e muitas vezes fornece estruturas e constantes físicas deles. Como a Aldrich está no ramo de venda de produtos químicos para a indústria, são dadas muitas referências industriais.

Embora um manual pareça ser realmente uma forma barata de obter informações, cuidado. Muitas faculdades pedem para fazer sínteses utilizando o ciclopentadieno — ou numa reação de Diels-Alder ou no preparo de metalocenos —, porém não há qualquer verbete sobre o ciclopentadieno no catálogo. O ciclopentadieno, com o tempo, dimeriza-se. Assim, a Aldrich pode vender, e publicar dados, do dímero, o dicitopentadieno. Porém, se você precisar de informações sobre o próprio ciclopentadieno, vai ter de consultar um *handbook* mais tradicional.

Entrada: 1-Bromobutano (Fig. 3.6)

1. **Palavras-chave.** Como nos dicionários, há palavras-chave no topo de cada página. A que aparece na página da esquerda é como se fizesse referência ao primeiro verbete daquela página; a da página direita é como se fizesse referência ao último verbete daquela página. Eu digo “é como se” porque essas palavras-chave parecem que foram geradas por um computador com morte cerebral — não há espaços, são limitadas a nove caracteres, e assim por diante — e são algo desconcertante para seres humanos que esperam encontrar palavras reais.
2. **1-Bromobutano.** Aqui ele aparece na forma *estritamente* alfabética — com todos os compostos de bromo — não como “butano, 1-bromo-,” e com apenas uma referência cruzada para um brometo de butila.
3. **[109-65-9].** Este é o número do Registro do CAS, conforme já vimos anteriormente.
4. **Merck 13, 1552.** Referência ao *Índice Merck*, 13ª edição; número do composto 1552 (veja a Fig. 3.5).
5. **Beil. 1, IV, 258.** Referência à listagem em um conjunto de *handbooks* alemães chamados Beilstein. Pronuncie o alemão “ei” como “ai” e pare de dizer “Belsttiin” ou algo semelhante e sem sentido. O 1-bromobutano está no volume 1 do suplemento IV, na página 258.

A notação e as listagens do ponto de ebulição (p.eb), massa específica (d), ponto de fusão (p.fus) e índice de refração (n_D^{20}) são idênticas às de outros manuais. Entretanto, como esse é um manual de um fornecedor de produtos químicos, há listagens mais numerosas de propriedades relacionadas com o manuseio e armazenagem seguros de compostos químicos. São listadas a densidade do vapor (dv), a pressão de vapor (pv), a temperatura de autoignição (tai), o limite de explosão inferior e superior (LEI/LES) e o ponto de fulgor (P. fulg), com referência ao Registro de Efeitos Tóxicos de Substâncias Químicas (do inglês, *Registry of Toxic Effects of Chemical*

Substances, RTECS) e às próprias descrições de risco (R) e de segurança (S) da Aldrich. A sigla EC refere-se à classificação de acordo com a regulamentação. Os ícones de uma chama (oxidante), um “X” (irritante) e uma árvore morta (nocivo ao meio ambiente) completam a descrição.

1-Bromobutano			
Brometo de butila			
[109-65-9]	CH ₃ (CH ₂) ₃ Br	MM 137.02	Merck 13,1552; Beil. 1, IV,258
p.eb	100-104°C	pv	40 mmHg (25°C)
p.fus	-112°C	pv	150 mmHg (50°C)
massa específica		tal	509°F
.....	1,276 g/mL, 25°C	LEI/LES	2,8%/6,6%
n _D ²⁰	1.439		
d ₄ ²⁰	4,7 (vs ar)		
 R: 11-36/37/38-51-53 S: 16-26-60 EC No. 203-691-9 Pfulg: 10°C (50°F) RTECS # EJ6225000			

FIGURA 3.6 Entrada para o bromobutano a partir do catálogo da Aldrich, 2005-2006. (Copyright © 2006 Sigma-Aldrich Co.)

Os materiais de segurança são mais facilmente obtidos na internet. Novamente, a Aldrich está interessada em vender produtos químicos, e não em ajudá-lo a escrever suas notas preparatórias de laboratório — logo, navegar na internet é um pouco mais difícil. A partir da página inicial, use o campo de pesquisa — digitando o nome do composto — para obter a listagem preliminar do composto nas formas em que ele pode ser vendido. A seguir, selecione uma dessas formas, o que pode dar a você uma listagem do grau de pureza (reagente analítico, técnico etc.) em que ele pode ser vendido. Finalmente, clique em um deles — em geral o de reagente analítico — para obter as especificações do produto químico com conexões aos materiais de segurança internos da Aldrich.

Entrada: Ácido Benzoico (Fig. 3.7)

Como não há diferenças significativas nas informações apresentadas aqui em relação às da Fig. 3.6, não há muito o que dizer.

NÃO ESTÁ MUITO CLARO?

Um dos antônimos de **límpido** é **turvo**. Outro antônimo de **límpido** é **colorido**. Quando você diz que “obtive um líquido límpido”, você quer dizer que ele não está turvo ou que ele é incolor?

Turvação geralmente significa que você obteve água em seu líquido orgânico. Incolor deve ser autoexplicativo. Você sempre deve emparelhar as designações de turvação e cor:

“um líquido límpido, incolor”

“um líquido límpido, azul”

“um líquido turvo, incolor”

“um líquido turvo, azul”

Eu uso “límpido” para significar “não turvo”, e “branco-água” para dizer que não é colorido. Branco-água é uma designação encontrada na literatura química antiga; **incolor** é mais moderno.

Ficou claro?

Ácido benzoico			
[65-85-0]	C ₆ H ₅ COOH	MM 122,12	Merck 13,1092; Beil. 9, IV,273; Fieser 1,49
p.fus	249°C	pv	10 mmHg (132°C)
p.eb	121 to 125°C	tal	1061°F
dv	4,21 (vs ar)		
 R: 22-36 S: 26 EC No. 200-618-2 Pfulg: 121°C (250°F) RTECS # DG0875000			

FIGURA 3.7 Entrada para o ácido benzoico a partir do catálogo da Aldrich, 2005-2006. (Copyright © 2006 Sigma-Aldrich Co.)

INFORMAÇÕES NA INTERNET

As coisas se reorganizaram ainda mais desde a última edição. Agora suponho que todos vocês saibam lidar com a internet, e tudo o mais. E finalmente posso enumerar alguns lugares interessantes, sem qualquer medo de vê-los desaparecer. Ainda assim, só vou fazer três recomendações: www.google.com, uma excelente ferramenta de busca; www.acs.org, a página da American Chemical Society; e chemfinder.cambridgesoft.com, no qual existe um banco de dados de compostos químicos *on-line*. Todavia, tenha cuidado: além de ter de se cadastrar após cerca de cinco buscas, ao entrar com “c6h5cooh” eu recuperei “ácido benzoico” apenas em segundo lugar, depois de salicilaldeído, junto com outros 113 nomes, a maioria contendo átomos que não estavam nem mesmo no ácido benzoico. A seu favor, a ferramenta de busca realmente recuperou o verbete para nitrobenzeno quando eu entrei com “óleo de mirbana”. Pois bem.

EXERCÍCIOS

1. Discuta as possíveis punições para alguém que colocou uma marca de lápis em um manual ao lado de um composto que você precisa consultar. A punição deve ser mais ou menos severa se a marca foi feita com uma caneta esferográfica? Apesar da repulsa por esse comportamento grosseiro, você não está secretamente feliz por alguém ter consultado e marcado o manual e assim ter evitado que você tivesse que realmente fazer a procura?
2. Consulte as propriedades físicas de vários dos compostos que você estará obtendo em seu laboratório a partir de vários lugares diferentes na internet. Você acredita que todos eles estejam corretos?
3. Veja a reação de acilação de Freidel-Crafts do tolueno e cloreto de acetila. (Isto é geralmente Orgânica II; movimente-se!) Procure o(s) produto(s) em um manual. Comente sobre o fato de que o produto não é nomeado como um tolueno substituído, ainda que o grupo acetila substitua um átomo de hidrogênio no anel do tolueno.

JUNTAS

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Lubrifique as juntas para não ter aderência.*

Usando juntas de **conicidade padronizada**, você pode conectar a vidraria sem usar tubos ou rolhas de borracha e de cortiça. As peças são ligadas por conexões de vidro esmerilhado existentes nos dispositivos (Fig. 4.1). Elas são fabricadas em tamanhos padronizados e você usará provavelmente T 19/22.

O símbolo T indica **conicidade-padrão**. O primeiro número é o tamanho da junta, em milímetros, no seu ponto mais largo. O segundo número é o comprimento da junta em milímetros. Isso é bastante simples. Infelizmente, a vida não é tão simples, exceto para a mente que maquinou o pequeno truque diabólico que vem a seguir.

ROLHAS COM APENAS UM NÚMERO

Parece muito louco, não? Mas com muito pouca imaginação e menos raciocínio ainda, problemas sérios podem surgir quando se confundem os dois números. Podemos observar que todas as rolhas de vidro que aparecem na Fig. 4.2 são diferentes. Trocar uma rolha T 19/22 por uma T 19 faz com que passe a existir uma **junta com vazamento**, pela qual seu produto **certificado** pode escapar. Além disso, a rolha T 19/22 é muito mais cara que a T 19, e talvez você *tenha que pagar* para adquirir a rolha correta quando o material for conferido no final do curso. Por favor, observe a ênfase que está sendo dada nas duas últimas frases. Estou apelando para a sua boa índole e ao seu senso prático para que você verifique bem essas coisas.

Como pode ser visto na Fig. 4.2, esse número único indica a largura da rolha no seu topo. Não há nenhuma menção ao comprimento, e você pode ver que ela é curta demais. A rolha T 19 *não* se ajusta à junta T 19/22. Apenas a rolha T 19/22 pode se ajustar a uma junta T 19/22. Rolhas

com apenas um número são usadas normalmente em frascos volumétricos. De novo, haverá um vazamento ou as rolhas vão ficar aderidas se elas forem usadas numa junta de numeração dupla.

Com essas palavras de advertência, vamos continuar a aventura de lidar com as juntas de vidro esmerilhado. A Fig. 4.3 mostra algumas das peças de vidraria com juntas que você tem mais probabilidade de encontrar no decorrer do curso. Esses dispositivos podem não ser tão familiares a você nesse momento, mas dê um tempo. Depois de um ou dois semestres, vocês serão bons amigos, farão algumas reações juntos e quem sabe até uma boa síntese. Algo realmente muito divertido!

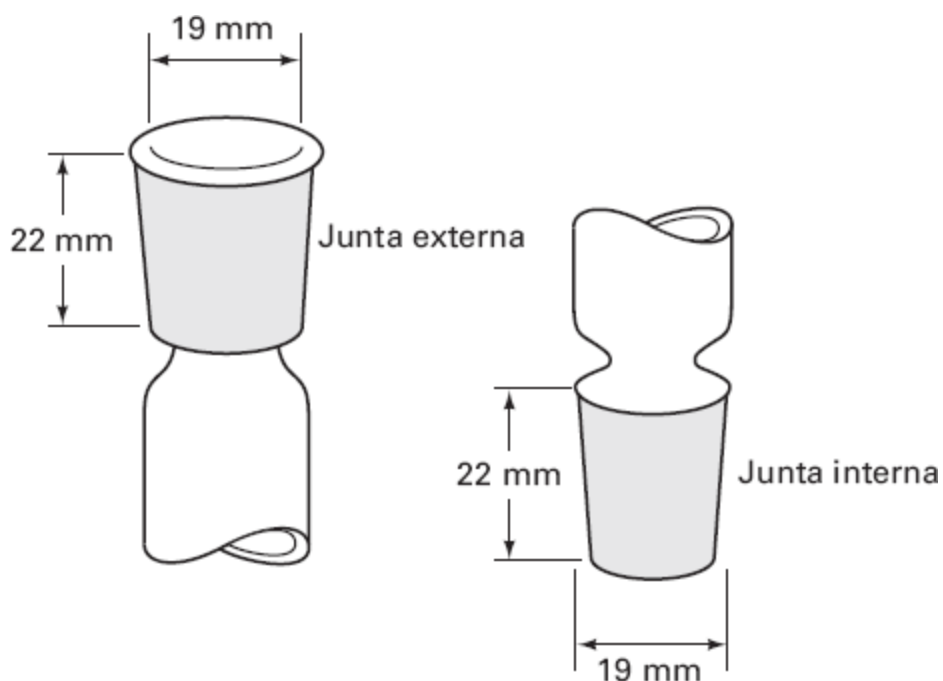


FIGURA 4.1 Juntas de conicidade padronizada (T 19/22).



FIGURA 4.2 Uma junta não padronizada T 19 em uma junta padronizada T 19/22.

Essas peças de vidraria com juntas são os dispositivos mais comuns que tenho visto serem usados no laboratório. Você pode ter ou não *todas* as peças mostradas na Fig. 4.4. Elas também podem não ser conhecidas pelos nomes dados aqui. O ponto importante é *descobrir* o que é cada peça, e *ter certeza* de que ela está em boas condições *antes* que você a utilize.

OUTRO EPISÓDIO DE AMOR DE

LABORATÓRIO

“Você nos deve R\$ 220,00 pelo funil de separação.”

“Mas ele já estava quebrado quando eu o peguei.”

“Você devia ter comunicado esse fato.”

“O cara da outra bancada disse que era um funil de seis reais e que eu não precisava me preocupar, e tinha muita gente para falar com o professor e...e ...enfim, a haste do funil só estava um pouco quebrada ...e funcionou bem o ano inteiro, e ninguém disse nada ...”

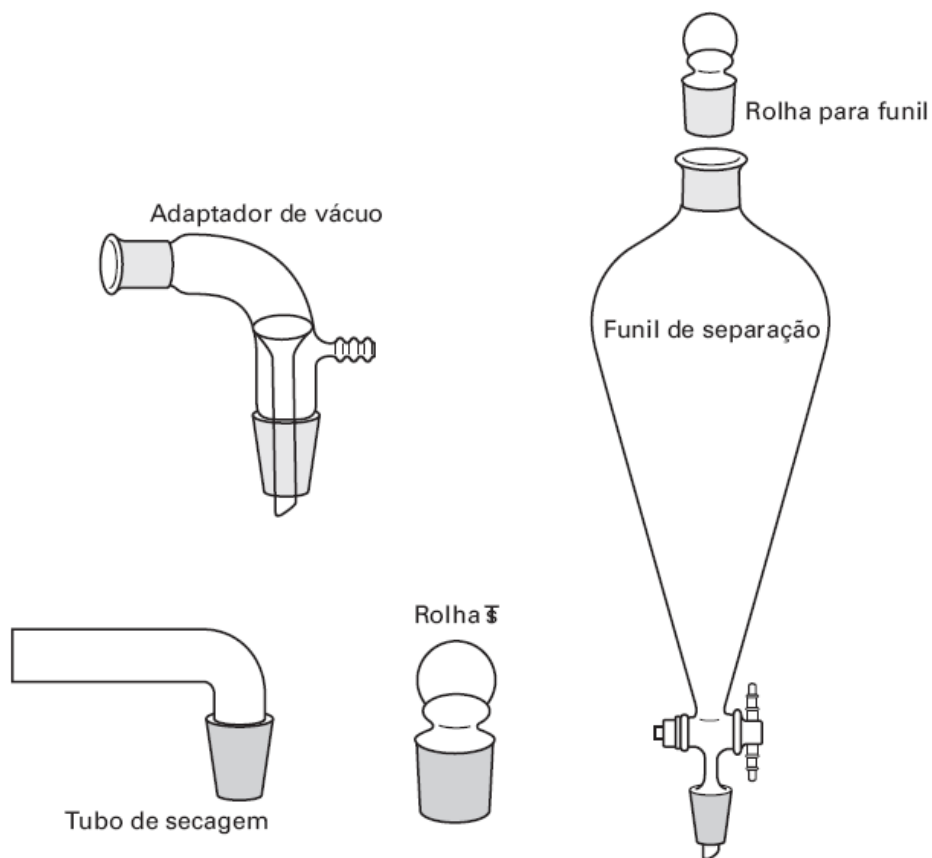
“Lamento.”

Essas histórias são muito comuns, e a ignorância não é desculpa. Não confie no relato do *expert* que está na bancada ao seu lado. Ele pode estar mais confuso que você. E o equipamento que está “um pouquinho quebrado” se assemelha à pessoa que está “um pouquinho morta”. Não existe meio-termo. Se disserem que você *tem que* trabalhar com um equipamento danificado, porque não há outro que possa ser usado, é melhor que você tenha essa informação por escrito.

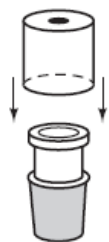
UMA SELEÇÃO DE ASNEIRAS E COISAS NÃO MUITO CORRETAS

Balões de Fundo Redondo

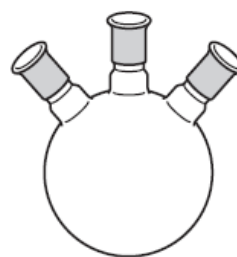
Os balões de fundo redondo são tão redondos e de aspecto tão inocente que não se suspeitaria que eles podem se voltar contra você a qualquer instante.



Adaptador
(de entrada)
para termômetro



Balões de fundo redondo



Balão de três vias

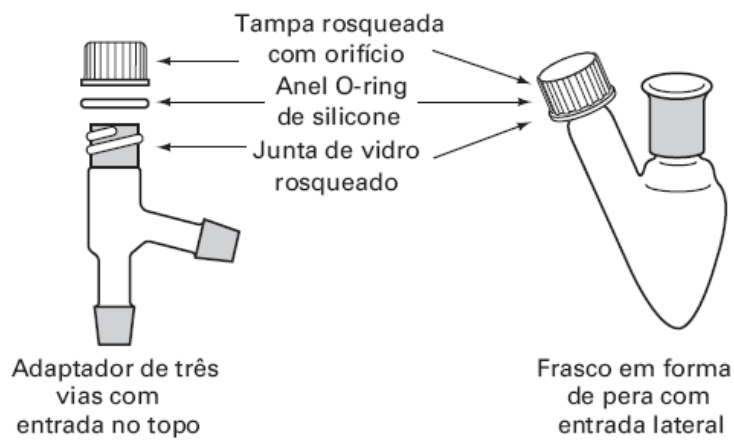


FIGURA 4.3 Alguns tipos de juntas.

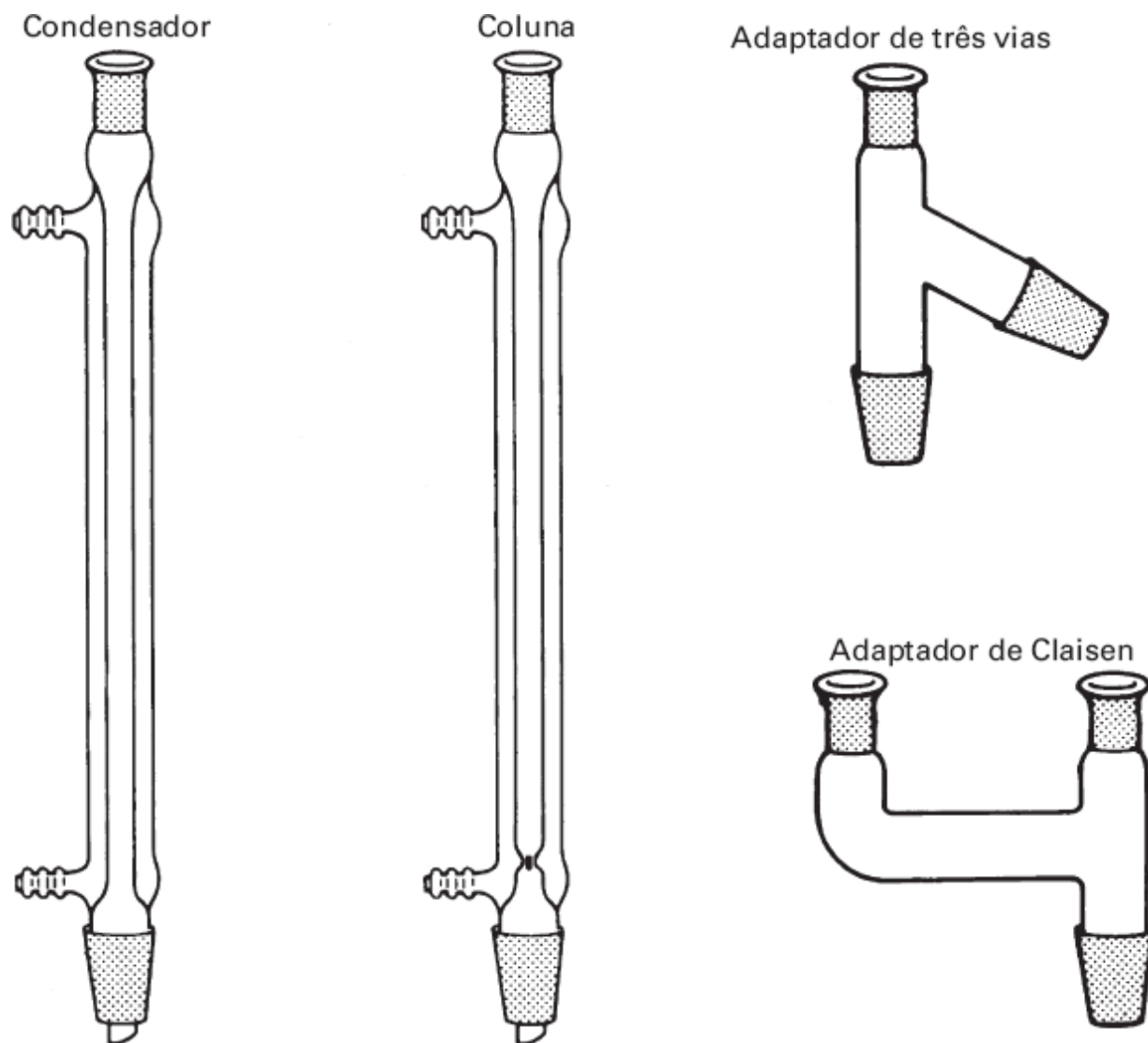


FIGURA 4.4 Mais tipos de juntas.

1. **Rachadura em forma de estrela.** É um fenômeno não muito comentado que transforma um balão de fundo redondo comum em um monstro potencialmente explosivo. A tensão, provocada pelo aquecimento prolongado em uma área específica ou pela batida indiscriminada em superfícies rígidas, pode fazer com que o frasco desenvolva uma **rachadura em forma de estrela** (Fig. 4.5) na sua parte inferior. Às vezes elas são difíceis de serem observadas, mas se

forem negligenciadas podem fazer com que o balão se parta na próxima aula de laboratório.

2. **Aquecendo um balão.** Por serem criaturas de sangue frio, as propriedades incomuns dos balões de fundo redondo aparecem mais quando eles são aquecidos. O comportamento é normalmente desagradável, a menos que certas precauções sejam tomadas. Além das rachaduras em forma de estrela, a má conservação do balão, sob várias formas, pode deixar você limpando a mesa de sua bancada. O tratamento térmico de frascos, humano e cruel, será descrito no Capítulo 17, que está na lista de leituras recomendadas pela Sociedade para a Prevenção da Crueldade contra a Vidraria (SPCV).

Rachadura em forma de estrela

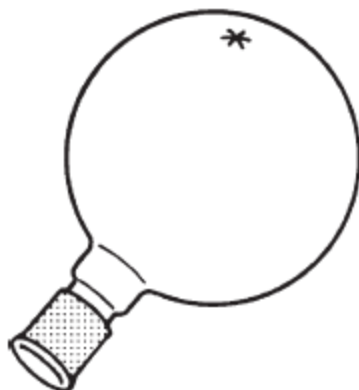


FIGURA 4.5 Balão de fundo redondo com uma rachadura em forma de estrela.

Colunas e Condensadores

Uma palavra sobre **colunas de destilação** e **condensadores**:

Eles São Diferentes!

Quando for fazer **destilação** e **refluxo**, use o **condensador** exatamente como ele é (veja o Capítulo 19, “Destilação”, e o Capítulo 22, “Refluxo e adição”). Você pode usar a *coluna com ou sem enchimento* (pedaços de metal, vidro, cerâmica ou esponjas de aço inoxidável — o que for!). Essa é

a razão pela qual a coluna é mais larga e tem *projeções* na extremidade (Fig. 4.6). Essas projeções ajudam a segurar o enchimento da coluna caso você use algum (veja a Fig. 19.10).

Se você entulhar o condensador, fininho, com enchimento de coluna, o enchimento pode nunca mais sair! Usar um condensador como uma coluna cheia é ruim e pode diminuir sua autoestima ou sua nota, seja o que for que vier primeiro.

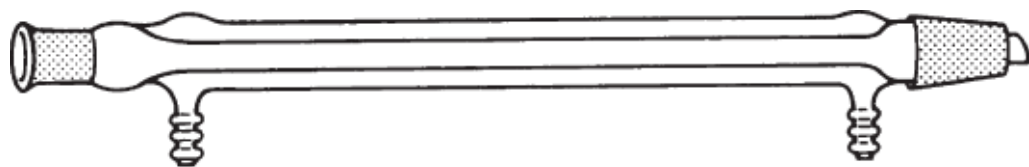
***Você pode usar uma coluna como um condensador.
Nunca use o condensador como uma coluna cheia!***

O Adaptador de Muitos Nomes

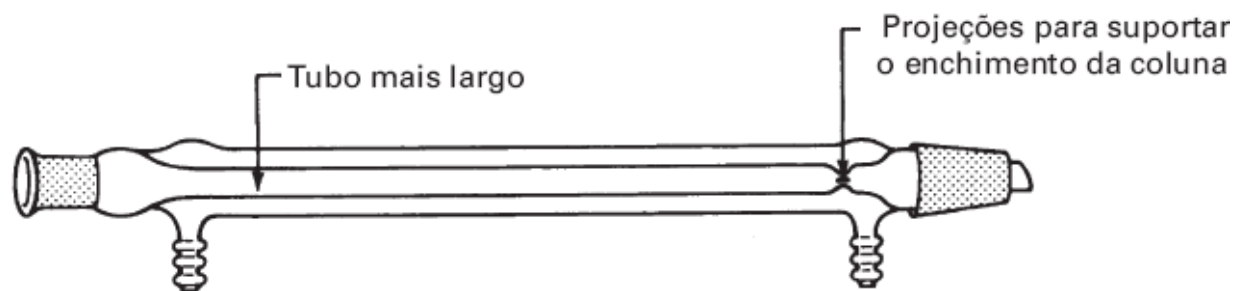
A Fig. 4.7 mostra o único lugar onde aparelhos com junta e sem junta se encontram. Existem duas partes: uma tampa de borracha com um buraco e um corpo de vidro. Pense na tampa de borracha como uma rolha por onde você pode inserir termômetros, adaptadores de entrada, tubos de secagem etc. (Há uma versão que combina esse dispositivo com o adaptador de três vias. Veja o Capítulo 5, “Juntas em microescala”.)

CUIDADO! Não force. Você pode quebrar a parte que está tentando inserir. Manuseie as partes cuidadosamente com o auxílio de um pano; lubrifique a parte a ser inserida (com água) e então a insira cuidadosamente. Mantenha seus dedos de cada mão afastados não mais que cinco centímetros.

A tampa de borracha se ajusta sobre a extremidade **sem junta** de um corpo de vidro. A outra extremidade é uma **junta de vidro esmerilhado** e se adapta apenas a outras juntas de vidro. A tampa de borracha não deve derreter em suas mãos nem precisar de uma pressão de 10 toneladas para curvÁ-la. Se a tampa ficar inutilizada, obtenha uma nova. Não use nenhuma daquelas rolhas de cortiça, rolhas de borracha, gomas de mascar ou qualquer adaptador comum que você tenha escondido em sua gaveta.



Condensador



Coluna de destilação

FIGURA 4.6 Coluna de destilação *versus* condensador.

RECOMPENSA!



ADAPTADOR DE TERMÔMETRO

conhecido por

ADAPTADOR LINEAR

conhecido por

ADAPTADOR DE SAÍDA

conhecido por

ADAPTADOR DE ENTRADA

conhecido por

ADAPTADOR DE TUBO

FIGURA 4.7 Adaptador de termômetro.

E lembre-se: Não apenas termômetros, mas **qualquer coisa** que lembre um tubo de vidro pode ser encaixada aqui! Isso inclui itens incomuns, como **tubos de secagem** (eles têm um tubo de saída) e até mesmo uma **haste de funil** (você talvez tenha que acoplar a haste a um tubo de vidro se ela for muito larga).

Os arranjos criativos mostrados na Fig. 4.8 são aceitáveis.

Esquecendo o Vidro (Fig. 4.9)

O pessoal da Corning teve muitos problemas para criar uma peça de vidro que se ajusta perfeitamente em *ambos*, tanto a uma junta de vidro *quanto* a um adaptador de borracha, *portanto, use-a!*

COISAS SOCIALMENTE ACEITÁVEIS PARA SE FAZER
COM O ADAPTADOR DE MUITOS NOMES

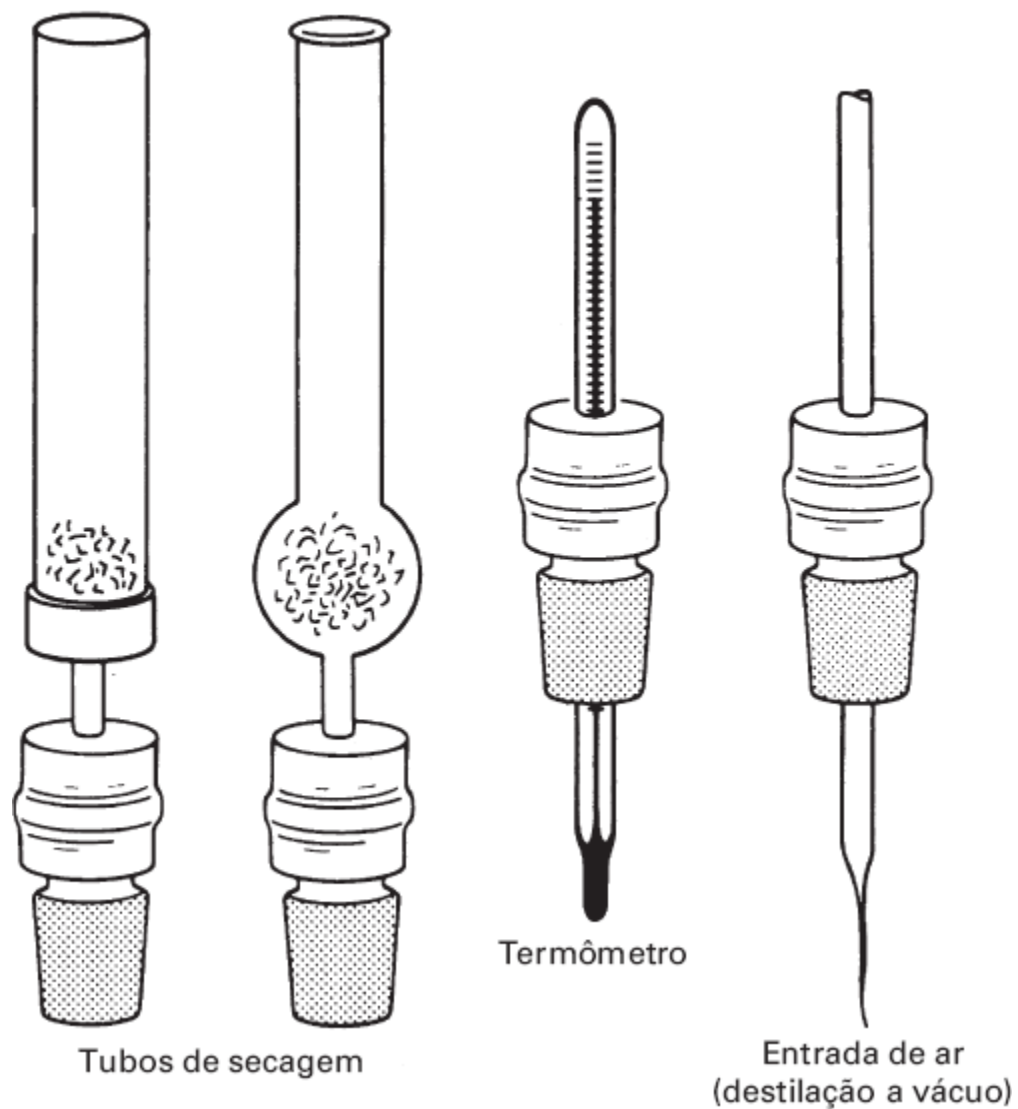


FIGURA 4.8 Usos incomuns, porém apropriados, do adaptador de muitos nomes.

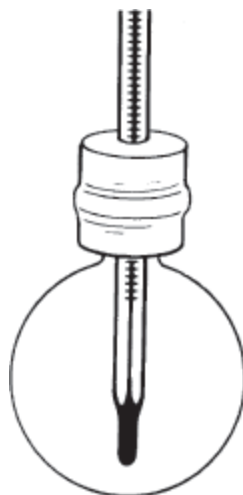


FIGURA 4.9 O adaptador de vidro sem vidro.

Inserindo um Adaptador de Cabeça para Baixo

Isso é realmente muito inventivo (Fig. 4.10). Se você estiver tentado a fazer isso, sente-se num canto e repita várias vezes:

“Somente juntas de vidro se adaptam a juntas de vidro.”

Inserindo um Adaptador de Cabeça para Baixo sem Vidro

Não sei se relaciono esse problema (Fig. 4.11) com o fato de o vidro ter sido esquecido ou a uma confusão completa, já que ambos os fatores estão envolvidos. Assim, me ajude. Se eu não vir você tentando usar um adaptador de cabeça para baixo sem o vidro, não terei que decidir sobre a causa do problema. Portanto, não o faça.

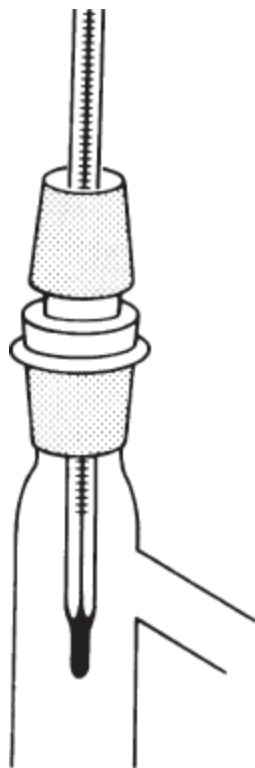


FIGURA 4.10 O adaptador fica apoiado sobre a cabeça.

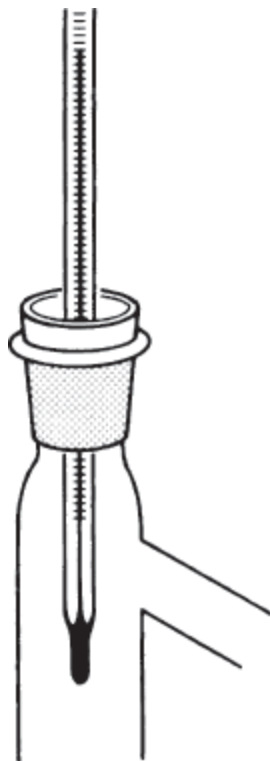


FIGURA 4.11 O adaptador apoiado sobre a cabeça sem a cabeça.

A DIVERSIDADE DE ANÉIS DE

VEDAÇÃO TIPO O-RING E TAMPAS

Geralmente, você pode encontrar o anel O-ring, a tampa para o anel e a rosca de vidro junto das suas peças favoritas de material de microescala (veja o Capítulo 5, “Juntas em microescala”), mas eles também podem estar em algumas das suas montagens maiores. A Fig. 4.3 mostra um adaptador de três vias com esse tipo de entrada no topo, como também um frasco em forma de pera com uma entrada lateral. Você ainda precisa ser cuidadoso para não deixar o anel de borracha cair no chão (onde provavelmente você não vai vê-lo muito bem), não apertar demais a tampa para não quebrar as roscas etc.

LUBRIFICAÇÃO DAS JUNTAS

Em toda a minha experiência como professor, nunca tive alunos extremamente entusiasmados em lubrificar as juntas e eles nunca as deixavam ficar grudadas. Acho que é apenas uma questão de sorte. Entretanto, alguns professores usam a lubrificação com paixão, valorizando exageradamente esse procedimento. O próprio conceito do ato de lubrificar as juntas não é tão escorregadio quanto parece.

Lubrificar ou Não Lubrificar

Em geral, você lubrifica as juntas em duas ocasiões: uma, quando está trabalhando com vácuo, a fim de produzir uma vedação hermética que não possa ser desfeita; a outra, quando faz reações com bases fortes que

corroem as juntas. Normalmente, você não tem que proteger as juntas em reações em meio neutro ou ácido.

Preparação das Juntas

Há uma boa chance de você ter recebido um conjunto de juntas revestido com 47 semestres de lubrificante. Inicialmente, remova qualquer lubrificante com uma toalha. A seguir embeba um pano num solvente hidrocarbônico (hexano, ligroína, éter de petróleo — e *nada de chamas*, eles queimam como gasolina) e limpe as juntas novamente. Remova qualquer lubrificante remanescente com uma solução concentrada de sabão. Talvez você tenha que repetir o tratamento com hidrocarboneto e com sabão até obter uma junta limpa e livre de lubrificantes.

Alguns recomendam o uso de cloreto de metileno (CH_2Cl_2) para ajudar a remover lubrificantes à base de silicone. Tenha cuidado com esse hidrocarboneto clorado, descartando-o adequadamente.

No Poço de Graxa (Fig. 4.12)

Em primeiro lugar, use apenas a quantidade suficiente de lubrificante! Espalhe a graxa apenas na parte superior das juntas. Pressione as juntas uma contra a outra com um movimento de torção. A junta deve ficar límpida a partir de um terço até a metade inferior dela. *Em nenhum momento a junta deve ficar totalmente límpida!* Isso significa que você colocou *muito lubrificante* e deve começar de novo a partir da “Preparação das Juntas”.

Não elimine a faixa límpida em torno da junta. Isso é chamado de **lubrificação não uniforme** e provocará dor de cabeça no futuro.

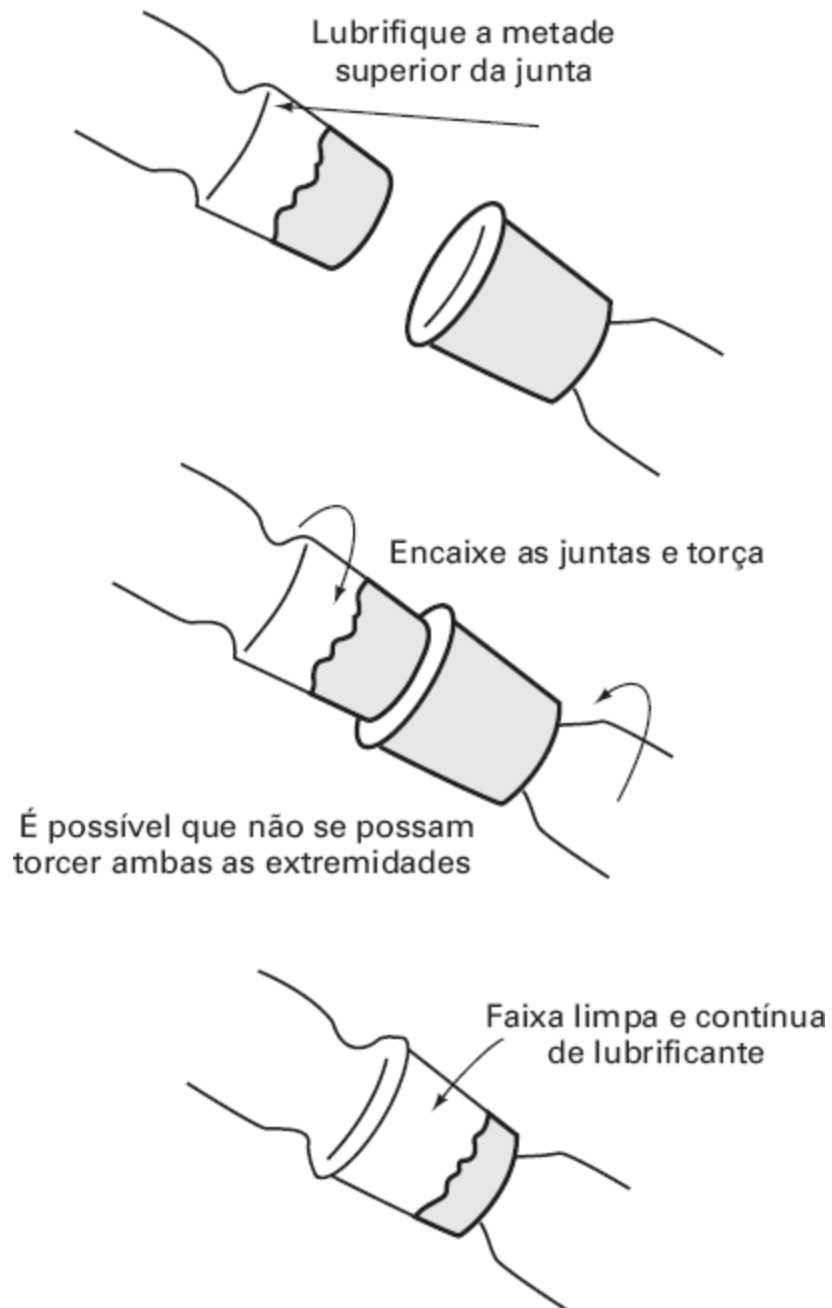


FIGURA 4.12 Lubrificação de juntas de vidro esmerilhado.

GUARDANDO COISAS E ROLHAS

PEGAJOSAS

Depois de uma exaustiva aula de laboratório, você estará naturalmente ansioso para ir embora. A mistura reacional repousa num frasco com junta, após um dia inteiro de reação, aguardando o próximo dia de laboratório. Você coloca a rolha de vidro correta no frasco, põe tudo em ordem e sai.

Na aula seguinte, a rolha está grudada!

E bem presa! E você pode provavelmente dar adeus ao seu frasco, à rolha, ao produto e à sua nota!

Congelada!

Algum material penetrou na vedação da junta de vidro, secou e cimentou a boca do frasco. Há pouca chance de cura, mas existem excelentes remédios preventivos.

Rolhas de cortiça!

Sim, as velhas rolhas de cortiça, que não grudam nas juntas. Se o material que você precisa guardar *não ataca a rolha de cortiça*, esse é o método mais limpo e barato de se vedar um frasco.

Uma rolha de vidro bem lubrificada *pode* ser usada para materiais que atacam a rolha de cortiça, mas *somente* se a rolha de vidro estiver com uma boa camada de lubrificante de torneira. Infelizmente, esse lubrificante pode entrar no seu produto.

Não use rolhas de borracha!

Os líquidos orgânicos podem fazer as rolhas de borracha incharem como bolhas de sabão. A borracha se dissolve e estraga o seu produto, e a rolha não ressurge novamente. Jamais. O ponto é:

Desmonte todas as juntas de vidro esmerilhado antes de ir embora!

ARROLHANDO UM TUBO

Se os fabricantes de vinho arrolhassem suas garrafas como alguns arrolham seus frascos, haveria poucos enófilos e teríamos que julgar o tempo de envelhecimento de molhos para salada em vez de vinhos. Você não pega simplesmente uma rolha e a enfia pela boca do seu frasco. Antes, você tem que prensar a rolha. Então, à medida que ela se expande, ela produz uma boa vedação e não pula fora.

Antes de ser **prensada** ou **rolada**, a rolha deve entrar apenas no primeiro quarto da boca de um frasco ou de um vial. Então, você faz rolar a metade inferior da rolha pela mesa *limpa* de sua bancada para amaciá-la, e prensa a extremidade inferior da rolha. *Agora*, arrolhe seu frasco. A rolha se expande um pouco, de forma suave, vedando muito fortemente (Fig. 4.13).



FIGURA 4.13 Arrolhando um frasco.

JUNTAS EM MICROESCALA

1 2 3 4 **5** 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Não aperte as tampas excessivamente.*

MICROESCALA: ALGUMAS PALAVRAS

Microescala é pequeno. Mas pequeno quanto? Bem, não existe um limite absoluto, mas alguns sugerem que 10 g seja macroescala, 1 g seja semimicroescala, e 0,1 g seja realmente microescala. Agora, 0,1 g de um **sólido** realmente é algo. Uma pastilha de KBr (brometo de potássio) para infravermelho utiliza 0,01 g (10 mg) e uma RMN (ressonância magnética nuclear) que utiliza cinco vezes mais (50 mg), deixa 40 mg para você trabalhar (ponto de fusão, testes químicos, e assim por diante). Agora, 0,1 g de um **líquido** é muito pouco. E se você supõe que há cerca de 20 gotas/mL para um líquido médio e um líquido médio tem uma massa específica de 1 g/mL, você tem duas gotas inteiras em microescala: uma gota para o IV, uma para o RMN e para o ponto de ebulição... Epa!

Felizmente, a maioria dos experimentalistas desvia a escala de forma que você obtenha próximo de 1 g (aproximadamente 1 mL) quando prepara um produto líquido. *Isso não lhe dá licença para fazer um trabalho malfeito!* Apenas tenha cuidado. Não coloque automaticamente seu produto líquido no maior recipiente que você tem. Uma *grande* porção do seu líquido pode se perder muito rapidamente.

Neste capítulo, coloquei desenhos de equipamentos para microescala que tive oportunidade de utilizar, juntamente com algumas discussões sobre anéis de vedação, recipientes cônicos, tubos de secagem, e por aí vai. Coloquei descrições completas de certos aparelhos de microescala junto com as operações em que são empregados. Assim, tubos de Craig aparecem com recristalização; o destilador de Hickman vem junto com destilação.

ANÉIS O-RING

Dê uma rápida olhada no chão de seu laboratório de química orgânica. Agora, imagine-se deixando cair no chão um anel O-ring fininho de borracha marrom ou preta. Os pisos onde eu trabalho são um tipo comum de mosaico de mármore com pontos pretos, marrons e brancos, e é difícil encontrar anéis O-ring neles. Tenha certeza que suas mãos estão sobre a bancada quando estiver mexendo com essas coisas.

VEDAÇÃO COM O ANEL O-RING

Antigamente, você uniria duas juntas de vidro e, se quisesse uma vedação à prova de vácuo, utilizaria um pouco de lubrificante. Hoje em dia, dizem para você usar uma tampa plástica e um anel O-ring para obter uma vedação sem graxa, de alta tecnologia. Talvez. Nem todas as juntas de vedação de tampas com anéis de vedação são criadas iguais.

Aparelhos Muito Finos

Se você puder colocar o anel O-ring sobre a parte superior do aparelho e ele deslizar para a parte inferior, como ao ajustar um condensador de ar a um vial cônico, a montagem fica fácil:

1. Pegue um vial cônico (tamanho apropriado) que se encaixará no fundo (junta macho) do condensador de ar de fundo largo (Fig. 5.1).
2. Baixe o anel O-ring sobre a parte superior desse condensador de ar.

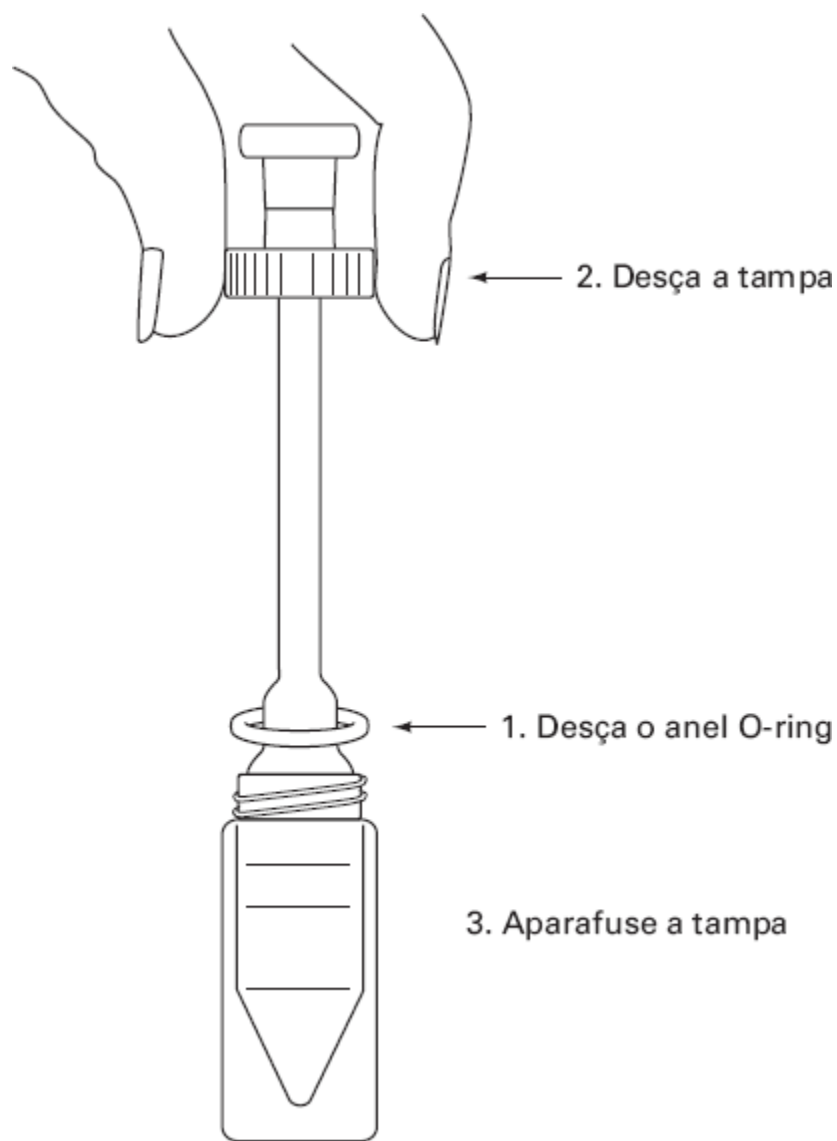


FIGURA 5.1 Vedação de tampa com anel O-ring em aparelhos muito finos.

3. Baixe a tampa sobre a parte superior desse condensador de ar.
4. Cuidadosamente, rosqueie a tampa na rosca do vial.

Aparelhos Não Tão Finos

Infelizmente, você *não consegue* baixar um anel O-ring e a tampa sobre um condensador de água, num destilador de Hickman etc. O que fazer? Usando o condensador de água como exemplo, vamos de baixo para cima:

- Pegue um vial cônico (tamanho apropriado) que se encaixará no
1. fundo (junta macho) do condensador (Fig. 5.2).
 2. Solte o vial *do* fundo.
 3. Coloque uma tampa plástica na junta macho e prenda-a aí.
 4. Empurre para cima um anel O-ring sobre a junta macho no vidro aberto. O anel *deverá* prender a tampa. (Pode ser necessário usar os dedos.)
 5. Coloque o vial cônico *de volta* na junta macho.
 6. Cuidadosamente, rosqueie a tampa na rosca do vial.

Julgando a Situação

Há diversas variações sobre a tampa do anel O-ring, e você ainda vai encontrar algumas delas:

1. ***Um vial cônico de 3 a 5 mL e juntas-padrão*** **T**. As tampas plásticas para esses tamanhos têm furos que se ajustam de forma *extremamente* firme. Elas formam uma vedação realmente boa, e suspeito que você quebraria o vidro antes de separar essas partes. Uma vez, quando estava desmontando uma dessas juntas, eu peguei o anel O-ring na tampa e, à medida que puxava a tampa para fora da junta, a tampa partiu o anel em dois. Lembre-se disso.

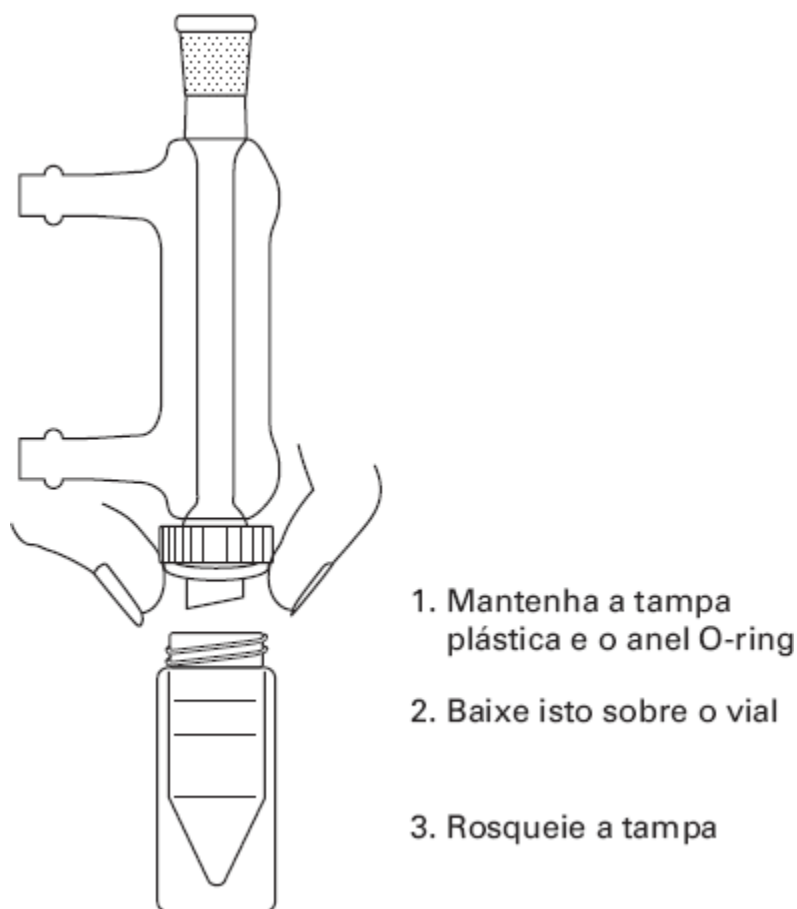


FIGURA 5.2 Vedação de tampa com anel O-ring em aparelhos mais robustos.

2. **Um vial cônico de 0,3 a 1,0 mL e junta-padrão T 7/10 (Fig. 5.3).** A junta T chocalha no furo das tampas plásticas para esse tamanho. Como consequência, sempre que você apertar essas juntas, o anel escapole por sob a tampa. A junta está firme, mas é à prova de gás? Você pode separar as juntas com um esforço modesto, e, se o anel se espremer para fora inteiramente, esqueça da tampa como uma força de estabilização.
3. **Um vial cônico de 0,1 mL e junta-padrão T 5/5.** Para esses tamanhos, novamente o furo da tampa fica localizado em volta da junta macho, de forma que, quando você rosquear a tampa, o anel não se espremerá para fora. Essa junta também parece ser muito firme.

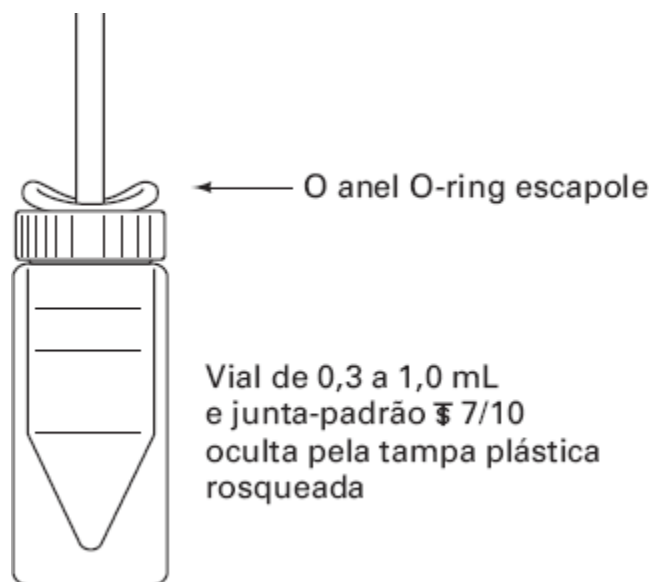


FIGURA 5.3 O anel O-ring escapole com a junta-padrão 7/10.

Por que Eu Realmente Não Sei se Essa Vedação É à Prova de Vácuo

Vou parar aqui e deixar Kenneth L. Williamson do *Macroscale and Microscale Organic Experiments* (D. C. Heath & Co., Lexington, Massachusetts, 1989, p. 102) assumir. Aqui ele fala sobre o tema de montagens de destilação a vácuo em microescala: “Em escala verdadeiramente micro (< 10 mg), a destilação simples não é prática por causa das perdas mecânicas.”

É bem claro. Você perde muito do seu produto em microescala com uma destilação a pressão reduzida (vácuo). Até onde eu sei, nenhum manual de laboratório de microescala fala de alguém que tenha feito isso. Sim, poderiam pedir a você para remover solvente sob pressão reduzida, mas isso não é nem destilação sob pressão reduzida nem exclusivamente microescala.

Portanto, já que ninguém realmente faz destilações sob pressão reduzida em microescala, e com certos tipos de equipamentos os anéis O-ring escapolem por sob as tampas plásticas, e como não as utilizo de jeito nenhum para destilação sob pressão reduzida (vácuo) (eu troco para um aparelho semimicro com juntas-padrão T 14/20 reais e graxa), não sei se essas juntas são realmente à prova de vácuo.

O VIAL CÔNICO (ELE É CÔNICO!)

O **vial cônico** (Fig. 5.4) é o frasco de fundo redondo do conjunto de microescala com mais dispositivos. Quando seu *kit* de vidraria é novo em folha, todo vial tem uma tampa plástica, anel O-ring e disco plástico para combinar. Depois de um semestre, todo vial *precisa* desse material. Quando você chegar ao laboratório, tenha certeza de que todo vial cônico tem uma tampa que se ajusta, que você tem pelo menos um anel O-ring para cada um deles e um disco plástico que fique ajustado dentro da tampa.

O Vial Cônico como Vial

Você imaginaria que com um anel O-ring e um disco plástico com face de Teflon pressionados sob a tampa, isso se comportaria como uma vedação muito firme. Pense novamente. Um dos meus alunos fez *n*-hexilamina como um projeto especial e a acondicionou num desses recipientes; parte da amina vazou, o ar entrou, e a amina oxidou-se numa linda cor marrom. Você ainda pode usá-los se quiser, mas tenha cuidado:

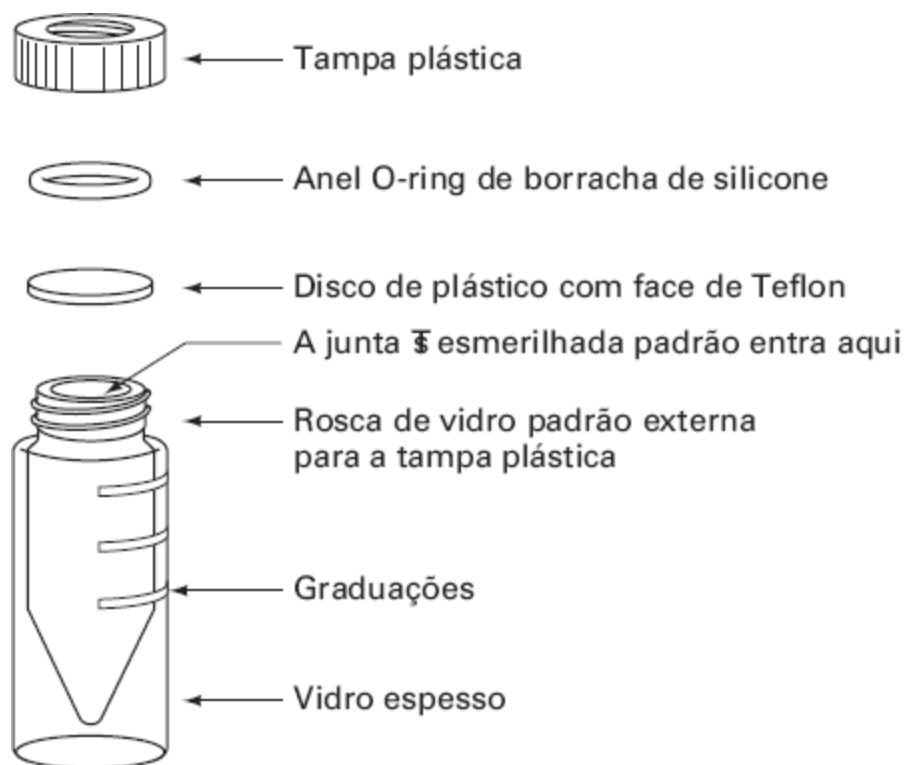


FIGURA 5.4 O vial cônico.

1. Verifique se o disco plástico com face de Teflon tem algum furo. Às vezes, você perfura o disco com uma agulha de seringa para adicionar algo à montagem. Você usa o disco como uma vedação perfurável. Com uma ou duas perfurações, a vedação não será tão boa quanto aquela de um disco virgem. Só para ter certeza, pegue um novo se seu disco tiver muitas perfurações.
2. O lado de Teflon voltado para os produtos químicos, por favor. Principalmente se o composto puder atacar o disco plástico. O Teflon é *inerte*; o plástico *não é*.
3. O anel O-ring vai junto da tampa. Caso contrário, não consegue pressionar o disco contra o vidro.
4. Agora, a tampa. Rosqueie a tampa e você *deverá* ter um vial muito bem vedado.

***Brutamontes do laboratório, por favor, observem:
apertar excessivamente as tampas quebra as roscas.
Muito obrigado.***

Mesmo assim, atenção aos vazamentos! Algumas vezes pedem que você faça uma extração num desses viais, e você resolve agitar o bendito do vial para misturar as duas camadas (veja o Capítulo 16, “Extração e lavagem: microescala”). Depois de limpar os dedos, você *será* mais delicado quando for repetir o experimento, ou não?

Deslizes da Embalagem

Você tem o peso do produto de forma a poder calcular o rendimento? (“O quê? *Cálculo* no laboratório de orgânica?”) Com tudo de bom que a vedação firme fez por você, agora você tem de desfazê-la para pesar seu produto. E você vai perder bastante do seu produto nas paredes do recipiente. Nada a não ser problemas, principalmente em microescala.

Tarando a Balança Analítica

Você pode evitar perder seu produto e economizar um bom tempo se pesar o vial vazio *antes* de colocar nele o seu produto. Quantidades em microescala, infelizmente, podem exigir uma **balança analítica** de alta precisão em vez de uma **balança comum**, e você deverá estar ciente de pelo menos uma coisa:

***Balanças analíticas são criaturas delicadíssimas.
No gabinete de proteção da balança, apenas recipientes fechados!***

Agora, eu não sei se você tem uma balança analítica de prato suspenso com pesos com mostrador em forma de relógio ou um simpático modelo eletrônico, e não me importo. Simplesmente mantenha seus produtos orgânicos nocivos em recipientes fechados, ok?

A Balança Analítica Eletrônica

1. Abra seu caderno de laboratório e, numa linha, escreva “Massa do recipiente vazio”, e esteja pronto(a) para anotar a massa. O quê? Você não trouxe seu caderno de laboratório para registrar os pesos? Você vai ter de anotar os números numa velha toalha de papel? Volte e pegue seu caderno de laboratório.
2. Ligue a balança. Se já estiver ligada, zere a balança. Peça detalhes ao seu professor.
3. Abra a portinhola da balança, e coloque o vial vazio com tampa, o anel O-ring e o disco plástico no prato da balança. Feche a portinhola da balança.
4. Espere até os números começarem a saltar. Mesmo assim, as balanças eletrônicas digitais podem ter uma oscilação de um algarismo na casa menos significativa. Anote o número mais estável.
5. Tire o vial do gabinete de proteção da balança. *Agora*, encha o vial com seu produto. Feche-o. Não use recipientes abertos dentro do gabinete de proteção da balança.
6. Anote esse novo número. Subtraia os números. Você tem o peso do seu produto e o mínimo de perda.

“E se eu tiver uma **barra de tara** ou um **botão de tara**? Por que não usar isso para zerar a balança antes de colocar o produto? Dessa maneira, não tenho de subtrair — simplesmente obtenho o peso do produto diretamente.” Certo. Agora, tire do recipiente um pouco do seu produto para usar em, digamos, outra reação. Quanto você tirou? O quê? Você diz que já colocou no recipiente de outra reação, e está tudo pronto e você não consegue tirar produto para pesá-lo? Você diz que pensa que vai perder produto demais repesando-o em outro recipiente antes de comprometê-lo

com sua reação? Você registrou a tara do recipiente do produto? Não? Uma subtração é muito para você, não é?

Porém, se você registrou mesmo o peso do recipiente vazio, tampa e anel O-ring, tudo que precisa é remover um pouco de produto, fechar o recipiente, pesá-lo novamente e subtrair *esse* peso da soma da tara mais a massa de produto original.

“E se eu tiver uma balança de prato sem gabinete — devo usar apenas recipientes fechados enquanto estiver pesando?” Sim. Diminui a confusão. Um recipiente aberto num prato de balança geralmente é um convite irresistível para derramar enquanto está no prato, espalhando nele o produto.

“E quando pesar papel?” O que quer dizer *a respeito* de pesar papel? Você *sempre* enche ou esvazia seus recipientes *fora do prato da balança*, e sempre pesa suas amostras *nesses recipientes fechados*, então por que quer saber a respeito de pesagem de papel?

Aquecendo os Viais

Fontes de calor variam segundo o que você tem à disposição. Algumas utilizam uma manta de aquecimento do tipo lata, só que cheia de areia. Você eleva ou baixa o recipiente na pilha de areia para ajustar a temperatura que deseja. Outras usam um **recipiente de cristalização** na parte superior de uma **placa de aquecimento com agitador magnético** (Fig. 5.5). Você coloca o vial no recipiente de cristalização e adiciona areia, e pode monitorar grosseiramente a temperatura do vial enfiando um termômetro na areia.

O TUBO DE SECAGEM DE MICROESCALA

O **tubo de secagem de microescala** (Fig. 5.6) é simplesmente um tubo de vidro em ângulo reto com uma junta-padrão $\frac{1}{8}$ numa das extremidades. Você coloca um pequeno tampão de algodão primeiro e então introduz o agente secante. Termine com outro tampão de algodão.

Se você deixar os tubos de secagem cheios de material secante durante muito tempo, o agente secante vai empedrar, e você pode quebrar o tubo ao retirar o material secante. Realmente é mais barato esvaziar o tubo após seu uso. Se você não conseguir retirar, deixe o tubo encharcando da noite para o dia (mais ou menos isso), e dissolva o agente secante empedrado.

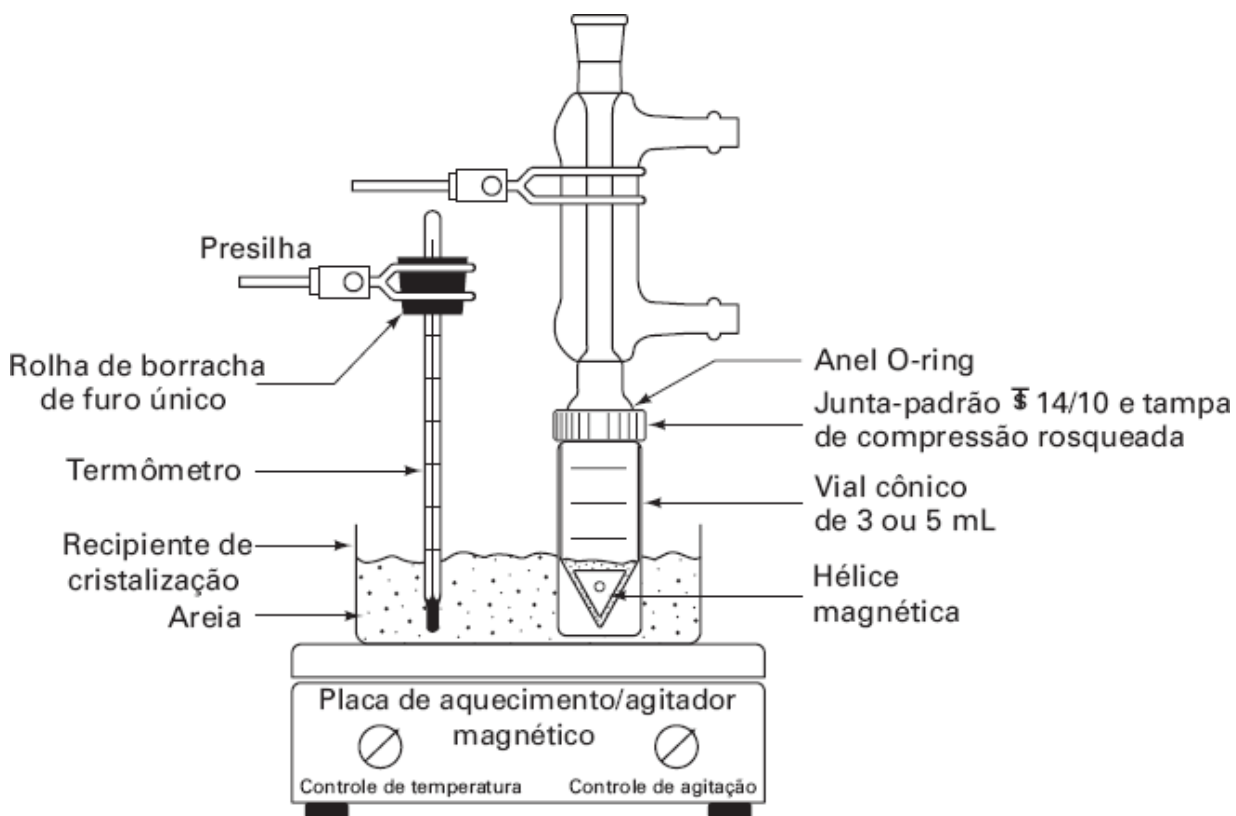


FIGURA 5.5 Banho quente para vial cônico; trata-se simplesmente de um refluxo.

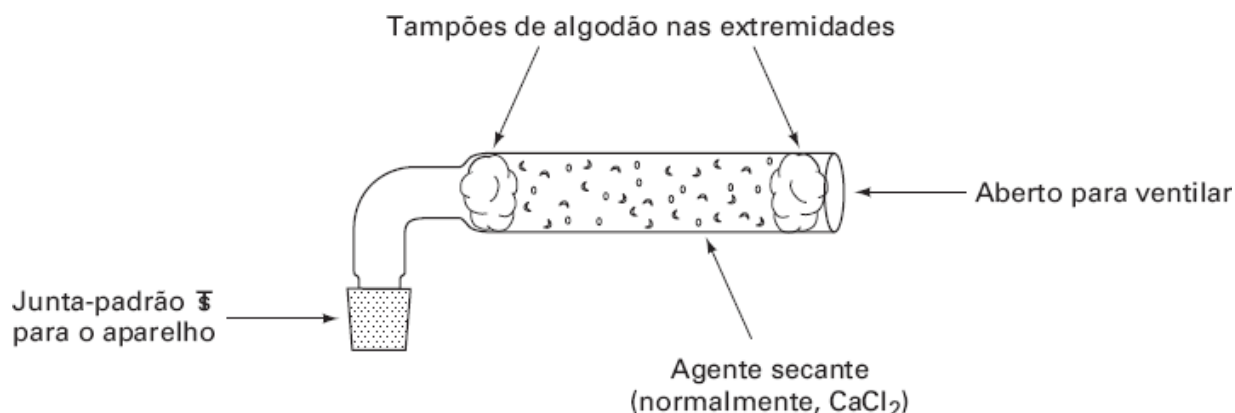


FIGURA 5.6 Um tubo de secagem de microescala.

APARELHO COLETOR DE GÁS

Diversos *kits* de microescala têm **tubos capilares de transferência de gás**. Com esse tubo afixado, você consegue coletar produtos gasosos.

1. Coloque uma tampa em seu **reservatório de coleta de gás**. Você pode calibrar o tubo adicionando 2, 3 ou 4 mL de água e marcando o tubo. Alguns apresentam linhas de calibração. Verifique (Fig. 5.7).
2. Pegue um bécher de 150 mL e encha-o de água até cerca de 130 mL. Um bécher de 100 mL cheio até 80 mL funciona, mas estará um pouco justo.
3. Agora, encha o **reservatório de coleta de gás** com água, coloque um dedo na extremidade aberta, inverta o tubo e enfie o tubo (e seus dedos) na água. Remova seu dedo. Veja que o reservatório de coleta de gás permanece cheio.

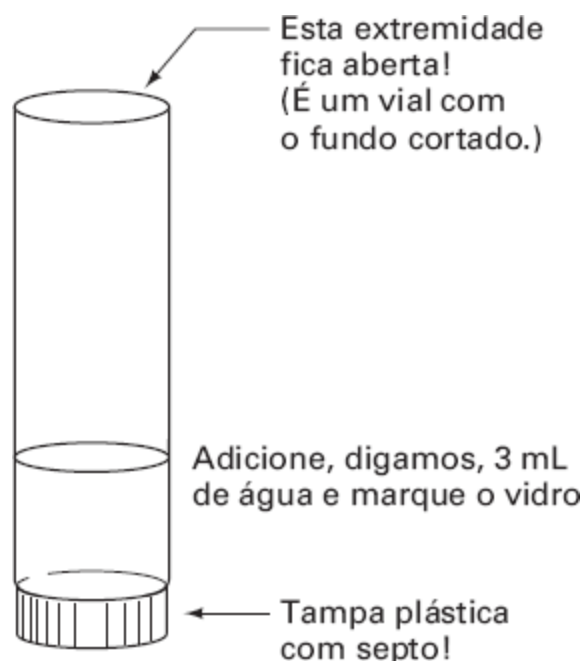


FIGURA 5.7 Calibrando o reservatório de coleta de gás.

4. Incline a extremidade reta do **tubo capilar de transferência de gás** sob e dentro do reservatório de coleta de gás (Fig. 5.8). Acredite se quiser, o reservatório de coleta de gás, assentado na parte de cima do tubo capilar de transferência de gás, fica bastante estável, então você pode colocar isso de lado até precisar.
5. Quando estiver pronto, use um anel com uma tela, de modo a apoiar o bécher na altura correta, para conectar a extremidade da junta do tubo capilar de transferência de gás ao que você precisar. A conexão direta com um vial cônico geralmente emprega uma vedação de tampa com anel O-ring; a conexão com um condensador pode não ser assim (Fig. 5.9). Observe que desenhei as conexões de água com o condensador em ângulo. Embora o desenho seja bidimensional, sua bancada de laboratório não é. Você pode ter de experimentar encontrar uma configuração que acomode o suporte de anel, chapa quente, e outra parafernália. Não fique preso às ideias lineares.

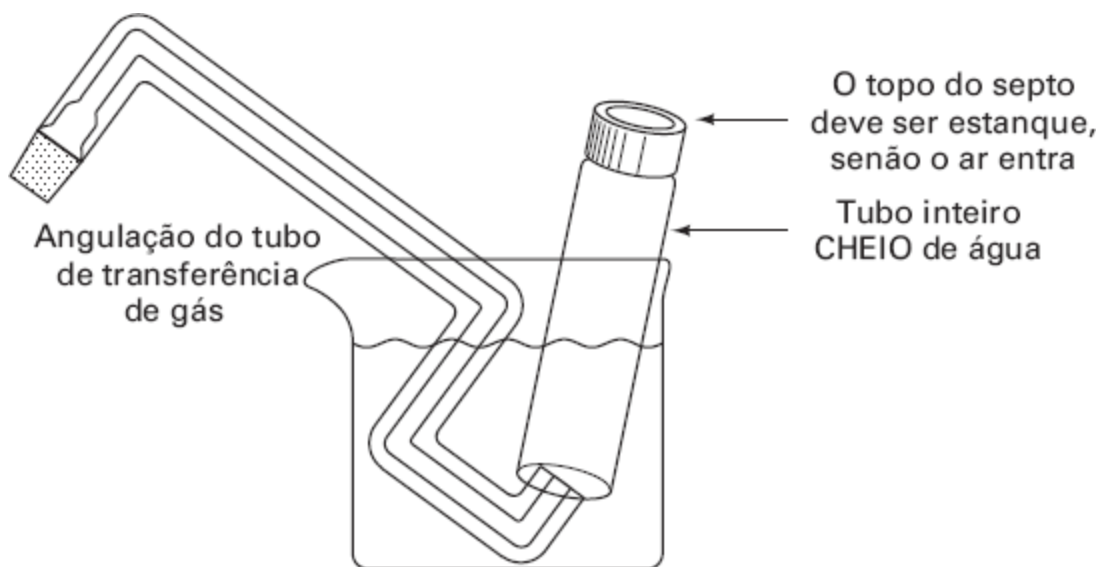


FIGURA 5.8 Montagem para coleta de gás.

Gerando Gás

Geralmente, você aquece o vial cônico de algum modo para que a reação gere o gás que deseja coletar.

***Não pare de aquecer, uma vez que tenha iniciado!
A água vai ser sugada de volta para a mistura de reação
assim que o aparelho esfriar!***

Observe o fluxo de gás dentro do frasco de coleta. Se você aumentar o calor e mais nenhum gás sair, a reação provavelmente terminou.

***Remova o tubo capilar de transferência de gás primeiro.
Então, remova o calor.***

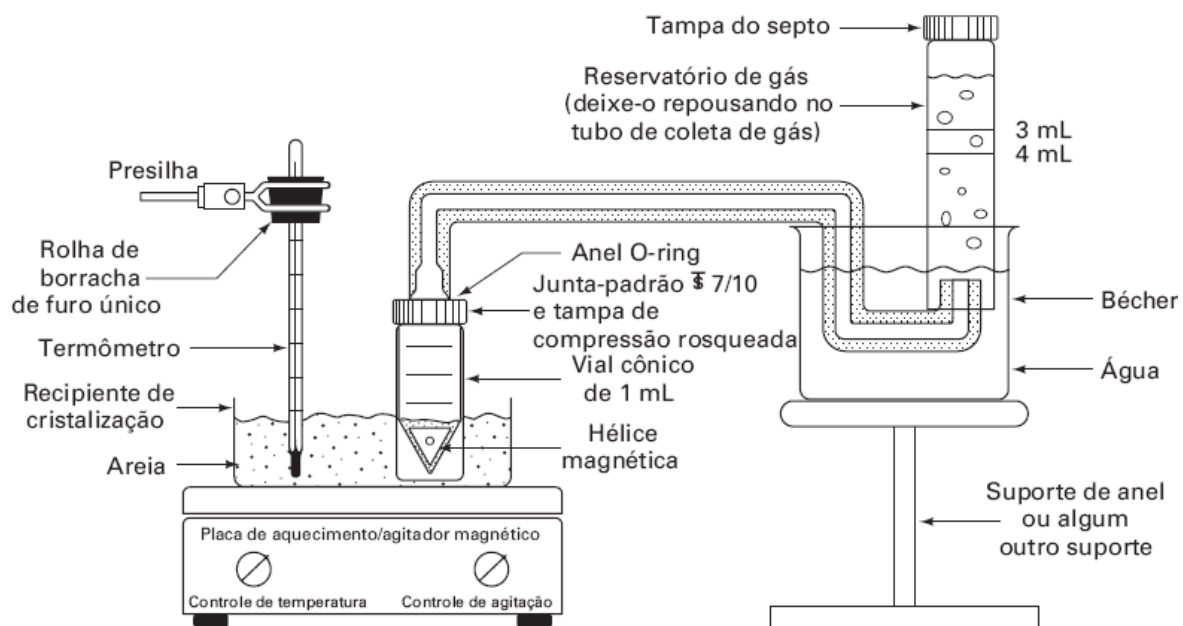
É claro que algum produto da reação gasosa, talvez uns poucos microlitros, ainda saem da mistura. Não aspire. E você *realmente* executou isso na capela, não?

Se seu tubo capilar de transferência de gás ficou conectado na parte de cima de um condensador (Fig. 5.9b), simplesmente tire o bécher, o vial de coleta e o tubo capilar de transferência de gás, como uma unidade, do condensador e deixe-o na bancada. Então preste atenção à reação.

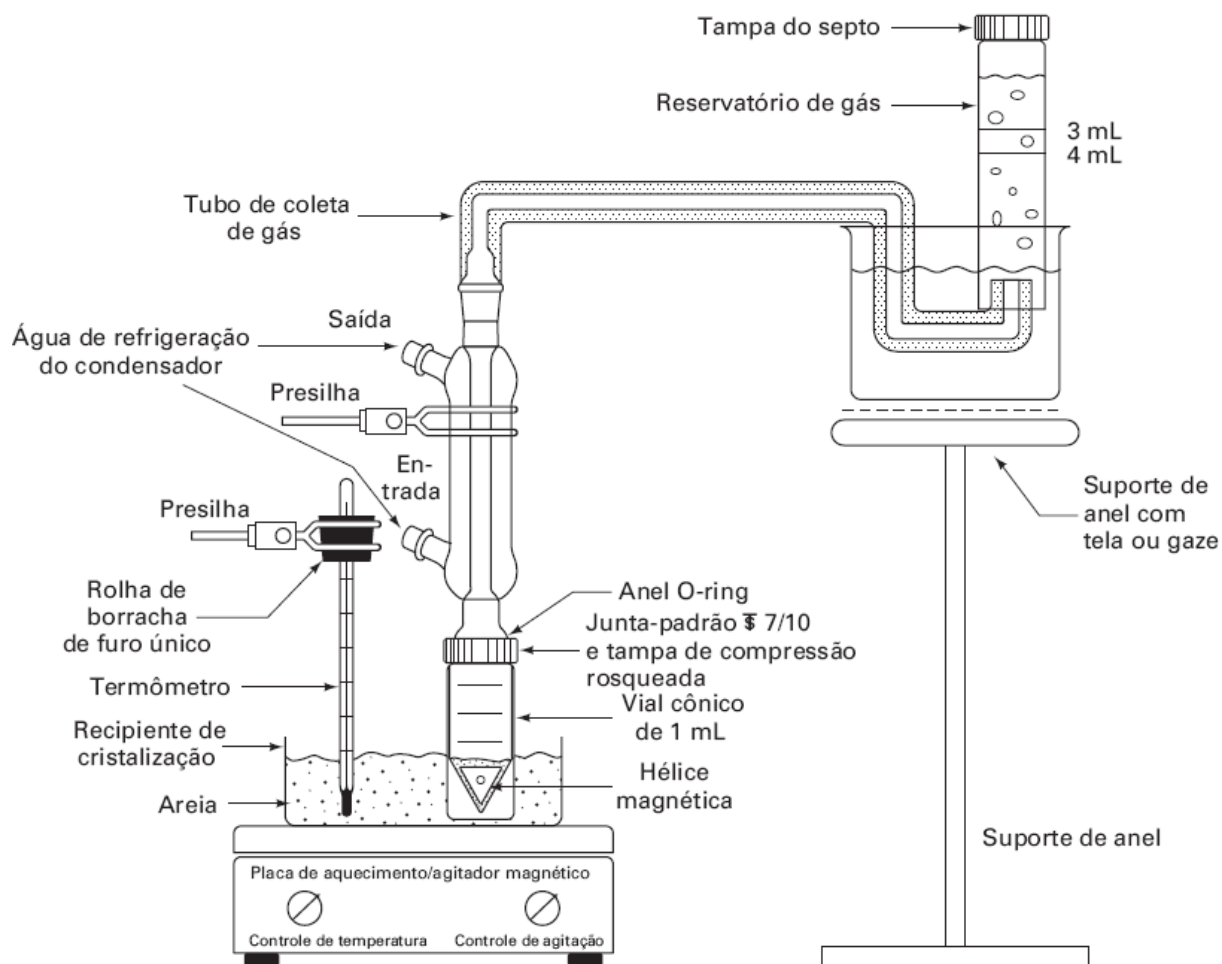
Se seu tubo capilar de transferência de gás ficou conectado diretamente a um vial cônico com uma vedação de tampa com anel O-ring (Fig. 5.9a), você tem de desfazer a vedação num recipiente aquecido (!) para levantar todo o sistema como uma unidade. E você não pode deixar o vial esfriar com o tubo capilar de transferência de gás embaixo d'água, ou a água será sugada de volta para dentro do vial. O melhor que já consegui fazer é cuidadosamente levantar o vial de coleta de gás fora do tubo de transferência de gás (observe o nível de água no bécher: se estiver baixo demais, a água dentro do vial de coleta vai escapar!) e então baixe o bécher com o vial de coleta dentro dele para fora do tubo capilar de transferência de gás. Deve haver outra maneira melhor, mas ainda não conheço. Pergunte ao seu professor.

Isolando o Produto

Com o **reservatório de coleta de gás**, você tem uma vedação de tampa com anel O-ring com uma inserção plástica com face de Teflon. Perfure a inserção com uma seringa hipodérmica e retire um pouco do produto. Normalmente, você coloca esse gás em um CG (veja particularidades no Capítulo 30, “Cromatografia de gás”) para análise.



(a)



(b)

FIGURA 5.9 (a) Coleta de gás diretamente a partir de um vial cônico. (b) Coleta de gás a partir de um condensador.

OceanofPDF.com

OUTROS EQUIPAMENTOS INTERESSANTES

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Seu termômetro deveria funcionar.*
- *Nenhuma vidraria sequer lascada.*

Uma edição anterior deste livro trazia a ilustração de alguns equipamentos específicos da State University of New York, na cidade de Buffalo, pois foi lá que eu o escrevi. Agora, alguns anos já se passaram, e entendo que você não consiga fazer uma lista abrangente. A ensolarada Buffalo tem um balão de destilação de formato incomum em pera que eu nunca vi em outro lugar. A lista de equipamentos da University of Connecticut contém um grampo de filtro Bobbitt que outras poucas escolas utilizam. Então, se você se frustrar com o fato de eu não ter uma listagem e desenho de cada parte do equipamento da sua gaveta, peço desculpas. Aqui vamos falar apenas dos equipamentos mais comuns do laboratório de química orgânica. Pergunte ao seu professor “O que é isso?”, se você não souber. Eu costumava supor (verifique edições anteriores, se duvidar de mim) que você se lembraria dos Erlenmeyers e dos bécheres lá do laboratório dos tempos de calouro. Porém, foi *sugerido* que, de qualquer forma, eu colocasse nesta seção desenhos até mesmo daquelas coisinhas. Por mim, tudo bem. Mas ainda vou discutir sobre os outros materiais de vidro à medida que eles surgirem nas várias técnicas. Isso pode forçá-lo a ler este livro antes que comece o trabalho no laboratório. Então, verifique a nova e melhorada Fig. 6.1. Nem todos os misteriosos enfeites na sua gaveta de laboratório são apresentados, mas estão aqui muitos dos velhos conhecidos lá do seu laboratório de química básica, caso você os tenha esquecido.

FUNIS, BÉCHERES E FRASCOS

Enquanto você faz uma checagem, há certas coisas a respeito desses materiais que não usam juntas que você deve verificar. Veja se os bicos de seus bécheres não estão rachados. Isso pode acontecer quando você junta os

bécheres — os menores dentro dos maiores — e o bico do bécher menor bate contra a parede do bécher maior e se quebra.

A maneira mais fácil e mais paradoxal de saber se você quebrou os bicos dos bécheres, que podem te cortar, é passar um de seus dedos lenta e cuidadosamente — eu disse lenta e cuidadosamente — no bico. Se houve qualquer aspereza, ele está danificado. Pegue um novo.

Lenta e cuidadosamente faça o mesmo com o resto da aba do bécher. Qualquer dano, pegue um novo. Verifique as bordas dos frascos, bico e aba das provetas, e a beira e abertura em ângulo na haste dos seus funis de vidro.

Verifique também o fundo dos bécheres e frascos onde eles são curvos. Rachaduras sempre surgem onde o vidro está mais tensionado.

A ESPÁTULA FLEXÍVEL DE AÇO

INOXIDÁVEL DE PONTA DUPLA

Isso não é uma calha. As espátulas em forma de calha são boas para químicos na fase de calouro, mas orgânicos de verdade estariam perdidos em suas bancadas sem a espátula flexível de aço inoxidável de ponta dupla.

Você tem um produto sólido nas paredes de um Erlenmeyer? Raspe-o do vidro e passe para a borda reta de uma das pás da espátula. Produto sólido agarrado às paredes do frasco de fundo redondo? Com uma das pás dobrada — na verdade, tipo torcida — você pode facilmente raspar o sólido, formar uma pilha no fundo do frasco e, então, erguê-la com esse tipo de espátula. Tente uma dessas operações comuns com uma espátula em forma de calha e você vai falhar (Fig. 6.2).

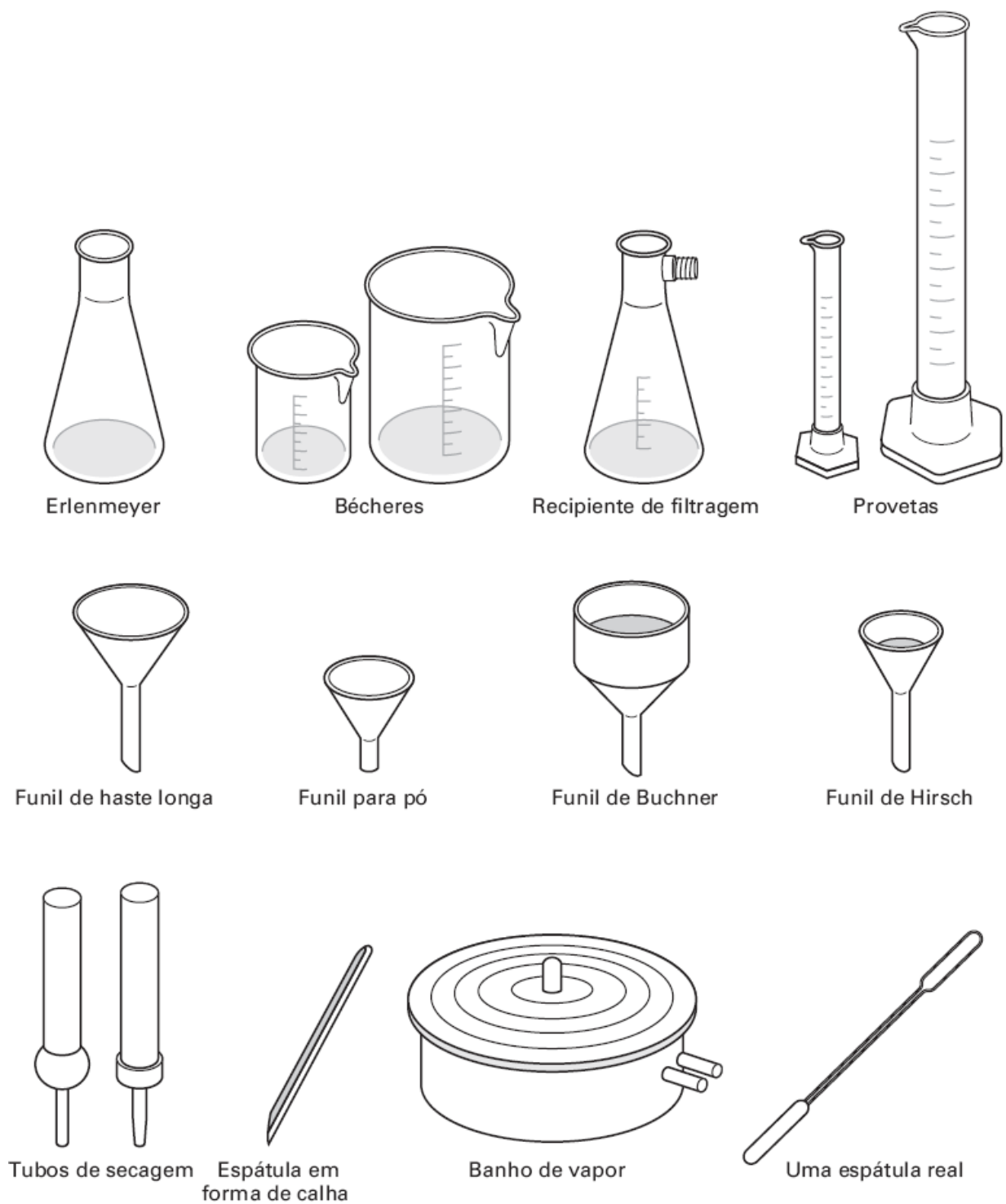


FIGURA 6.1 Alguns itens da sua gaveta de laboratório.

Conheço duas variantes a respeito da espátula flexível de aço inoxidável de ponta dupla. A primeira é uma versão feita de aço realmente

grosso, cujas pás não se dobram. Aqui, prefiro usar a palavra *imprestável* a usar *inútil*.



FIGURA 6.2 A espátula flexível de aço inoxidável de ponta dupla em ação.

A segunda versão tem apenas uma pá comprida. A outra extremidade é uma pá menor que se reduz a uma ponta. A extremidade pontuda é excelente para prender a grande alça de borracha dos seus óculos de segurança sob as ranhuras quando a alça sai do lugar.

PONTAS DE PIPETAS

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Solventes podem estragar uma pipeta e a pera de borracha. Cuidado.*
- *Não vire pipetas e peras de cabeça para baixo! O líquido contaminará a pera.*
- *As pipetas filtram pequenas quantidades de produtos líquidos que poderiam desaparecer em um filtro por gravidade.*

A pipeta Pasteur (Fig. 7.1) é realmente cômoda para *todas* as escalas de trabalho em laboratório, não somente para a microescala, mas, sem dúvida, ela encontra seu melhor uso em microescala. Geralmente vem em dois tamanhos, uma pipeta com cerca de 22 cm (aproximadamente 3 mL) e uma pipeta de uns 15 cm (cerca de 2 mL).

Embora pareçam com conta-gotas, elas não são. O tamanho da gota de uma pipeta Pasteur é muito diferente do tamanho de uma gota de um conta-gotas tradicional. Pesei a massa média de 20 gotas de ciclo-hexano à temperatura ambiente e descobri que um conta-gotas fornece cerca de 0,0201 g, e uma pipeta Pasteur, cerca de 0,0137 g. A sabedoria convencional nesses casos nos diz que são 20 gotas por mililitro, mas essas são gotas de conta-gotas, não gotas de pipeta.

PREPARAÇÃO PRELIMINAR DAS

PIPETAS PASTEUR

A Fig. 7.1 mostra um mapa de calibração grosseira para os dois tamanhos de pipeta.

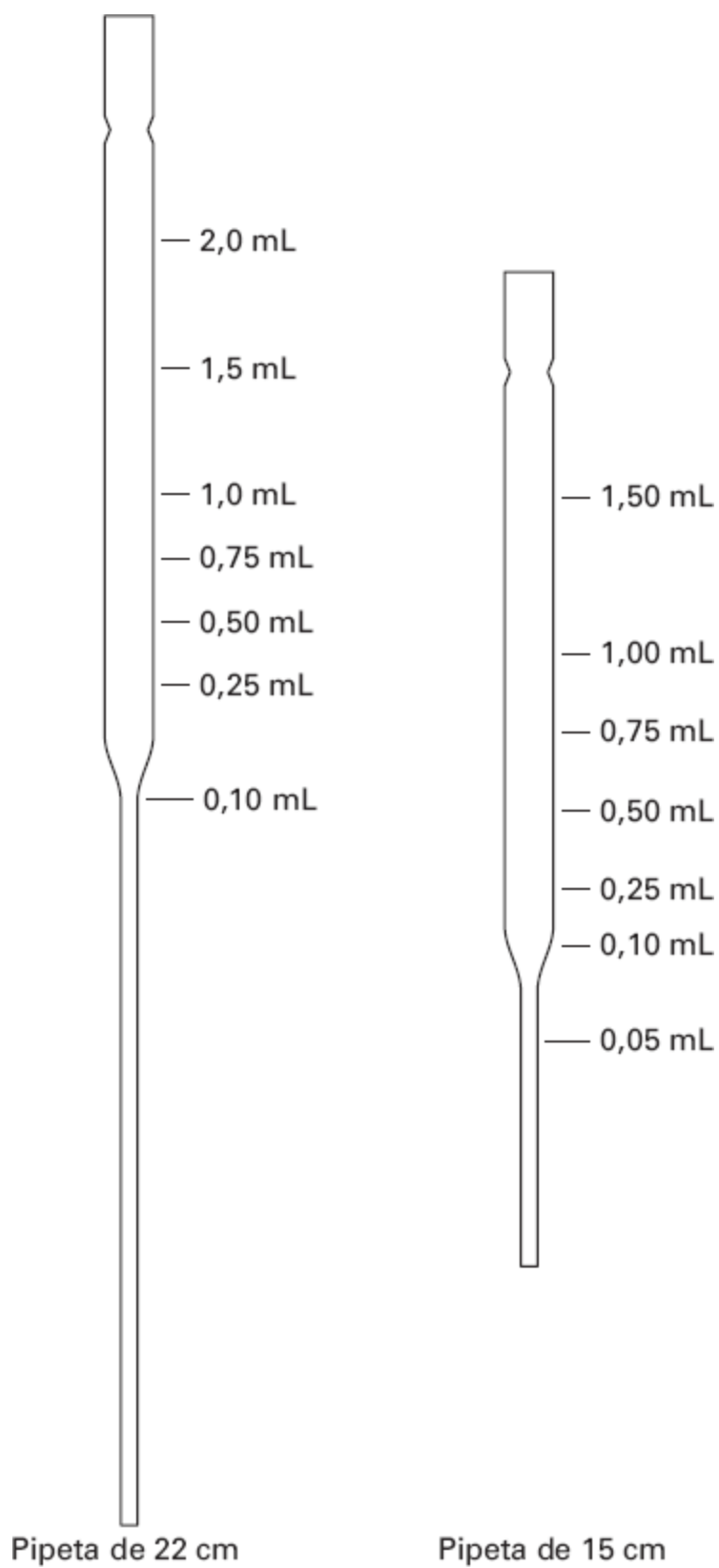


FIGURA 7.1 Pipetas Pasteur em toda sua glória.

Calibração

É interessante que você tenha uma ideia acerca da altura que 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 mL de líquido ficam dentro da pipeta. Para isso, simplesmente meça essas quantidades e as coloque na pipeta e olhe. Eu marcaria *uma* pipeta com todos esses volumes e a manteria como referência. Marcar suas pipetas de trabalho pode ficar confuso, principalmente quando as marcações se dissolvem no produto. E raspar uma pipeta com uma lixa é arranjar problema. Deixe a raspadura molhar, mais uma pequena pressão lateral e — pronto — é o fim da pipeta.

Operação

Sei que não tenho de fazer experimentos neste livro, mas eis aqui algo que firmemente sugiro que você faça (traduzindo: Faça-o!). Trabalhe na capela. Use óculos de segurança. Não aponte a extremidade da pipeta para ninguém, nem para si mesmo.

Experimento: Coloque alguns mililitros de dietil éter em um tubo de ensaio. Adapte um bulbo de borracha a uma pipeta Pasteur. Aqueça a pipeta na sua mão por cerca de um minuto. Agora pipete um pouco de éter e observe.

Se tudo correu bem, o éter provavelmente saiu em forma de esguicho pela extremidade da pipeta. Uma parte do éter evaporou na pipeta e, então, o vapor encheu a pera e empurrou o líquido para fora. Vários líquidos podem fazer isso, e se você nunca pipetou nada antes, a não ser água, o comportamento desses líquidos é bastante surpreendente.

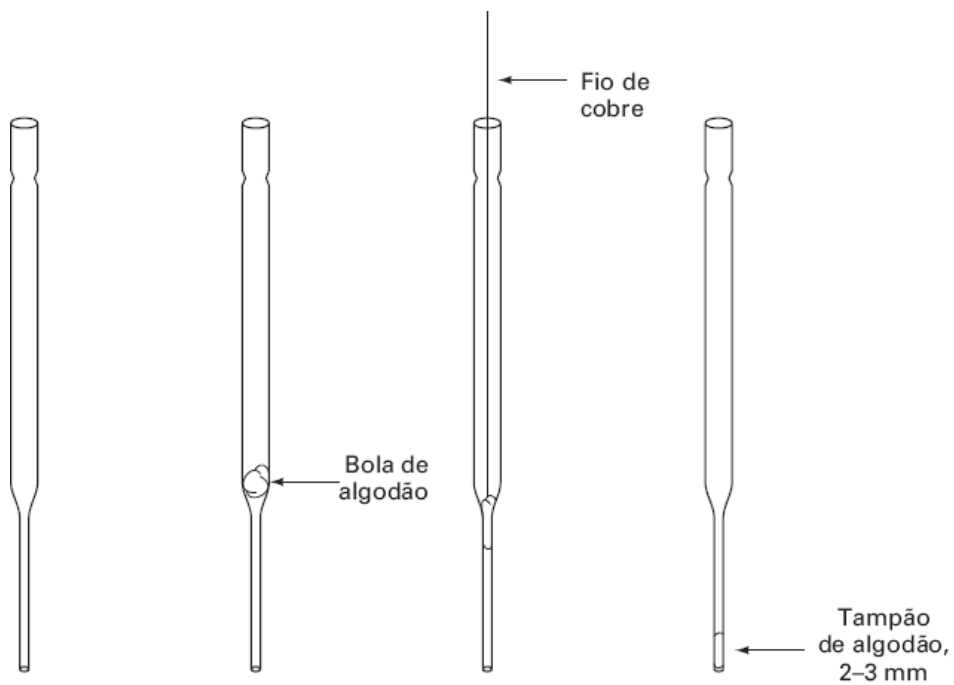
Não vire a pipeta e a pera de cabeça para baixo. O líquido entra na pera de borracha e pode estragar a pera ou contaminar outras amostras. Mantenha as peras em posição vertical e limpas.

Melhorando a Técnica

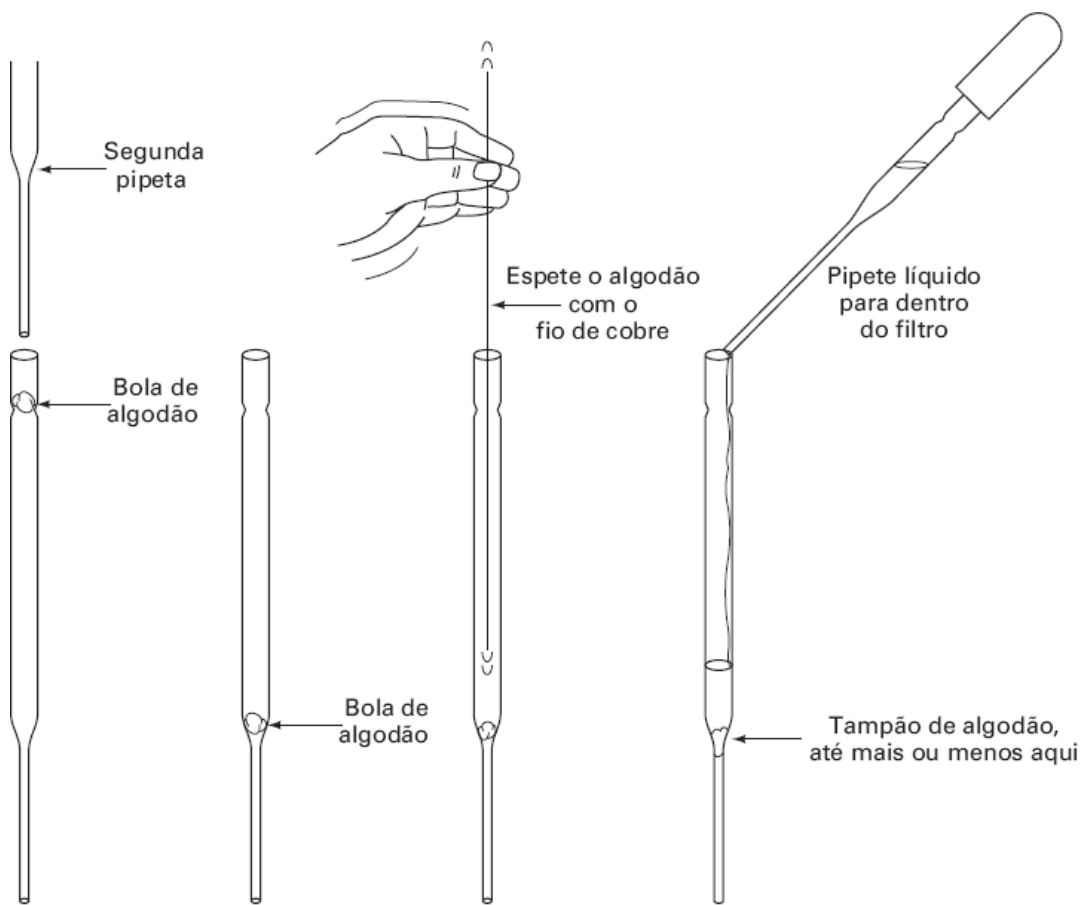
Existem duas “soluções” para o problema da pressão de vapor:

1. Pré-umedeça a pipeta com o solvente que você vai colocar nela. Puxe-o e então expulse o solvente duas ou três vezes. Assim que o vapor enche a pipeta, a perda de solvente (conforme observado anteriormente) é muito mais lenta, ou mesmo interrompida. Mesmo assim, *tenha cuidado*. Não aperte ou solte a pera rapidamente; não deixe sua mão preaquecer ou esquentar a pipeta enquanto a manuseia.
2. Coloque uma rolha nela. Melhor dizendo, um tampão de algodão. Mayo *et al.* sugerem que você empurre uma bolinha de algodão por toda a extensão da parte estreita da pipeta com um fio de cobre, rinse o algodão com 1 mL de metanol e então 1 mL de hexano, e deixe o algodão secar antes de usar (Fig. 7.2a). Com *todas* as suas pipetas. Uma vez que você tenha ficado bom nisso, não vai levar todo o período da aula de laboratório para prepará-las. É claro que você pode apenas ficar bom no tomar cuidado com esse fenômeno da pressão do solvente.

Fiquei sabendo que uma segunda vantagem de colocar algodão em todas as pipetas é que toda vez que é feita uma transferência, o material é automaticamente filtrado. Coloque material dentro da pipeta, e a sujeira fica presa no tampão de algodão. Esguiche o material para fora, e *toda* a sujeira fica no algodão. *Nunca* volta nenhuma. É. Claro. Acredito, acredito... Mas, de qualquer forma, não use muito algodão! Aqui, um pouco é melhor do que muito.



(a)



(b)

FIGURA 7.2 (a) Pipeta Pasteur com filtro — Mayo. (b) Pipeta Pasteur com filtro — Zubrick.

CORTE DA PIPETA

De vez em quando você pode precisar encurtar a ponta longa da pipeta Pasteur, de modo que a parte estreita fique, digamos, com 2-3 cm em vez dos 8 cm, mais ou menos, da pipeta de 22 cm.

1. Pegue uma lixa triangular afiada ou, melhor ainda, um instrumento de corte de vidro afiado.
2. Apoie a parte estreita da ponta da pipeta sobre uma superfície sólida elevada, como uma chapa de suporte de anel.
3. Cuidadosamente, coloque a parte de trás do cortador na sua direção, enquanto gira a pipeta para longe de você. Não exerça pressão demais, ou esmagará a ponta.
4. Umedeça o corte.
5. Usando uma toalha para prender a pipeta e evitar se cortar (embora o pequeno diâmetro da ponta torne o desastre bem menos provável), posicione seus polegares um em cada lado do corte, com o corte virado para fora.
6. Leia as duas etapas seguintes, antes de fazer qualquer coisa.
7. Exerça força para separar a pipeta em duas partes. Primeiro, puxe. (A pipeta pode se quebrar aqui.)
8. Se ainda estiver inteira, enquanto você *ainda estiver puxando*, empurre ambos os polegares para fora.
9. Se ela ainda não se rompeu, ou peça ajuda ao professor ou desista dessa pipeta. Pegue outra pipeta e tente novamente.

10. Cuidadosamente, faça o polimento da extremidade cortada no fogo.

FILTRANDO LÍQUIDOS COM PIPETA

Na prática, a filtração com pipeta prende todo o material sólido. Por isso, você precisa de duas pipetas.

1. Pegue um pedacinho de algodão e faça uma bola mais ou menos do tamanho da extremidade larga da pipeta. Agora, usando a extremidade estreita de *outra* pipeta, empurre a bola de algodão até passar da constrição, na primeira pipeta. Então, use um arame para empurrar a bola pipeta abaixo. Dê três ou cinco pancadas — como se você estivesse matando os nervos de um dente durante um tratamento de canal (Fig. 7.2b).

Se for possível, desfie, desdobre e endireite o arame de um cabide e use-o para lentamente empurrar a bola de algodão para baixo. O arame grosso de cabide é mais efetivo para empurrar uma bola de algodão pipeta abaixo, mas não tem a mesma imagem do trabalho de tratamento de canal.

Você não tem de empurrar a bola todo o percurso dentro da parte estreita da ponta. Simplesmente entale-a firmemente.

Tentativa e erro já mostraram que o arame de um cabide comum é pequeno bastante para descer dentro da pipeta; grande demais para justamente não penetrar na bola de algodão, deixando a bola suspensa em algum lugar no meio da pipeta; e rígido bastante para fazer o trabalho de forma admirável. O arame de cabide de diâmetro maior não será capaz, repito, não será capaz de forçar o algodão ponta abaixo, mas você realmente não quer isso de jeito algum.

2. Pegue um vial para recolher seu produto filtrado.
3. Encha a pipeta-filtro com outra pipeta.
4. Deixe o líquido drenar pela pipeta-filtro para dentro do seu vial limpo. Observe que você poderia — atenção, poderia — colocar um bulbo de borracha na pipeta-filtro e usar o bulbo para ajudar a empurrar o líquido para fora. Atenção:
 - a. Se você empurrar a solução através do algodão rápido demais, poderá forçar a sujeira a passar pelo algodão e cair dentro do produto limpo.
 - b. *Nunca* afrouxe o bulbo de borracha uma vez começado o trabalho. Você vai aspirar ar e possivelmente sujeira do algodão de volta para a pipeta. Nos poucos casos em que as pessoas não obstruíram a ponta com o algodão, mas mantiveram o algodão como uma grande bola entalada na parte do estreitamento, o algodão foi sugado de volta para dentro da pipeta, e toda a solução, sujeira e tudo mais saiu pela pipeta.
 - c. Você pode — e isso é raro — expulsar o algodão obstruído na ponta.

FILTRANDO SÓLIDOS COM PIPETA

Depois de uma recristalização, você geralmente recolhe os novos cristais por sucção num funil de Buchner (veja o Capítulo 13, “Recristalização”). Para quantidades em microescala, você pode ter de usar um funil de Hirsch — um pequeno funil de Buchner com laterais inclinadas e uma placa chata porosa (veja o Capítulo 6, “Outros equipamentos interessantes”). Ou você poderia precisar da potência *high-tech* de tubos de Craig (veja o Capítulo

14, “Recristalização: microescala”). Ou poderia ser capaz de conseguir com uma pipeta Pasteur (Fig. 7.3).

1. Pegue o recipiente ou tubo que contém a mistura cristalina gelada e agite-o um pouco com uma pipeta com tampão de algodão ao estilo Mayo — o tampão de algodão empurrado exatamente até a extremidade da ponta.
2. Lentamente — aqui está aquela palavra novamente —, empurre o ar para fora da pipeta enquanto leva a ponta até o fundo do recipiente.
3. Lentamente — de novo aquela palavra —, puxe solvente para dentro da pipeta, deixando os cristais para trás.

Agora você pode querer compactar os cristais um pouco, batendo o recipiente sobre uma superfície dura. Então, repita a filtração anterior.

Você pode lavar esses cristais com algumas gotas de solvente fresco e frio e, então, remover o solvente tantas vezes quantas necessárias. Ocasionalmente, porém, você terá de tirar os cristais de dentro do tubo e deixá-los secar.

Se o tubo com os cristais tiver um fundo achatado ou mesmo ligeiramente arredondado, você pode obter sucesso utilizando uma pipeta sem tampão. A extremidade quadrada da pipeta pode se adaptar bem rente mesmo ao fundo de um tubo de ensaio, deixando o solvente entrar e mantendo os cristais do lado de fora. Com viais cônicos, é mais complicado conseguir um contato firme vidrovidro (porém, não impossível), e pode ser mais fácil utilizar a pipeta com tampão ao estilo Mayo (Fig. 7.3).

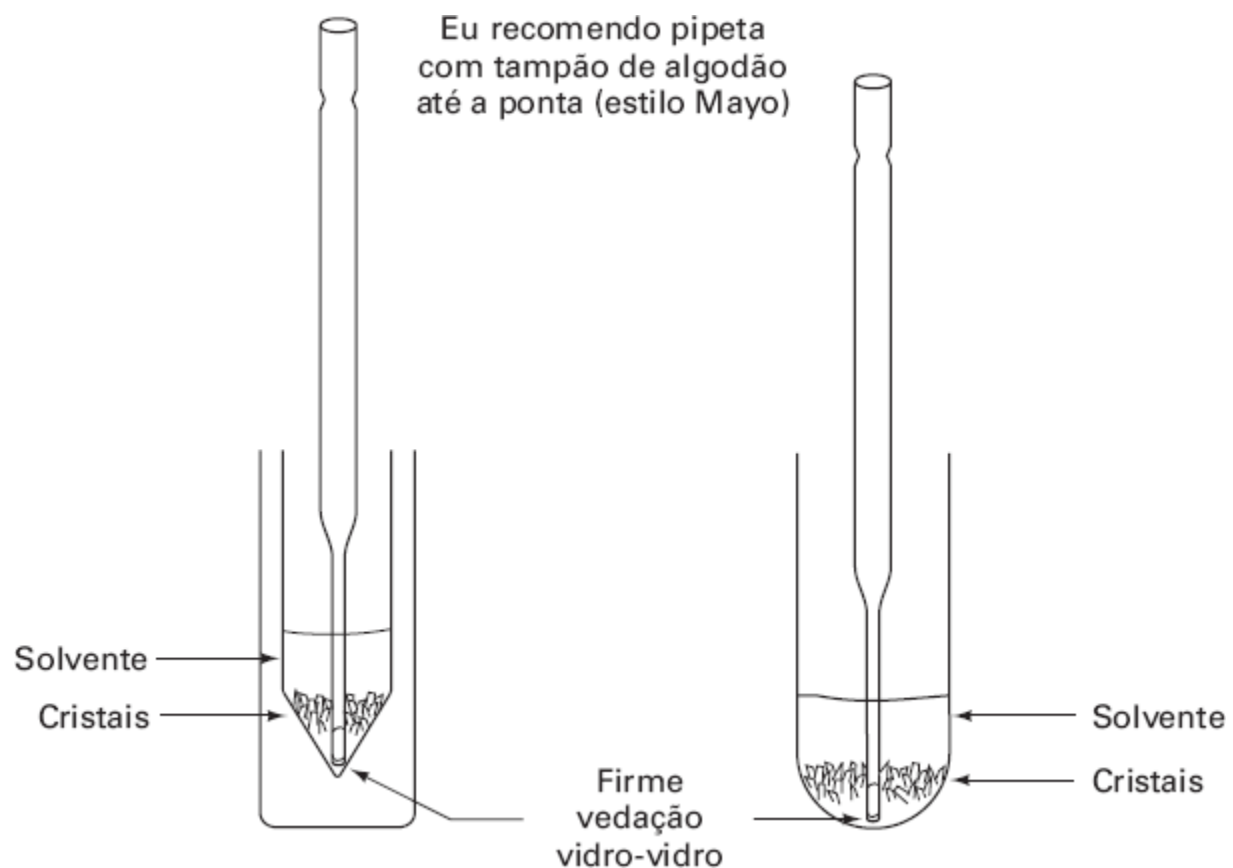


FIGURA 7.3 Pipetas Pasteur para filtrar sólidos.

Em todos os casos, tenha certeza de manter o tubo de cristalização frio e de esperar, ainda que leve um pouco de tempo, que a ponta da pipeta esfrie também. Você não quer que a ponta da pipeta aqueça a solução.

SERINGAS, AGULHAS E SEPTOS

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Não brinque com essas coisas e não fure nem a si mesmo nem seu colega.*
- *Não use a técnica de injeção médica; não se trata de dardos.*

Muitas vezes, você tem de manusear amostras com seringa. Existem cerca de 25 regras para manusear seringas. As cinco primeiras são:

1. Elas são perigosas — atenção.
2. Atenção — não se fure.
3. Não fure ninguém.
4. Seja cuidadoso.
5. Não brinque com essas coisas.

As outras 20 regras — bem, você pegou a ideia. Caso isso não seja suficiente, seria necessária a implantação de um controle *extremamente* rígido de seringas e agulhas. Elas deveriam ser guardadas a sete chaves em um armário trancado, em uma sala trancada e seriam exigidos longos procedimentos de entrada e saída. E se você se furar, deveria apresentar-se imediatamente ao seu professor levando a seringa.

Provavelmente você vai usar uma seringa de vidro ou plástico com uma **ponta Luer** (Fig. 8.1). Essa é a ponta de formato-padrão que se adapta a vários equipamentos, inclusive à agulha da seringa. Tudo o que você precisa fazer é empurrar a ponta no receptáculo. Não confunda a ponta com a **trava Luer**, um colar especial colocado em volta da ponta Luer projetado para *travar* o tambor da seringa no aparelho, inclusive agulhas (Fig. 8.2). Você empurra a trava no receptáculo e, com um giro, trava-a no tambor da seringa. Você terá que *distorcer* essa peça para liberar o tambor da seringa.

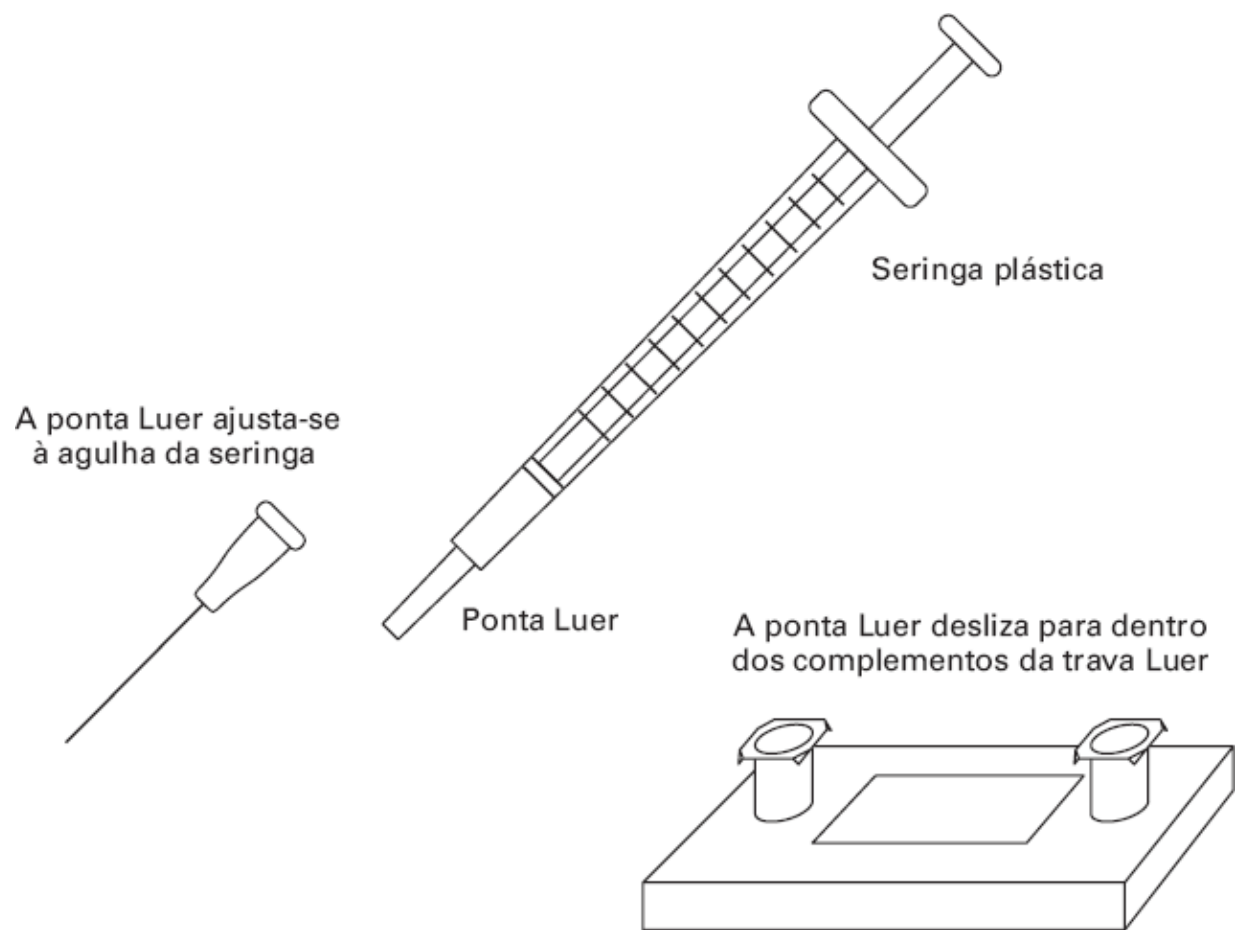


FIGURA 8.1 Seringa com ponta Luer e alguns de seus complementos.

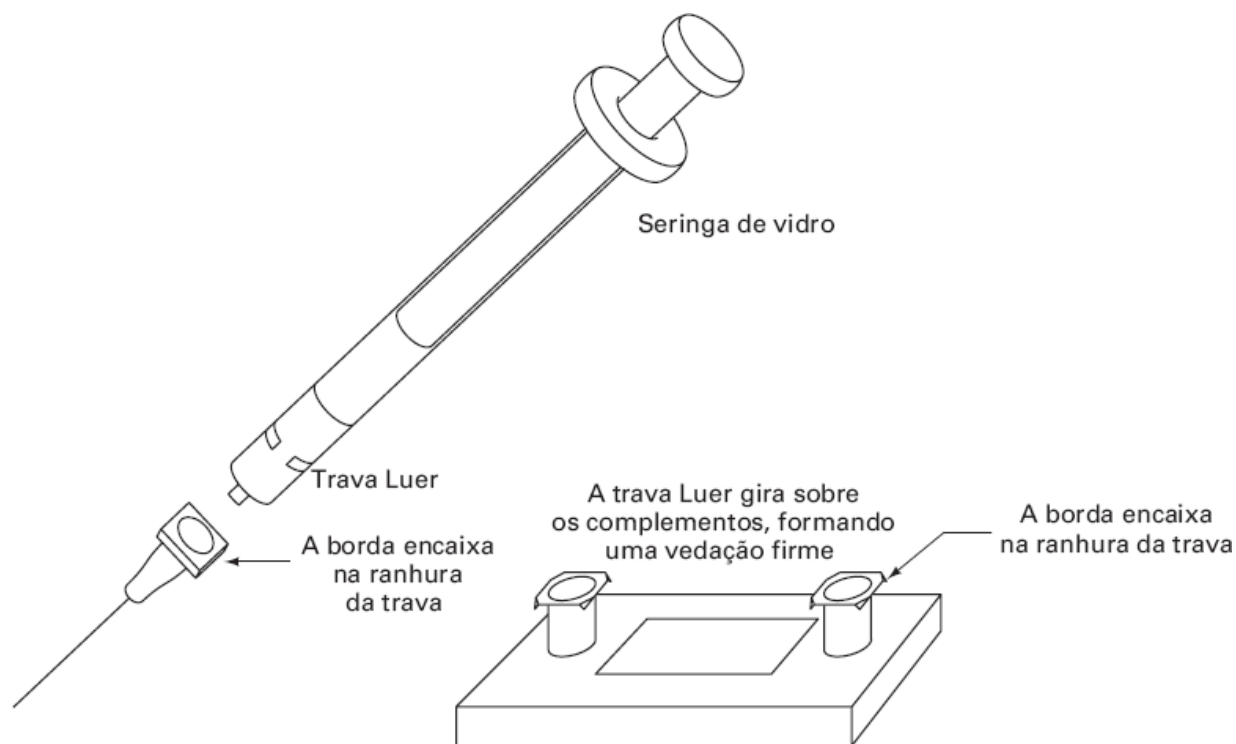


FIGURA 8.2 Seringa com trava Luer e alguns de seus complementos.

O maior erro — um que eu ainda cometo — é perder a paciência quando estamos enchendo uma seringa com uma agulha fixada. Minha tendência é sempre a de puxar o êmbolo rapidamente e, com isso, termino sugando ar para dentro do tambor. Encha a seringa lentamente. Se você colocar ar dentro do tambor, empurre o líquido e tente novamente.

Injetar uma amostra através de um disco de plástico revestido de Teflon, ou um septo de borracha, é bem simples. Não tente arremessar a agulha — ao estilo faculdade de medicina — através do disco. Use ambas as mãos, se necessitar: uma para segurar o tambor, e a outra para evitar que o êmbolo se mova. Lentamente, empurre o êmbolo para dentro do tambor para liberar o líquido. O manuseio da seringa de microlitros e a injeção com septo encontram-se discutidos no Capítulo 30, “Cromatografia a gás”.

O SEPTO DE BORRACHA

Se for usar seringas, é preciso conhecer algo a respeito do **septo de borracha**. Você coloca a extremidade menor na abertura onde vai fazer a injeção, e então gira a extremidade maior pelo *lado externo* da abertura (Fig. 8.3). Você pode usar um pedaço de fio de cobre para evitar que o septo de borracha saia da abertura, principalmente se houver alguma chance de aumento de pressão dentro do aparelho.

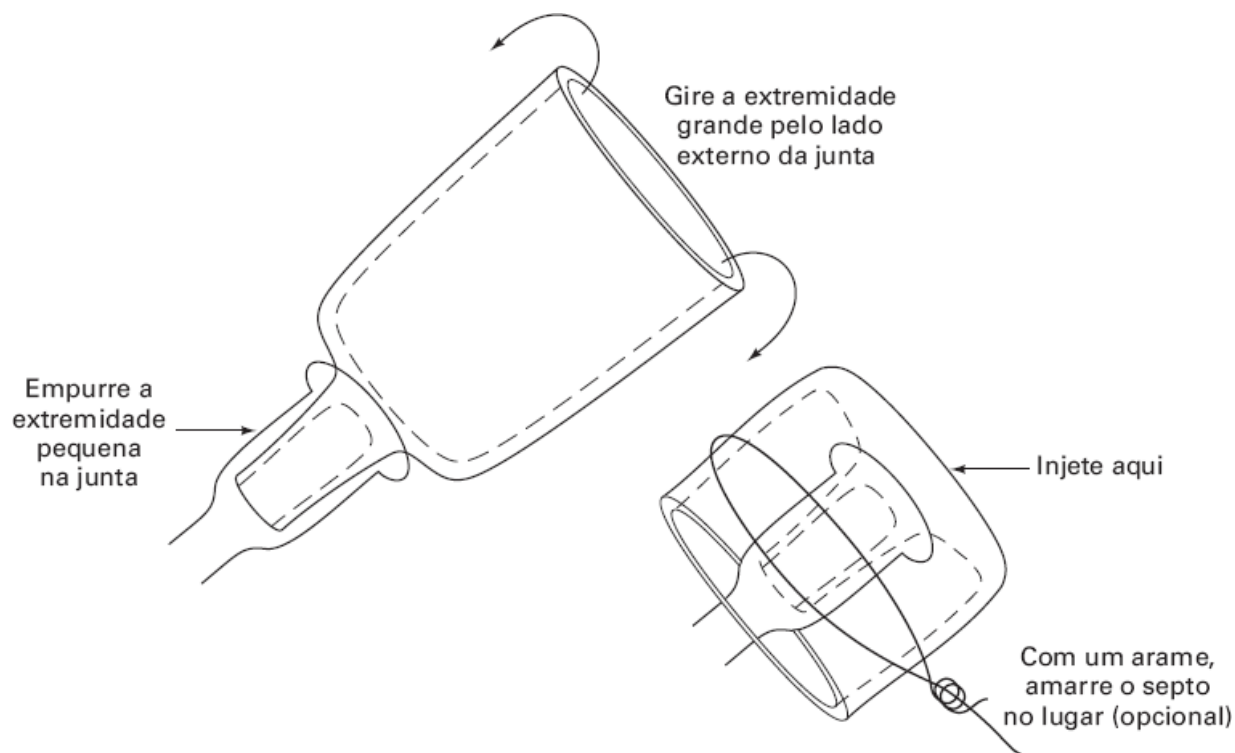


FIGURA 8.3 O septo de borracha.

LIMPEZA E SECAGEM

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *É preciso trabalhar pesado também.*
- *Não seque o que vai levar água mais tarde.*
- *Normalmente, o melhor é deixar secar da noite para o dia.*

Uma vez tendo identificado sua aparelhagem, você pode achar que deve limpá-la.

1. Lave sua vidraria ao *final* da aula de laboratório. Dessa forma, ela estará limpa e seca, pronta para a próxima aula de laboratório. Isso pode ser difícil de fazer se você realizar um experimento no primeiro dia de aula.
2. Um *pouco* de solvente, um *pouco* de detergente e *muita* mão de obra. Essas são as proporções corretas para uma solução de limpeza. Você não precisa de todo o sabão do planeta nem tem de encher a vidraria com detergente até a boca. A chave aqui é *agitação*. Quanto mais você agitar uma pequena quantidade de detergente, menos agitará seu professor gastando seu tempo e materiais, e mais efetiva será sua limpeza.
3. Alerta especial para limpeza do funil de Buchner. O funil de Buchner padrão em cerâmica não é transparente, e conseqüentemente você não vai conseguir enxergar se quem usou o funil da última vez para recolher um produto altamente colorido limpou ou não o funil adequadamente. Pode ser que assim que você filtrar cristais de uma solução alcoólica no Buchner, a impureza colorida se dissolva, contamine seus cristais previamente limpos e, nesse caso, talvez você tenha de refazer todo o seu experimento. Recomendo enxaguar o funil de Buchner com um pouco de etanol quente antes que ele seja utilizado, só por segurança.

SECAGEM DA SUA VIDRARIA QUANDO VOCÊ NÃO PRECISA FAZÊ-LO

“Já é tarde. Por que você ainda não iniciou o experimento?”

“Eu lavei minha vidraria e levei meia hora secando-a.”

“Qual técnica vamos usar?”

“Destilação por arraste a vapor.”

“O vapor passa por toda a montagem, não é?”

Uma cabeça acena que sim.

“O que é vapor condensado?”

“Água...”

Há todo tipo de possibilidades, mas elas se resumem no seguinte: você levou todo esse tempo secando sua vidraria só para colocar água nela. Os autores de manuais de laboratório são traiçoeiros nisso. Talvez eles digam que você estará utilizando *vapor*. Ou talvez uma solução *aquosa* de bicarbonato de sódio a 5%. Ou mesmo, que um subproduto de sua reação seja H_2O . Condense *vapor* e você obterá o *quê*? Uma solução *aquosa* tem o *quê* para solvente? H_2O é o *quê*?

Procure outras fontes de água que não água pura. Se, de alguma forma, uma mistura de “água-e-alguma-coisa” vai entrar no equipamento, a secagem perfeita é desnecessária.

SECAGEM DA SUA VIDRARIA QUANDO

VOCÊ PRECISA FAZÊ-LO

Se você lava sua vidraria *antes* de sair, na próxima vez que precisar dela a encontrará limpa e seca. Existem apenas algumas reações que você poderia fazer que precisam de aparelhagem superlimpa e superseca, e você deverá ter recebido instruções especiais de quando isso é necessário. (Em seu livro *Experimental Organic Chemistry*, 2ª ed., McGraw-Hill, 1986, os autores H. D. Durst e G. W. Gokel afirmam que a vidraria seca durante a noite está suficientemente seca para a reação de Grignard — uma reação *extremamente* sensível à umidade —, e que a secagem com chama pode ser evitada, a menos que a atmosfera do laboratório esteja extremamente úmida.)

Não use ar comprimido das linhas de ar comprimido do laboratório para secar qualquer coisa. Esses sistemas estão cheios de sujeira, óleo e umidade das bombas, e vão deixar seu equipamento mais sujo do que antes de você o lavar.

Existem maneiras rápidas de secar vidraria em caso de emergência. Você pode rinsar a vidraria *muito úmida* com um pouco de acetona, *deixar escorrer muito bem* e colocá-la numa estufa (cerca de 100°C) durante um curto intervalo de tempo. A acetona remove muito bem a água da vidraria (os dois líquidos são **miscíveis**, isto é, misturam-se em todas as proporções), e também o líquido deixado para trás é rico em acetona e evapora mais rápido do que a água.

Se você tem um desses “*kits*” para guardar vidraria, tenha realmente certeza de que toda a acetona foi embora. Os forros plásticos de alguns desses *kits* podem ser dissolvidos pela acetona — e lá vai estar você, recolhendo os pedaços de sua vidraria para fora do seu *kit*.

OceanofPDF.com

AGENTES SECANTES

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Adicione pequenas quantidades até o trabalho ser concluído.*
- *Se houver agente secante seco no frasco, o líquido deve estar seco.*

Quanto tiver preparado um produto líquido, você tem que secar o líquido antes de destilá-lo e armazená-lo, tratando-o com um **agente secante**. Geralmente, agentes secantes são certos sais anidros que combinam com a água em seu produto e a retém como **água de cristalização**. Quando toda a água em sua amostra estiver presa ao sal, filtra-se a mistura por gravidade. O líquido seco passa pelo filtro de papel, e o **sal hidratado** fica para trás.

AGENTES SECANTES TÍPICOS

1. ***Cloreto de cálcio anidro***. Esse é um agente secante muito popular, de baixo custo e rápido, mas ultimamente tenho me decepcionado com seu desempenho. Parece que o cloreto de cálcio se pulveriza um pouco quando é armazenado, principalmente sem cuidado, e esse **pó de cloreto de cálcio** passa pelo filtro de papel junto com o líquido. Então, cautela: se você tiver de usar cloreto de cálcio anidro, tenha certeza de que esteja granulado. Existem lentilhas de 4-8 mesh que funcionam bastante bem. Evite cloreto de cálcio em pó, ou cloreto de cálcio anidro granulado que já tenha estado ali por tempo suficiente para ficar pulverizado. E não aumente o problema deixando o frasco que contém o agente secante destampado; é sobre essa falta de cuidado que eu estava falando.

Cloreto de cálcio anidro tende a formar *álcoois de cristalização*, de modo que você realmente não pode usá-lo para secar álcoois.

2. ***Carbonato de sódio anidro e carbonato de potássio anidro***. Esses são agentes secantes úteis, essencialmente **alcalinos**. Enquanto secam seu composto orgânico, qualquer carbonato que se dissolve nas

pequenas quantidades de água da sua amostra pode neutralizar quaisquer pequenas quantidades de ácido que possam ser deixadas no líquido. Se seu produto *deve ser* ácido (ao contrário de estar *contaminado* com ácido), você deve evitar esses agentes secantes.

3. **Sulfato de sódio anidro.** Esse é um agente secante neutro com grande capacidade para absorver água, assim você consegue remover grandes quantidades de água de amostras muito úmidas. É um pouco lento, e não muito eficiente, mas é barato e forma um hidrato **granulado** a partir do qual se pode facilmente decantar o líquido seco. Ele perde água acima de 32°C; logo, você deve prestar atenção à temperatura da solução.
4. **Sulfato de magnésio anidro.** Em minha opinião, o MgSO_4 anidro é quase o melhor agente secante de todos. No entanto, tem um inconveniente. Como é um pó fino, grandes quantidades do seu produto podem ficar presas na superfície. *Isso não é o mesmo que água de cristalização.* O produto fica *apenas na superfície, não dentro da estrutura cristalina.* Você pode remover seu produto do pó por lavagem com um pouco de solvente ainda não usado.
5. **Drierita.** A Drierita, uma marca comercialmente disponível de sulfato de cálcio anidro, já está por aí há muito tempo e é um agente secante popular. Você pode colocá-lo em líquidos e secá-los, ou empacotar um tubo de secagem com eles, para evitar que a umidade do ar entre no meio reacional. Mas cuidado! Também existe a **Drierita azul**. Esta possui um indicador, um sal de cobalto, que fica *azul quando seco, rosa quando úmido*. Agora você pode distinguir quando o agente secante não está bom. Basta olhar para ele. Infelizmente, essa coisa não é barata — então não encha seu tubo de secagem com ele só porque ficará com um aspecto bonito. Use uma pequena quantidade misturada com Drierita branca, e quando os fragmentos

azuis ficarem rosa, troque toda a carga em seu tubo de secagem. Você pode se arriscar e utilizar Drierita azul para secar um líquido diretamente. Entretanto, às vezes o composto de cobalto dissolve-se em seu produto. Então, você tem de limpar e secar seus produtos de novo.

UTILIZANDO UM AGENTE SECANTE

1. Coloque o líquido ou a solução a ser seca em um Erlenmeyer.
2. Adicione *pequenas* quantidades de agente secante e agite o líquido. Cada vez que você agita e para, observe se o agente secante pulverizado está demorando a decantar e se parece com, digamos, um agente secante seco. Se o agente secante no líquido estiver seco, então o líquido estará seco. Agentes secantes granulados e maiores podem não se comportar tão bem, e ir para o fundo rapidamente, úmidos ou secos. Quando você observar que o líquido não está mais turvo, a água já foi removida e o líquido está seco.
3. Adicione apenas um pouco mais de agente secante e agite uma última vez.
4. Filtre por gravidade em filtro de papel (veja a Fig. 13.3), ou use pipeta Pasteur (veja a Fig. 7.2).
5. Se tiver empregado um solvente de arraste, então evapore-o ou destile-o, o que for apropriado. Logo você terá seu produto limpo e seco.

SEGUINDO INSTRUÇÕES E AINDA

ASSIM PERDENDO O PRODUTO

“Adicione 5 g de sulfato de magnésio anidro para secar o produto.” Suponha que o rendimento do seu produto seja menor do que o do livro. Agente secante em demasia e pouco produto — caramba! Foi todo tragado pela superfície do agente secante. Adeus, produto. Adeus, nota.

Sempre adicione o agente secante ao produto lentamente, em pequenas quantidades.

Agora, vamos falar sobre pequenas quantidades de produto (geralmente líquidos):

1. Dissolva seu produto em um *solvente de baixo ponto de ebulição*. Talvez éter ou hexano, ou correlatos. Agora, seque toda essa solução e filtre por gravidade. Remova o solvente cuidadosamente. O produto está seco!
2. Use agentes desidratantes não muito pulverizados, como o sulfato de cálcio anidro (Drierita). Agentes secantes nessa forma apresentam área superficial muito menor, não absorvendo, assim, a maior parte do produto.

AGENTES SECANTES: MICROESCALA

O uso de agentes secantes em trabalho em microescala obedece às mesmas regras da secagem em escalas maiores. A Drierita não pulverizada torna-se um problema, e talvez tenha que ser moída um pouco (boa sorte!) antes de ser utilizada. E, como sempre, cuidado com as instruções que dizem para

você encher uma pipeta com tampão de algodão (veja o Capítulo 7, “Pontas de pipetas”) com exatamente 2,76 g de agente secante; novamente, essa é uma quantidade *típica* de agente secante a ser utilizada para secar uma quantidade *típica* de produto. A única coisa boa a respeito da secagem de seus líquidos dessa maneira é que você também pode filtrar impurezas para fora do líquido ao mesmo tempo (veja a Fig. 7.2b).

E lembre-se, ao manipular quantidades em microescala é mais importante do que nunca pensar em lavar o agente secante com solvente fresco de modo a recuperar tanto quanto possível do seu produto.

SECAGEM EM ETAPAS: CAPACIDADE E EFICIÊNCIA DOS AGENTES SECANTES

Na verdade, usar agentes secantes pode ser um pouco mais complicado do que falei, principalmente se você tiver de escolher o agente por si mesmo. Se você secou um líquido orgânico só com sulfato de sódio anidro, pode terminar com água ainda presente no líquido orgânico, mesmo se ele parecer seco (não turvo). O sulfato de sódio tem alta capacidade — ele se liga a muita água por grama —, mas tem baixa eficiência — deixa água no líquido orgânico. Então, por que utilizá-lo? O sulfato de sódio é barato. Aliado à sua alta capacidade, é ideal para “pré-secagem” de líquidos; em um segundo estágio da secagem, você poderia usar uma quantidade menor de um agente secante de capacidade inferior e maior eficiência.

EXERCÍCIOS

1. O pentóxido de fósforo é um agente secante diabólico. Após algum tempo, não há nenhuma quantidade mensurável de água no ar acima do pentóxido em um compartimento selado. Ele também é totalmente inadequado para secar muitos líquidos e soluções que você pode encontrar em seu laboratório de orgânica. Qual é o problema?
2. O carbonato de potássio anidro é útil para secar aminas. Ácidos, nem tanto. Por quê?
3. Você está secando um produto com sulfato de magnésio anidro. Você não tem certeza se adicionou o suficiente. Discuta a frase “Se você vir o agente secante seco no frasco, está seco” nesse contexto.

RESPEITO DOS PRODUTOS

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *As amostras devem estar limpas e secas.*
- *E os recipientes estão devidamente rotulados?*

A maneira mais rápida para se perder pontos é entregar amostras desordenadas. Muita coisa pode acontecer para estragar seu produto. O que vem a seguir são pecados imperdoáveis! Arrependa-se e evite-os!

PROBLEMAS COM PRODUTOS SÓLIDOS

1. ***Impurezas na amostra.*** Redissolva a amostra, filtre por gravidade e, então, evapore o solvente.
2. ***Sólidos úmidos.*** Faça pressão sobre o papel de filtro, fragmente-o e deixe secar. O sólido não deverá ficar agarrado às laterais do vial da amostra.
3. ***Sólidos extremamente úmidos (boiando na água).*** Faça uma montagem de filtração por gravidade (veja o Capítulo 13, “Recristalização”) e filtre o líquido, separando-o do sólido. Remova o cone de papel de filtro com seu produto sólido, abra-o e deixe secar. Ou remova o sólido e seque-o sobre papel de filtro novo conforme descrito anteriormente. Tenha muito cuidado, pois você não vai querer fibras de papel de filtro presas em seu sólido.

PROBLEMAS COM PRODUTOS

LÍQUIDOS

1. ***Água na amostra.*** Isso aparece na forma de gotículas ou de uma camada de água na parte superior ou no fundo do vial, ou a *amostra fica turva*. Seque a amostra com um agente secante (veja o Capítulo

10, “Agentes secantes”) e filtre por gravidade para dentro de um vial seco e limpo.

2. ***Impurezas boiando na amostra.*** No que diz respeito ao assunto, elas poderiam estar no fundo que daria no mesmo. Filtre por gravidade para dentro de um vial seco e limpo.
3. ***Água na amostra quando você não tem muita amostra.*** Como os agentes secantes sólidos podem absorver muito líquido, o que você pode fazer quando tem um pouquinho do produto para ser seco? Adicione um pouco de solvente que tenha um ponto de ebulição baixo. Ele tem que dissolver seu produto. Agora você tem um monte de líquido para secar, e *se um pouco se perder, não será o produto todo*. Remova esse solvente depois de ter secado a solução. Tenha cuidado se o solvente for inflamável. *Sem chamas!*

O VIAL COM A AMOSTRA

É triste dizer, mas uma embalagem atraente pode vender um produto inferior. Então, por que não vender o seu produto? Vista-o com um **rótulo novo e limpo**. Coloque:

1. ***Seu nome.*** Só para o caso de a amostra se perder a caminho da universidade.
2. ***Nome do produto.*** Assim todos vão saber o que está dentro do recipiente. O que “Produto da parte C” significa para você? Nada? Engraçado, não significa coisa alguma para os professores também.
3. ***Ponto de fusão (somente sólidos).*** Isso é uma faixa como “p.f 96-98°C” (veja o Capítulo 12, “O experimento do ponto de fusão”).

4. **Ponto de ebulição (somente líquidos).** Isso é uma faixa “p.eb 96-98°C” (veja o Capítulo 19, “Destilação”).
5. **Rendimento.** Se você pesa o vial vazio e a tampa, tem a **tara**. Agora adicione seu produto e pese o vial completo. Subtraia a *tara* desse *peso bruto* para obter o **peso líquido** (rendimento, em gramas) do seu produto.
6. **Rendimento percentual.** Calcule o rendimento percentual (veja o Capítulo 2, “Mantendo um caderno de laboratório”), e coloque o valor no rótulo.

Pode ser que lhe peçam mais dados, mas as coisas enumeradas anteriormente são um bom começo no caminho rumo à boa técnica.

P.S. Rótulos presos com cola podem escorregar dos viais, e escritos a lápis podem se sujar. *Use sempre tinta à prova d'água!* E um pedaço de fita transparente sobre o rótulo vai mantê-lo no lugar.

CUIDADO! NÃO TOQUE NESSE VIAL

Bem-vindo ao “Aposte na sua nota”. A palavra secreta é **dissolver**. Pronuncie-a lentamente à medida que observa o forro da tampa de alguns viais se dissolvendo dentro de seu produto limpinho, tornando-o todo grudento. Isso pode acontecer. Uma boa maneira de evitar esse tipo de coisa é cobrir o vial com papel-alumínio antes de tampá-lo. Só tenha certeza de que o produto não vai reagir com o alumínio. Discuta bastante esse procedimento com seu professor.

O EXPERIMENTO DO PUNTO DE FUSÃO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Nunca refunde as amostras.*
- *Amostras muito pequenas. Se você consegue vê-las, consegue vê-las se fundindo.*

O **ponto de fusão** é a temperatura em que o primeiro cristal começa a se fundir até a temperatura em que o último cristal desaparece. Assim, o ponto de fusão (abreviado como p.fus) é na verdade uma **faixa de fusão**. Você deve registrá-lo como tal, ainda que seja *denominado* ponto de fusão, por exemplo, p.fus 147-149°C.

As pessoas sempre se referem ao *ponto* de fusão e nunca ao ponto de *fusão*. Existe esse impulso incontrolável e forte de relatar um número. Não importa o quanto eu já tenha pedido e gritado com as pessoas para *não* registrarem um número, elas sempre o fazem. Provavelmente é porque os manuais informam apenas um número, o limite superior.

Geralmente, os pontos de fusão são determinados por duas razões.

1. ***Determinação da pureza.*** Se você mede um ponto de fusão de seu composto e ele começa a se fundir a 60°C e não termina até 180°C, você pode suspeitar de que algo está errado. Uma faixa de fusão *maior que 2°C* geralmente indica um composto impuro. (Como acontece com todas as regras, há exceções. No entanto, não são muitas nesse caso.)
2. ***Identificação de amostras desconhecidas.***
 - a. Se você tem um sólido desconhecido, determine o ponto de fusão. Muitos livros (pergunte ao seu professor) contêm tabelas de pontos de fusão e listas de compostos que podem ter pontos de fusão específicos. Um deles pode ser sua amostra desconhecida. Você pode ter de escolher dentre 123 compostos. Um pouquinho difícil, mas não são todos os compostos do mundo. Quem sabe? Faça uma tentativa. Se não tiver mais nada, você sabe o ponto de fusão.

b. Pegue sua amostra desconhecida e misture-a *bem* com algum produto químico que você acha que pode ser a sua amostra desconhecida. Você pode não obter uma amostra do produto químico, mas pode pedir. Mostre que você sabe algo. Então,

(1) Se a mistura se fundir a uma temperatura *inferior*, em uma *faixa ampla*, sua amostra desconhecida não é o mesmo composto.

(2) Se a mistura se fundir à *mesma temperatura*, na *mesma faixa*, é um bom palpite de que sua amostra desconhecida é o *mesmo composto*. Todavia, tente novamente com uma proporção diferente da sua amostra desconhecida e do composto, só para ter certeza. Um ponto de fusão *inferior* com uma *faixa nítida* seria um caso especial denominado **mistura eutética**, e você, com todos os outros problemas do laboratório, simplesmente poderia acertar acidentalmente. Em exames orais de laboratório, esse procedimento é chamado de

“Determinação de um ponto de fusão misto.”

Na verdade, a “determinação de um ponto de fusão de uma *mistura*” é mais correto. Mas eu já vi isso dito de ambas as maneiras.

PREPARO DA AMOSTRA

Normalmente, você determina pontos de fusão em tubos finos de extremidades fechadas chamados de **tubos capilares**. Eles também são chamados de **tubos de ponto de fusão** ou ainda **capilares de ponto de fusão**. Os termos são intercambiáveis, e vou usar todos os três.

Às vezes, você pode ter um punhado de tubos que estão abertos em *ambas as extremidades*! Você não os utiliza como estão. Acenda um combustor e, antes de começar, feche uma das extremidades. Caso contrário, sua amostra vai cair do tubo (veja “Fechando tubos de ponto de fusão” mais à frente neste capítulo).

Determine o ponto de fusão apenas de substâncias *sólidas secas*, *nunca* de líquidos ou soluções de sólidos *em* líquidos ou de sólidos úmidos ou mesmo umedecidos. Somente de sólidos secos!

Para ajudar a secar sólidos umedecidos, coloque-o em um pedaço de papel de filtro e enrole o papel no sólido. Pressione. Repita até o papel não se umedecer mais. Você pode ter de usar pedaços novos de papel. Tente não deixar fibras do papel de filtro na amostra, ok?

Eventualmente, você pode ficar tentado a secar amostras sólidas num forno. *Não faça isso* — a menos que receba instruções específicas para tal. Conheço alguns alunos que decompuseram seus produtos em fornos e sob lâmpadas de calor. Com o tempo que economizam decompondo rapidamente seus produtos, eles podem repetir todo o experimento.

Enchendo o Tubo de Ponto de Fusão

Coloque uma pequena quantidade de sólido *seco* num papel de filtro novo (Fig. 12.1). Aperte a extremidade aberta do tubo capilar no meio da pilha de material. Uma parte do material deve ficar presa no tubo. *Cuidadosamente*, vire o tubo ao contrário, tendo cuidado para não deixar o sólido cair do tubo, até a extremidade fechada ficar para baixo. Remova qualquer sólido que tenha grudado no lado de fora. Agora, o sólido deve ser compactado. Se você tiver problema para usar o papel de filtro, pode colocar o sólido num vidro de relógio em vez do papel de filtro.

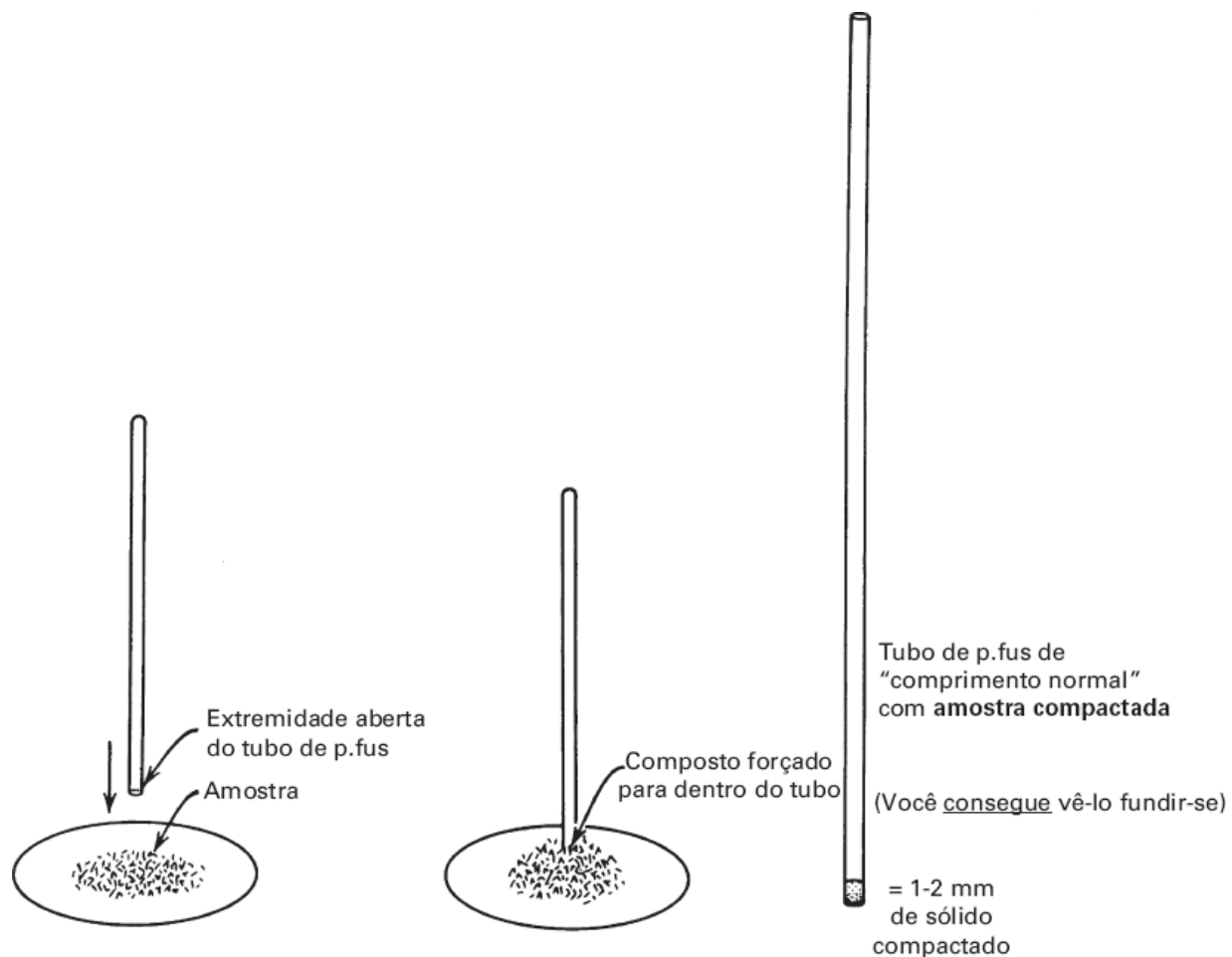


FIGURA 12.1 Enchendo um tubo de ponto de fusão.



FIGURA 12.2 Fechando um tubo de p.fus com uma chama.

Tradicionalmente, o tubo capilar, virado verticalmente com a *extremidade aberta para cima*, é batido com uma lixa ou preso na bancada.

A menos que feitas *cuidadosamente*, essas operações *podem quebrar o tubo*. Um método mais seguro é deixar a *extremidade fechada* cair *para baixo*, através de um pedaço de tubo de vidro. Você pode até usar seu condensador ou a coluna de destilação para essa finalidade. Quando o capilar bate na bancada, o composto será forçado para a extremidade fechada. Você pode ter de fazer isso diversas vezes. Se não houver bastante material no tubo de p.fus, empurre a extremidade aberta do tubo no montículo de material e compacte-o novamente. Use seu próprio julgamento; consulte seu professor.

Use a menor quantidade de material que possa ser vista se fundindo.

Fechando Tubos de Ponto de Fusão

Se você tem tubos de ponto de fusão que estão *abertos em ambas as extremidades* e você tenta determinar um ponto de fusão com um deles, não será surpresa se seu composto sair do tubo. Você vai ter de *fechar uma das extremidades* para evitar que sua amostra saia (Fig. 12.2). Então, acenda um combustor e obtenha uma pequena chama azul “firme”. Lentamente, encoste a extremidade do tubo na lateral da chama e mantenha-o aí. Você deverá obter uma chama amarela de sódio, e o tubo estará fechado. Não há necessidade de girar o tubo. E, lembre-se, *encoste — apenas encoste* — na borda da chama, e mantenha o tubo lá. Não pense que você tem de empurrar o tubo todo na chama.

DICAS SOBRE PONTO DE FUSÃO

1. Use apenas a menor amostra que você puder ver se fundindo. Amostras maiores se aquecerão irregularmente.

2. Compacte o material o máximo que conseguir. Deixado solto, ele vai se aquecer desigualmente.
3. Nunca refunda qualquer amostra. Elas podem sofrer mudanças químicas horríveis, como oxidação, reagrupamento ou decomposição.
4. Prepare mais de uma amostra. Uma é fácil, duas mais fácil ainda. Se algo der errado com uma, você terá a outra. Operação dupla ou mesmo tripla são comuns.

APARELHO DE TEMPERATURA DE FUSÃO (MEL-TEMP)

O aparelho Mel-Temp (Fig. 12.3) substitui o tubo de Thiele ou métodos de bécher aberto e óleo quente (veja “Utilização do tubo de Thiele” mais adiante neste capítulo). Antes de usar o aparelho, há algumas coisas que você deve procurar.

1. **Cabo de força.** Leva energia AC até o aparelho. Deve ser ligado a uma tomada da parede. [Veja J. E. Leonard e L. E. Mohrmann, *J. Chem. Educ.*, **57**, 119 (1980) para uma modificação na escrita de unidades mais antigas para torná-las menos letais. Parece que, mesmo com o cabo de três pinos, ainda existe risco de choque. *Tenha certeza de que seu professor sabe disso!*]

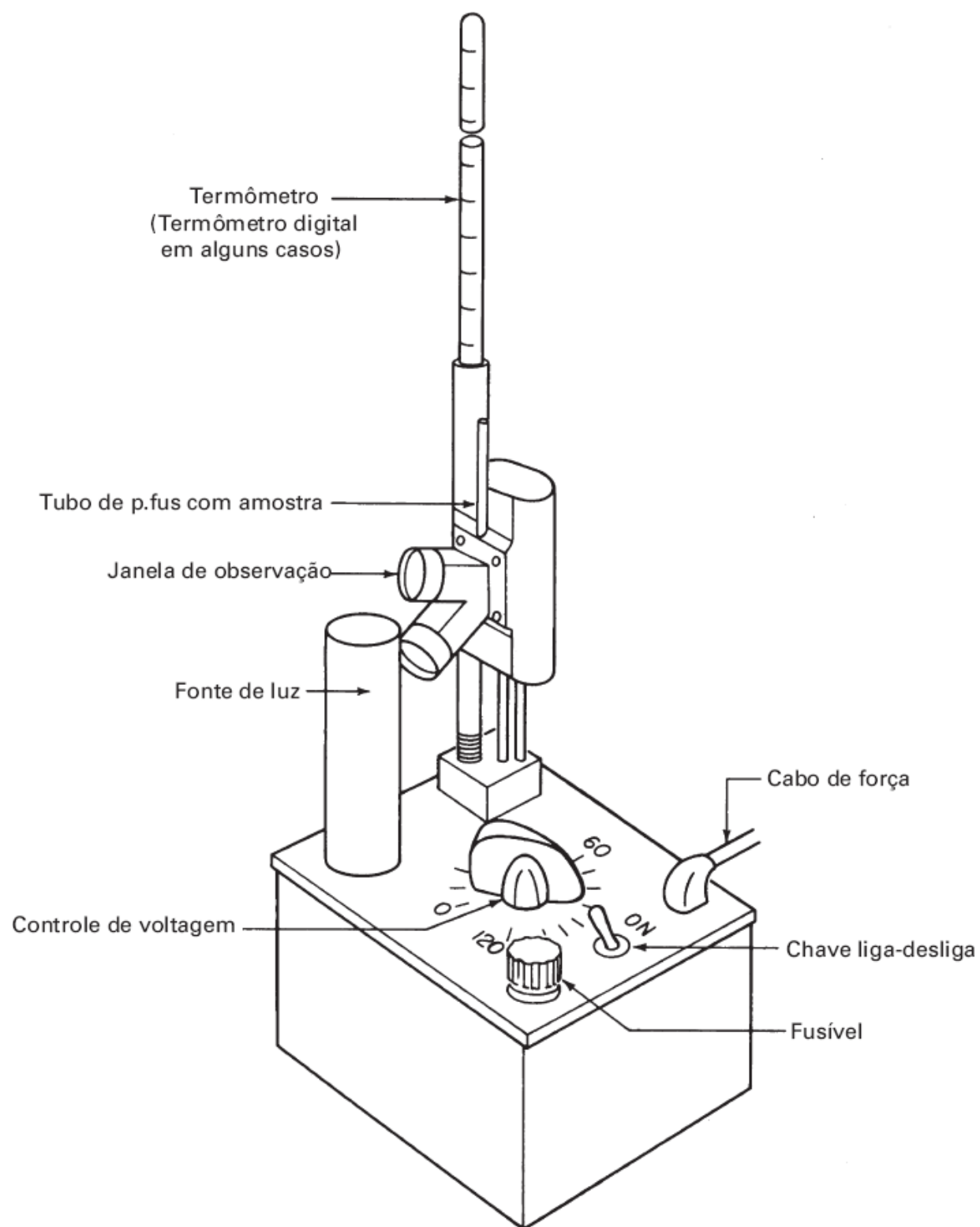


FIGURA 12.3 O aparelho Mel-Temp.

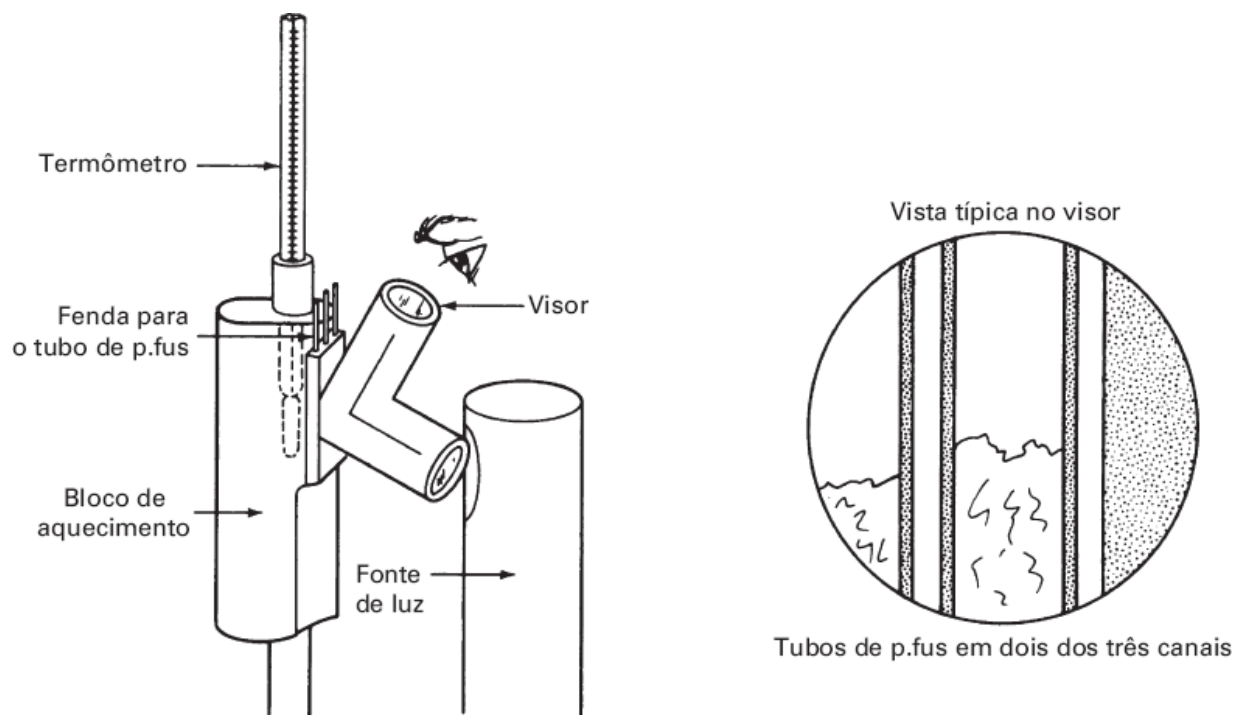


FIGURA 12.4 Vista amplificada do sistema de visualização do aparelho Mel-Temp.

2. **Chave liga-desliga.** Liga e desliga o aparelho.
3. **Fusível.** Fornece proteção elétrica para o aparelho.
4. **Controle de voltagem.** Controla a *taxa* de aquecimento, *não a temperatura!* Quanto maior o valor, mais rápido a temperatura aumenta.
5. **Fonte de luz.** Fornece iluminação para as amostras.
6. **Visor.** Amplia a amostra (Fig. 12.4).
7. **Termômetro.** Mostra a temperatura da amostra, e te faz passar mal quando você não tem cuidado e o estoura no suporte.

OPERAÇÃO DO APARELHO MEL-TEMP

1. *Imagine você se queimando se não for cuidadoso.* Nunca suponha que o aparelho está frio. Leia a temperatura e espere que o bloco de aquecimento esfrie se a temperatura estiver inferior de 20°C abaixo do ponto de fusão do seu composto. Você terá de esperar que o bloco esfrie até a temperatura ambiente se não tiver qualquer ideia do ponto de fusão aproximado do seu composto.
2. Coloque o tubo de p.fus com a amostra em um dos três canais na abertura na parte superior do aparelho (Fig. 12.4).
3. Ajuste o controle de voltagem para zero, se for necessário. Existe muita gente que não retorna o controle para a posição inicial quando termina de usar o equipamento.
4. Ligue a chave. A fonte de luz deverá iluminar a amostra. Caso contrário, peça ajuda.
5. Agora a ciência vira arte. Ajuste o *controle de voltagem* para *qualquer* valor conveniente. O ponto é aumentar *até* 20°C do ponto de fusão *suposto*. Se você não tem ideia de qual seria o ponto de fusão, isso pode requerer diversas operações à medida que você passa pelos pontos com um aumento de temperatura de $5\text{-}10^{\circ}\text{C}$ por minuto. Um valor conveniente seria 40. Trata-se apenas de uma sugestão, não uma profissão de fé.
6. Depois de ter fundido uma amostra, *jogue-a fora!*
7. Uma vez tendo uma ideia do ponto de fusão (ou procurado no manual, ou alguém lhe disse), *pegue uma amostra recém-preparada* e leve a temperatura rapidamente a cerca de $5\text{-}10^{\circ}\text{C}$ *por minuto até* 20°C desse ponto de fusão aproximado. Então, diminua o *controle de voltagem* para obter um *aumento de* 2°C *por minuto*. Paciência!
8. Quando os primeiros cristais *começarem a se fundir*, registre a temperatura. Quando o *último cristal desaparecer*, registre a

temperatura. Se ambos os pontos parecerem ser os mesmos, ou a amostra é extremamente pura ou o aumento de temperatura foi *rápido demais*.

9. Desligue a chave. Você pode ajustar o controle de voltagem em zero para a próxima pessoa.
10. Remova todos os tubos capilares.

Nunca utilize um pano ou uma esponja úmida para esfriar rapidamente o bloco de aquecimento. Isso pode empenar o bloco para sempre. Você pode usar um bloco de metal frio para esfriá-lo se estiver com pressa. Cuidado. Se escorregar a mão, você pode se queimar.

O APARELHO DE FISHER-JOHNS

O aparelho de Fisher-Johns (Fig. 12.5) é diferente pelo fato de não utilizar tubos capilares para prender a amostra. Em vez disso, você faz um sanduíche da sua amostra entre duas placas circulares (finas janelas de vidro) sobre um bloco de aquecimento. Esse tipo de aparelho de ponto de fusão é chamado de **plataforma quente**. Vem completo com refletor. Procure pelo seguinte:

1. **Cabo de força** (na parte de trás). Leva energia AC até o aparelho. Deve ser ligado a uma tomada de parede.
2. **Chave liga-desliga**. Liga e desliga o aparelho.
3. **Fusível** (também na parte de trás). Fornece proteção elétrica para o aparelho.
4. **Controle de voltagem**. Controla a *taxa* de aquecimento, *não a temperatura*! Quanto maior o valor, mais rápido a temperatura aumenta.

5. **Luz da plataforma.** Fornece iluminação para as amostras.
6. **Visor.** Amplia a amostra.
7. **Termômetro.** Fornece a temperatura da amostra.
8. **Tampa da extremidade do termômetro.** Evita que o termômetro caia. Se a tampa ficar frouxa, o termômetro tende a falhar e as marcações viram. Não tente eliminar esse problema enquanto o aparelho estiver quente. Deixe-o esfriar para não se queimar.
9. **A plataforma quente.** É o bloco de aquecimento sobre o qual as amostras são fundidas.

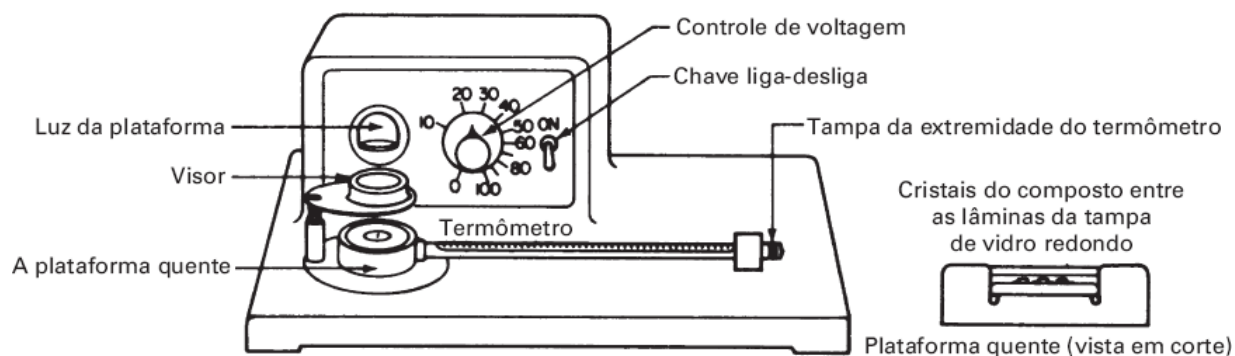


FIGURA 12.5 O aparelho de Fisher-Jones.

OPERAÇÃO DO APARELHO DE FISHER-JOHNS

1. *Não suponha que o aparelho está frio.* Essa é uma boa maneira de se queimar. Leia a temperatura, e espere que o bloco de aquecimento esfrie até que a temperatura seja inferior a 20°C abaixo do ponto de fusão do seu composto. Você terá de esperar que o bloco esfrie até a temperatura ambiente se não tiver qualquer ideia do ponto de fusão aproximado do seu composto.

2. Mantenha seus dedos sujos fora das tampas de lâmina. Use pinças.
3. Coloque uma lâmina da tampa de vidro redondo limpa no reservatório na plataforma quente. *Nunca funda quaisquer amostras diretamente sobre a plataforma de metal.* Nunca!
4. Coloque alguns cristais sobre o vidro. Não muitos. Logo que você consiga ver os cristais se fundirem, estará tudo certo.
5. Coloque a outra lâmina da tampa de vidro redondo sobre a parte superior dos cristais para formar um sanduíche.
6. Ajuste o controle de voltagem para zero, se já não estiver nessa posição.
7. Ligue a chave. A fonte de luz deverá iluminar a amostra. Caso contrário, peça ajuda!
8. Agora a ciência vira arte. Ajuste o *controle de voltagem* para *qualquer* valor conveniente. O ponto é aumentar até um valor próximo de 20°C do ponto de fusão *suposto*. Se você não tem ideia de qual seria o ponto de fusão, isso pode requerer diversas operações à medida que você passa pelos pontos com um aumento de temperatura de $5\text{-}10^{\circ}\text{C}$ por minuto. Um valor conveniente seria 40. Trata-se apenas de uma sugestão, não uma profissão de fé.
9. Depois de ter fundido a amostra, deixe-a esfriar, e remova o sanduíche da amostra e as lâminas de tampa. *Jogue-a fora!* Use um recipiente de descarte apropriado.
10. Uma vez tendo uma ideia do ponto de fusão (ou procurado no manual, ou alguém lhe disse), *pegue uma amostra recém-preparada* e leve a temperatura rapidamente a cerca de $5\text{-}10^{\circ}\text{C}$ *por minuto* até *cerca de* 20°C desse ponto de fusão aproximado. Então, diminua o *controle de voltagem* para obter um *aumento de* 2°C *por minuto*. Paciência!

11. Quando os primeiros cristais *começarem a se fundir*, anote a temperatura. Quando o último cristal *desaparecer*, anote a temperatura. Se ambos os pontos parecerem ser os mesmos, ou a amostra é extremamente pura ou o aumento de temperatura foi *rápido demais*.
12. Desligue a chave. Agora ajuste o controle de voltagem para zero.
13. Deixe a plataforma esfriar, então remova o sanduíche.

O APARELHO DE THOMAS-HOOVER

O aparelho de Thomas-Hoover (Fig. 12.6) é o equivalente eletromecânico do tubo de Thiele ou dos métodos de bécher aberto e de óleo quente (veja “Utilização do tubo de Thiele” mais adiante neste capítulo). Ele apresenta muitos recursos, e você deverá procurar pelo seguinte:

1. ***Caixa de luz.*** Na parte superior do aparelho na direção da traseira, uma caixa contém uma lâmpada fluorescente por trás do termômetro. Do lado direito dessa caixa ficam as chaves da lâmpada fluorescente.

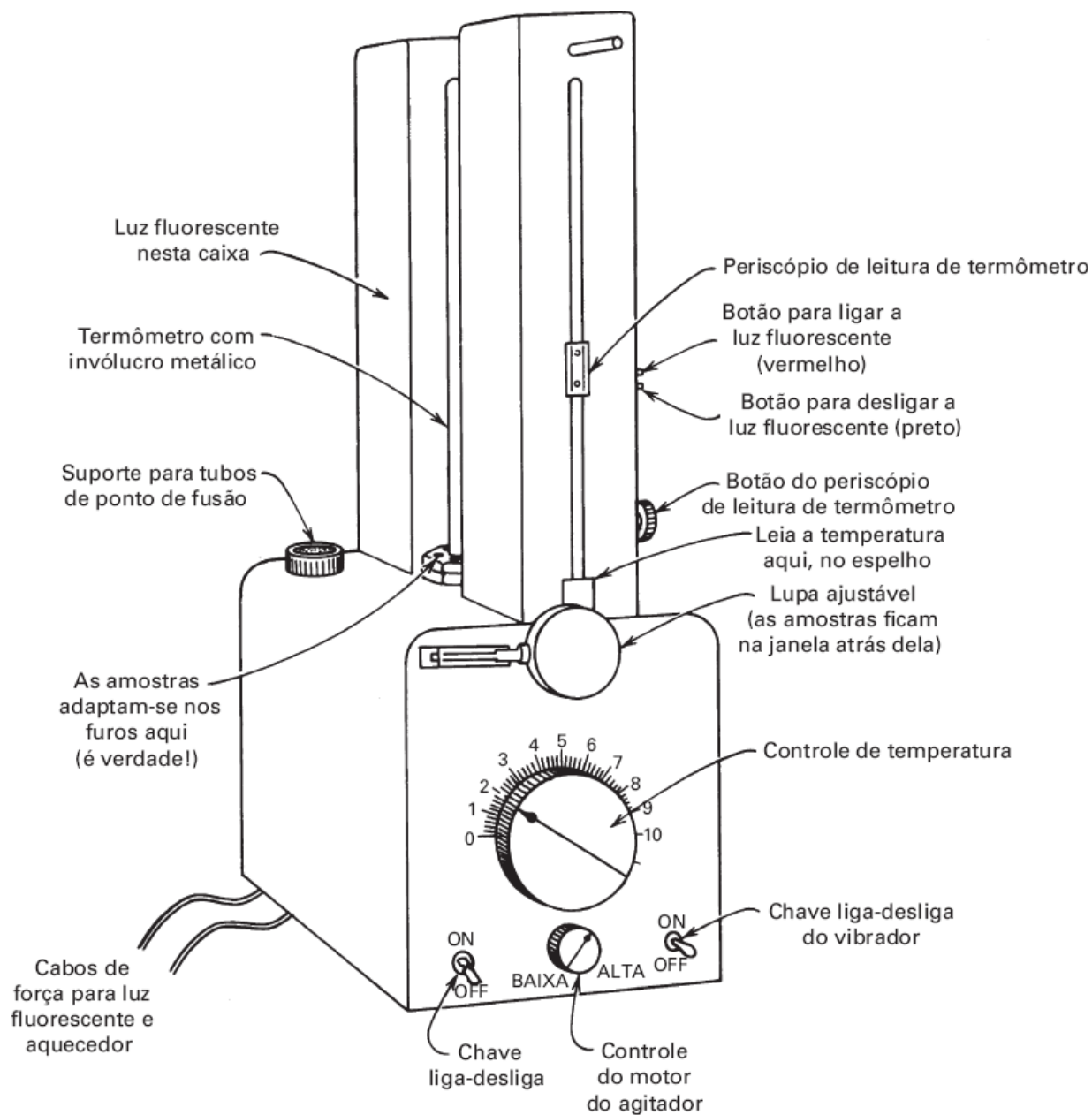


FIGURA 12.6 O aparelho de Thomas-Hoover.

Já me disseram que existem versões sem a caixa de luz. Eu poderia escrever outro conjunto completo de instruções para esse tipo, ou, se você tem um aparelho desses, pode tentar ignorar qualquer coisa pertinente à caixa de luz.

2. **Chaves da lâmpada fluorescente.** Dois botões. Pressione e mantenha o botão vermelho pressionado para acender a lâmpada; pressione o

botão preto para desligar a lâmpada.

3. **Termômetro.** Um termômetro especial de 300°C num invólucro metálico fica imerso no banho de óleo, na parte inferior do aparelho. Existem duas fendas no invólucro, de modo que a luz ilumina a escala do termômetro por detrás e permite a leitura da escala do termômetro pela frente por meio de um periscópio de termômetro.
4. **Periscópio do termômetro.** Na frente do termômetro, esse periscópio permite a leitura de uma pequena seção ampliada da escala do termômetro. Girando-se o pequeno botão, no lado direito inferior desse conjunto, você rastreia o movimento da linha de mercúrio, e uma imagem da linha e da escala de temperatura aparece em um espelho estacionário acima da área de visualização da amostra.
5. **Área de visualização da amostra.** Uma abertura circular é feita na frente da caixa metálica de modo que você consegue ver suas amostras nos tubos capilares (e o bulbo do termômetro), todos em banho de óleo. Você coloca os tubos dentro do banho de óleo por meio dos furos da plataforma de tubos capilares.
6. **Plataforma de tubos capilares.** Em um semicírculo perto do fundo do termômetro recoberto pelo invólucro metálico, atrás do periscópio do termômetro, ficam cinco furos, através dos quais você pode colocar seus capilares de ponto de fusão.
7. **Aquecedor.** Controla a taxa de aquecimento, não a temperatura. Quanto maior o ajuste, mais rápido a temperatura aumenta. No Hudson Valley Community College colocamos um batente, e você pode girar o indicador no máximo até o número 7. Quando chega a 10, você sempre sente cheiro de fumaça do óleo. Não faça isso.
8. **Chave liga-desliga.** Liga e desliga o aparelho.

9. **Controle do motor do agitador.** Fixa a velocidade do agitador no sentido de baixa para alta.
10. **Chave liga-desliga do vibrador.** Liga ou desliga o vibrador. Trata-se de uma chave com retorno de mola, então você deve segurar a chave na posição LIGA. Solte-a e ela volta para DESLIGA.
11. **Cabos de força.** Um cabo leva energia até o aquecedor, agitador, luz de amostra e vibrador. O outro cabo leva energia para a luz fluorescente atrás do termômetro. Tenha certeza de ligar ambos os cabos a tomadas na parede.

OPERAÇÃO DO APARELHO DE

THOMAS-HOOVER

1. Se a luz fluorescente para o termômetro não estiver acesa, pressione o botão vermelho no lado direito da caixa de luz, e mantenha-o pressionado por um instante para acender a lâmpada. A lâmpada deverá permanecer acesa depois que você soltar o botão.
2. Olhe no periscópio do termômetro, gire o pequeno botão no lado direito inferior da base do periscópio e ajuste o periscópio para encontrar a parte superior da linha de mercúrio do termômetro. Leia a temperatura. Espere que o banho de óleo esfrie, se a temperatura estiver menos de 20°C abaixo do ponto de fusão aproximado do seu composto. Você terá de esperar até que o banho fique à temperatura ambiente se não tiver qualquer ideia do ponto de fusão. Você não vai querer mergulhar sua amostra num óleo que esteja muito quente, pois a amostra poderia derreter rapidamente ou fundir-se a uma temperatura incorreta.

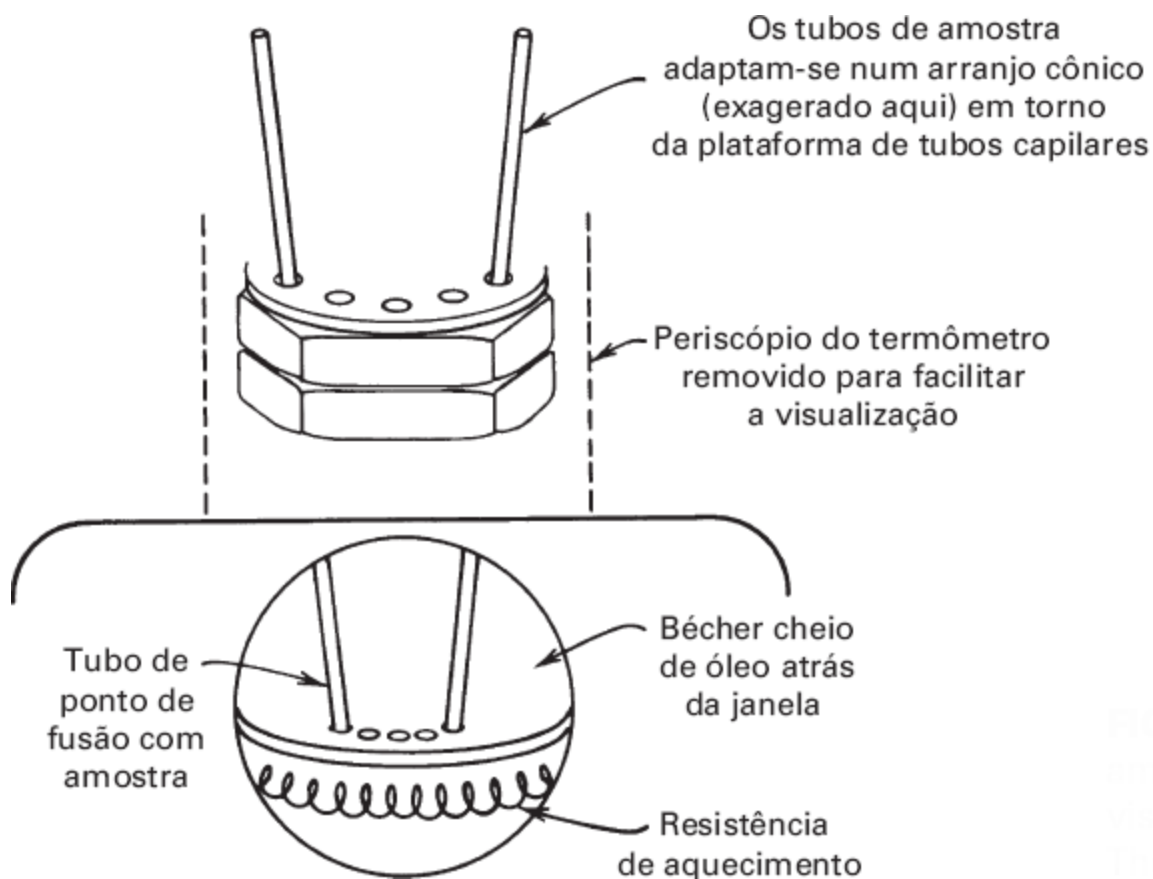


FIGURA 12.7 Vista ampliada do sistema de visualização do aparelho de Thomas-Hoover.

3. Gire o controle de voltagem para zero, se já não estiver nessa posição.
4. Ligue a chave. O banho de óleo deverá estar iluminado.
5. Insira seu tubo capilar numa das aberturas para tubo capilar na plataforma de tubos capilares. *Isso não é simples.* Tenha cuidado. Se você trincar um tubo nesse ponto, todo o aparelho poderá ter de ser desmontado para remoção dos pedaços. Você tem de inclinar o tubo no sentido da abertura central e inclinar o tubo na sua direção (você de frente para o instrumento) ao mesmo tempo (Fig. 12.7). O tubo capilar tem de encontrar um segundo conjunto de furos, então você tem que inclinar o tubo na direção do centro.

6. Ajuste a lupa para ter a melhor visão da sua amostra.
7. Gire o botão do agitador para que a marca do botão fique perto da metade entre as marcações de lento e rápido, no painel dianteiro. Isso é apenas uma sugestão. Não tenho nenhuma razão especial para fazer isso.
8. Ajuste o periscópio do termômetro para ter uma boa visão da parte superior da linha de mercúrio do termômetro.
9. Agora a ciência vira arte. Ajuste o *controle de calor* para *qualquer* valor conveniente. O ponto é aumentar até *cerca de 20°C* do ponto de fusão *suposto*. Se você não tem ideia de qual seria o ponto de fusão, isso pode requerer diversas operações à medida que você passa pelos pontos com um aumento de temperatura de 5-10°C por minuto. Um valor conveniente seria 4. Trata-se apenas de uma sugestão, não uma profissão de fé.
10. Lembre-se de que você tem de ficar ajustando o periscópio do termômetro para manter a parte superior da linha de mercúrio centralizada na imagem.

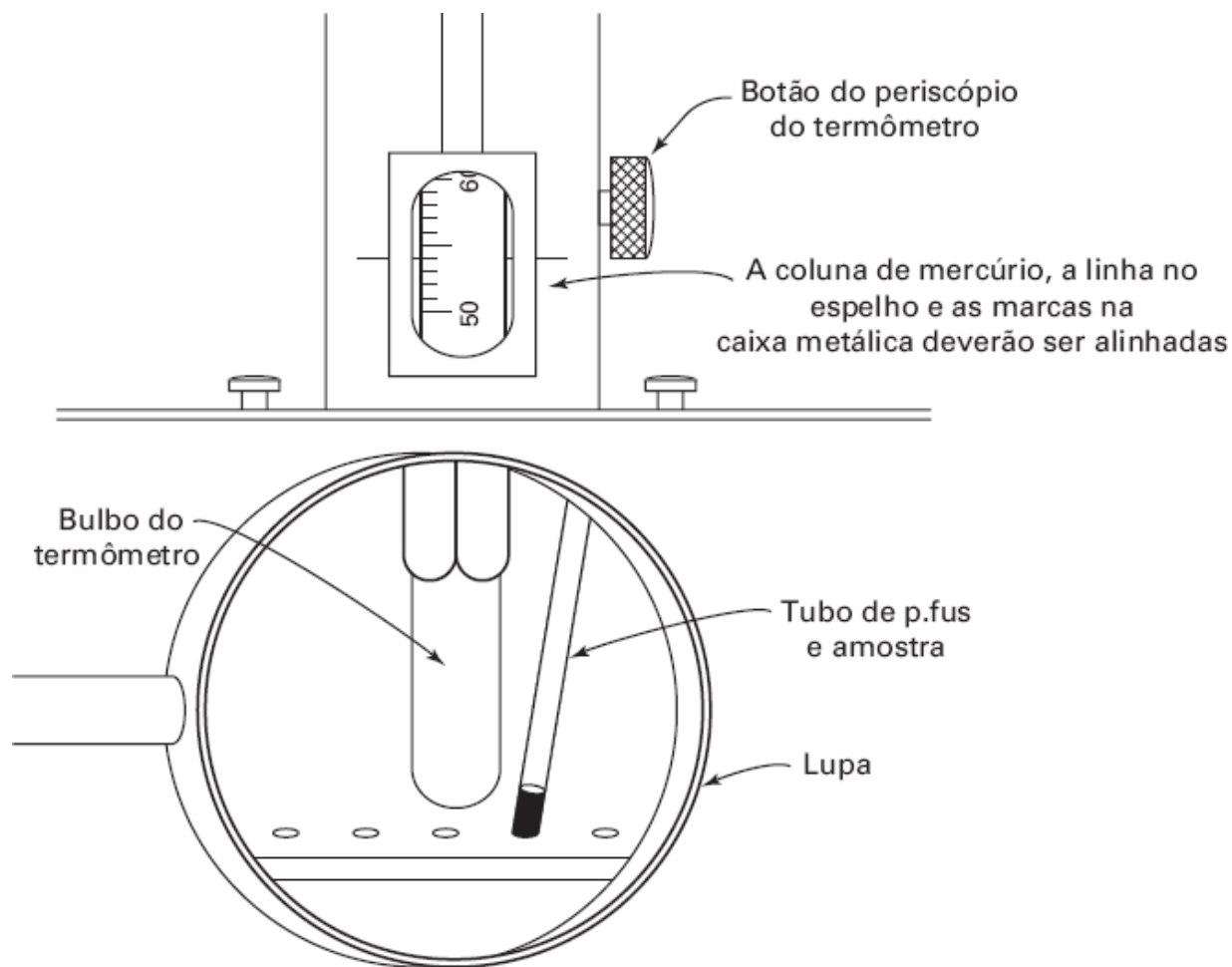


FIGURA 12.8 Lendo a temperatura.

11. Depois de ter fundido uma amostra, *jogue-a fora!*
12. Uma vez tendo uma ideia do ponto de fusão (ou procurado no manual, ou alguém lhe disse), *pegue uma amostra recém-preparada* e leve a temperatura rapidamente a cerca de $5-10^{\circ}\text{C}$ por minuto até perto de 20°C desse ponto de fusão aproximado. Então, diminua o controle de calor para obter um aumento de 2°C por minuto. Paciência!
13. Quando os primeiros cristais *começarem a se fundir*, registre a temperatura. Quando o *último cristal desaparecer*, registre a temperatura. Se ambos os pontos parecerem ser os mesmos, ou a amostra é extremamente pura ou o aumento de temperatura foi *rápido*

demais. Se você registra a temperatura com a linha indicadora horizontal no espelho casada com as linhas gravadas em ambos os lados da janela do periscópio e a parte superior da linha de mercúrio ao mesmo tempo, você estará vendo a escala do termômetro de frente. Isso vai lhe dar o menor erro na *leitura* da temperatura (Fig. 12.8).

14. Não gire muito o controle além de 7. Você pode atingir um pouco mais do que 250°C com esse ajuste, e isso deverá ser *muito* para qualquer composto sólido que você possa preparar no laboratório de orgânica. Acima desse ajuste, há real risco de ferver o óleo.
15. Desligue a chave. Você pode ajustar o *controle de calor* em zero para a próxima pessoa.
16. Pressione o botão preto no lado direito da caixa de luz, e desligue a lâmpada fluorescente.
17. Remova todos os tubos capilares e descarte-os de forma apropriada.

Existem no mercado alguns outros aparelhos de ponto de fusão elétricos, e em sua maioria funcionam da mesma forma. Um **suporte de amostra, lupa de aumento e controle de voltagem** são comuns; um recurso aparentemente essencial desses dispositivos é que as marcas do disco quase *nunca* são ajustes de temperatura. Isto é, um ajuste de **60** não dará uma temperatura de 60°C, mas provavelmente mais alta.

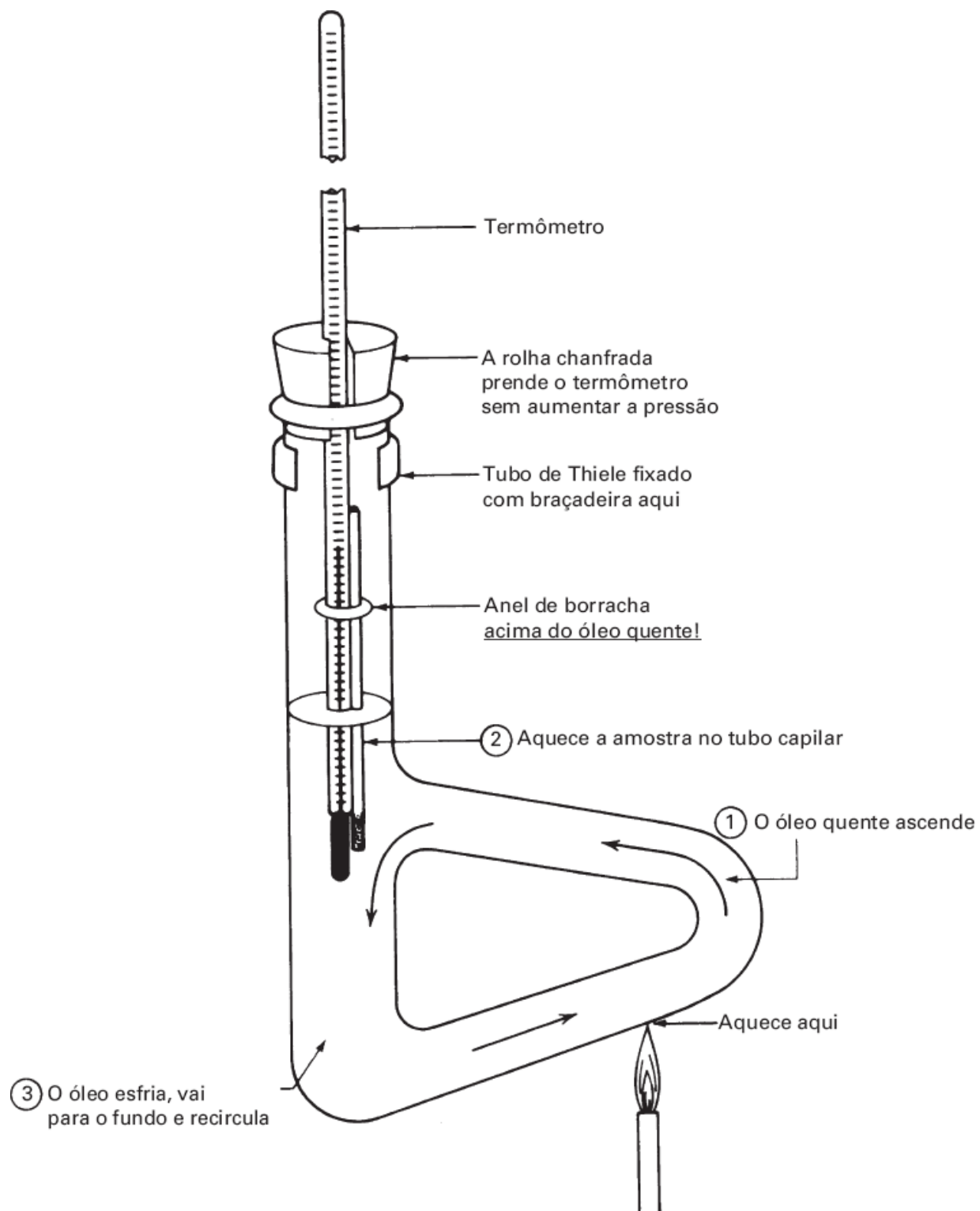


FIGURA 12.9 Determinando pontos de fusão com o tubo de Thiele.

UTILIZAÇÃO DO TUBO DE THIELE

Com o tubo de Thiele (Fig. 12.9), você usa óleo quente para transferir calor uniformemente para sua amostra em um capilar de ponto de fusão, exatamente como o bloco metálico do aparelho Mel-Temp faz. Você aquece o óleo no braço lateral e ele se expande. O óleo quente sobe pelo braço lateral, aquecendo sua amostra e o termômetro, assim que ele os toca. Agora o óleo está mais frio, e desce para o fundo do tubo onde é aquecido novamente com um combustor. Esse ciclo prossegue automaticamente à medida que você faz o experimento do ponto de fusão no tubo de Thiele.

Não coloque água no tubo, ou quando você aquecê-lo a água poderá ferver e jogar óleo quente em você. Vamos começar do início.

Limpeza do Tubo

Isso é meio complicado, então não faça sem seu professor dizer para fazer. Além disso, verifique tudo com seu professor *antes* de você colocar óleo novo no tubo.

1. Derrame o óleo antigo em um recipiente apropriado e deixe o tubo drenar.
2. Use um hidrocarboneto como solvente (hexano, ligroína, éter de petróleo — e *sem chamas!*) para dissolver o óleo restante.
3. Utilize água e sabão e, fazendo o trabalho pesado, limpe o tubo e enxágue realmente bem.
4. Seque o tubo completamente em uma estufa (geralmente $> 100^{\circ}\text{C}$). Cuidadosamente, retire-o da estufa e deixe-o esfriar.
5. Deixe seu professor examinar o tubo. Se ele disser tudo bem, *então* adicione um pouco de óleo novo. Observe-o. Primeiramente, *não*

deve haver água. Em segundo lugar, não encha o tubo demais. Normalmente, o óleo se expande à medida que você aquece o tubo. Se você tiver enchido demais, o óleo vai se mover para fora e pegar você.

Aprontando a Amostra

Aqui você usa um tubo capilar de ponto de fusão cheio (veja no início deste capítulo “Enchendo o tubo de ponto de fusão”) e fixa-o diretamente ao termômetro. Infelizmente, o termômetro tem saliências; há alguns problemas, e você pode quebrar o tubo ao fixá-lo ao termômetro.

1. Veja se existe ou corte um anel de borracha fina de um pedaço de tubo de borracha.
2. Coloque o *fundo* do tubo de p.fus cheio *logo acima* do lugar onde o termômetro tem sua constrição (Fig. 12.10), e cuidadosamente passe o anel de borracha sobre o tubo de p.fus.

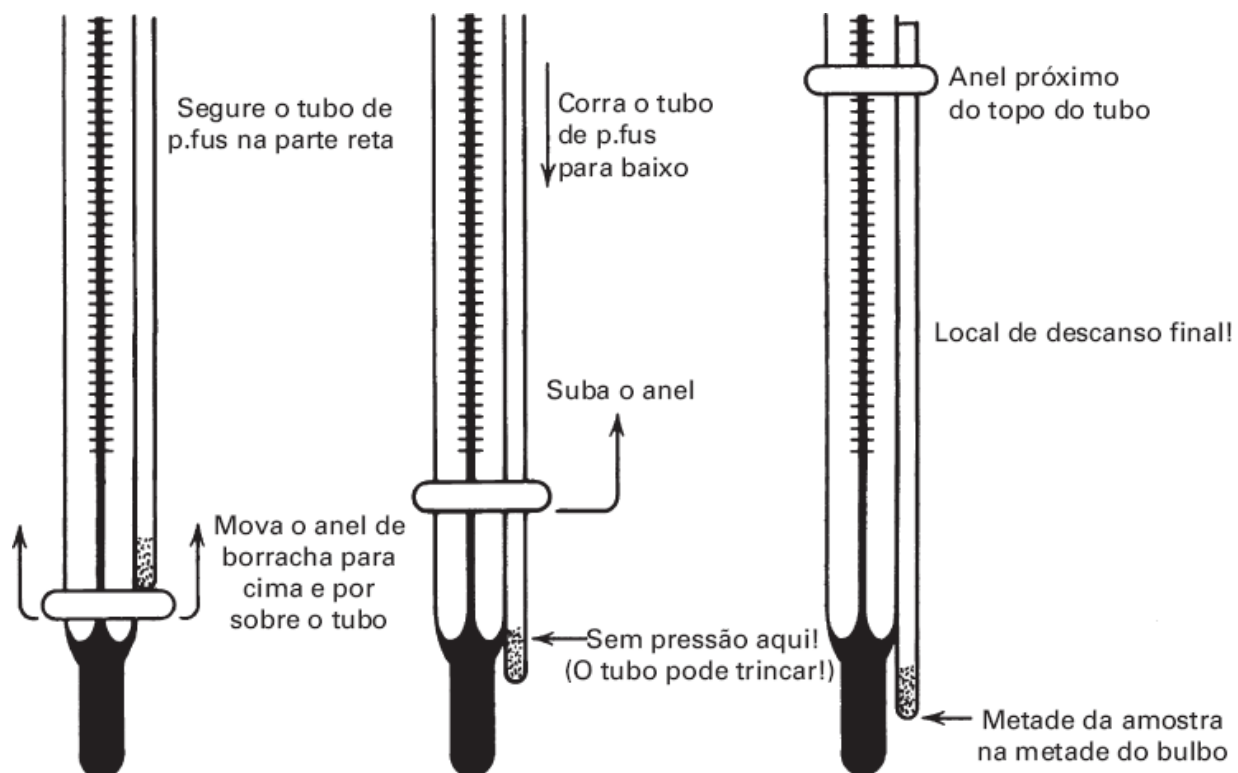


FIGURA 12.10 Fixando o tubo de p.fus ao termômetro sem desastre.

3. Reposicione o tubo de modo que a amostra fique próxima do centro do bulbo e o anel de borracha fique próximo da extremidade aberta. *Certifique-se de que o tubo está na vertical.*
4. Role o anel de borracha para cima até próximo do topo do tubo de p.fus, fora da trajetória de risco.

Submersão do Tubo de Ponto de Fusão

Existem mais formas de manter o termômetro suspenso no óleo do que me importei em enumerar. Você pode cortar ou lixar um chanfro no lado da cortiça, fazer um furo e inserir o termômetro (*cuidado!*). Finalmente, tampe o tubo de Thiele e mergulhe o tubo de p.fus (Fig. 12.9). O chanfro está lá de modo que a pressão não aumentará à medida que o tubo é aquecido. *Mantenha o chanfro aberto, ou a montagem pode explodir.*

Porém, isso requer perfurar ou escavar as cortiças, algo que você tenta evitar. (Por que usar material de junta de vidro esmerilhado no laboratório de graduação?) Você pode prender *delicadamente* um termômetro e uma cortiça em uma braçadeira (Fig. 12.11). No entanto, sem muita pressão!

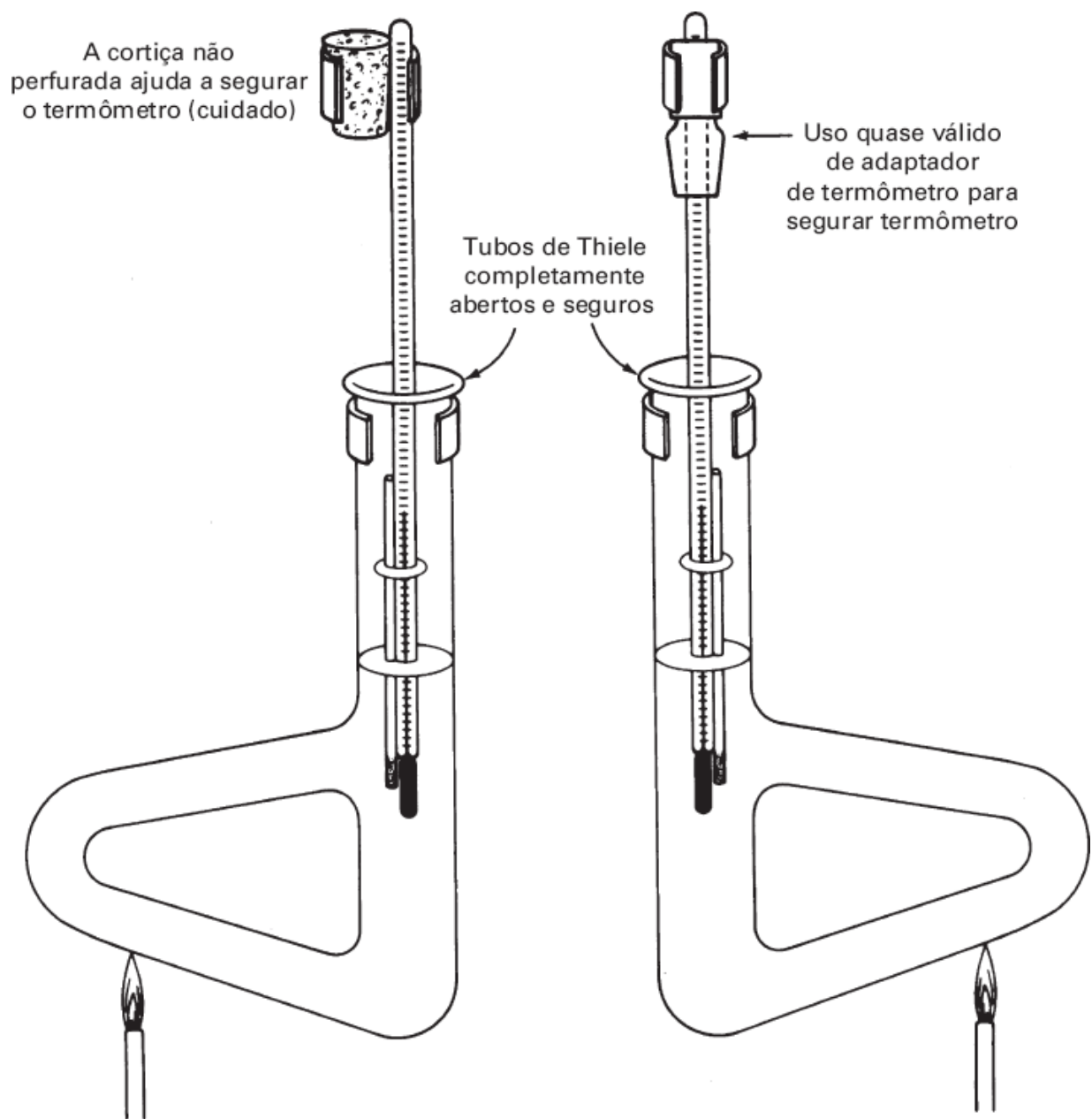


FIGURA 12.11 Termômetro suspenso em segurança com o tubo de Thiele.

Finalmente, você pode colocar o termômetro no **adaptador de termômetro** e suspendê-lo, preso delicadamente pela parte de borracha do adaptador, não pela extremidade de vidro esmerilhado. Colocar braçadeira em vidro esmerilhado vai riscar a junta.

Aquecendo a Amostra

O termômetro devidamente preso é montado no tubo de Thiele conforme a Fig. 12.9. Olhe essa figura *agora*, e lembre-se de aquecer o tubo *cuidadosamente — sempre cuidadosamente — na dobra. Então*,

1. Se você não conhece o ponto de fusão da amostra, aqueça o óleo bastante rapidamente, *mas não mais que 10°C por minuto*, para ter uma ideia aproximada do ponto de fusão. E será de fato aproximada, pois a temperatura do termômetro normalmente não é a da amostra.
2. Depois de essa amostra ter fundido, levante o termômetro e o tubo da amostra que está fixado *cuidadosamente (pode estar QUENTE)* pelo termômetro para cima na braçadeira, até eles ficarem *apenas fora do óleo*. Dessa maneira o termômetro e a amostra podem esfriar, e o óleo quente pode escoar. Espere que o termômetro esfrie até próximo da temperatura ambiente antes de removê-lo inteiramente do tubo. Limpe o que ficar de óleo, recarregue o tubo de ponto de fusão (*nunca refunda amostras fundidas*) e tente novamente. E aqueça a 2°C por minuto dessa vez.

EXERCÍCIOS

1. “Se você consegue vê-lo, consegue vê-lo se fundindo.” Essa frase deveria indicar a quantidade de sólido em um tubo de ponto de fusão. Se alguém colocou cerca de um quarto de polegada (6,35 mm) de sólido no tubo, ele deveria fazer um exame de vista?
2. Defina “ponto de fusão”.
3. Quão rápido deve ser o aquecimento de uma amostra em um capilar de ponto de fusão?

4. Por que não refundir amostras? Elas não esfriam e solidificam exatamente da maneira inversa a que foram aquecidas e fundidas?
5. Defina “ponto de congelamento”.

OceanofPDF.com

RECRISTALIZAÇÃO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Solvente demais e seus cristais não voltam a aparecer.*

A essência de uma recristalização é a **purificação**. Uma vez que os compostos contaminados, impuros, tenham sido limpos, purificados, eles podem então aparecer em público novamente. A sequência de eventos que você utilizará vai depender bastante de quão misturado está o seu produto final e de quão solúvel ele é em vários solventes.

De qualquer maneira, você vai ter de se lembrar de algumas coisas.

1. Encontre um solvente que *dissolva o sólido enquanto está quente*.
2. O mesmo solvente *não deverá dissolvê-lo enquanto está frio*.
3. O *solvente frio* deve manter as impurezas dissolvidas nele *para sempre*.

Esse é o principal problema. E requer certa experimentação. Novamente, a arte na ciência. Em geral, você sabe o que deve ter preparado e, com isso, a tarefa fica mais fácil. Ela exige uma observação no seu **caderno de laboratório** e, possivelmente, um **manual** (veja o Capítulo 2, “Mantendo um caderno de laboratório” e o Capítulo 3, “Interpretando *handbooks*”). Você tem os dados de solubilidade do composto em seu caderno. “O que é isso?”, você dirá. *Você não tem os dados em seu caderno de laboratório?* Parabéns, você ganhou a nota mais baixa nesse curso.

As informações (provenientes de um *handbook*) sobre seu composto, e que devem constar do seu caderno de laboratório, poderiam dizer, para álcool (significando álcool *etílico*), **s.q.** Como isso significa solúvel em álcool **q**uente, implica que é **i**nsolúvel em álcool frio (e você fica pensando o que o **i** significa). Então, álcool provavelmente é um bom solvente para recristalização daquele composto. Além disso, verifique a **cor** ou a **forma cristalina**. Isso é importante, considerando que:

1. Uma coloração em um produto supostamente branco é uma impureza.

2. Uma coloração em um produto colorido *não* é uma impureza.
3. A *cor errada* em um produto é uma impureza.

Normalmente, você admite que as impurezas estão presentes em pequenas quantidades. Com isso, você não tem de imaginar quais as possíveis impurezas que podem estar presentes ou em que elas poderiam ser solúveis ou insolúveis. Se sua amostra está realmente contaminada, essa suposição pode ser fatal. Geralmente isso não acontece num laboratório de graduação, mas você deve estar ciente disso.

ENCONTRANDO UM BOM SOLVENTE

Se os dados de solubilidade para seu composto não constarem dos manuais disponíveis, então

1. Coloque 0,10 g de seu sólido (pesado até 0,01 g) em um tubo de ensaio.
2. Adicione 3 mL de um solvente, arrolhe o tubo e agite-o. Se *todo o sólido se dissolver à temperatura ambiente*, então seu sólido é **solúvel**. Não utilize esse solvente como solvente de recristalização. (Contudo, você deve anotar isso no seu caderno.)
3. Se nada (ou somente um pouquinho) do sólido se dissolveu à temperatura ambiente, retire a rolha do tubo, aqueça-o (*com cuidado — sem chamas e use uma pérola de vidro!*) e agite-o e aqueça-o e agite-o. Pode ser que você tenha de aquecer o solvente até uma leve fervura. (*Cuidado!* Solventes de baixo ponto de ebulição muitas vezes evaporam.) Se *não* se dissolver de jeito algum, então não o utilize como solvente de recristalização.

4. Se a amostra *se dissolveu enquanto quente*, e *não se dissolveu à temperatura ambiente*, você está na trilha de um bom solvente de recristalização. Um último teste.
5. Coloque o tubo de ensaio (sem estar quente) em banho de água-gelo, e resfrie-o até cerca de mais ou menos 5°C. Se aparecerem muitos cristais, isso é bom, e esse é seu solvente de recristalização.
6. Suponhamos que seus cristais não reapareçam quando você resfriar a solução. Coloque um bastão de vidro dentro do tubo de ensaio, agite a solução, raspe o interior do tubo com o bastão de vidro e agite a solução. Se ainda assim não reaparecerem cristais, talvez seja melhor você arranjar outro solvente.
7. Suponhamos, depois disso tudo, que você ainda não tenha encontrado um solvente. Olhe de novo. Talvez seu composto tenha se dissolvido *completamente* em etanol à temperatura ambiente e *não se dissolve* em água. É isso! Etanol e água são **miscíveis** (isto é, misturam-se em todas as proporções). Você terá de fazer uma **recristalização em solvente misto** (veja mais adiante, neste capítulo, “Trabalhando com um Sistema de Solvente Misto”).

DIRETRIZES GERAIS PARA UMA

RECRISTALIZAÇÃO

Eis aqui algumas regras gerais para purificação de qualquer composto sólido.

1. Coloque o sólido em um Erlenmeyer, não em um bécher. Se você recristaliza compostos em bécheres, vai ver que o sólido sobe pelas paredes do bécher indo até você como um lembrete. Geralmente um

Erlenmeyer de 125 mL funciona. Seu sólido deve parecer confortável dentro dele, nem apertado nem com muito espaço. Provavelmente você não deve encher o frasco até mais de um quinto a um quarto de sua capacidade.

2. Aqueça uma grande quantidade do solvente previamente testado (veja a seção anterior) até o ponto de ebulição e *lentamente adicione o solvente quente* à amostra no Erlenmeyer. *Lentamente!* Uma palavrinha sobre solventes: *Fogo!* Solventes queimam! *Sem chamas!* Uma placa de aquecimento aqui seria melhor. Você até pode aquecer os solventes em uma *corrente de vapor ou em banho-maria*. Mas — *sem chamas!*
3. Cuidadosamente, adicione o solvente quente ao sólido só para dissolvê-lo. Em partes. Sua primeira porção de solvente não *tem que* dissolver todo o sólido. Ou você poderia ter ido longe demais e colocado mais solvente no frasco do que o necessário para apenas dissolver seu sólido. Isso pode ser complicado, já que solventes quentes evaporam, resfriam, e assim por diante. Pergunte ao seu professor.
4. Adicione um pequeno excesso de solvente quente para manter o sólido dissolvido.
5. Se a solução ficar apenas levemente colorida, as impurezas vão permanecer na solução. Caso contrário, a grande arma, **carvão ativado**, pode ser necessária (veja “Carvão ativado”, mais adiante). Lembre-se, se você estava trabalhando com um composto colorido, seria bobagem tentar se livrar de toda a coloração, já que você se livraria de todo o composto e provavelmente de toda a sua nota.
6. Mantenha o solvente quente (*não fervendo*) e cuidadosamente veja se há algum resíduo na amostra. Isso poderia ser antigas pérolas de vidro, areia, lixo do piso etc. Nada que você gostaria de levar para

casa para rever a família. *Não confunda impureza real com produto bom não dissolvido!* Se você adicionar mais solvente quente, o produto bom vai se dissolver, e as impurezas, não. Se tiver impurezas na amostra, faça uma **filtração por gravidade** (veja a seção seguinte).

7. Deixe o Erlenmeyer e a solução quente resfriarem. O resfriamento lento proporciona cristais melhores. As impurezas não ficam presas neles. Porém, isso pode levar o que parece um tempo interminável. (Eu sei, toda a aula de laboratório parece levar um tempo interminável.) Assim, depois que o frasco esfriar e ficar só *morno* ao toque, coloque o frasco no banho de água-gelo para esfriar. *Observe-o!* Os frascos têm o hábito de virar no banho de água e deixar a água destruir todo o seu árduo trabalho! Além disso, um frasco realmente quente se estilhaça ao ser mergulhado no banho de gelo, então, novamente, observe-o.

Por que todos insistem em encher uma cumbuca de gelo e tentar forçar o frasco para dentro dessa confusão, eu nunca saberei. Quanto de resfriamento você acha que vai conseguir com somente algumas áreas do frasco apenas tocando o gelo?

Banho de gelo realmente significa banho de água-gelo.

8. **“Já esfriou o suficiente?”** Olha aqui, fique frio você mesmo. Quando a solução cair à temperatura do banho de água-gelo (e você deve saber quanto vale isso), então filtre os cristais em um **funil de Buchner** ou **funil de Hirsch**.
9. Seque os cristais e determine o ponto de fusão, conforme descrito no Capítulo 12, “Experimento do ponto de fusão.”

Meu Produto Desapareceu

Se você não obteve nenhum cristal após o resfriamento, lembre-se: eles estão lá. Agora NÃO é hora de se desesperar e jogar tudo fora. Primeiro, coloque um bastão de vidro dentro do seu frasco e, atritando vigorosamente as paredes do frasco e agitando a solução, veja se os cristais aparecem. Esperar algum tempo após a agitação pode ajudar, porém isso é problemático; você não pode esperar o dia todo.

Você pode ter solvente demais, e os cristais não vão aparecer. É hora de evaporar uma parte do solvente — comece com cerca da metade — e volte para a etapa 7, resfriando a solução novamente. Ainda sem cristais? Não jogue nada fora. Você talvez tenha que evaporar o solvente novamente. Lembre-se — eles estão lá...

FILTRAÇÃO POR GRAVIDADE

Se você olhar um frasco cheio de solvente quente e seu produto dissolvido nele, junto com todo tipo de resíduo, você vai precisar de mais solvente quente, um suporte de anel com um anel afixado a ele, possivelmente um triângulo de argila, um filtro de papel, um frasco seco e limpo e um **funil sem haste**. Eis como funciona a **filtração por gravidade**.

1. Dobre um pedaço de filtro de papel para obter um **filtro na forma de cone** (Fig. 13.1). Ele deve ajustar-se bem ao funil, ficando apenas um centímetro, mais ou menos, abaixo do topo do funil. Para aqueles que desejarem filtrar com mais sofisticação, tentem usar **filtro de papel pregueado** (veja “Acabamento final ao leque pregueado”, Fig. 13.12).



FIGURA 13.1 Dobrando o filtro de papel para filtração por gravidade.

2. Consiga um **funil sem haste** ou, pelo menos, um **funil de haste curta**, ou até mesmo um **funil de pó**. Por quê? Vá em frente, *use* um funil de haste longa e veja os cristais saindo na haste à medida que a solução esfria, entupindo o funil (Fig. 13.2).
3. Coloque o **cone de filtro de papel** no **funil sem haste**.
4. Apoie o funil sem haste em um anel fixado ao suporte de anel (Fig. 13.3). Se o funil for muito pequeno e você achar que poderia passar pelo anel, consiga um **triângulo de arame** ou um **triângulo de argila** para apoiar o funil dentro do anel (Fig. 13.4).
5. Coloque o novo *frasco limpo e seco* sob o funil para recolher a solução quente assim que ela sair. Tudo pronto?
6. Aqueça novamente o frasco com o solvente, produto e resíduos. (*Sem chamas!*) Você deverá também aquecer um pouco de solvente novo e limpo. (*Sem chamas!*)
7. Cuidadosamente, derrame a solução quente dentro do funil. Desse jeito, alguns solventes evaporam tão rapidamente que o produto provavelmente vai aparecer sobre o filtro de papel. Muitas vezes fica difícil distinguir o produto dos resíduos insolúveis. Então —

8. Lave o filtro de papel com *um pouco de solvente quente*. O produto irá se redissolver. Os resíduos, não.

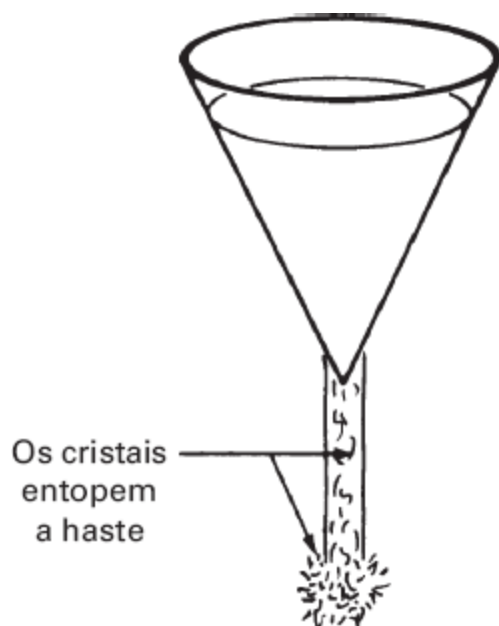


FIGURA 13.2 O problema do “funil com haste longa demais”.

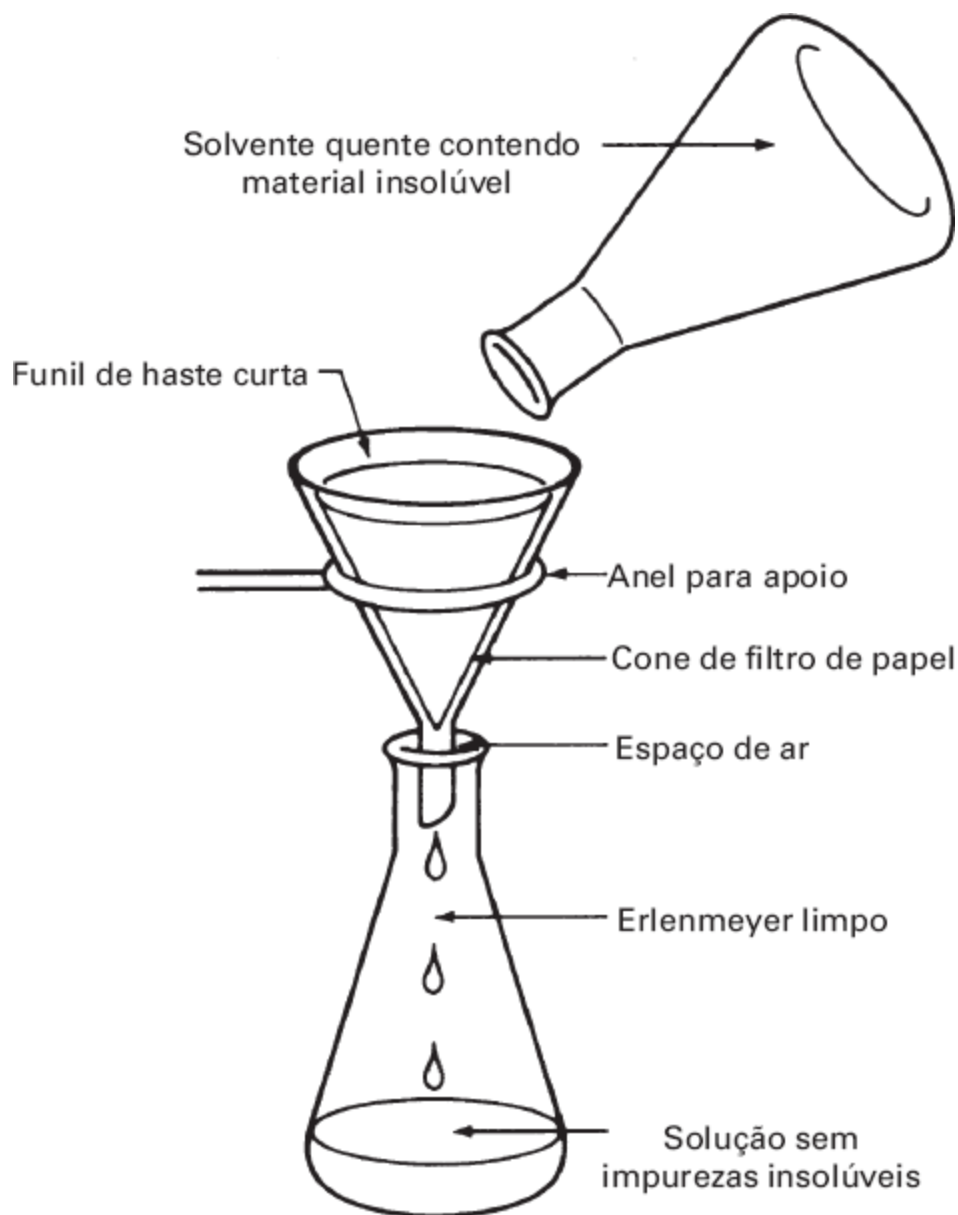


FIGURA 13.3 Montagem para filtração por gravidade com um funil que se encaixa no anel de ferro.

9. Agora, deixe a solução *sem resíduos* esfriar, e os cristais limpos deverão aparecer. Como você provavelmente adicionou solvente à solução, *não se surpreenda se não aparecer cristal nenhum. Nem entre em pânico!* Simplesmente evapore uma parte do solvente (não no ambiente, por favor), deixe sua solução esfriar e espere pelos

cristais novamente. Se eles *ainda* não voltarem, apenas repita a fervura.

Não ferva até a secura!

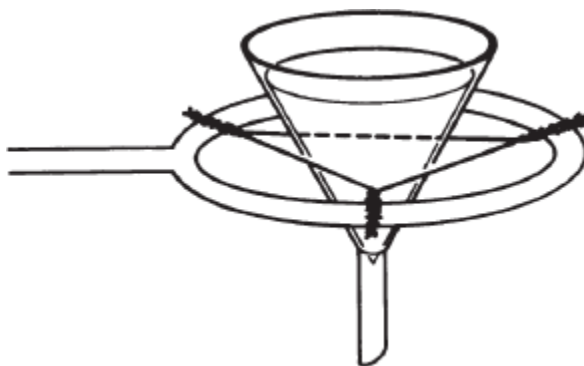


FIGURA 13.4 Um triângulo de arame mantendo um pequeno funil em um grande anel de ferro para filtração por gravidade.

Por algum motivo, muita gente pensa que recristalização significa dissolver o sólido e, então, evaporar todo o solvente até a secura. Não! Deve haver uma forma de convencer essas pessoas de que *as impurezas se depositarão nos cristais*. Depois que a solução tiver esfriado, os cristais aparecem, assentam-se no fundo do balão e *devem estar cobertos de solvente*! Solvente suficiente para manter as impurezas dissolvidas e fora dos cristais.

O FUNIL DE BUCHNER E O FRASCO

PARA FILTRAÇÃO

O **funil de Buchner** (Fig. 13.5) é empregado principalmente na separação de cristais do produto do líquido em que eles estão mergulhados. Se você *ferveu seus solventes de cristalização até secarem*, deveria ser forçado a reler essas seções sobre recristalização!

1. Pegue um pedaço de filtro de papel suficientemente grande para cobrir todos os furos da placa inferior, e que ainda assim *não* enrole nas laterais do funil. O papel é colocado *nivelado* com a placa (Fig. 13.5).
2. Fixe o **frasco para filtração** a um suporte de anel por meio de uma braçadeira. O frasco para filtração, também chamado de **kitasato** (ou **kitassato**), é um frasco de paredes muito espessas que tem uma saída lateral logo abaixo do gargalo. Um tubo com parede espessa liga esse frasco a uma **armadilha (trap) de água** (veja a Fig. 13.6).
3. Agora use uma **rolha de borracha** ou um **adaptador de filtro** para fixar o funil de Buchner no kitasato. O funil de Buchner torna a montagem desequilibrada e predisposta a quebrar. Primeiramente fixe o frasco com a braçadeira, ou vá buscar um novo funil de Buchner para substituir o que você quebrou.

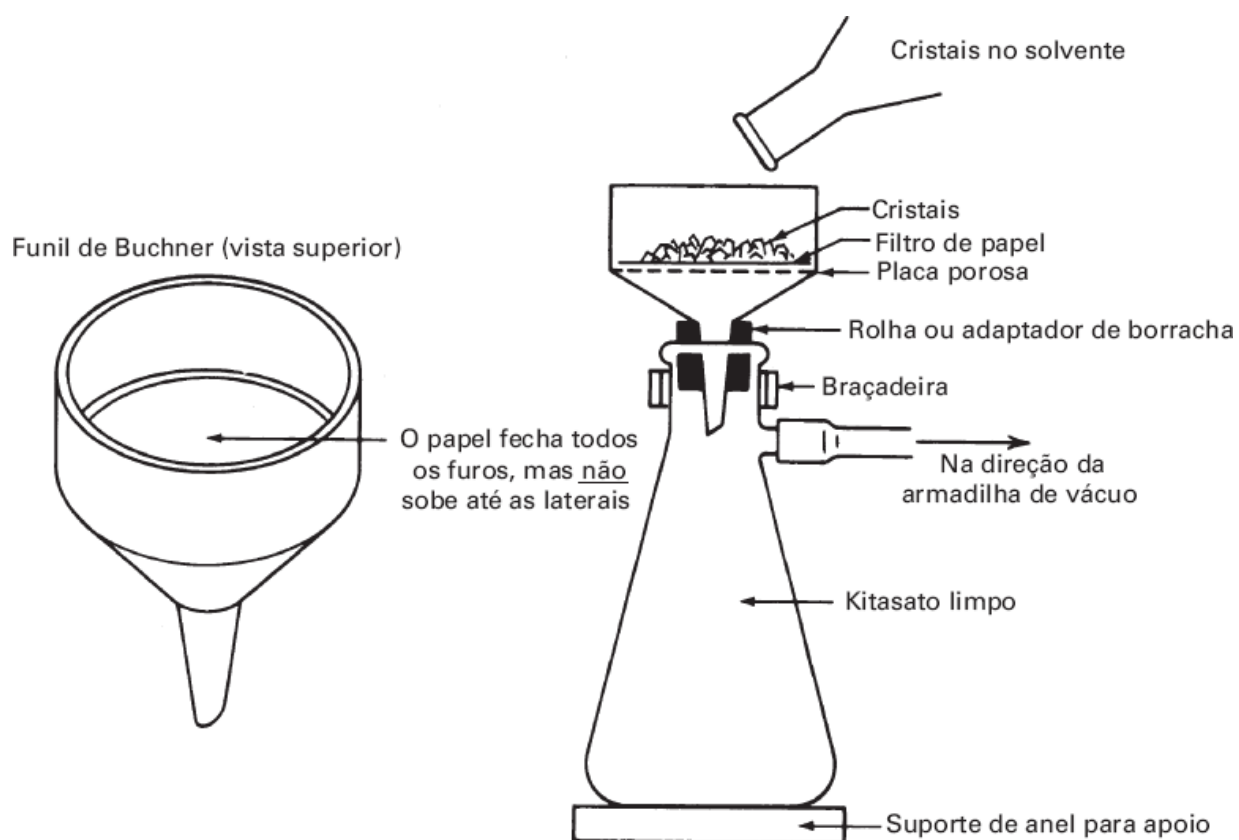


FIGURA 13.5 O funil de Buchner no lar e no trabalho.

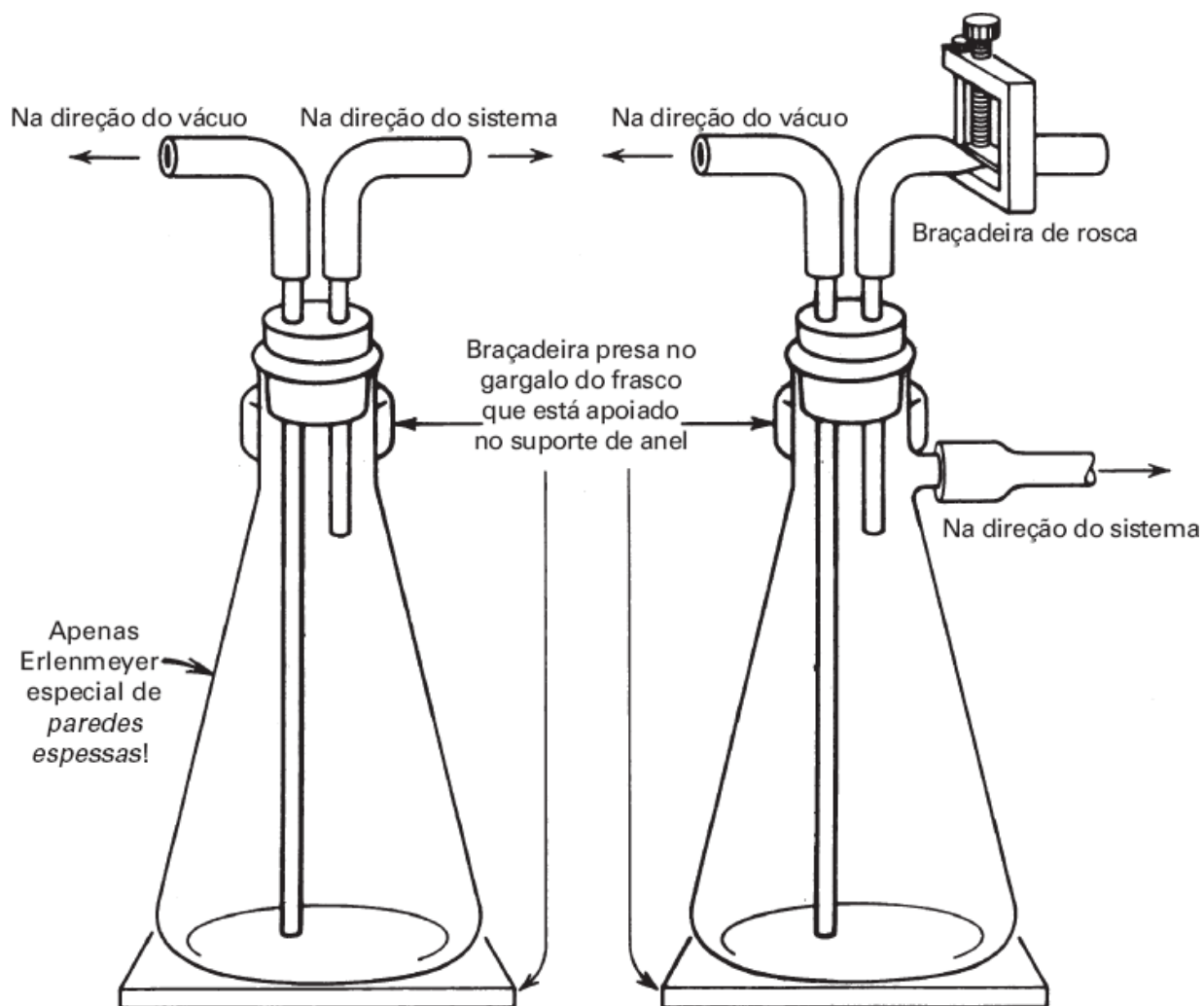


FIGURA 13.6 Par de armadilhas de água.

4. A **armadilha de água**, por sua vez, é conectada a uma fonte de vácuo, mais provavelmente a uma **trompa d'água** (veja a Fig. 13.7).
5. A torneira na **trompa d'água** deve estar suficientemente aberta para se ter um *jorro total*! Isso deve sugar o filtro de papel, que agora você *umedece com um pouco de solvente de recristalização frio*. Isso fará com que o papel fique aderido à placa. Você pode ter de empurrar o funil de Buchner um pouco para baixo, de forma a ter uma boa vedação entre o adaptador de borracha e o funil.

6. Agite vigorosamente e derrame os cristais e o solvente *lenta e diretamente no centro do filtro de papel*, como se você montasse um pequeno monte de produto. *Lentamente!* Não transborde o funil enchendo-o até a borda e esperando que o nível baixe. Se você fizer assim, o papel poderá flutuar arruinando toda a montagem.
7. Use uma quantidade bem pequena do mesmo solvente de recristalização *frio* e uma espátula para remover quaisquer cristais deixados no frasco. A seguir, você pode utilizar um pouco do *solvente de recristalização novo e frio*, derramando-o lentamente sobre os cristais, para remover qualquer solvente de recristalização antigo e impurezas dissolvidas.
8. Deixe a trompa ligada e permita que o ar passe pelos cristais para ajudá-los a secar. Você pode colocar uma folha fina de borracha, uma **barreira de borracha**, sobre o funil. O vácuo puxa a folha de borracha para dentro e os cristais são pressionados, ficando limpos e secos. Desse modo você evita que ar ou umidade passem através do produto, possivelmente decompondo-o. Barreiras de borracha são maravilhosas.

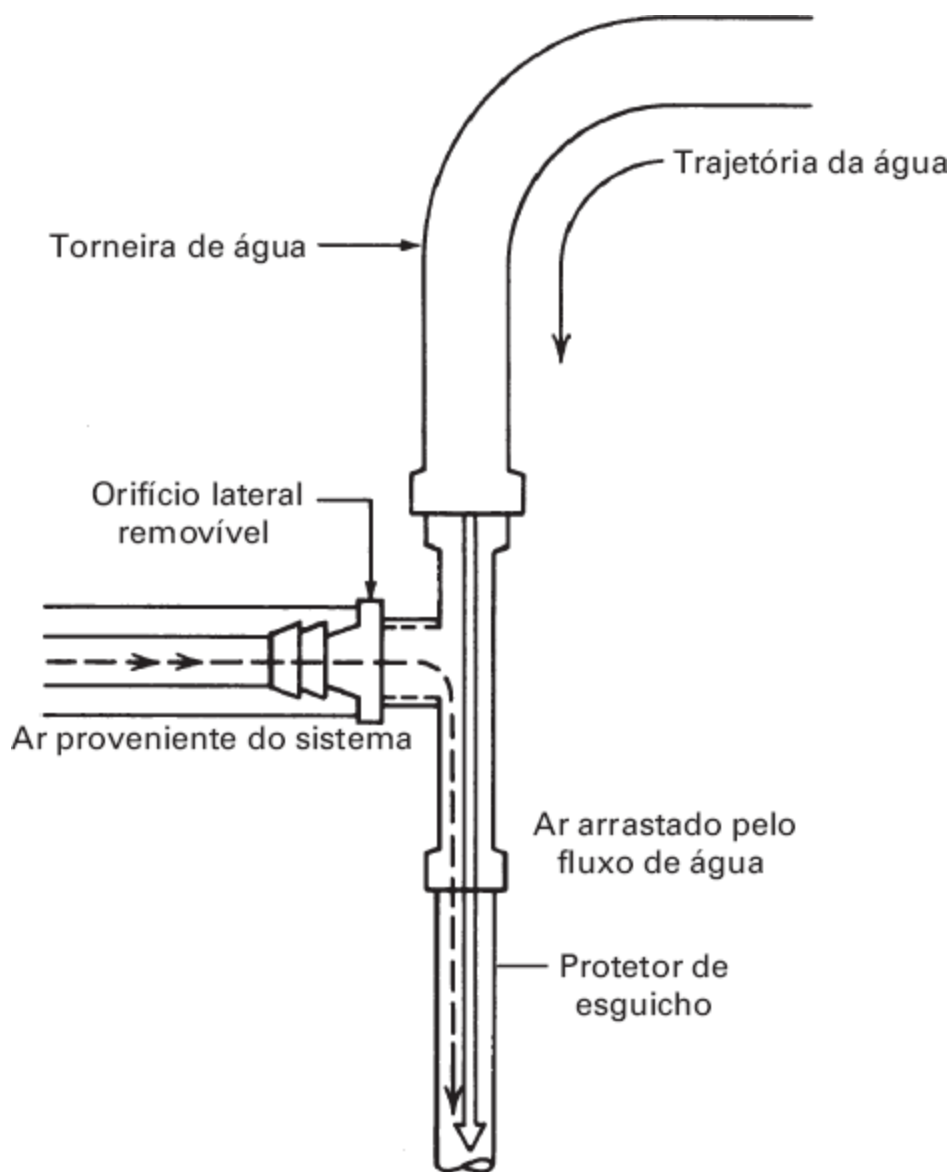


FIGURA 13.7 Uma trompa d'água.

9. Quando os cristais estiverem secos *e você tiver uma **armadilha de água***, basta desligar a trompa d'água. Não há retorno de água para o seu frasco. [Se você tiver sido imprudente e tiver filtrado sem uma armadilha de água, simplesmente remova o tubo de borracha conectado à saída lateral do kitasato (Fig. 13.5).]
10. Neste momento você pode ter um *bolo de cristais* em seu **funil de Buchner**. A maneira mais fácil de manejar essa situação é *erguer cuidadosamente o bolo de cristais, juntamente com o filtro de papel,*

retirando-os do funil, colocar os cristais e o filtro de papel sobre um pedaço de filtro de papel maior, espalhando os cristais, e deixar tudo secando durante a noite. Se estiver com pressa, *raspe o bolo úmido do filtro de papel, mas não raspe fibras do filtro de papel para dentro dos cristais*. Repetidamente, aperte os cristais entre as folhas do filtro de papel secas e troque-as até que o papel não mostre mais nenhuma mancha de solvente após a prensagem. Aqueles de vocês que empregam **lâmpadas de aquecimento** podem terminar com seu produto cristalino branco transformado em restos chamuscados.

11. Quando a massa de cristais estiver *completamente seca*, pese um vial, coloque o produto nele e pese o vial novamente. A subtração da massa do vial da massa do vial mais a amostra fornece a massa do produto. Essa **pesagem por diferença** é mais fácil e menos confusa do que pesar os cristais diretamente na balança. Esse peso deverá constar na etiqueta presa no seu **vial do produto** (veja o Capítulo 5, “Juntas em microescala”, e o Capítulo 11, “Respeito dos produtos”).

Só uma Observação

Venho dizendo que um funil de Buchner é usado principalmente para separar cristais de produto do líquido em que eles estão mergulhados. E na seção a respeito de agentes secantes, digo às pessoas para usarem uma montagem de filtração por gravidade para separar um agente secante de um produto líquido. Recentemente, algumas pessoas entenderam que você pode usar um filtro de Buchner para separar produtos líquidos de agentes secantes. Não aconselho. Você provavelmente vai perder muito produto, principalmente se o ponto de ebulição for baixo ($< 100^{\circ}\text{C}$). Nessa *filtração a vácuo*, seu produto simplesmente evapora junto com sua nota.

O FUNIL DE HIRSCH E SEMELHANTES

Você pode pensar no **funil de Hirsch** (Fig. 13.8) como um funil de Buchner menor, com a lateral inclinada e que, na maioria das vezes, é utilizado da mesma maneira.

CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado é carvão ultrafinamente dividido com muitos locais capazes de prender moléculas grandes e polares de impurezas coloridas. Infelizmente, se você usa carvão ativado em demasia, ele vai prender *seu produto*! E se seu produto for branco ou amarelo, você terá uma coloração cinza com o excesso de carvão vegetal. Às vezes, as impurezas ficam intactas e apenas o produto é adsorvido. Novamente, é uma questão de tentativa e erro. Tente não empregar carvão demais. Suponha que você tem uma *solução quente* de algum sólido, *e a solução é altamente colorida*. Então,

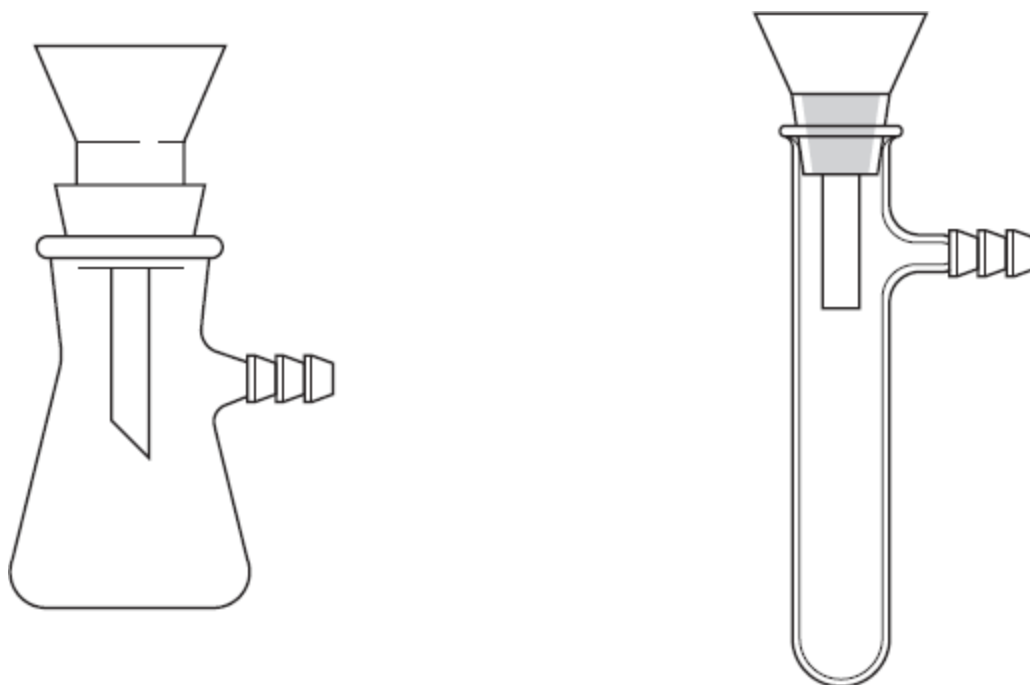


FIGURA 13.8 O funil de Hirsch e semelhantes.

1. Primeiro, *tenha certeza de que seu produto não deve **ser** colorido!*
2. Tire do aquecimento o frasco com seu produto impuro e agite vigorosamente. Isso dissipa quaisquer áreas superaquecidas, de forma que, quando você adicionar o carvão ativado, a solução não transbordará do frasco, caindo em seus sapatos.
3. *Adicione o carvão ativado.* Coloque na sua espátula uma pequena quantidade, algo do tamanho de um grão de ervilha, e então jogue o carvão dentro. Agite. A solução deverá ficar preta. Agite e aqueça.
4. Faça uma montagem de **filtração por gravidade** e filtre o carvão. É de especial importância *eliminar qualquer produto preso no carvão*, e é realmente difícil ver algo nessa etapa. Você deverá se aproveitar do **filtro de papel pregueado**. Ele oferece uma filtração mais eficiente.
5. Aqueça um pouco de solvente novo extra. Você vai precisar adicionar alguns mililitros dele à solução quente para evitar que os cristais apareçam no filtro de papel. E você vai precisar de mais um pouco

para ajudar a remover quando, de alguma forma, os cristais do papel aparecerem nele.

6. A solução filtrada deverá ser *muito mais limpa* do que a solução original. Caso contrário, você terá de *adicionar carvão e filtrar novamente* . Porém, há um ponto a partir do qual o trabalho fica menor e, geralmente, tudo o que você terá de fazer será um ou dois tratamentos. Peça orientação ao seu professor.

Seus produtos sólidos não deverão ficar com a cor cinza. Produtos líquidos (sim, você pode ter líquidos!) dirão se você deixou de retirar algum pedaço de carvão. Muitas vezes, você não consegue ver a contaminação dos líquidos pelo carvão enquanto trabalha com eles. As partículas permanecem em suspensão por um tempo, mas após alguns dias você consegue ver uma camada de carvão no fundo do recipiente. São furtivos, esses líquidos. Na hora de o professor chegar para classificar todos os produtos, o carvão aparece!

A TROMPA D'ÁGUA: UMA FONTE DE VÁCUO

Há vezes em que você precisa de vácuo para um trabalho especial, como uma **destilação a vácuo** ou uma **filtração a vácuo** usando o funil de Buchner. A **trompa d'água** é uma fonte de vácuo de baixo custo (Fig. 13.7).

Quando você liga a água, o fluxo de água puxa o ar que vem do orifício lateral da trompa. Quanto mais rápido a água passar, mais rápido o ar é puxado. Muito interessante, não é? Mostraramme uma trompa de plástico, mas muitas das antigas variedades em metal ainda estão por aí.

Pode ser que você precise fazer um pré-teste de algumas trompas até encontrar uma que funcione bem. Vai também depender da pressão da água nos canos. Até mesmo o número de pessoas que utilizam trompas na mesma linha de água pode afetar o desempenho desses dispositivos. Você pode testá-los ligando a torneira em *jorro total*. É de grande ajuda ter uma pia sob a trompa. Se a água vazar pelo orifício lateral, *informe seu professor e procure outra trompa*. Umedeça seu dedo e coloque-o sobre o furo no orifício lateral para sentir se existe vácuo. Se não houver *nenhum vácuo*, informe seu professor e procure outra trompa. Algumas dessas trompas muito antigas produzem vácuo muito fraco. Você tem de decidir por si mesmo se a sucção é “suficientemente forte”. Deve haver um **protetor de esguicho** ou tubulação de borracha que leve o fluxo de água diretamente para dentro da pia. Isso evitará que a água se espalhe por todo o laboratório. Se você checar e não encontrar essa proteção, procure seu professor. Tudo o que tem a fazer com uma trompa bem testada e satisfatória é ligá-la à **armadilha de água**.

A ARMADILHA DE ÁGUA

Todos os anos eu coordeno um laboratório de química, e quando alguém está fazendo uma **filtração a vácuo**, de repente escuto um grito e um gemido de agonia, assim que a água retorna para dentro do sistema de filtração. Normalmente não ocorre muito dano, pois o filtrado dentro do frasco de sucção geralmente é expulso. No entanto, para **destilações a vácuo**, essa **retrossucção** é um desastre. Ela acontece sempre que há uma queda de pressão na linha de água, grande o suficiente para fazer o fluxo diminuir, de modo que existe um *vácuo maior no sistema do que na trompa*. A água flui para dentro do sistema. Desastre.

Sendo assim, para sua própria proteção, faça uma **armadilha de água** usando algumas rolhas, tubos de borracha, um Erlenmeyer com paredes espessas, ou um kitasato, e uma braçadeira de rosca (Fig. 13.6). *Não utilize Erlenmeyers de parede fina; eles podem implodir sem avisar.* Na Fig. 13.6 mostramos duas versões. Eu acho que a montagem que usa o kitasato é mais flexível. A braçadeira de rosca permite a entrada de ar na sua montagem a uma velocidade controlada. Quando for utilizá-lo, você deve fixar a armadilha de água com a braçadeira a um suporte de anel. Sabe-se que em duas entre três situações as mangueiras de conexão escapolem de frascos que não estão presos.

TRABALHANDO COM UM SISTEMA DE SOLVENTE MISTO – A PARTE BOA

Se, após suficiente trabalho, você não consegue encontrar um solvente simples a partir do qual possa recrystalizar seu produto, você poderia simplesmente desistir e tentar um *sistema de solvente misto*. Sim, realmente quero dizer que você mistura mais de um solvente e *recrystaliza utilizando a mistura*. Deveria ser bem fácil. Às vezes, dizem para você qual é a mistura e as proporções corretas. Então, fica realmente fácil.

Por exemplo, eu poderia empregar “solvente 1” e “solvente 2”, mas fica grosseiro. Então vou usar o sistema etanol-água e destacar os pontos interessantes à medida que eu o descrever.

O Sistema Etanol-Água

Se você procurar a solubilidade da água em etanol (ou etanol em água), vai encontrar um ∞ . Isso significa que eles se misturam em todas as proporções. Qualquer quantidade de um dissolve-se completamente no

outro — não importa quanto. Quaisquer volumes, quaisquer massas. Você pode escolher. A palavra especial para essa propriedade é **miscibilidade**. Sistemas de solventes miscíveis são os tipos que você deveria empregar para solventes mistos. Eles mantêm você fora de problemas. Você estará adicionando quantidades de água ao etanol, e etanol à água. Se os dois não fossem miscíveis, eles poderiam começar a se separar e formar duas camadas, à medida que você alterasse as proporções. Então você teria um problema REAL. Logo, siga em frente. Você *pode* trabalhar com misturas de solventes que não sejam miscíveis. Mas não diga que não foi avisado.

A mistura etanol-água é útil porque:

1. *A altas temperaturas, comporta-se como álcool!*
2. *A baixas temperaturas, comporta-se como água!*

A partir disso, você tem uma ideia de que seria bom utilizar um solvente misto para recristalizar compostos que sejam *solúveis em álcool*, embora *insolúveis em água*. Veja, cada solvente sozinho não pode ser utilizado. Se o material é solúvel em álcool, você não obterá muitos cristais somente a partir do álcool. Se o material é solúvel em água, você não pode nem mesmo começar a dissolvê-lo. Então, você tem um *solvente misto*, com as melhores propriedades de *ambos* os solventes. Para realizar uma *recristalização com solvente misto*,

1. Dissolva o composto na menor quantidade de *etanol quente*.
2. Adicione *água quente* até a solução ficar turva. Essa **turvação** é devida a *pequenos cristais de composto surgindo na solução*. Aqueça essa solução para dissolver os cristais. Se eles não se dissolverem completamente, adicione *um pouquinho de etanol quente* para forçá-los de volta para a solução.
3. Esfrie e recolha os cristais num **funil de Buchner**.

Qualquer par de solventes que se comporte da mesma maneira pode ser empregado. A adição de solventes quentes um ao outro pode ser complicada. Pode ser *extremamente perigoso* se os pontos de ebulição dos solventes forem muito diferentes. Para o *solvente misto água-metanol*, se a água a 95°C atingir o *metanol quente* (p.eb 65,0°C), cuidado!

Há outros pares de solvente misto miscíveis, entre eles, éter de petróleo e éter dietílico, metanol e água, e ligroína e éter dietílico.

UM SISTEMA DE SOLVENTE MISTO – A

PARTE RUIM

Nem tudo é tão simples como parece. Mais frequentemente do que se pensa, compostos “recristalizados” a partir de um sistema de solvente misto não formam cristais. Em vez disso, seu composto pode formar um *óleo*.

Quando isso ocorre, diz-se que há **formação de óleo**, o que significa mais trabalho. Compostos geralmente formam óleo se *o ponto de ebulição do solvente de recristalização é superior ao ponto de fusão do composto*, embora não seja sempre assim. De qualquer forma, se o óleo se solidifica, as impurezas ficam presas no “óleo” agora sólido, e você terá de purificar o sólido novamente.

Não pense que você nunca vai ter formação de óleo se empregar solventes simples não mistos. Simplesmente, com dois solventes, há uma chance maior de você chegar a uma composição que vai causar isso.

Provisoriamente, você pode:

1. Adicionar mais solvente. Se for um sistema de solvente misto, tente adicionar mais do solvente no qual o sólido NÃO seja solúvel. Ou adicione mais do OUTRO solvente. Sem contradições. O ponto é

alterar a composição. Quer o solvente seja simples ou misto, alterar a composição é a única saída dessa confusão.

2. Redissolver o óleo por aquecimento; então, agite a solução à medida que ela esfria e começa a formar óleo. Quando essas gotículas menores finalmente se congelarem, elas poderão formar cristais que são relativamente puros. Podem não ser. Provavelmente você terá de purificá-las novamente. Apenas não utilize o mesmo solvente de recristalização.

Às vezes, uma vez que o sólido forma óleo, não vai se solidificar de modo algum, e pode ser que você não tenha o dia inteiro. Tente remover uma amostra do óleo com a ajuda de um conta-gotas ou uma pipeta descartável. Então use uma superfície de vidro (vidro de relógio) e adicione algumas gotas de um solvente no qual saiba que o composto seja *insolúvel* (geralmente água). Então, utilize a ponta arredondada de um bastão de vidro para *triturar o óleo com o solvente*. **Trituração** pode ser descrita genericamente como bater um óleo até virar um sólido cristalino. Então você consegue colocar esses cristais de volta no restante do óleo. Possivelmente eles vão agir como semente de cristalização e fazer com que o restante do óleo se solidifique. Novamente, você ainda terá de purificar seu composto.

SALTING OUT

De vez em quando, você terá de recristalizar seu composto orgânico a partir da água. Isso não é uma tarefa particularmente difícil. Mas, às vezes, seu composto orgânico é tão solúvel em água que nem todo o composto voltará a aparecer. Solução? Solução salina! Uma pitada de sal na água aumenta a **força iônica**. Agora existem íons carregados na água. Parte da água que

estava solvatando seu composto vai solvatar os íons de sal. Seu composto orgânico não gosta de íons carregados de jeito nenhum, então parte do seu composto orgânico sai da solução.

Você pode dissolver cerca de 36 g de sal comum em 100 mL de água fria. Esse é o limite superior para o sal. Você pode fazer uma estimativa de quanto sal precisará para praticamente saturar a água com sal. Todavia, tenha cuidado — se usar sal demais, vai se ver recolhendo cristais de sal junto com seu produto. (Veja também a aplicação do *salting out* quando tiver de fazer uma extração, “Dicas sobre extração”, no Capítulo 15.)

O MUNDIALMENTE FAMOSO

PAPELPREGUEADO DOBRADO EM

LEQUE

Certo treinamento em origami é *imprescindível* para os químicos. Parece que a dobradura regular do filtro de papel é ineficiente, porque uma pequena parte do papel fica exposta. A ideia aqui é **canelar** ou **preguear** o papel, aumentando a área de superfície que fica em contato com seu filtrado. Você terá de fazer isso diversas vezes até ficar bom nisso.

Vamos rever aqui a diferença entre **dobra** e **vinco**. Dobrar é dobrar; vincar é dobrar, bater e correr os dedos e unhas sobre uma dobra e de novo e de novo e de novo. Assim, vincar enfraquece o papel, principalmente próximo do ponto em que ele possa romper em um momento inadequado na filtração.

1. Dobre o papel ao meio, então ao meio novamente, então ao meio de novo (Fig. 13.9). Aperte essa cunha de papel para fazer as linhas de

dobra permanecerem, mas *não faça vinco*. *Faça isso numa direção só*. Ou sempre dobre na sua direção ou ao contrário, mas não em ambas as direções.

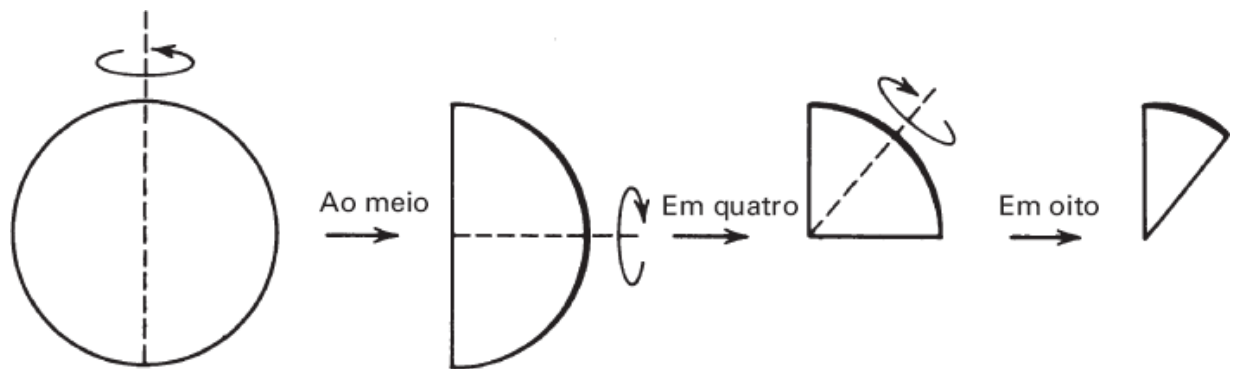


FIGURA 13.9 Dobrando o filtro de papel em oito.

2. Desdobre esse cone *duas vezes* de forma a parecer um semicírculo (Fig. 13.10), e então coloque-o sobre uma superfície plana. Observe-o e não pense mais do que dois minutos pela primeira vez que você fizer isso.
3. OK. Agora tente uma “dobra de leque”. Você dobra alternadamente, primeiro numa direção e depois na outra, todas as oito divisões do semicírculo (Fig. 13.11).
4. Abra o leque e brinque com ele até obter um cone de filtro razoavelmente pregueado (Fig. 13.12).
5. Vai ser um pouco difícil, mas tente encontrar as duas seções opostas que não estão dobradas corretamente. Dobre-as para dentro (Fig. 13.12), e terá seu próprio filtro de papel pregueado dobrado que nem um leque.

P.S. Para aqueles com mais dinheiro do que paciência, há fornecedores que vendem o filtro de papel pregueado dobrado que nem um leque pré-dobrado.

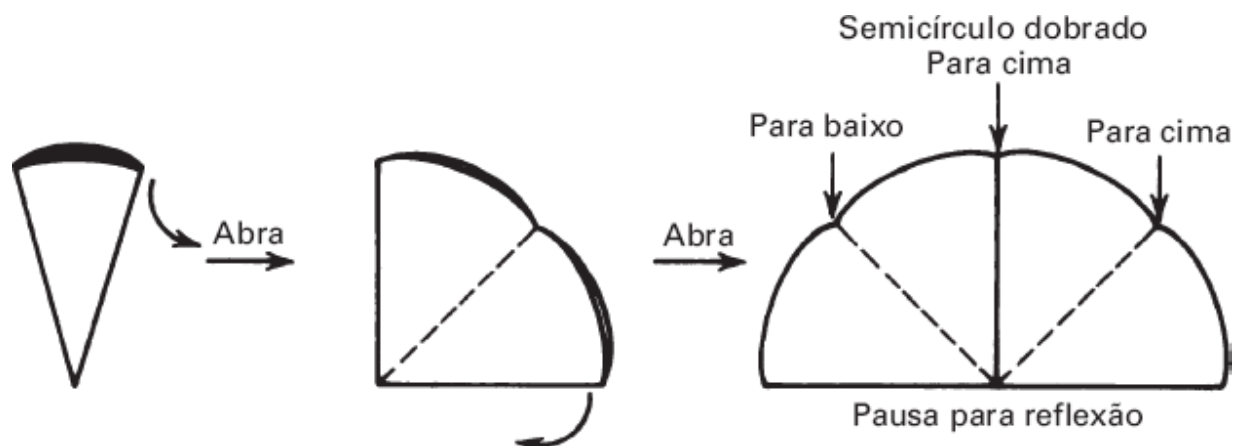


FIGURA 13.10 Desdobrando até formar uma espécie de semicírculo.

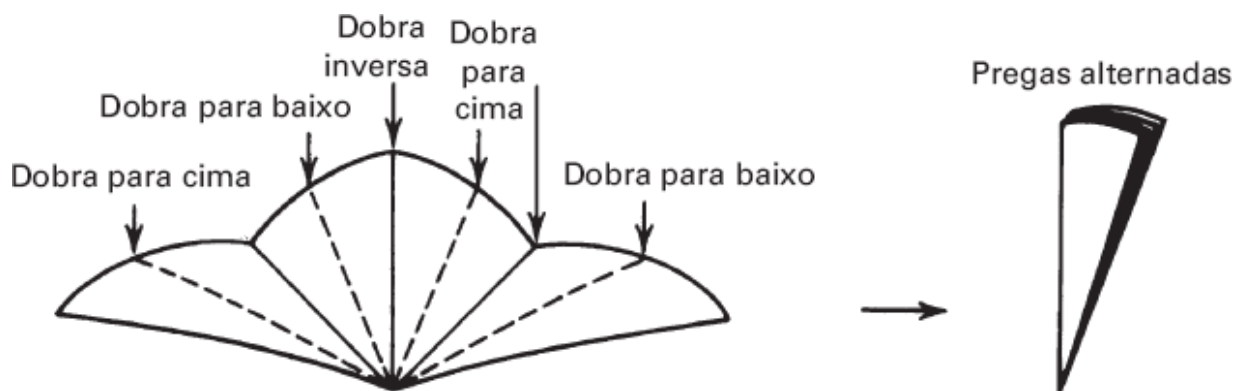


FIGURA 13.11 Voltando a dobrar até formar um leque.

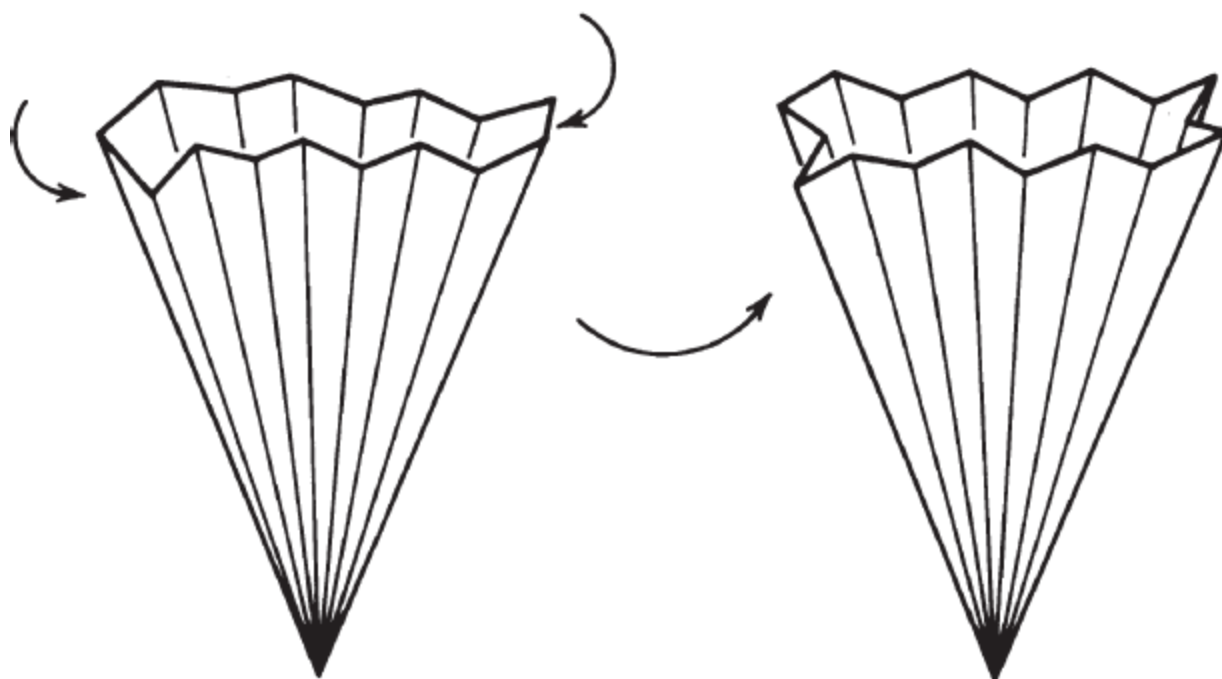
EXERCÍCIOS

1. Um aluno de laboratório impaciente derrama sua solução quente e totalmente dissolvida em um banho de água-gelo para obter cristais rapidamente. Comente a respeito da pureza desse produto de recristalização.
2. Você faz o procedimento de recristalização e não obtém nenhum cristal. O que você pode fazer para consertar essa situação? Seria útil lembrar um comercial de macarronada que diz, a respeito da composição do molho, que “Está tudo lá dentro!”?

3. Você tem um óleo e tem que alterar a composição de seu sistema de solvente misto para atingir um ponto diferente no diagrama de fase. Você adiciona mais quantidade do solvente mais polar ou do menos polar?

Dobra em dois cantos opostos

FANTÁSTICO!



Filtro de papel pregueado

FIGURA 13.12 Dando o acabamento final ao leque pregueado.

RECRISTALIZAÇÃO: *Microescala*

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



A recristalização em microescala é realizada da mesma forma que em macroescala. Você simplesmente utiliza uma vidraria pequenina. Leia primeiro a seção geral sobre cristalização. Então, volte aqui, e:

1. Coloque seu sólido em um pequeno tubo de ensaio.
2. Adicione uma **pedrinha de ebulição (pedacinhos de porcelana ou micropérolas de vidro)** ou um **pequeno bastão de agitação magnética**, caso você esteja utilizando uma chapa de agitação/aquecimento.
3. *Apenas cubra* o sólido com o solvente de recristalização.
4. Aqueça essa mistura no banho de areia; mexa com o bastão de agitação ou agite o tubo de ensaio.
5. Se o sólido não se dissolver, *pense no seguinte*:
 - a. O que não se dissolve são impurezas insolúveis; *nem* adicionando grandes quantidades de solvente você vai conseguir dissolvê-las.
 - b. O que não se dissolve é o seu composto; você vai precisar adicionar mais 1-2 gotas de solvente.

Essa é uma decisão que você terá de tomar baseado em suas próprias observações. É hora de assumir responsabilidade por suas ações. No entanto, eu não adicionaria muito mais que 2-3 mL em nível de microescala.

6. Tudo bem. Seu produto *acabou de se dissolver* no solvente. Adicione mais ou menos 10% de excesso de solvente para manter o sólido na solução durante a filtração a quente. Pode ser metade de uma gota mais ou menos. Cuidado. Se você vai utilizar *carvão descolorante (ativado)*, adicione-o agora; todo o tubo vai ficar preto. Aqueça

durante 5-10 segundos e, então, use pipetas Pasteur para filtrar. Pode ser que precise filtrar duas vezes, se tiver utilizado carvão.

7. Leve sua solução no tubo de ensaio para esfriar e recrystalizar. Deixe-a esfriar lentamente até a temperatura ambiente. A seguir, coloque o tubo em um banho de água-gelo para a recrystalização final.
8. “Não consigo obter cristais.” Aqueça o tubo e ferva um pouco do solvente. (*Cuidado — Acidente!*) Use uma micropipetadora de vidro para ajudar na ebulição, e não aponte o tubo na direção de ninguém. Repita as etapas 7 e 8 até obter cristais. O ponto é chegar à *saturação* (dissolver todo o sólido que pode ser dissolvido no solvente) enquanto o solvente estiver quente, e os cristais surgirão quando esfriar.

Se você comparou essa descrição com a recrystalização em macroescala, verá que, com uma exceção — mantendo um reservatório de solvente quente à mão — a única diferença aqui é o tamanho do equipamento. Microescala significa tubos de ensaio no lugar de balões, pipetas de filtro no lugar de funis com papel, e assim por diante. Como você pode remover facilmente o solvente nessa escala, adicionar solvente demais não provoca o demorado processo de fervura que você teria de realizar em escala maior.

ISOLANDO OS CRISTAIS

Primeiramente, veja a seção sobre “Filtrando Sólidos com Pipeta”, no Capítulo 7, para remover solvente com uma pipeta. Também cito a utilização de um funil de Hirsch. Basta reler a seção sobre filtração em funil de Buchner (Capítulo 13, “Recrystalização”), no qual, quando você vir “Buchner” substitua por “Hirsch” e cole cópias do desenho do funil de

Hirsch sobre o funil de Buchner. Basta entender que o pequeno disco de papel pode voar mais facilmente. Pense pequeno.

FILTRAÇÃO COM TUBO DE CRAIG

Normalmente, isso é chamado de cristalização com tubo de Craig, porque você filtrou sua solução quente, usando pipeta, no fundo de um tubo de Craig. Então, se recristalizou em algo mais, redissolva os cristais e coloque essa solução no fundo de um tubo de Craig (Fig. 14.1).

1. Cuidadosamente, coloque a seção superior do tubo de Craig na seção inferior. Deixe a solução esfriar lentamente até a temperatura ambiente e, então, coloque o tubo em um banho de água-gelo.
2. Agora vem a parte divertida. Você tem de virar isso de cabeça para baixo, levar a uma centrífuga e *não* deixar separar e derramar tudo. É fácil dizer — “Agora o solvente é removido invertendo-se o conjunto do tubo de Craig dentro de um tubo de centrifugação...” (Mayo *et al.*, p. 80). Fácil de fazer? Bem...
3. Pegue seu tubo de centrifugação e corte um pedaço de arame de cobre do tamanho do tubo. Faça uma alça (*loop*) na extremidade, que seja bastante grande para rolar pela extremidade da haste do tubo de Craig (Fig. 14.2). Torça o arame de forma que a alça não se abra se você o forçar um pouco.
4. Dobre a alça para que ela forme um ângulo reto com o arame (Fig. 14.2). Pronto?

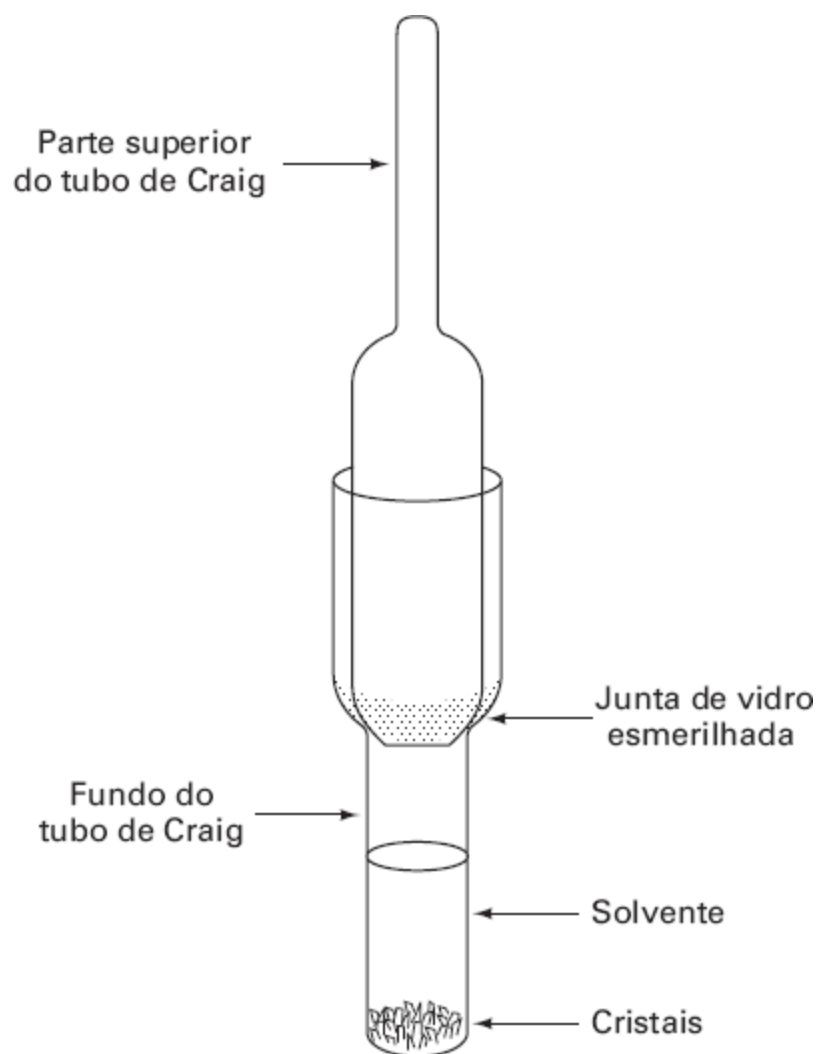


FIGURA 14.1 Cristais em um tubo de Craig.

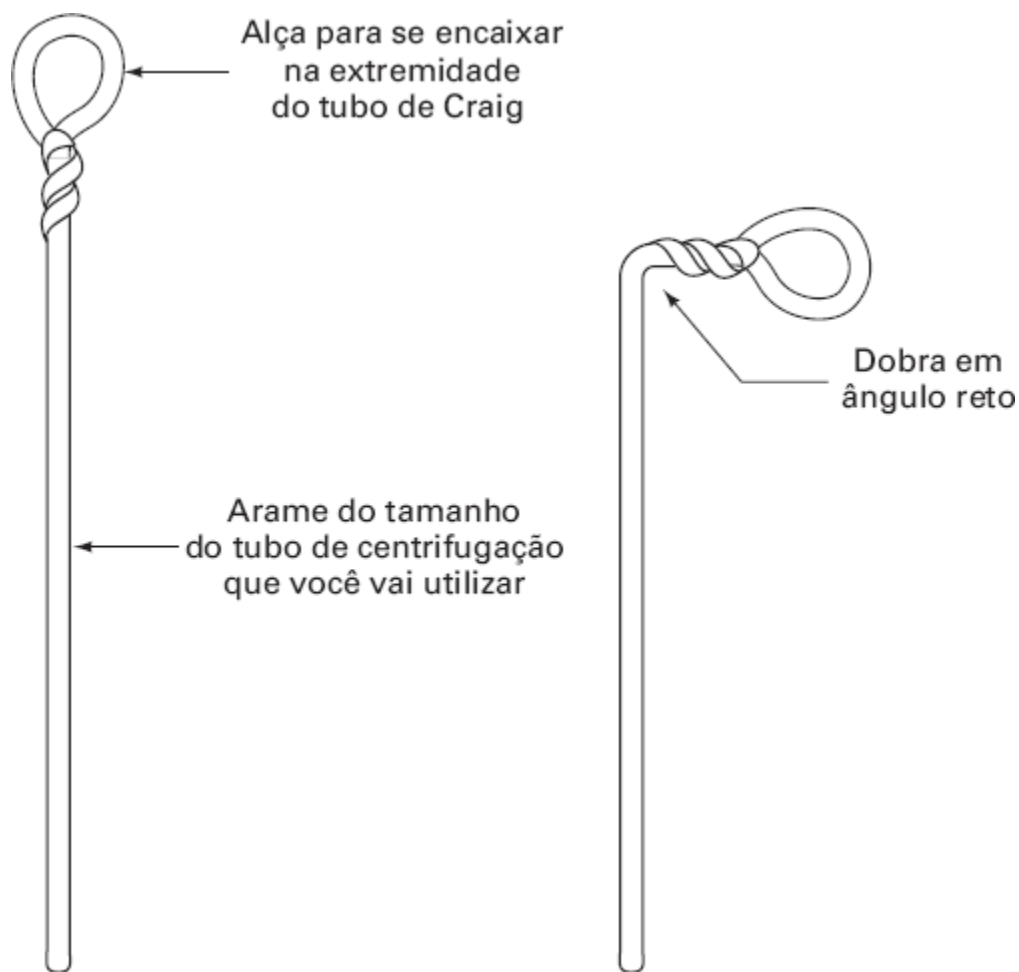


FIGURA 14.2 Preparo da alça de arame para o tubo de Craig.

5. Segure o fundo do tubo de Craig entre o polegar e o dedo indicador. Coloque a alça sobre a extremidade do tubo (Fig. 14.3).
6. Segure o arame delicadamente entre seu polegar (ou indicador) e o fundo do tubo de vidro. Prenda o arame dependurado, e delicadamente puxe-o para baixo, de modo que o topo do tubo de Craig seja puxado para o fundo (Fig. 14.3). Força demais aqui, e você poderá quebrar a haste. Atenção.
7. Uma vez estando ajustado, pressione firmemente o arame no vidro, de modo que o arame mantenha o tubo de Craig fechado quando você virar o tubo de cabeça para baixo.

- Coloque o tubo de centrifugação de cabeça para baixo sobre o topo do tubo de Craig (Fig. 14.4b). Atenção. Se o encaixe for justo, o arame de cobre pode causar problemas, como quebrar os tubos. Se o tubo de centrifugação ficar muito justo, você deve pensar em conseguir um mais largo.
- 8.
9. Uma vez chegado a esse ponto, você pode ter três situações:

Primeiro caso (Fig. 14.4a): O tubo de centrifugação é um pouco mais curto do que o tubo de Craig. Uma parte do tubo de Craig fica de fora do tubo de centrifugação. A centrífuga *pode* ter folga na cabeça para acomodar o comprimento extra. Eu não gosto disso. Talvez você devesse consultar seu professor. Inverta o conjunto e fique pronto para centrifugar.

Segundo caso (Fig. 14.4b): O tubo de centrifugação é um pouco mais comprido do que o tubo de Craig. Aqui, “um pouco” pode variar. Quero dizer que você pode empurrar o tubo de Craig para o tubo de centrifugação acima com seus dedos, de modo que a haste do tubo de Craig toque o fundo ou fique a um centímetro mais ou menos do fundo. Empurre o tubo o máximo que ele chegar. Inverta o conjunto e prepare-se para a centrifugação.

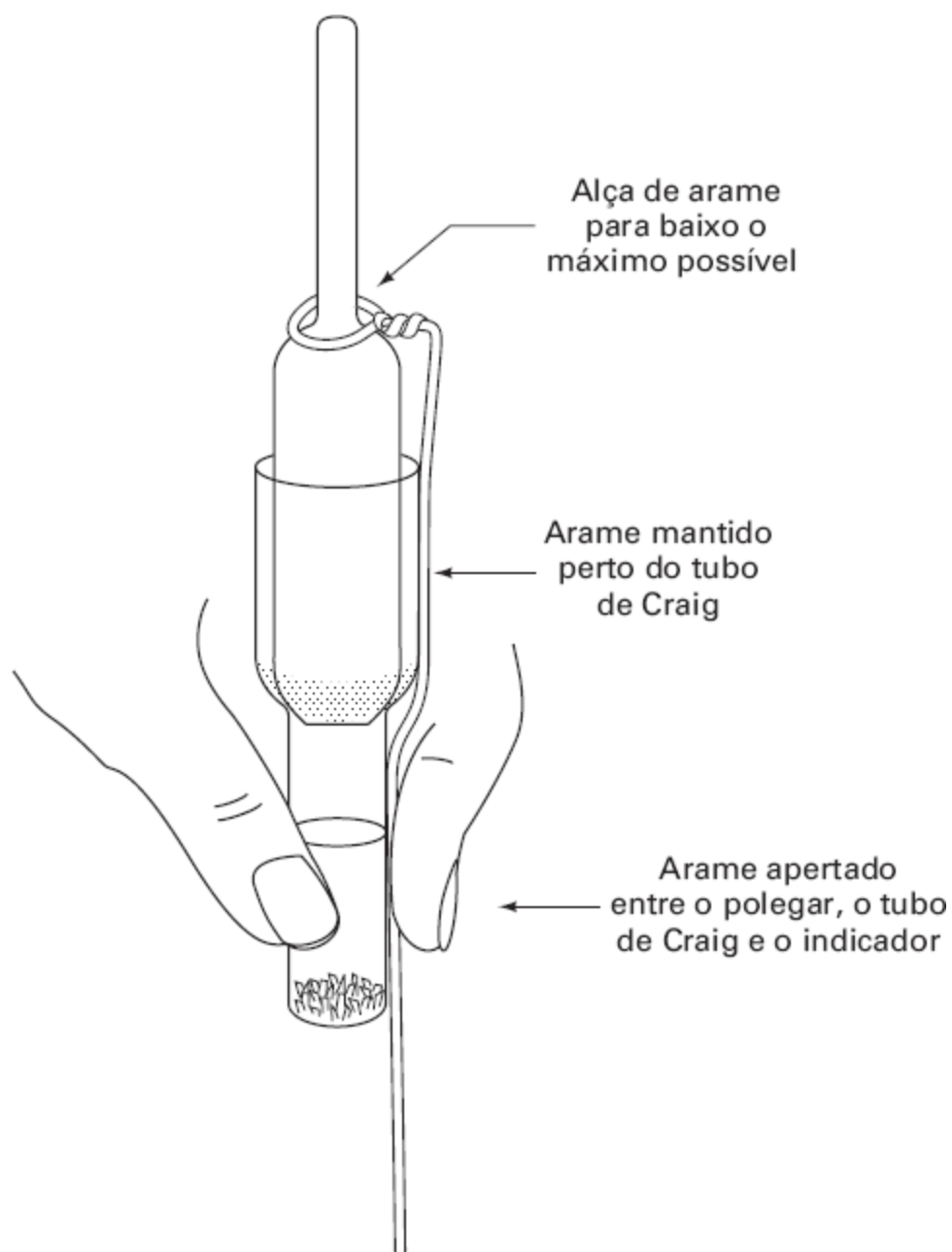


FIGURA 14.3 Colocação do arame no tubo de Craig.

Terceiro caso (Fig. 14.4c): O tubo de centrifugação é *muito* maior do que o tubo de Craig. Você não consegue empurrá-lo até o fundo com os dedos. Agarre o arame de cobre na extremidade, inverta o conjunto e rapidamente *abaixe* o tubo de Craig até o fundo do tubo de centrifugação. Agora, você está pronto para a centrifugação.

CENTRIFUGANDO O TUBO DE CRAIG

Umas coisinhas:

1. “Para onde vai a centrífuga quando sai para um passeio?” A centrífuga tem que estar *equilibrada* — um número par de tubos que tenham pesos quase idênticos, colocados em posições opostas uns aos outros.
2. Se você tiver cortado o arame de cobre devidamente, apenas um pouquinho dele deve ficar fora do tubo de centrifugação. Você não gostaria de ser açoitado por um arame de cobre com 33 cm de comprimento, não é? Se necessário, dobre-o para fora. Não o dobre tanto a ponto de perder o arame dentro do tubo de centrifugação e não conseguir trazê-lo de volta.
3. Se 1 minuto de centrifugação é bom, centrifugar durante 15 minutos **NÃO** é melhor. Seja o que for que as instruções exigirem, simplesmente faça-o. Seu rendimento não vai melhorar. Confie em mim.

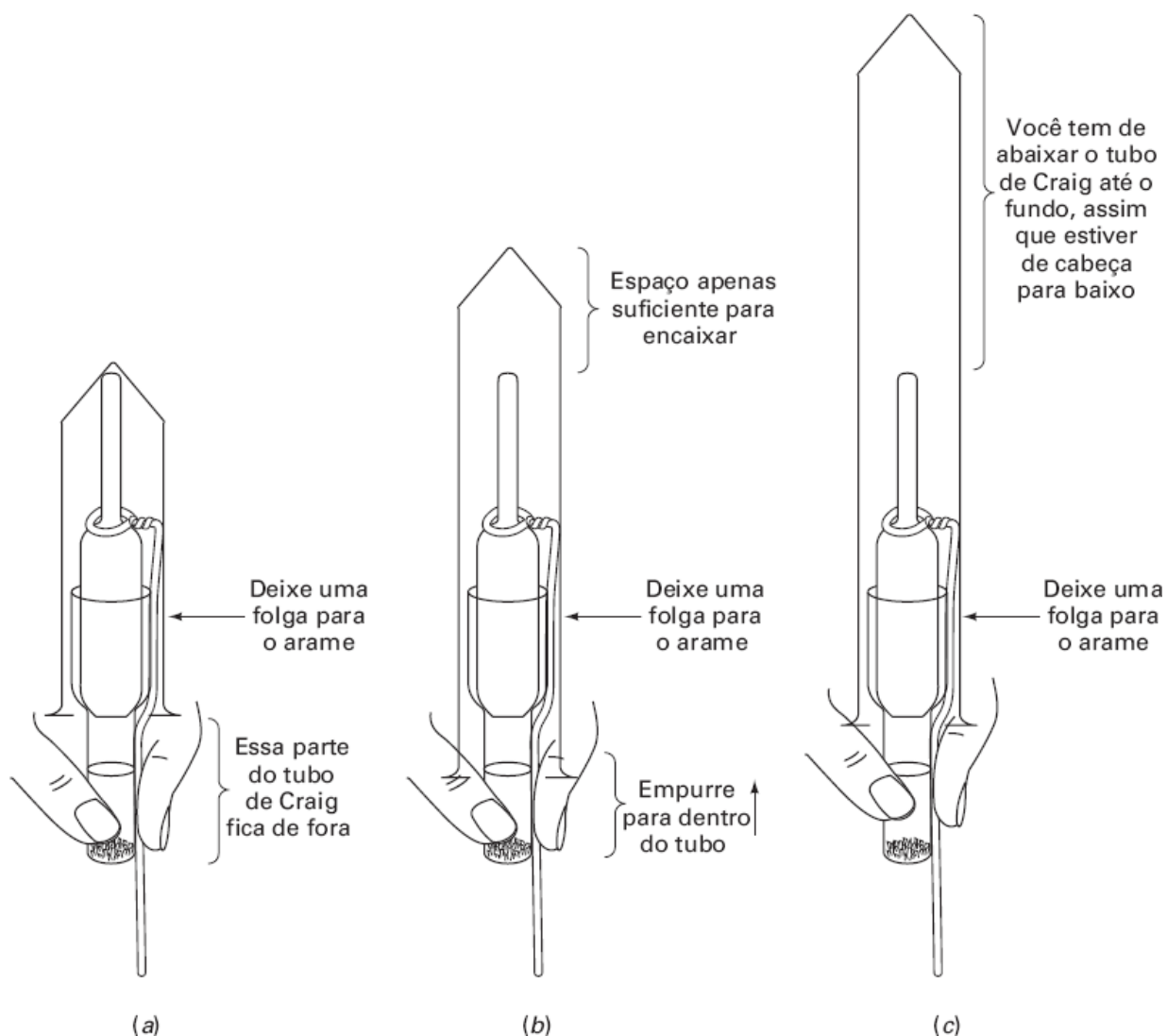


FIGURA 14.4 Os tubos de centrífuga encontram o tubo de Craig.

Removendo os Cristais

Depois de você ter centrifugado o tubo de Craig e a centrífuga ter parado de rodar,

“Não pare a centrífuga com os dedos! Paciência!”

Puxe os tubos para fora da centrífuga e cuidadosamente suspenda o tubo de Craig. O solvente terá enchido o fundo do tubo de centrifugação, e os cristais estarão comprimidos próximo do topo do tubo de Craig (Fig. 14.5).

Eu pegaria uma placa de vidro ou um vidro de relógio, abriria o tubo de Craig e colocaria ambas as seções no vidro para secar. (**CAUIDADO** — girar os tubos de Craig vai espalhar seu produto sobre a bancada.)

Depois de um tempo, você pode raspar seus cristais para dentro de um recipiente apropriado, que esteja tarado. (Veja “Tarando a balança analítica”, no Capítulo 5, “Juntas em microescala.”) Não tente tirá-los todos; geralmente, não vale o esforço.

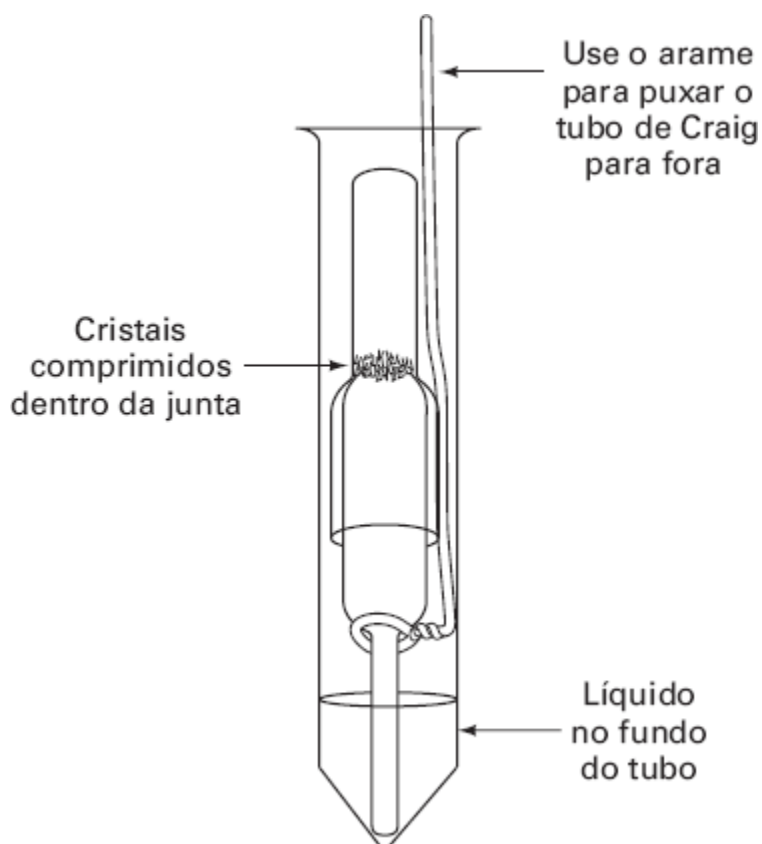


FIGURA 14.5 Cristais no tubo de Craig após centrifugação.

EXTRAÇÃO E LAVAGEM

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Adicione algumas gotas de uma camada a 1 mL de água em um tubo de ensaio: se as gotas se dissolvem, é uma camada aquosa; caso contrário, é orgânica.*
- *Esvazie seus funis.*
- *Evite formação de vácuo. Tire a rolha superior ao esvaziar um funil.*

Extração é uma das operações mais complexas que você vai realizar no laboratório de química orgânica. Por essa razão, vou falar dela de modo especialmente lento e cuidadoso. Outro termo que você vai ver empregado simultaneamente com **extração** é **lavagem**. Isso porque extração e lavagem são realmente a mesma operação, mas cada uma conduzindo a um final diferente. Como dizer isso de outra maneira?

Vamos fazer uma sopa. Coloque os vegetais frescos em uma panela. Inicialmente, você joga água fria neles para limpá-los e joga essa água pelo ralo. Depois, você joga água neles para cozinhá-los. Você guarda essa água — é a sopa.

Ambas as operações são semelhantes. Na primeira vez que os vegetais estão dentro da panela em contato com água, trata-se de uma **lavagem**. Você remove a sujeira indesejável. *Você lavou com água*. Na segunda vez que os vegetais estão dentro da panela em contato com água, trata-se de uma **extração**. Você **extraiu** essências dos vegetais *para dentro da água*. Operações muito semelhantes; finalidades muito diferentes.

Vamos colocar isso um pouco diferente:

Você extrairia material bom de uma matriz impura.

Você lavaria as impurezas do material bom.

O preparo da sopa de vegetais é uma *extração sólido-líquido*. Assim como fazer café. Você extrai algum(uns) componente(s) de um sólido diretamente para um solvente. Você poderia fazer uma extração sólido-líquido no laboratório como um experimento separado; *extrações líquido-líquido são rotina*. São tão comuns que, se você recebe instrução para fazer uma extração ou uma lavagem, *fica pressuposto* que você vai utilizar *dois líquidos* — *dois líquidos insolúveis* — e uma *ampola de decantação*. A ampola de decantação, também chamada de **funil de separação** (ou **de decantação**) é um funil especial que pode ser empregado para separar

líquidos. Você pode olhar a seção sobre funis de separação (mais adiante neste capítulo) agora, e, então, voltar mais tarde.

Dois líquidos insolúveis em um funil de separação formarão **camadas**; um líquido flutua em cima do outro. Normalmente você tem compostos dissolvidos nessas camadas, e ou o composto que você deseja é *extraído de uma para a outra*, ou as impurezas que você não quer são *lavadas de uma camada para a outra*.

Fazendo a sopa, você não tem *qualquer* dificuldade para decidir o que guardar ou o que jogar fora. Primeiramente, você joga fora a água; depois, a guarda. Mas isso pode mudar. Em um funil de separação, a camada que você quer guardar em um determinado momento pode não ser a camada que você quer guardar na vez seguinte. No entanto, se você joga fora uma das camadas prematuramente, você está ferrado.

PAÍS DAS MARAVILHAS

*Nunca, nunca, nunca, nunca,
mas nunca jogue fora qualquer camada, até ter absoluta certeza de que
nunca vai precisar dela novamente. Não é muito do seu produto que pode
ser recuperado do ralo da pia!*

Estou utilizando um processador de texto, então posso copiar essa advertência muitas vezes, mas não vamos nos deixar levar. Mais uma vez. Fique Alerta!

*Nunca, nunca, nunca, nunca, mas nunca
jogue fora qualquer camada, até ter absoluta certeza de que nunca
vai precisar dela novamente. Não é muito do seu produto que pode
ser recuperado do ralo da pia!*

INICIANDO UMA EXTRAÇÃO

Para fazer uma extração você vai precisar de dois líquidos ou de duas soluções. *Eles devem ser insolúveis um no outro.* **Insolúvel** tem uma definição prática aqui:

Quando misturados, os dois líquidos formam duas camadas.

Um dos líquidos flutuará em cima do outro. Um bom exemplo é éter e água. Os manuais dizem que o éter é levemente solúvel em água. Quando o éter e a água são misturados, sim, parte do éter se dissolve, mas a maior parte dele simplesmente flutua em cima da água.

Pares de líquidos realmente solúveis ou miscíveis não são bons para extração e lavagem. Quando você os mistura, eles não formam duas camadas! De fato, eles se misturam em todas as proporções. Um bom exemplo é acetona e água. Quais os tipos de problemas que isso causaria? Bem, *você não consegue fazer qualquer extração com dois líquidos que são miscíveis.*

Vamos tentar. Digamos que uma mistura de algum ácido mineral (o HCl está bom?) e um líquido orgânico, o “composto A”, precisa que o ácido seja retirado dela. Você dissolve a mistura composto A-ácido em um pouco de acetona. Coloca tudo em um funil de separação e, a seguir, adiciona água para lavar o ácido.

Acetona é miscível em água. Não há formação de camadas! Você perdeu!

De volta à bancada do laboratório. Esvazie o funil. Recomece. Dessa vez, após ter chamado a si mesmo de diversos nomes, pois já leu essa seção inteirinha quando começou, você dissolve a mistura composto A-ácido em éter e coloca no funil de separação. Adicione água, e *duas camadas se*

formarão! Agora, você pode lavar o ácido da camada orgânica para a camada de água. A camada de água pode ser descartada.

Observe que o ácido foi para a água, *então a água foi jogada fora!* Bem, chamamos isso de **lavagem**. Se a camada de água tivesse sido guardada, diríamos que o ácido tinha sido **extraído para dentro da camada de água**. Pode não fazer sentido, mas é assim.

Revisando:

1. Você *tem de ter duas camadas líquidas insolúveis* para poder realizar uma extração.
2. Os sólidos *têm de ser dissolvidos em um solvente*, e esse solvente deve ser insolúvel no outro líquido extrator ou de lavagem.
3. Se você está lavando ou extraindo um líquido orgânico, dissolva-o em um outro líquido, *como um sólido*, antes de extraí-lo ou lavá-lo.

Portanto, esses termos, **extração** e **lavagem**, são correlatos. Eis aqui uns exemplos.

1. Extraia com éter. Junte éter à solução do produto e tire *apenas o produto no éter*.
2. Lave com NaOH a 10%. Junte NaOH a 10% à solução do produto, e tire *apenas o produto no NaOH*.
3. Você até pode extrair com NaOH a 10%.
4. Você até pode lavar com éter.

Então, a extração é tirar do todo o resto que você deseja! Lavar é tirar do que você deseja todo o resto.

E observe — *você sempre faz a retirada de uma camada dentro de outra*. Isso também se trata de *dois líquidos imiscíveis*.

Na verdade você terá de fazer algumas dessas coisas antes de compreender o porquê da coisa, mas me aguarde. Quando sua cabeça parar

de doer, releia esta seção.

CONSELHO PATERNAL

Antes de passar para o funil de separação, gostaria de comentar a respeito de algumas perguntas que sempre ouço quando as pessoas estão fazendo lavagens e extrações.

1. **“Qual das camadas é a de água?”** Isso é tão simples que confunde todo mundo. Pegue um tubo de ensaio pequeno (10 × 75 mm) e adicione cerca de 0,5-1,0 mL de água. Agora, adicione 2-4 gotas da camada que você *pensa* que é aquosa, e faça movimento de redemoinho com o tubo. Se a camada adicionada *não se dissolveu* na água, ela *não* é uma camada aquosa (de água). A camada pode ir para o fundo, flutuar no topo, fazer *ambas as coisas*, ou mesmo *tornar a água turva*! Mas *não* se dissolverá.
2. **“Por que tenho três camadas?”** Às vezes, quando você derrama água ou algum outro solvente no funil, obtém uma pequena quantidade que fica na parte de cima, e parece haver três camadas diferentes. Sim, *parece* que são três camadas diferentes, mas não há três camadas diferentes. Existem apenas duas camadas, em que parte de uma perdeu o rumo. Normalmente, essa terceira camada misteriosa se parece com uma das que já estão lá, e você poderia delicadamente agitar o funil, e seu conteúdo se reuniria à camada correspondente.
3. **“Qual é a massa específica do hidróxido de sódio?”** Você acabou de fazer uma lavagem com solução de hidróxido de sódio a 5-10%, acabou de ler algo sobre encontrar várias camadas no funil devido às suas massas específicas, e com essa pergunta acabou de mostrar que não entendeu a questão. A maioria das soluções de lavagem tem 5-

10% do ingrediente ativo dissolvido em água. Isso significa que elas são 90-95% de água. Olhar a massa específica dos reagentes sólidos, então, é perda de tempo. As massas específicas dessas soluções são *muito próximas* das da água. (NaOH a 10% tem uma densidade de 1,1089.)

4. ***“Lavei meu composto orgânico seis vezes com solução de bicarbonato de sódio, então por que ele ainda não ficou básico?”***

Isso envolve a determinação do pH da camada orgânica. Falo disso já, já. *Você não consegue encontrar o pH de uma camada orgânica.* Não diretamente. Você encontra o pH da camada aquosa que esteve em contato com a camada orgânica. Se a camada aquosa estiver por cima, mergulhe um bastão de vidro e toque o bastão no seu papel indicador. Se a camada aquosa estiver na parte inferior e sua ampola de decantação estiver em um anel, deixe uma gota da camada aquosa da ampola ficar na ponta da saída. Transfira a gota para seu papel indicador.

Nunca mergulhe o papel indicador em qualquer solução. Nunca.

Aviso. Tenha *certeza* de estar testando a camada aquosa. Alguns materiais orgânicos são persistentes e podem ficar no seu bastão de vidro. A camada orgânica pode umedecer o papel indicador, mas, sem água, qualquer cor que você observar não vai significar muito.

O FUNIL DE SEPARAÇÃO

Antes de passar para alguns exemplos práticos, talvez você queria saber mais sobre onde é realizada toda essa lavagem e extração. Mencionei que é em um funil especial chamado de **funil de separação** (Fig. 15.1) e que você

pode impressionar seus amigos chamando-o de **funil para extração em batelada**. Aqui vão algumas coisas que você deve saber.

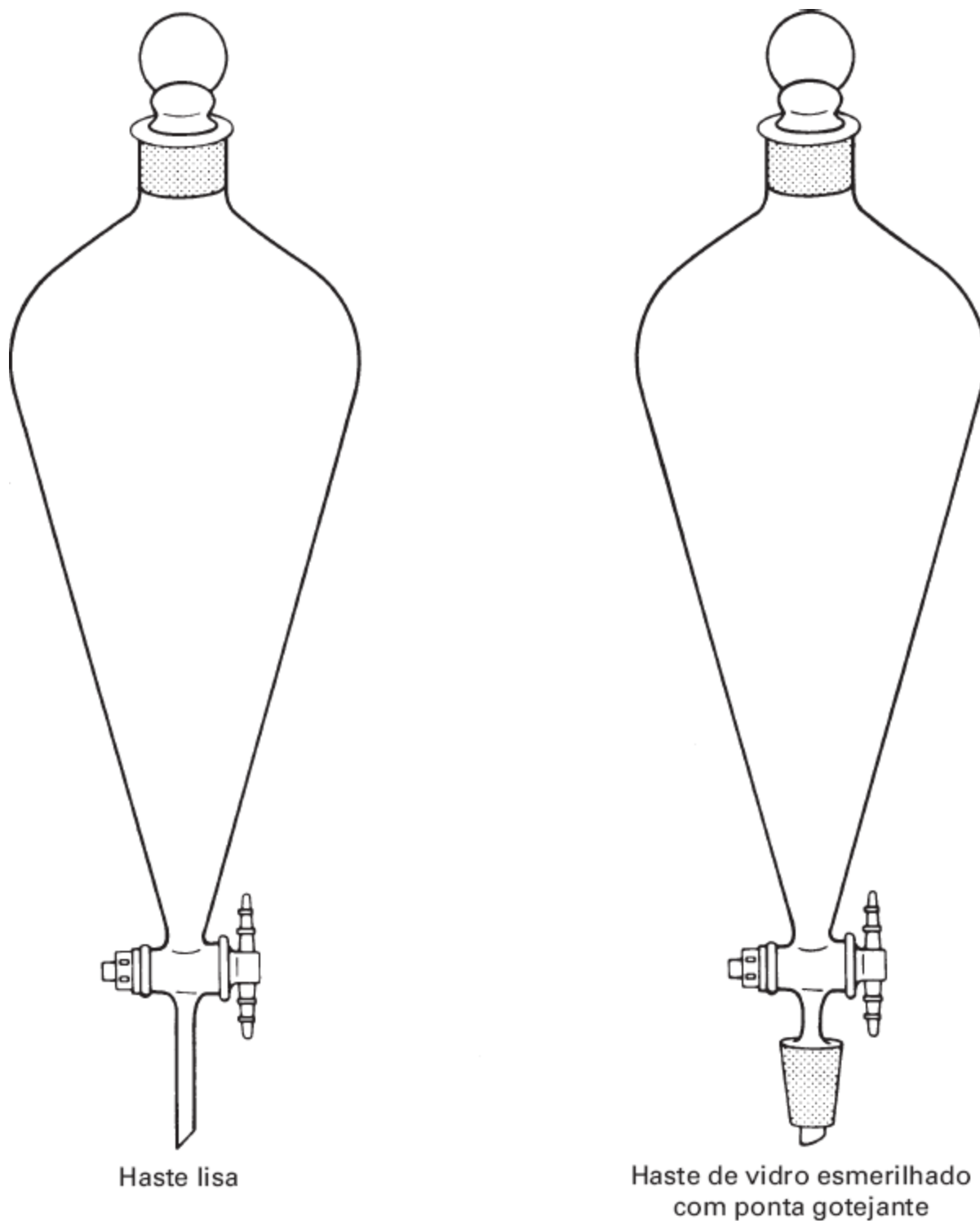


FIGURA 15.1 Funis de separação comuns.

A Tampa

Na parte superior do funil de separação fica uma tampa de vidro **T** com junta-padrão. Há um número, normalmente **T** 22, possivelmente **T** 19/22, na aba que fica em cima da tampa. *Tenha certeza de que esse número que está no topo da tampa é o mesmo número marcado no funil.* Se essa tampa não estiver marcada dessa maneira, pode ser que você veja o produto vazando sobre seus sapatos quando virar o funil de separação de cabeça para baixo. Tente *não* lubrificar essa tampa, a menos que você pense em fritar seu produto. Infelizmente, essas tampas tendem a grudar no funil. A saída é ter certeza que você não umedeceu as superfícies de vidro esmerilhado com seu produto. Como? Coloque as soluções no funil de separação o mais cuidadosamente que você puder, como se estivesse derramando uma dose de uísque 20 anos. Talvez você deva *usar um funil*. Para confundir as coisas, vou sugerir que você use uma leve camada de lubrificante. Infelizmente, meu conceito do que é leve pode ser diferente do seu.

Consulte seu professor!

A Torneira de Vidro

Essa é a parte favorita dos fabricantes de funis de separação em todo o mundo, consagrada pelo tempo. Existe um entalhe na extremidade pequena que contém ou um anel de borracha *ou* um grampo de metal, *mas não ambos!* Há duas finalidades para o anel:

1. Evitar que a torneira caia inteiramente. Infelizmente, os anéis de borracha não sabem disso, e, de qualquer maneira, a torneira cai.
2. Fornecer pressão lateral, empurrando a torneira para dentro, de modo que ela não vaze. Nomes e endereços de indivíduos cujas torneiras possivelmente poderiam não vazar e o fizeram de alguma forma serão fornecidos a pedido. Sendo assim, providencie você mesmo a pressão lateral.

Quando você lubrificar uma torneira de vidro (e você deve fazer isso), faça-o muito cuidadosamente para que a película de lubrificante *não* se espalhe para dentro da área da torneira que fica em contato com o seu composto (Fig. 15.2).

A Torneira de Teflon

Amplamente utilizada hoje em dia, a **torneira de Teflon** (Fig. 15.3) não exige qualquer lubrificante e não sofrerá congelamento! O vidro em volta da torneira *não é vidro esmerilhado e não pode ser utilizado em funis que exigem torneiras de vidro esmerilhado!* As torneiras de Teflon são infinitamente mais fáceis para se cuidar. Uma arruela de Teflon, um anel de borracha e, finalmente, uma porca de Teflon são colocadas nas roscas da torneira. Essa porca prende tudo. Qualquer vazamento nessa torneira provém de:

1. Porca de Teflon frouxa. Aperte-a.
2. Falta de arruela de Teflon ou anel de borracha. Recoloque-o(a).
3. Tentativa de colocar uma torneira de Teflon de tamanho errado ou de conicidade errada no funil. Isso é extremamente raro. Pegue um funil novo.

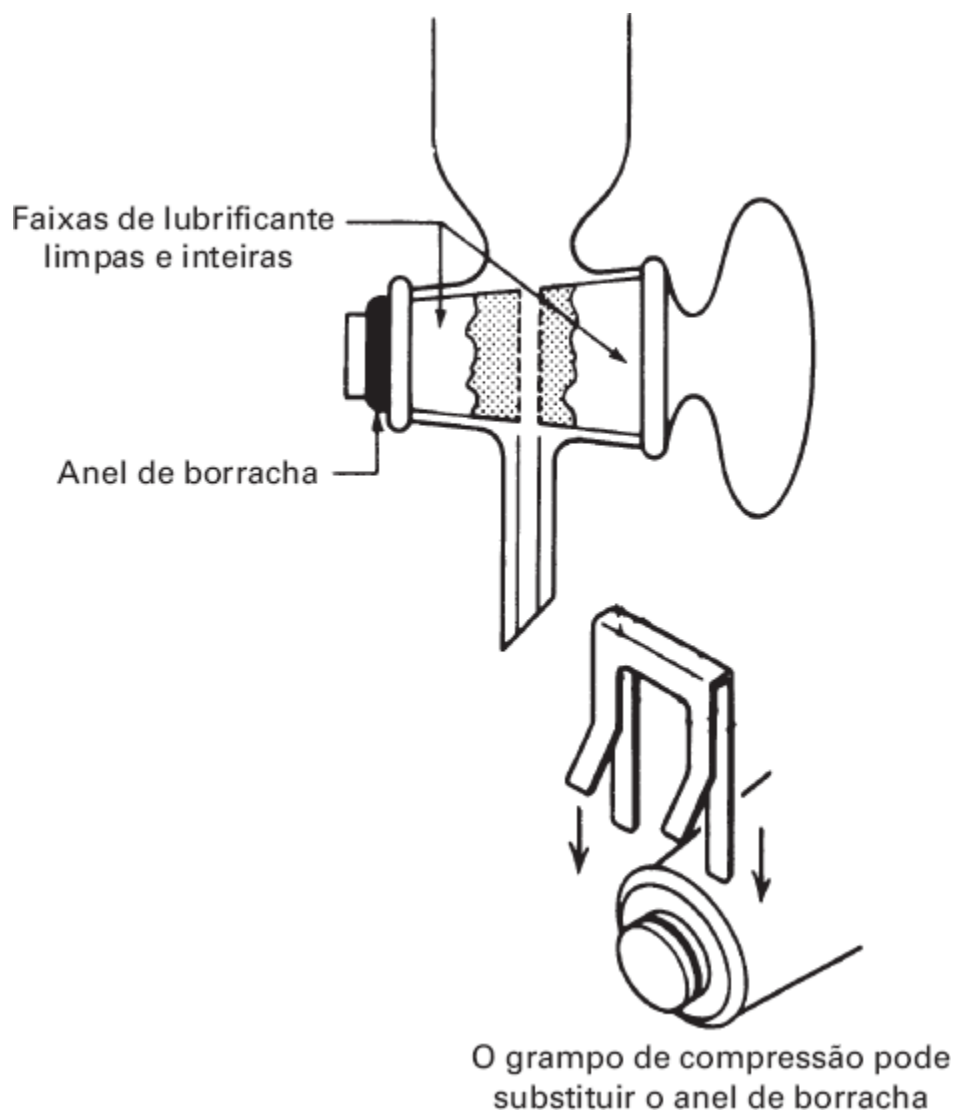


FIGURA 15.2 A infame (e atualmente muito rara) torneira de vidro.

Aviso de emergência da torneira!

O Teflon pode não grudar, *mas com certeza pode escoar!* Se a torneira estiver extremamente apertada, o Teflon se ligará a todos os recessos e fendas no vidro de maneiras interessantes. Quando você terminar, sempre afrouxe a porca de Teflon e “solte a torneira”, puxando pela aba da torneira. Ela deverá ficar frouxa o bastante para girar livremente quando virada com um dedo — *lembre-se de apertá-la novamente antes de utilizá-la.*

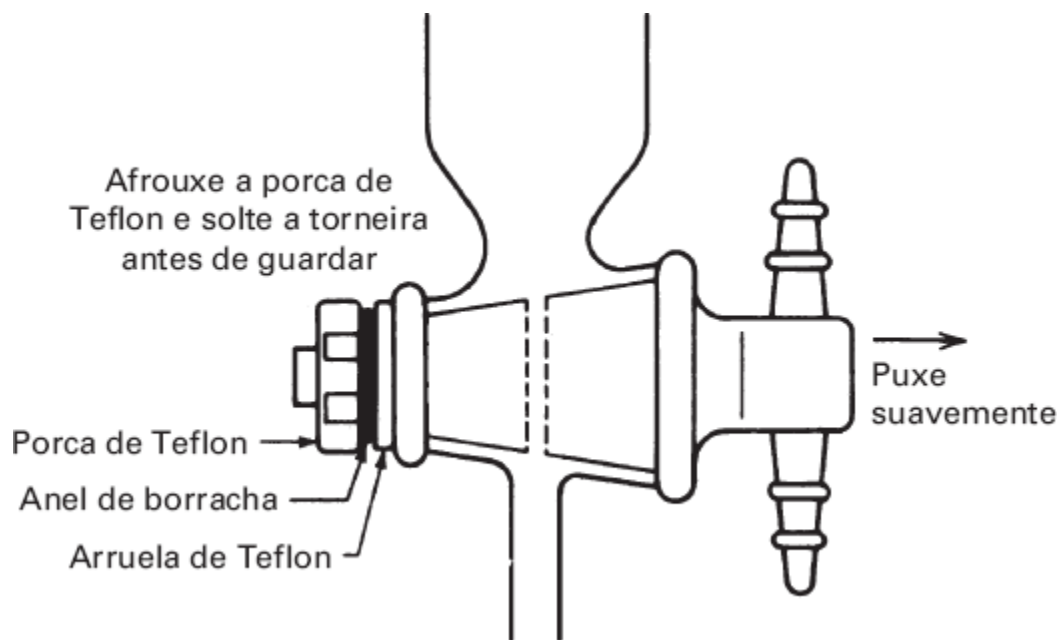


FIGURA 15.3 Close extremo do ritual da saída da torneira de Teflon.

Parece-me que sou a única pessoa que lê os saquinhos plásticos que embalam as peças de torneira. Justamente nos sacos é mostrado que, depois que a torneira se encaixa, *a arruela de Teflon entra na haste em primeiro lugar*, seguida do anel de borracha, e, então, da porca de Teflon (Fig. 15.3). Então, por que vejo a maioria das coisas colocadas incorretamente?

COMO EXTRAIR E LAVAR O QUÊ

Aqui estão alguns exemplos práticos de lavagens e extrações, abrangendo vários tipos e misturas e separações, discriminados nas quatro classificações listadas anteriormente.

1. ***Um ácido orgânico forte.*** Extraia em solução de bicarbonato de sódio saturada (sat.). **CUIDADO!** Formação de espuma, efervescência e secreção espumosa e coisas semelhantes. A base fraca torna o ácido forte em um sal, e o sal se dissolve na solução de água-bicarbonato. Devido à grande efervescência, você terá de ser muito cuidadoso. A

pressão pode se desenvolver e explodir, jogando a torneira longe do funil. Inverta o funil. *Aponte a haste para longe de todas as pessoas e na direção da capela* — e abra a torneira para desafogar ou “esvaziar” o funil.

- a. *Para recuperar o ácido*, adicione HCl concentrado até a solução ficar ácida. Use papel de pH ou papel de tornassol para se certificar. Sim, a solução realmente ferve e borbulha. Você deve utilizar um bécher maior, de forma que o material não seja atirado ao chão se houver espuma em excesso.
 - b. *Para remover o ácido forte*, simplesmente jogue a solução de bicarbonato fora.
2. ***Um ácido orgânico de pouca acidez.*** Extraia em solução de NaOH a 10% em água. A base forte é necessária para remover os prótons dos ácidos fracos (eles não querem entregá-los) e transformá-los em sais. Então, eles entram na camada de NaOH-água.
 - a. *Para recuperar o ácido*, adicione HCl concentrado até a solução da base ficar ácida quando testada com papel de pH ou papel de tornassol.
 - b. *Para remover o ácido fraco*, simplesmente jogue fora a solução de NaOH-água.
3. ***Uma base orgânica.*** Extraia com solução de NaOH a 10% em água. O ácido forte transforma a base em um sal. (Nesse ponto, essa *transformação do que quer que seja em um sal que se dissolve na solução de água* deve ser bastante familiar a você. Pense sobre isso.) Então, o sal vai para a camada de água.
 - a. *Para recuperar a base*, adicione hidróxido de alumínio à solução de água, até a solução ficar *básica* de acordo com o papel de pH

ou papel de tornassol. *Observe que isso é o inverso do tratamento dado aos ácidos orgânicos.*

b. *Para remover uma base orgânica, ou qualquer base, lave conforme anteriormente descrito e jogue a solução fora.*

4. **Um material orgânico neutro.** Se você extraiu ácidos fortes primeiro, depois ácidos fracos e depois bases, só restou(aram) o(s) componente(s) neutro(s). Se possível, simplesmente remova o solvente que agora contém *apenas seu composto neutro*. Se tiver *mais de um composto neutro*, você pode querer extrair um do(s) outro(s). Nesse caso, você terá de encontrar *dois líquidos orgânicos imiscíveis diferentes*, e *um dos líquidos tem de dissolver apenas o composto orgânico neutro que você deseja!* Uma tarefa difícil. Você tem de contar com que *um dos compostos orgânicos neutros seja mais solúvel em uma camada do que na outra*. Geralmente, a separação *não é limpa — nem completa*. E você terá mais trabalho a fazer.

O que é “mais trabalho”? Depende dos resultados da sua extração.

O Caminho para a Recuperação — Retroextração

Eu citei **recuperação** dos quatro tipos de materiais extraíveis, mas não é esse todo o trabalho que você terá para obter compostos na forma adequada para serem usados posteriormente.

1. Se o material recuperado for *solúvel na solução aquosa de recuperação*, você terá de fazer uma **retroextração**.
 - a. Encontre um solvente que dissolva seu composto e que *não seja miscível na solução aquosa de recuperação*. Esse solvente deverá ferver a uma temperatura baixa ($< 100^{\circ}\text{C}$), já que você terá de removê-lo. O éter etílico é uma escolha comum. (**Perigo! Muito inflamável.**)

- b. *Então, retroextraia seu composto da solução aquosa de recuperação para esse solvente orgânico.*
- c. Seque essa solução orgânica com um agente secante (veja o Capítulo 10, “Agentes secantes”).
- d. Agora você pode remover o solvente orgânico. Destile a mistura ou evapore-a, talvez em um banho de vapor. Tudo isso feito longe de chamas e dentro da capela.

Quando tiver terminado de remover o solvente e seu produto não estiver puro, purifique-o. Se seu produto é um líquido, você pode destilá-lo; se for um sólido, pode recrystalizá-lo. Certifique-se de que esteja purificado.

- 2. Se o material recuperado for *insolúvel na solução aquosa de recuperação* e *for um sólido*, recolha os cristais em um funil de Buchner. Se *não estiverem puros*, você deverá recrystalizá-los.
- 3. Se o material recuperado for *insolúvel na solução aquosa de recuperação* e *for um líquido*, você pode utilizar seu funil de separação para *separar a solução aquosa de recuperação do seu produto líquido*. Depois, se *não estiver purificado*, seque seu produto líquido e destile-o. Ou você simplesmente pode fazer uma *retroextração*, conforme descrito anteriormente. Ela tem a vantagem adicional de remover a pequena quantidade de produto líquido que se dissolve na solução aquosa de recuperação e aumenta seu rendimento. Lembre-se de secar a solução retroextraída antes de remover o solvente orgânico. A seguir, destile seu composto líquido se ele não estiver puro.

Extração de uma Amostra

Acho que a única forma de apresentar isso é usando um exemplo típico. Isso pode arruinar alguns exames orais de laboratório, mas pode ajudar.

Digamos que você tenha de separar uma mistura de *ácido benzoico* (1), *fenol* (2), *p-toluidina* (4-metilanilina) (3) e *anisol* (metoxibenzeno) (4) por extração. Os números referem-se à classe do composto, conforme anteriormente enumerados. Estamos supondo que nenhum dos compostos reage com os outros e que você sabe que estamos utilizando todos os quatro tipos conforme indicação. O fenol e a 4-metilanilina são venenos tóxicos corrosivos, e se você se aproximar desses compostos no laboratório, *tenha muito cuidado*. Todavia, quando são empregados como exemplo nestas páginas, você está em boa segurança. Eis uma sequência de táticas.

1. Dissolva a mistura em éter. O éter é insolúvel nas soluções de água em que você vai fazer a extração. Acontece que o éter dissolve todos os quatro compostos. Você tem sorte, não é? Pode apostar! Exige muito trabalho conseguir o “exemplo estudantil típico”.
2. Extraia a solução de éter com HCl a 10%. Isso converte *apenas* o composto 3, a *p-toluidina* básica, no sal de cloreto, que se dissolve na camada de HCl a 10%. Você simplesmente *extraiu uma base com uma solução de ácido*. Guarde essa solução para mais tarde.
3. Agora, extraia a solução de éter com solução saturada de bicarbonato de sódio. *Cuidado*, isso vai efervescer! Lembre-se de movimentar o conteúdo em redemoinho e liberar a pressão. A base fraca converte *apenas* o composto 1, o *ácido benzoico*, em um sal, que se dissolve na solução saturada de bicarbonato de sódio. Guarde-a para mais tarde.
4. Agora, extraia a solução de éter com solução de NaOH a 10%. Essa converte o composto 2, *ácido fraco*, fenol, em um sal, que se dissolve na camada de NaOH a 10%. Guarde-a para mais tarde. *Se você realizar essa etapa antes da etapa 3, isto é, extrair com solução de*

NaOH a 10% antes da solução de bicarbonato de sódio, tanto o ácido fraco, o fenol, quanto o ácido forte, o ácido benzoico, serão puxados para dentro do hidróxido de sódio. Esse é normalmente o pulo do gato que colocam nos exames orais de laboratório, e as pessoas sempre se esquecem dele.

5. A única coisa que sobrou é o composto orgânico neutro dissolvido no éter. Simplesmente drene essa solução em um balão.

Portanto, agora você tem quatro balões com quatro soluções, cada qual com um componente. *Eles estão separados.* Você pode perguntar: “Como eu os consigo de volta?”

1. *O componente básico (3).* Adicione hidróxido de amônio até a solução tornar-se básica (teste com papel de tornassol ou de pH). A *p*-toluidina, ou base orgânica (3), é regenerada.
2. *O ácido forte ou o ácido fraco (1, 2).* Um bônus. Adicione HCl até a solução tornar-se ácida de acordo com um papel indicador. Faça-o para a outra solução. Ambos os ácidos serão regenerados.
3. *O composto neutro (4).* Ele está no éter. Se você evaporar o éter (*sem chamas!*), o composto deverá retornar.

Agora, quando você recupera esses compostos, nem sempre eles voltam em tão bom estado. Você terá mais trabalho a fazer.

1. A adição de HCl ao extrato de ácido benzoico produzirá grande quantidade de cristais brancos. Abandone o funil de Büchner e tire um dia de folga! Recolha tudo que você deseja. Mas eles não vão estar na melhor das formas. Recristalize-os. (**Observação:** *Esse composto é insolúvel na solução aquosa de recuperação.*)
2. O extrato de fenol é outro assunto. Veja, *fenol é solúvel em água*, e não retorna bem de jeito algum. Então, pegue éter fresco, extraia o fenol a partir da solução de HCl para o éter e evapore o éter. Parece

maluquice, não? Não. Lembre-se de que eu chamei isso de **retroextração**, e você terá de fazer isso mais vezes do que gostaria de acreditar. (**Observação:** *Esse composto é solúvel na solução aquosa de recuperação.*)

3. A *p*-toluidina deverá retornar após a adição de hidróxido de amônio. Recristalize-a do etanol, de modo a ficar com uma aparência respeitável novamente.
4. Acontece que o anisol neutro é um *líquido* (*p.eb 155°C*), e você terá de tomar cuidado quando evaporar o éter para não perder muito anisol. É claro, você não deve esperar ver quaisquer cristais. Agora, esse líquido constituído de anisol neutro, que retorna após você ter evaporado o éter (*Sem chamas!*), provavelmente estará contaminado com um pouquinho dos outros compostos que se transferiram para o éter. Você terá de purificar esse líquido, provavelmente usando destilação simples.

Você pode ou não ter de fazer tudo isso com as outras soluções ou com qualquer outra solução que algum dia você extrair na sua vida. Você tem de escolher. Arte pela ciência. Pela confusão que isso é, eu a simplifiquei bastante. Normalmente, você tem de extrair essas soluções mais de uma vez, e a separação não fica tão limpa quanto você gostaria. Não fica 100%, mas fica bastante boa. Se você ainda estiver confuso, fale com seu professor.

Fazendo uma Extração ou uma Lavagem

1. Pendure um funil de separação em um anel de ferro.
2. Remova a tampa.
3. *Tenha certeza de que a torneira está fechada!* Você não vai querer raspar seu produto da bancada.

4. Adicione a solução a ser extraída ou lavada. Por favor, que o funil fique cheio menos da metade. Adicione o solvente de extração ou de lavagem. Normalmente, basta um volume igual. O funil tem forma de funil, e os volumes iguais não parecerão iguais.
5. Recoloque a tampa.
6. Remova o funil de separação do anel de ferro. Segure a tampa e a torneira firmemente. A pressão poderá subir durante a etapa seguinte e espalhar seu produto pelo o chão.
7. Inverta o funil de separação (Fig. 15.4).

***Aponte a haste para longe das pessoas —
para cima e para dentro da capela, se possível!***

Certifique-se de que o líquido tenha drenado pela torneira, e então lentamente abra a torneira. Pode ser que você ouça um chiado assim que a pressão for liberada. Isso se deve à alta pressão de vapor de alguns solventes ou a um gás que saiu de uma reação durante a mistura, e pode causar confusão séria quando dizem para você neutralizar ácido por lavagem com soluções de carbonato de sódio ou de bicarbonato de sódio.

8. Feche a torneira!
9. Agite o funil delicadamente, inverta-o e abra a torneira novamente.
10. Repita as etapas 8 e 9 até não haver escapamento de gás.
11. Se você notar que pode obter uma **emulsão** — *uma névoa de partículas* — com essa delicada inversão, **NÃO agite a ampola com força**. Você poderia ter de continuar a agitação e inverter os movimentos de 30 a 100 vezes, conforme necessário, para obter uma separação. Consulte seu professor e as dicas sobre quebra de emulsões (veja “Dicas sobre extração”, a seguir). Caso contrário,

agite a ampola vigorosamente cerca de 10 vezes para obter boa distribuição dos solventes e solutos. Agite com força mesmo.

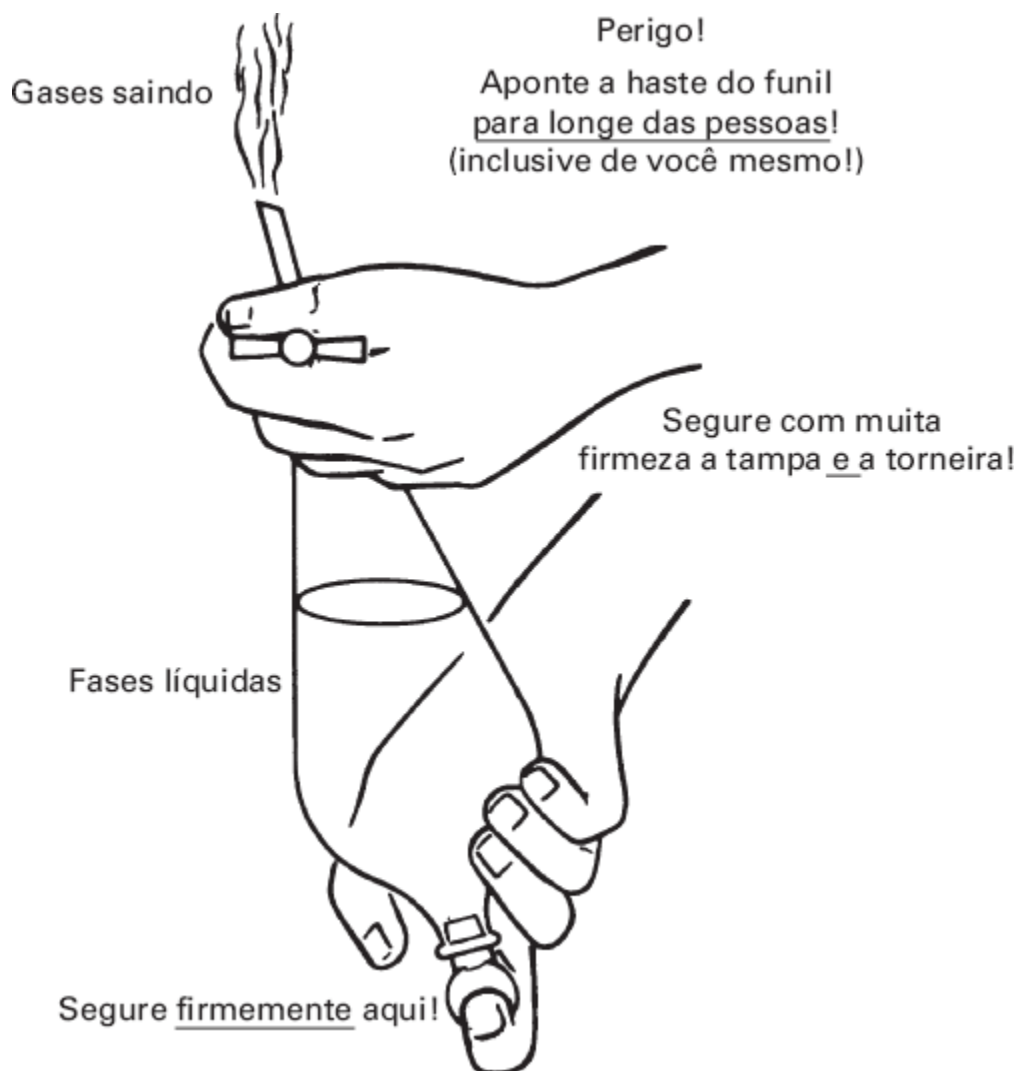


FIGURA 15.4 Prendendo um funil de separação de forma a não derramar tudo.

12. Coloque o funil de separação de volta ao anel.
13. *Remova a tampa de vidro.* Senão, o funil não vai drenar e você vai gastar seu tempo parado ao lado dele.
14. Abra a torneira e deixe a camada inferior escoar para dentro de um balão.

15. Feche a torneira, agite o funil delicadamente e, então, espere para ver se ocorre a formação de alguma outra camada inferior. Se acontecer, recolha-a. Não se formando, suponha que ela está toda no balão.
16. Passe a camada restante para dentro de outro balão.

Para extrair qualquer camada de novo, volte com essa camada para o funil de separação, *adicione solvente fresco de extração ou de lavagem* e repita esse procedimento a partir da etapa 5.

***Nunca, nunca, nunca, nunca,
mas nunca jogue fora qualquer camada, até ter absoluta certeza de
que nunca vai precisar dela novamente. Não é muito do seu produto
que pode ser recuperado do ralo da pia!***

Dicas sobre Extração

1. Várias pequenas lavagens ou extrações são melhores do que uma grande (veja o Capítulo 35, “Teoria da extração”).
2. Geralmente basta extrair ou lavar uma camada *duas vezes*, talvez três. Depois disso, diminui o número de voltas para iniciar.
3. Às vezes você terá de descobrir qual camada é **a camada de água**. Isso é tão simples que confunde todo mundo. Adicione 2-4 gotas de cada camada a um tubo de ensaio que contenha 1 mL de água. Agite o tubo. Se a camada *não se dissolver* na água, ela *não* é uma camada aquosa (água). A camada pode ir para o fundo, flutuar na parte de cima, fazer *ambas as coisas* ou ainda *turvar a água*! No entanto, *não* vai se dissolver.
4. Se *apenas a camada superior* estiver sendo extraída ou lavada, *ela não tem de ser removida da ampola*, nunca. Apenas drene a camada inferior e depois adicione mais solvente *fresco* de extração ou de lavagem. Pergunte a seu professor.

- Você *pode* combinar os extratos de uma extração múltipla *se eles*
5. *tiverem o mesmo material.*
 6. Se você tiver de lavar seu composto orgânico com água e ele for *levemente solúvel em água*, tente lavar com *solução salina saturada*. A teoria é que se todo aquele sal se dissolveu na água, qual é o espaço deixado para seu produto orgânico? Esse ponto é um dos favoritos dos examinadores e deverá ser lembrado. A mesma coisa ocorre quando você adiciona sal para reduzir a solubilidade do seu composto durante uma cristalização (veja “*Salting out*” no Capítulo 13).
 7. Se você obtiver uma **emulsão**, não terá duas camadas distintas, mas uma espécie de *névoa de partículas*. Às vezes, você consegue quebrar a carga das gotículas suspensas adicionando um pouco de sal ou algum ácido ou base. Ou adicione etanol. Ou agite as soluções lentamente com um bastão de vidro. Ou filtre todo o conteúdo de seu funil de separação por gravidade através de um filtro de papel. Ou ria. Ou chore. Quebrar uma emulsão requer um pouco de arte. No entanto, cuidado com os ácidos e as bases. Eles podem reagir com seu produto e destruí-lo.
 8. Se você decidir adicionar sal a um funil de separação, não adicione tanto a ponto de entupir a torneira! Pela mesma razão, mantenha agentes secantes fora dos funis de separação.
 9. Há vezes em que algum material vai para fora, ou não se dissolve nas duas camadas líquidas e fica ali na **interface**. Pode ser que não haja líquido suficiente para dissolver esse material. Um remédio é *adicionar mais solvente fresco de uma ou outra camada*. O sólido pode se dissolver. Se não houver lugar para adicionar mais, você pode ter de remover *ambas* (é, ambas) as camadas do funil e tentar dissolver esse sólido em um dos dois solventes. Pode ser confuso. Se

o material *não* se redissolver, então é um composto novo e deverá ser guardado para análise. Consulte seu professor.

EXERCÍCIOS

1. Quais são as características de uma boa extração por solvente?
2. Em um típico experimento de “extração de cafeína”, você usa água em ebulição para remover a cafeína do café ou chá, e então extrai essa solução aquosa com dietil éter ou cloreto de metileno. Por que você não pode colocar imediatamente a solução em um funil de separação com o éter ou o cloreto de metileno a fim de economizar tempo?
3. Compare e contraponha extração e lavagem.
4. A torneira de Teflon dos funis de separação é mantida no funil por uma porca de Teflon, uma arruela de Teflon e um anel de borracha. Qual é a ordem correta, começando a partir do vidro? Os seus funis de separação têm essas coisas na ordem correta?

EXTRAÇÃO E LAVAGEM: Microescala

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Proteja-se contra a elevação da pressão de vapor nas pipetas; seu produto pode explodir.*

Em microescala, em vez de um funil de separação você utiliza um vial cônico e algumas pipetas Pasteur. Primeiramente, você mistura seu solvente de extração com seu produto; depois, separa os dois líquidos. E se não observar nenhuma distinção com a pipeta e o bulbo invertidos, é porque NÃO é para fazer isso!

MISTURA

1. Coloque o material a ser extraído em um vial cônico de tamanho adequado. Esse vial deverá ter no *mínimo* duas vezes o volume do líquido que você deseja extrair. Normalmente, esse vial cônico é o de reação para o experimento, então a escolha é fácil de fazer (sua parte).
2. Adicione um solvente apropriado (*não* — repetindo — *não* o líquido de extração), assim o volume da mistura fica com cerca de 1 mL. (E se ele já for de cerca de 1 mL?)
3. Adicione cerca de 1 mL de solvente de extração ao vial.
4. Neste ponto, tampe o vial e agite para misturar (**Cuidado** — vazamentos!). É melhor você colocar um **bastão de agitação magnético** e agitar as duas camadas por um minuto mais ou menos.

SEPARAÇÃO: REMOVENDO A CAMADA

INFERIOR (FIG. 16.1)

1. Obtenha um vial vazio.
2. Pré-umedeça um conjunto de pipeta Pasteur de filtro e bulbo com o solvente de extração. (Veja o Capítulo 7, “Pontas de pipetas”.)

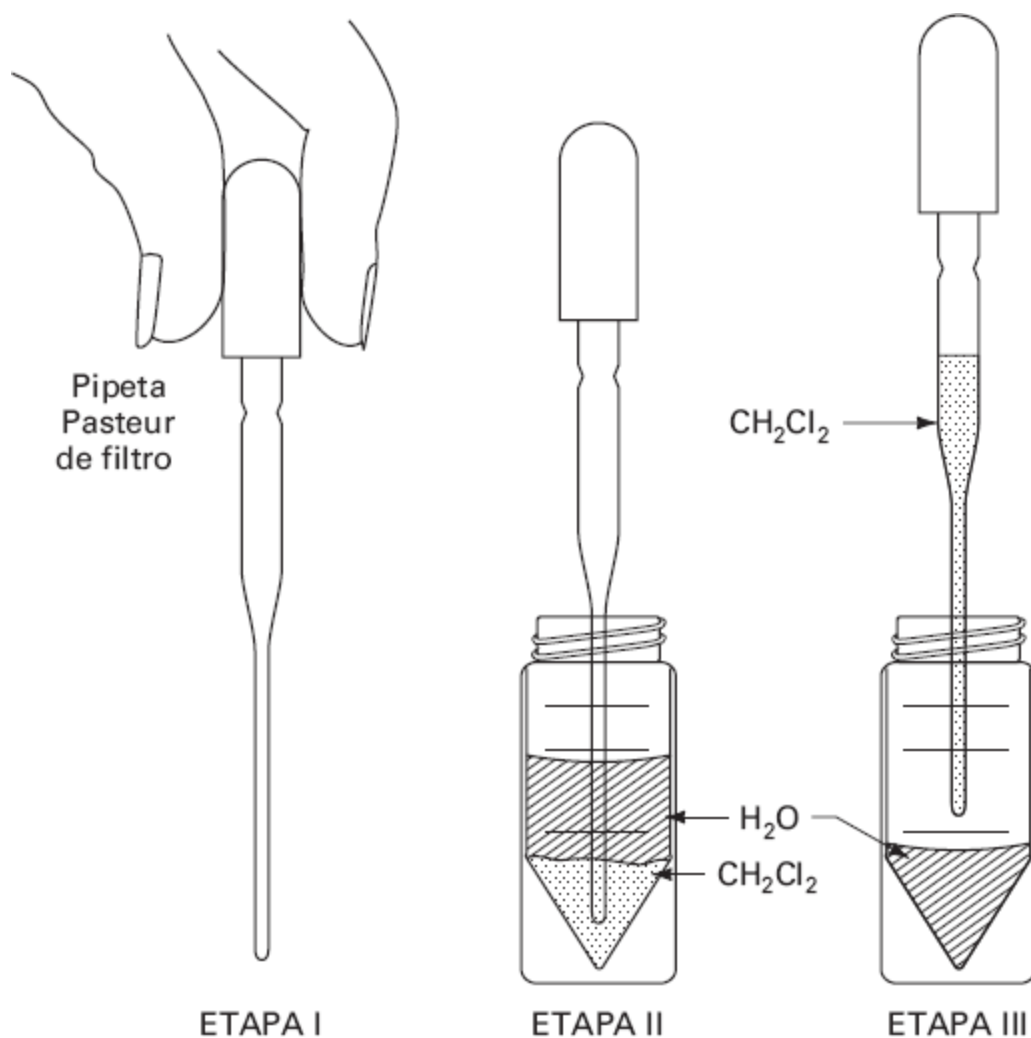


FIGURA 16.1 A pipeta remove a camada inferior.

3. Aperte o bulbo.
4. Introduza a pipeta no vial até o fundo.
5. Lentamente — leia a palavra de novo — lentamente, remova a camada inferior para dentro da pipeta. Tire-a toda agora. (Na verdade,

você poderia fazer isso algumas vezes, se necessário.) E não sugue qualquer líquido *para dentro* do bulbo!

6. Esguiche a camada inferior dentro de um vial vazio.

SEPARAÇÃO: REMOVENDO A CAMADA SUPERIOR (FIG. 16.2)

1. Obtenha um vial vazio.
2. Pré-umedeça um conjunto de pipeta Pasteur de filtro e bulbo com o solvente de extração. (Veja o Capítulo 7, “Pontas de pipetas”.)
3. Aperte bem o bulbo.
4. Introduza a pipeta no vial até o fundo.
5. Lentamente — leia a palavra de novo — lentamente, remova *tudo* — *sim, tudo*, quero dizer ambas as camadas — para dentro da pipeta. *Não sorva!* Se você puxar muito ar para dentro da pipeta, *depois* de ambas as camadas estarem lá dentro, a bolha de ar vai misturar as camadas dentro da pipeta. Ainda pior, por causa da evaporação dentro desse novo ar “fresco”, a elevação da pressão de vapor pode fazer ambas as camadas voarem de volta para dentro do vial, sobre a bancada, nas suas mãos, em qualquer parte. E não sugue nada disso *para dentro* do bulbo de borracha!

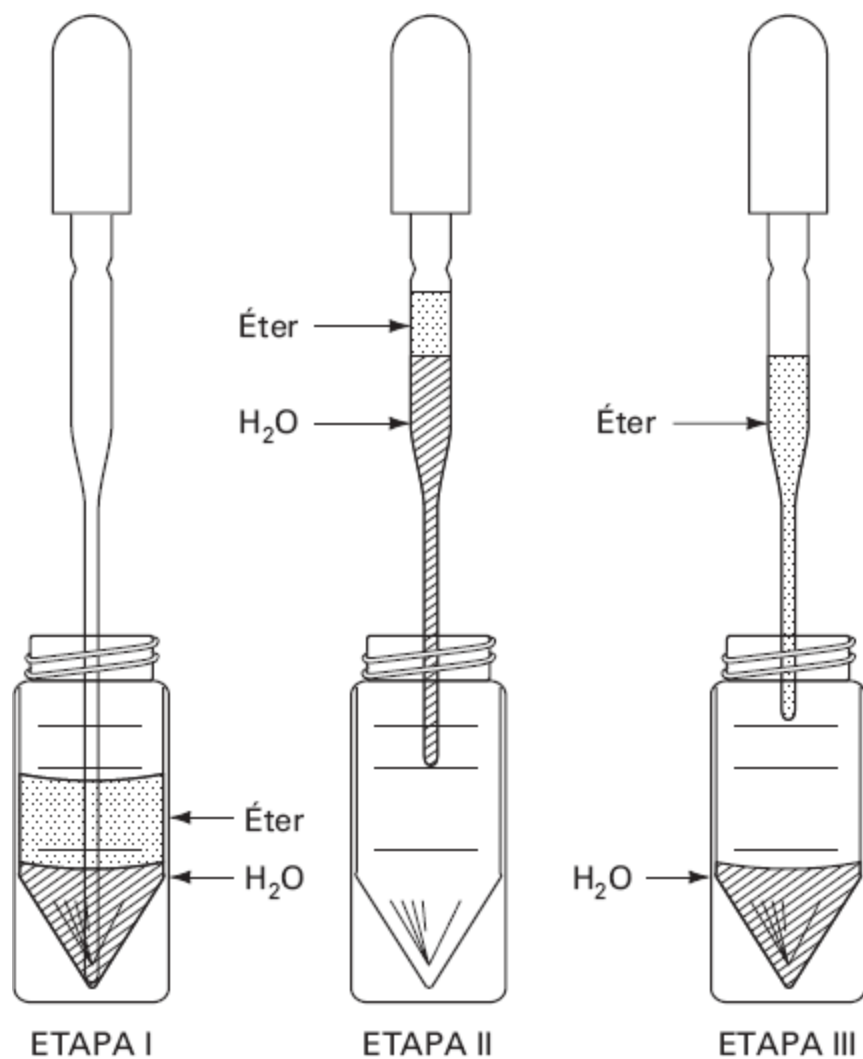


FIGURA 16.2 A pipeta remove a camada superior.

6. Aperte o bulbo para colocar a camada *inferior* de volta ao vial original.
7. Esguiche a camada superior em um vial vazio.

SEPARAÇÃO: REMOVENDO AMBAS AS CAMADAS

Dizem que se você já tiver ambas as camadas na pipeta (Fig. 16.2), por que se preocupar com esguichar a camada inferior, ou qualquer camada realmente, de volta para o vial? Sugue-as ambas e esguiche cada uma em qualquer recipiente que precisar. “Esguiche” lentamente, delicadamente. Lembre-se, você está separando duas parcelas de 1 mL de líquido aqui. E provavelmente é melhor deixar um pouco da camada orgânica com a camada aquosa. Secar 1 mL de um líquido vai ser complicado sem água extra da camada aquosa dentro do vial.

OceanofPDF.com

FONTES DE CALOR

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Queimadores são o último recurso.*
- *Vidraria quente se parece muito com vidraria fria. Cuidado!*

Muitas vezes você vai ter de aquecer alguma coisa. Não vá pegando um bico de Bunsen. A chama que aparece pode dar problemas para você. Há fontes alternativas que você deveria considerar *em primeiro lugar*. E *a vidraria quente se parece muito com a vidraria fria*.

PEDRAS DE EBULIÇÃO

Tudo o que você tem a fazer é dar início a uma destilação. O professor chega até você e diz,

“Use uma pedra de ebulição ou isso vai formar bolhas.”

“Mas eu só vou...”

“Use uma pedra de ebulição ou isso vai formar bolhas.”

“Já começou e...”

“Use uma pedra de ebulição ou isso vai formar bolhas.”

“Eu não vou sair e...”

De repente — pronto! Produto em cima de toda a bancada! Da próxima vez você coloca uma pedra de ebulição *antes* de começar. Mas seu professor não vai deixar você esquecer a vez em que você fez do seu modo.

Não deixe isso acontecer a você. Use uma **pedra de ebulição (uma pérola de vidro) novinha** toda vez que tiver de ferver um líquido. Uma comparação em *close* entre uma pérola de vidro e as paredes internas de um recipiente de vidro típico revela milhares de pequenos pontos nucleados na pérola onde pode ocorrer vaporização, em contraste com a superfície lisa do vidro que pode ocultar pontos quentes disformes e levar à formação de

bolhas e a uma vaporização instantânea maciça que vai lançar seu produto em cima de todas as coisas.

CUIDADO! A introdução de uma pérola de vidro no líquido quente pode resultar em vaporização instantânea e perda do produto. Remova a fonte de calor, agite o líquido para remover pontos quentes e, então, adicione a pérola de vidro.

Utilizada segundo as instruções, a pérola de vidro diminuirá os pontos quentes menores e evitará perda do produto por formação de bolhas. Então, lembre-se... *sempre que ferver, onde quer que você coloque o material em ebulição,*

Sempre use uma pérola de vidro nova!

Não seja o último na sua bancada a receber esse milagre da ciência moderna feita exclusivamente com os elementos mais comuns da natureza.

O BANHO DE VAPOR

Se um dos componentes tem ebulição abaixo de 70°C e você está utilizando um *bico de Bunsen*, pode ser que você tenha problemas para apagar o fogo. Use um **banho de vapor** (Fig. 17.1)!

1. Ache uma torneira de vapor. Ela é como uma torneira de água, só que distribui vapor. **CUIDADO!** Você pode se queimar.
2. Ligue *agora* uma mangueira à torneira. Ela vai ficar terrivelmente quente quando em uso. Certifique-se de que a mangueira é suficientemente grande para chegar até seu banho de vapor.

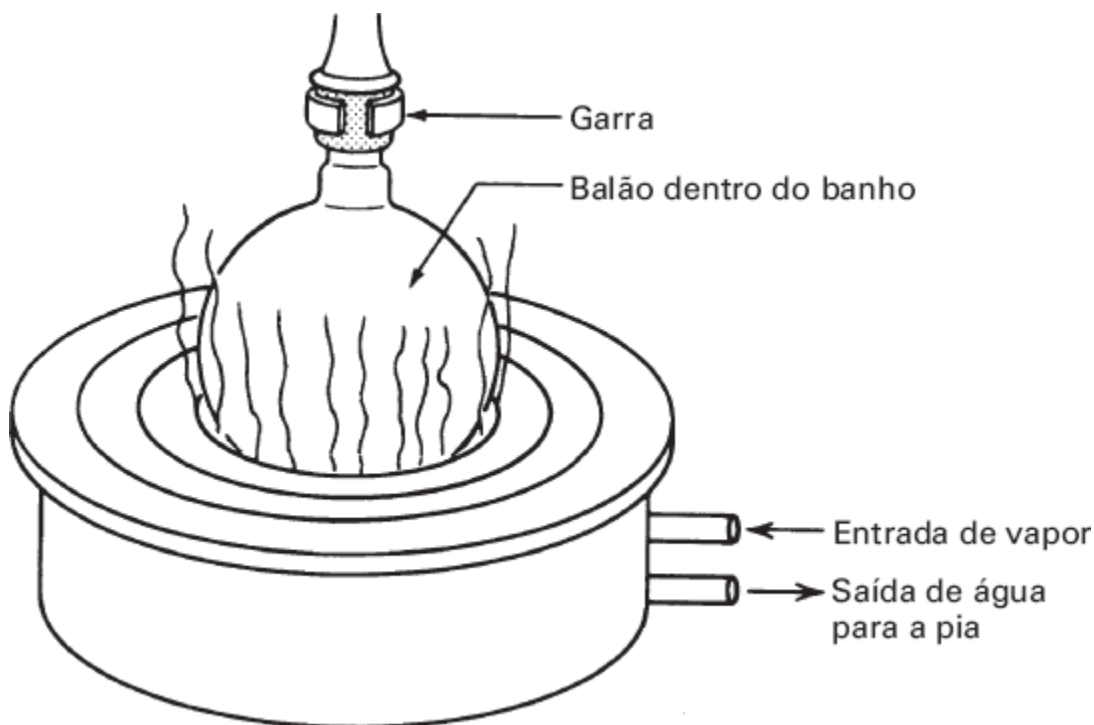


FIGURA 17.1 Banho de vapor em uso.

3. Não ligue ainda essa mangueira ao banho de vapor! Só coloque-a dentro de uma pia. Como as linhas de vapor normalmente estão cheias de água de condensação do vapor, *drene as linhas primeiro*; senão, você vai ensopar seu banho de vapor.
4. **CUIDADO!** Lentamente, abra a torneira de vapor. Provavelmente você ouvirá batidas e tinidos assim que o vapor entra na linha. A água vai sair. Vai esquentar e pode começar a espirrar.
5. Espere até que a linha fique sem água, então desligue a torneira de vapor. *Espere a tubulação esfriar.*
6. Lentamente, cuidadosamente e cautelosamente, *certifique-se de que a mangueira não está quente*, e conecte a mangueira à entrada do banho de vapor. Essa é a conexão *mais importante* do banho de vapor.

7. Faça a conexão entre a saída do banho de vapor e o lugar onde se possa descartar água (um ralo ou a própria pia) — a conexão *inferior* — através de outra mangueira. Qualquer água que se condensar no banho enquanto você o utiliza será drenada. Certifique-se de que todas as partes da mangueira usada para drenar a água fiquem *abaixo* do banho, de modo a manter a água fluindo para fora dele.

Geralmente, os banhos de vapor têm anéis concêntricos na forma de tampas (Fig. 17.1). Você pode controlar o “tamanho” do banho removendo alguns anéis.

Nunca faça isso depois que o banho esteja funcionando com vapor. Você vai se queimar!

E não se esqueça — balões de fundo redondo devem ficar parcialmente mergulhados no banho. Você não deverá deixar o vapor subir e ficar todo em volta do balão. Certamente muito vapor vai escapar do banho, enchendo o laboratório e podendo expor você aos inibidores de corrosão (morfolina) das linhas de vapor.

O BICO DE BUNSEN

Da primeira vez que tiver o desejo de pegar um bico de Bunsen e acendê-lo, *não o faça*. Você pode ter uma explosão. Por favor, verifique com seu professor para ver se você realmente precisa de um queimador. **Uma vez chegando-se à conclusão de que você deve utilizar um queimador**, suponha que a pessoa que o usou da última vez não sabia muito a respeito dele. Tome algumas precauções para não queimar suas sobrancelhas.

Existem diversos queimadores além do bico de Bunsen. Há **queimadores** ou **bicos de Tirrill** e **queimadores** ou **bicos de Meker**. Alguns são mais extravagantes que outros, mas funcionam quase da mesma

maneira. Então, quando digo **queimador** ou **bico** em qualquer lugar deste texto, poderia ser qualquer um deles.

1. Encontre o botão redondo que controla a **válvula de agulha**. Ele fica na base do queimador. Gire-o todo para dentro (sentido horário) para fechar o fluxo de gás completamente. Se seu queimador não tem uma válvula de agulha, é um bico de Bunsen tradicional, e o fluxo de gás tem de ser regulado na torneira da bancada (Fig. 17.2). Isso pode ser perigoso, principalmente se você tiver de se debruçar sobre sua aparelhagem e sobre o queimador para desligar o gás. Tente obter um modelo diferente.
2. Existe um **anel móvel** na parte inferior do queimador, que controla o fluxo de ar. Por agora, verifique se *todos* os orifícios estão fechados (isto é, sem entrar ar).
3. Conecte o queimador à torneira da bancada por meio de uma mangueira e abra a torneira da bancada *totalmente*. A haste da torneira da bancada deverá ficar paralela à saída (Fig. 17.2).
4. Agora, *lentamente* abra a válvula de agulha. Pode ser que você consiga ouvir gás escapando. Acenda o queimador. *Cuidado com seu rosto!* Não olhe para baixo no queimador enquanto estiver abrindo a válvula.
5. Você vai obter uma chama amarela oscilante, algo que você realmente não quer. Mas, pelo menos, acendeu. Agora abra um pouco o anel móvel. O amarelo desaparece; forma-se uma chama azul. Isso é o que você deseja.
6. Agora, ajuste a válvula de agulha e o anel (os ajustes agem um com o outro) para obter uma chama azul estável.

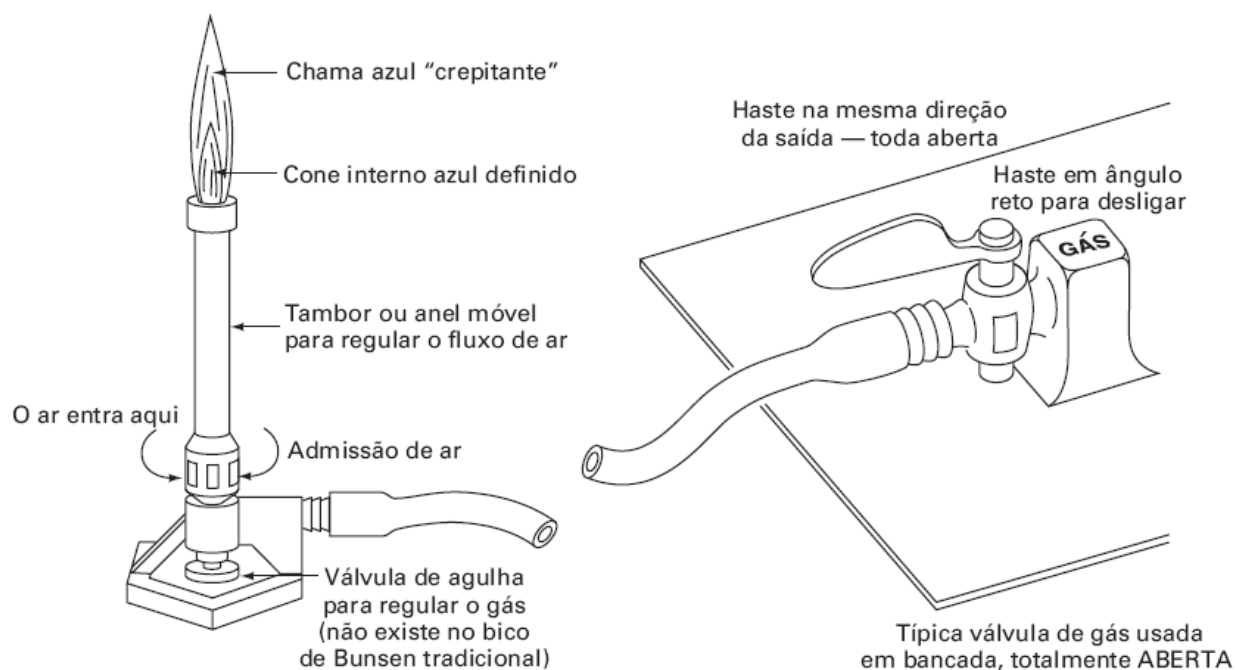


FIGURA 17.2 Mais do que você se preocupa em saber sobre queimadores.

Dicas sobre Queimadores

1. O ar não queima. Você tem de aguardar até o gás ter empurrado o ar para fora da mangueira de conexão. Senão, poderia concluir que nenhum dos queimadores do laboratório funciona. Paciência, por favor.
2. Quando fizer uma montagem para destilação ou refluxo, não gaste muito tempo *suspendendo* ou *abaixando* toda a montagem para que o queimador se adapte. Isso é bobagem. Mova o queimador! Incline-o (Fig. 17.3). Se deixar o queimador imóvel sob o balão, poderá chamuscar o composto e seu precioso produto pode tornar-se um "material escuro intratável".
3. Colocar uma tela de amianto entre a chama e o balão espalha o calor uniformemente. Mesmo assim, pode ser que o queimador ainda tenha de ser movimentado. Pontos quentes podem causar o surgimento de

estrelinhas no balão. (Veja “Fracos de fundo redondo” no Capítulo 4, “Juntas”.)

4. *Nunca* coloque o balão no anel sem uma tela (Fig. 17.4). O anel de ferro aquece mais rapidamente do que o balão, e o balão trinca da maneira mais linda que você já viu. O fundo cai, e o material vai para cima dos seus sapatos.

A MANTA DE AQUECIMENTO

A manta de aquecimento é uma fonte de calor muito útil, mas exige certo equipamento especial e *finesse* (Fig. 17.5).

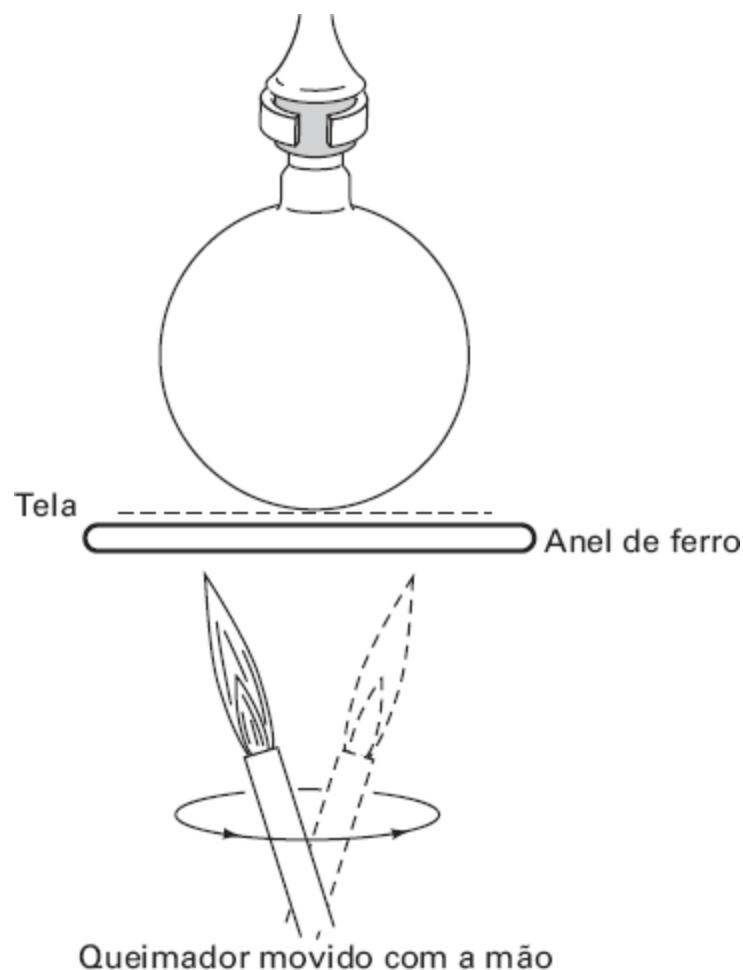


FIGURA 17.3 Não levante o balão, abaixe o queimador.

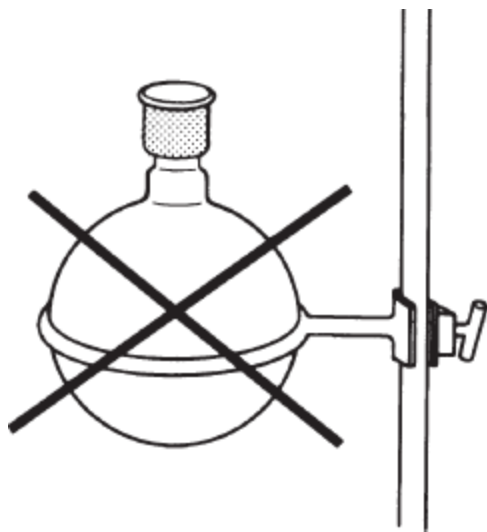


FIGURA 17.4 Balão em contato direto com o anel de ferro.

1. ***Transformador de voltagem variável.*** O transformador pega os 120 V letais da tomada da parede e pode transformá-los em igualmente perigosos 0 a 120 V, dependendo do ajuste do dial. Diferente dos ajustes de temperatura em um Mel-Temp, em um transformador o 0 significa 0 V, 20 significam 20 V, e assim por diante. Gosto de iniciar em 0 V e ir subindo. Dependendo de quanto calor você deseja, valores de 40 a 70 parecem ser boas posições para se iniciar. Você também vai precisar de um cabo elétrico que possa ser ligado tanto no transformador quanto na manta de aquecimento. (Veja o Capítulo 12, “O experimento do ponto de fusão”.)

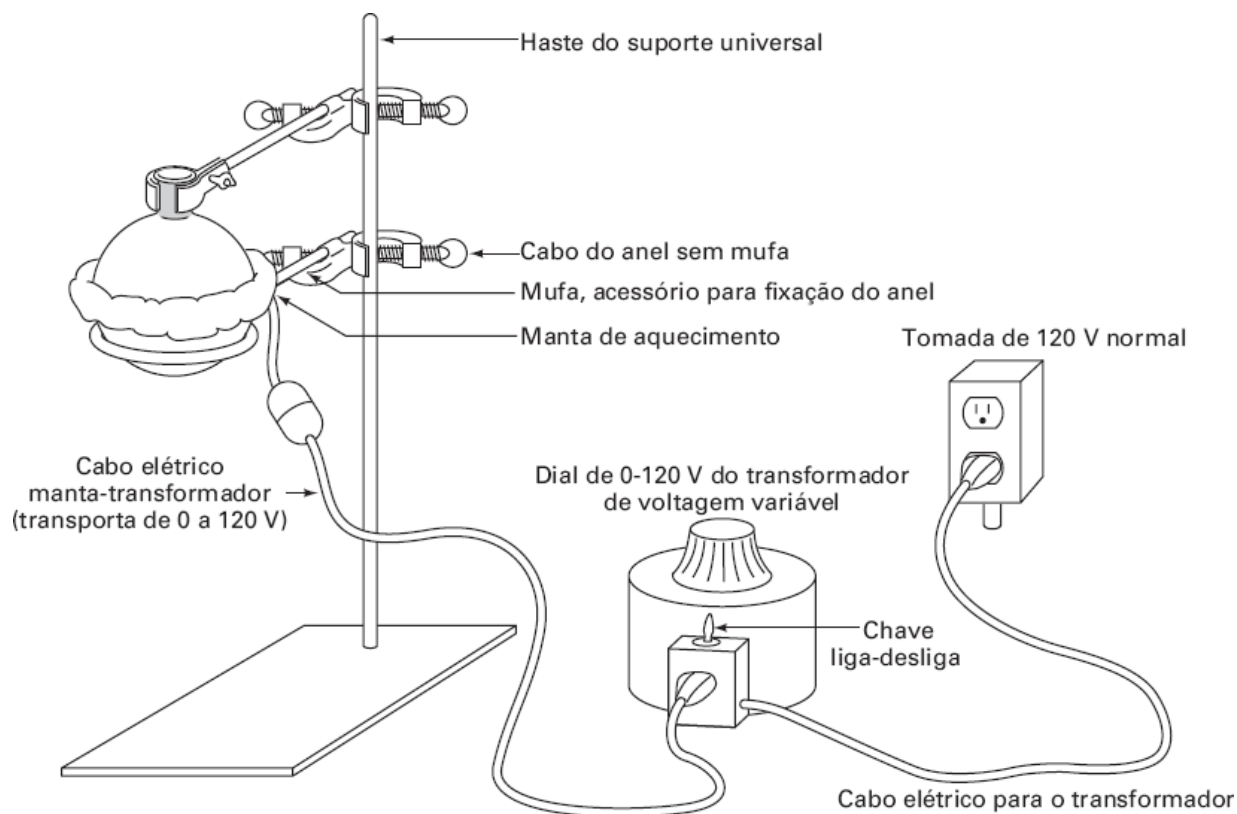


FIGURA 17.5 Balão de fundo redondo e manta prontos para funcionar.

2. ***Manta de aquecimento em tecido de fibra de vidro.*** Um aquecedor elétrico envolvido em tecido de fibra de vidro isolante, parecendo vagamente com uma luva de um apanhador de beisebol (Fig. 17.5).
3. ***Manta de aquecimento Thermowell.*** Você pode pensar na manta de aquecimento *Thermowell* como uma manta de aquecimento de fibra de vidro presente no meio de uma “lata”. Existe também uma camada de cerâmica dura onde seu balão se encaixa (Fig. 17.6). Essa camada, além de ser mecanicamente mais sólida, ajuda a evitar que líquidos corrosivos danifiquem o dispositivo responsável pelo aquecimento caso seu balão trinque enquanto você o aquece.
4. ***Coisas que não se deve fazer.***
 - a. *Nunca ligue a manta diretamente à tomada da parede!* Eu sei, os pinos da conexão da manta não se encaixam, mas os pinos retos

do cabo adaptador, sim. Sempre use um transformador de voltagem variável e comece com o transformador ajustado no zero.

- b. *Não use uma manta pequena demais. A única solução para isso é pegar uma que se encaixe adequadamente.* O contato fraco entre a manta e o vidro não transfere calor prontamente, e a manta vai queimar.
- c. *Não use uma manta grande demais. A única solução boa para isso é pegar uma que se encaixe adequadamente.* Um remédio aceitável é *encher a manta de areia depois que o balão estiver encaixado*, mas antes de você ligar a voltagem. Caso contrário, a manta vai queimar.

Dica: Quando você montar uma manta de aquecimento para aquecer qualquer balão, geralmente para **destilação** ou **refluxo**, coloque a manta em um anel de ferro e mantenha-a alguns centímetros acima do tampo da mesa (Fig. 17.5). Então, prenda o *colo* do balão com uma garra, caso você tenha de remover o calor rapidamente. Nessa montagem, se necessário, você pode simplesmente soltar o anel de ferro, deixando a manta e o anel de ferro caírem.

AQUECEDORES PROPORCIONAIS E

CONTROLADORES SEM ETAPAS

INTERMEDIÁRIAS

Em todos os casos de aquecimento de líquidos para destilação ou refluxo, controlamos a *energia elétrica* diretamente, não o calor ou a temperatura. A

energia é aplicada aos elementos aquecedores, e eles esquentam. Entretanto, a temperatura final é determinada pela perda de calor para o ambiente, o ar e, mais importante, para o balão que você está aquecendo. Há diversos tipos de controles de energia elétrica.

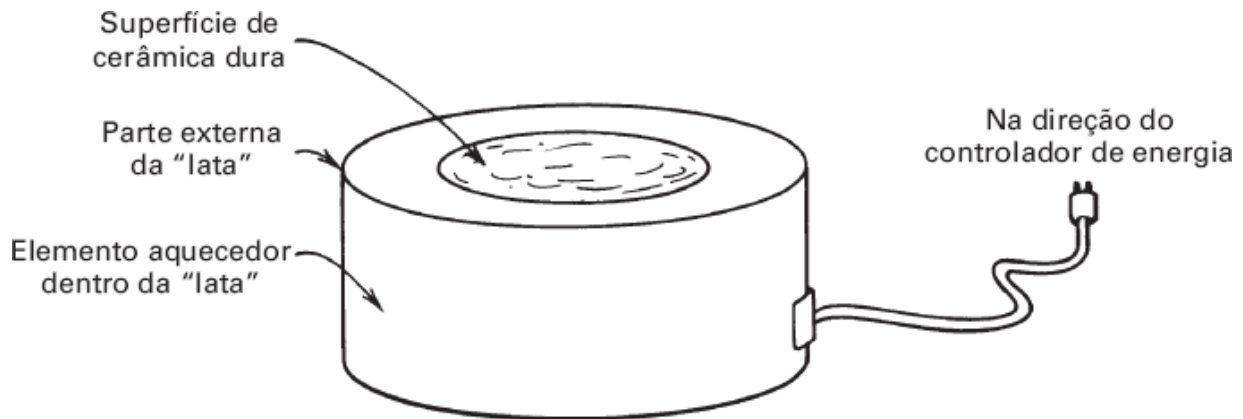


FIGURA 17.6 Uma manta de aquecimento *Thermowell*.

1. **O transformador de voltagem variável.** Já discutimos isso anteriormente. Vou rapidamente voltar a falar do assunto: ajuste a temperatura para 50 no dial de 0-100 e você vai obter 50% da voltagem da linha, todo o tempo, noite e dia, chova ou faça sol.
2. **O controlador mecânico sem etapas intermediárias.** Isso parece ser o substituto barato do transformador de voltagem variável. Dentro de um dos modelos existe um pequeno fio de aquecimento enrolado em torno de uma tira bimetálica com um magneto em uma das extremidades (Fig. 17.7). Um êmbolo conectado ao dial no painel dianteiro varia a distância entre o magneto e a chapa metálica. Quando você liga o dispositivo, que está ligado a uma manta de aquecimento, a corrente passa pelo pequeno fio de aquecimento e a manta. Agora, a manta está a *todo vapor* (120 V dos 120 V da tomada elétrica da parede)! À medida que o pequeno fio de aquecimento esquentava a tira bimetálica, a tira se expande, se torce e finalmente puxa o magneto da sua chapa metálica, abrindo o circuito. A manta

agora resfria rapidamente (0 V dos 120 V da tomada da parede), junto com a tira bimetálica. Eventualmente, a tira resfria o suficiente para permitir que o magneto se aproxime da chapa metálica, e — PRONTO — tudo a toda força novamente.

O controle do painel dianteiro varia o **ciclo de trabalho**, do momento em que o controlador está *a todo vapor* até o momento que o controlador está *totalmente desligado*. Se o balão, o conteúdo e a manta de aquecimento são substanciais, leva algum tempo para eles aquecerem e esfriarem. Uma montagem dessas teria uma **defasagem térmica** grande. Com montagens pequenas (cerca de 50 mL mais ou menos), há uma pequena defasagem térmica, podendo ocorrer enormes flutuações térmicas. Além disso, operar uma manta de aquecimento dessa forma é apenas conectá-la e desconectá-la repetidamente diretamente à tomada da parede. Não são muitos os dispositivos que facilmente recebem esse tipo de tratamento.

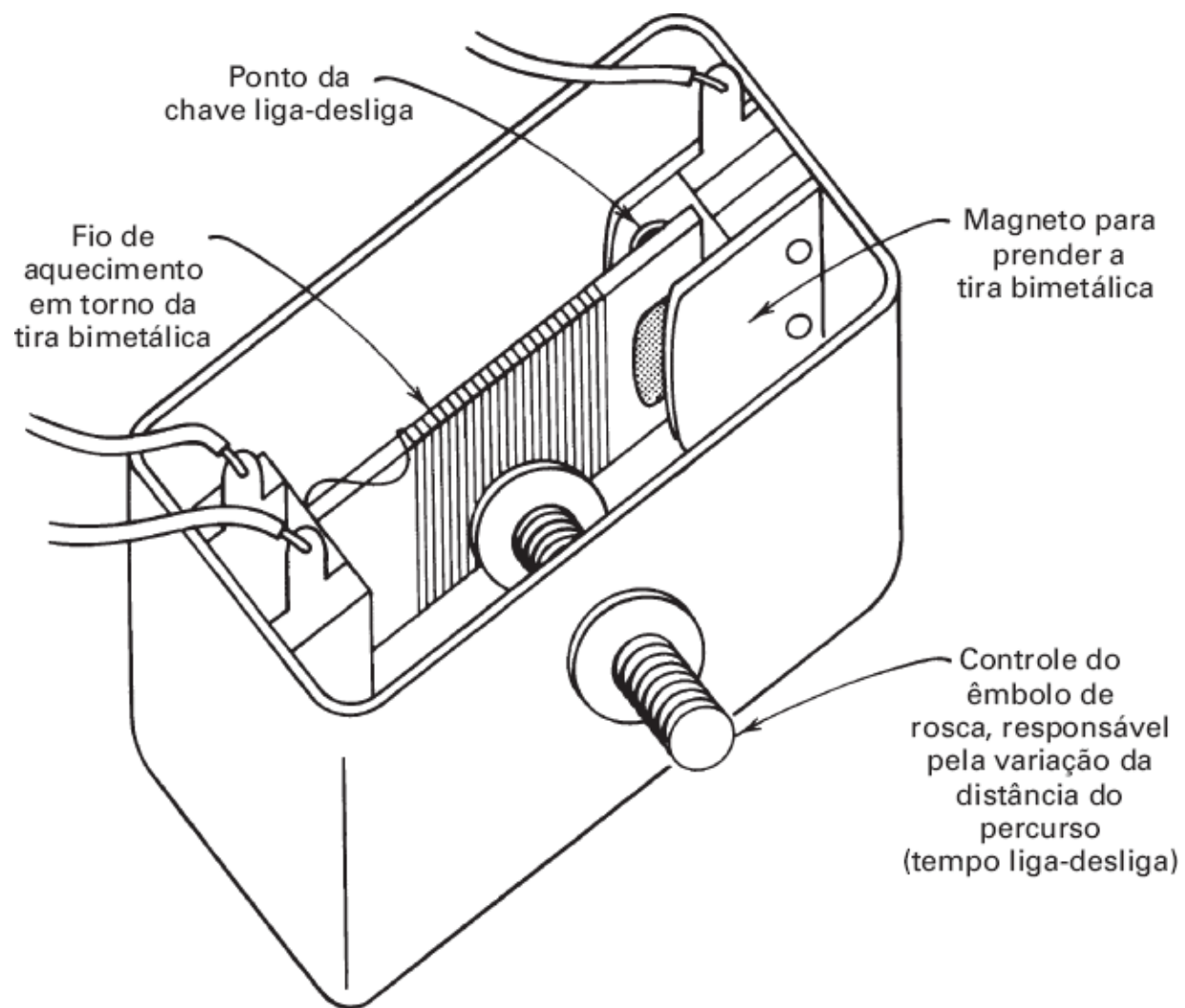


FIGURA 17.7 O interior de um aquecedor mecânico sem etapas intermediárias.

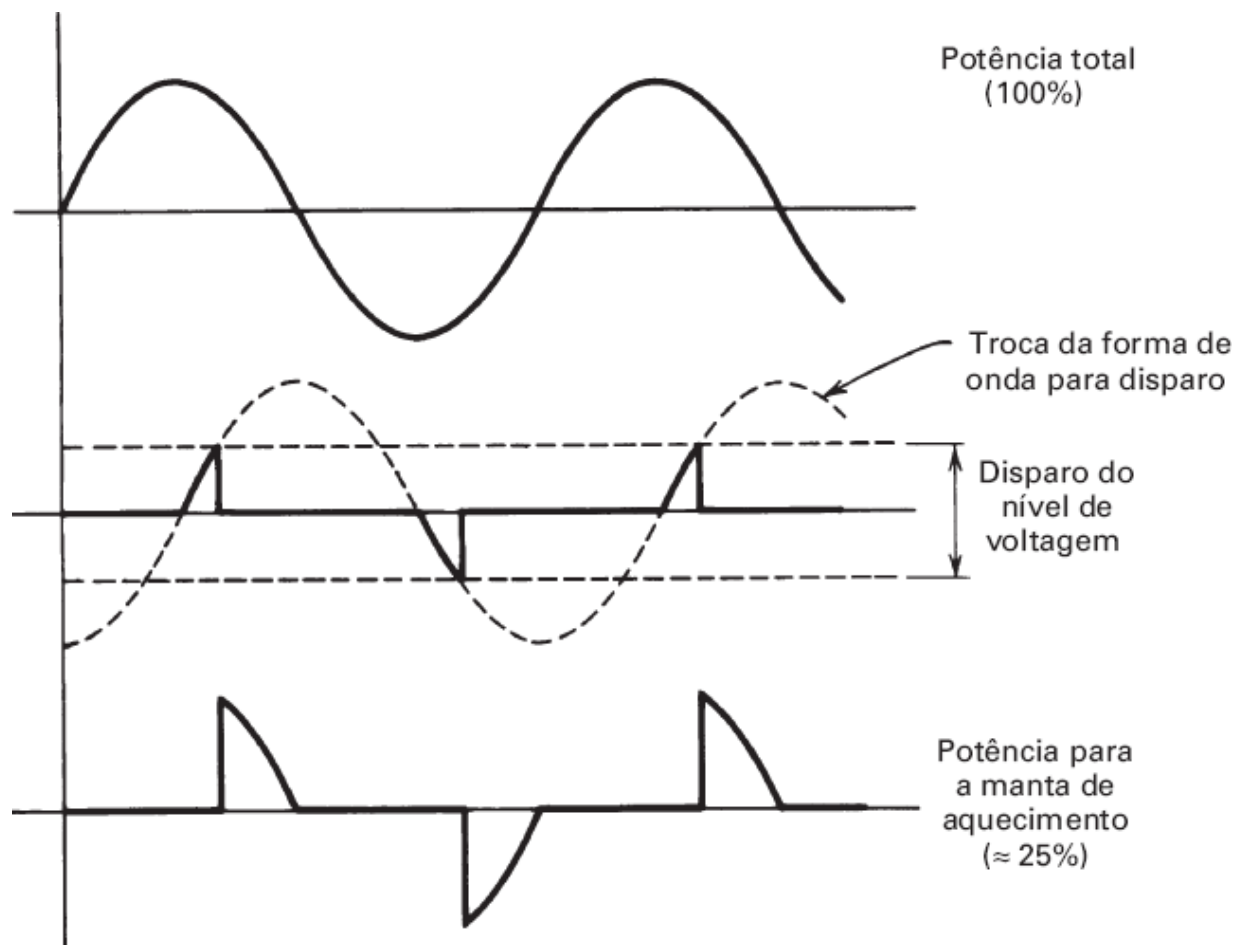


FIGURA 17.8 Regulador de iluminação e controle de energia da manta de aquecimento por meio de *triac*.

3. ***O controlador eletrônico sem etapas intermediárias.*** Você acreditaria em um *regulador de iluminação*? O controlador eletrônico tem um *triac*, um dispositivo semicondutor que permite que frações de um ciclo de energia AC passem para a manta de aquecimento. A energia AC varia como uma onda sinusoidal, de 0 a 120 V de um pico a outro. Em um ajuste de 25%, o *triac* permanece desligado durante bastante tempo do ciclo AC, finalmente ligando no tempo correto (Fig. 17.8). Embora o *triac* realmente ligue “a todo vapor” e desligue “a todo vapor”, ele faz isso às vezes de uma forma tão cuidadosamente controlada que a manta nunca sente toda a energia da linha (a menos que você deliberadamente faça esse ajuste).

Somente o controlador mecânico pode realmente produzir centelhas e, sob as condições adequadas de concentração de vapores inflamáveis, fazê-los pegar fogo. É útil saber o que está controlando o seu aquecimento.

EXERCÍCIO

Por que você não deve ligar uma manta de aquecimento diretamente na saída elétrica da bancada de laboratório?

OceanofPDF.com

GARRAS E FIXAÇÃO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Grampos de plástico fundem. Olhe onde você os utiliza.*
- *Garras se movem um pouco para cima quando apertadas à haste. Use esse fato para fazer uma montagem mais firme.*

Infelizmente, a aparelhagem de vidro precisa ser mantida no lugar com mais do que apenas saliva e barbante de empacotar. De fato, você faria bem em usar garras. A vida seria simples se houvesse apenas um tipo de prendedor, mas não é o caso.

1. ***Garra simples para bureta*** (Fig. 18.1). Ainda que popular em outros laboratórios de química, a garra simples para bureta não fica bem no laboratório de orgânica. A garra é muito curta, e ajustar ângulos com a porca (afrouxando a porca, fixando as pinças da garra no ângulo correto e apertando a porca contra o batente *traseiro*, no sentido contrário das pinças) não é muito divertido. Se você não for cuidadoso, as pinças vão escorregar e todos os produtos químicos no seu balão cairão.
2. ***Garra simples (garra sem mufa) e mufa*** (Fig. 18.2). Esse conjunto de duas peças é a segunda melhor garra que existe. É muito mais comprida (cerca de 30 centímetros), de modo que você consegue facilmente fazer montagens complexas. Afrouxando o **parafuso da mufa que prende a garra**, esta pode ser empurrada para frente e para trás, ou girada para qualquer ângulo. Afrouxando o **parafuso da mufa que a prende ao suporte universal**, a garra, junto com a mufa, pode se movimentar para cima e para baixo.
3. ***A garra de três dedos sem mufa*** (Fig. 18.3). Esta é realmente o Cadillac das garras, inclusive no preço. Geralmente tentam confundir você com *dois parafusos* para apertar, em vez de um único como na garra comum. Isso lhe dá mais flexibilidade, embora a forma de ajustar seja levemente mais complicada. Você pode tornar sua vida simples abrindo o lado da *garra inferior que tem dois dedos*, até alcançar um ângulo de 10° a 20° com a horizontal, e tratar esse lado da garra como fixo. Isso poupará um grande desgaste quando você

montar seu equipamento, mas você *sempre pode movimentar o lado da garra inferior*, se for necessário.

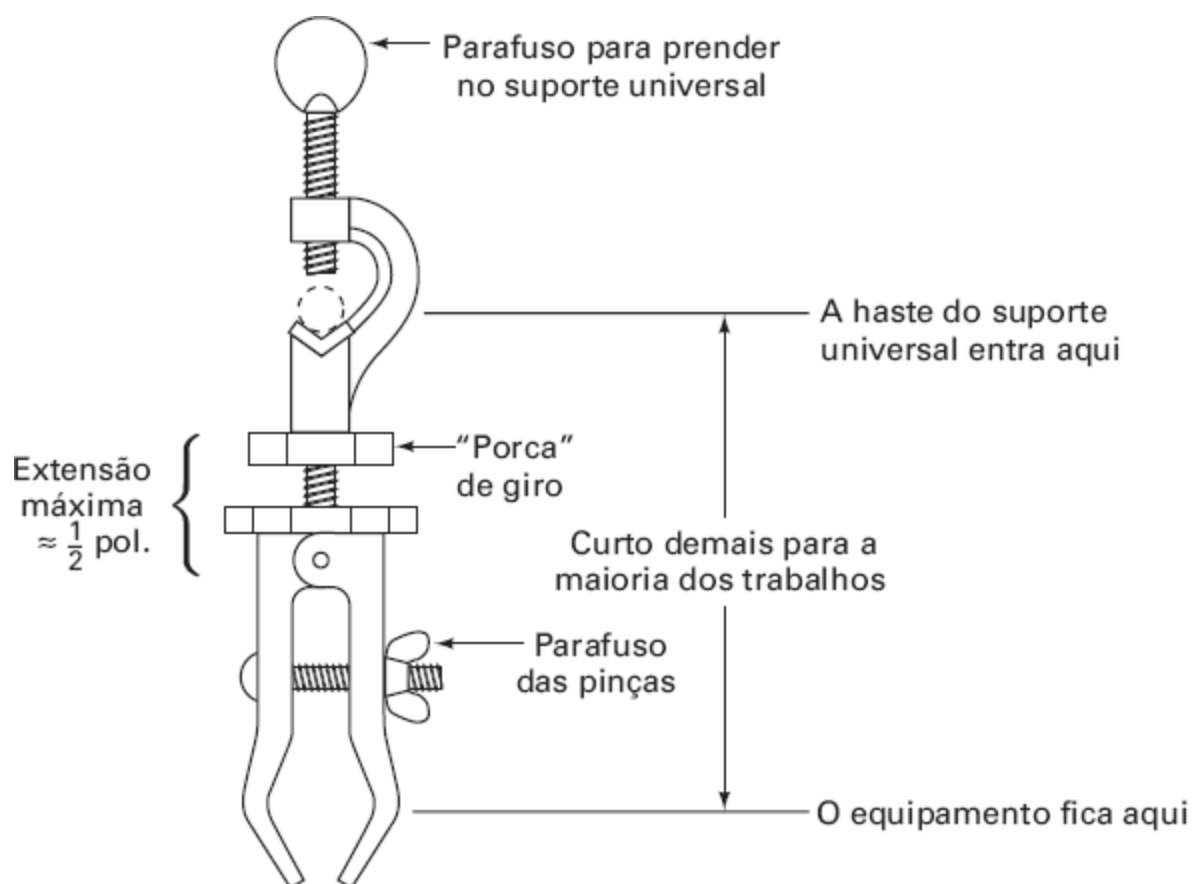


FIGURA 18.1 A garra de bureta, que é “pouco adequada para o laboratório de orgânica”.

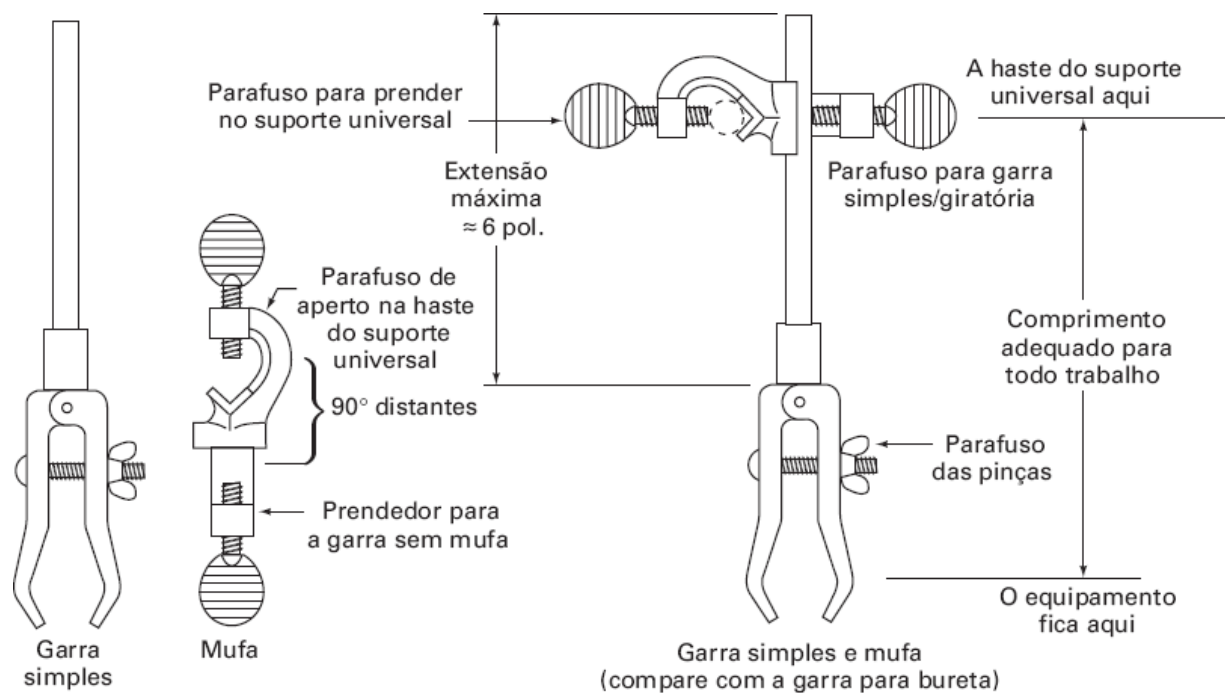


FIGURA 18.2 A garra simples e a mufa.

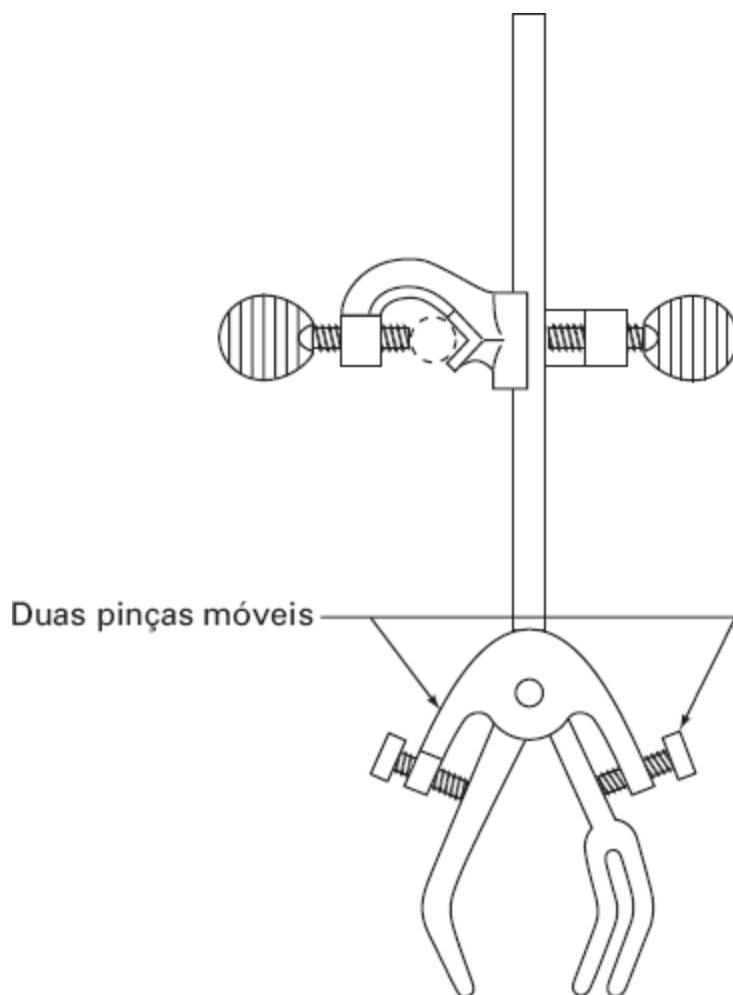


FIGURA 18.3 A garra de três dedos com mufa.

MONTAGEM DE UM CONJUNTO DE DESTILAÇÃO

Ao longo da sua vida como químico você terá de fazer diversas montagens, e uma das mais frustrantes é a da **destilação simples** (veja o Capítulo 19, “Destilação”). Se você puder montar isso, provavelmente estará apto a fazer outras montagens comuns sem muito problema. Eis aqui uma maneira para montar a destilação simples.

1. Pegue um **suporte universal**, **anel**, uma **garra simples**, uma **mufa**, e junte-os. Qual a fonte de calor? Se for um bico de Bunsen, você vai precisar de mais espaço do que se usasse uma manta de aquecimento (veja o Capítulo 17, “Fontes de calor”). De qualquer maneira, você não sabe onde o balão receptor vai aparecer, e então pode ter de reajustar toda a montagem. Você deve ter lido o experimento antes, e assim saberia a respeito das mantas de aquecimento.
2. Fixe o balão com uma garra (em volta do colo) alguns centímetros acima do anel (Fig. 18.4). Nós *estamos* utilizando mantas de aquecimento, e você precisará de espaço embaixo para descer a manta, caso ela fique muito quente. É por isso que o balão fica *fixado no colo*. *Sim. É onde o balão SEMPRE fica preso, não importa qual seja a fonte de calor*, de modo que não caia, quando a manta descer. O que prende a manta? O anel sem mufa e a mufa.

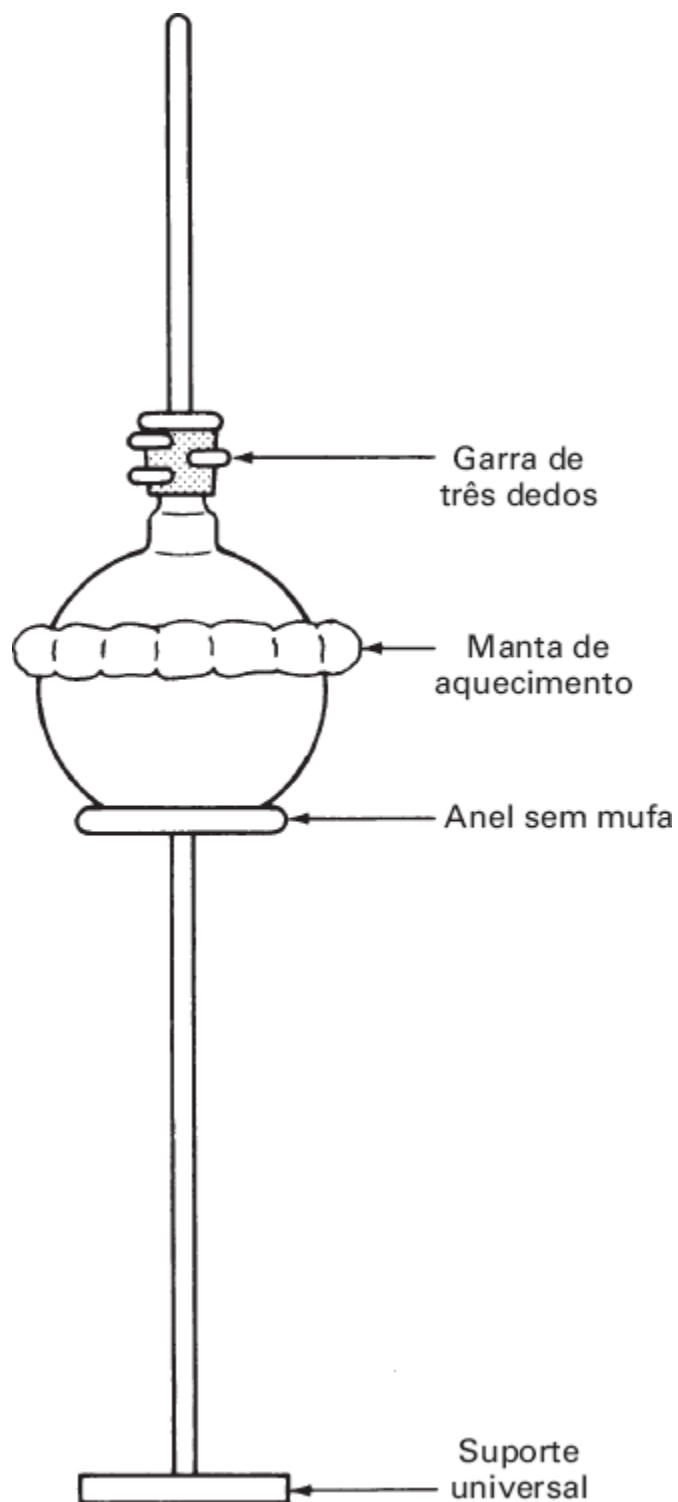


FIGURA 18.4 Balão e manta de aquecimento em um suporte universal.

3. Lembre-se, quer você monte isso da esquerda para a direita ou da direita para a esquerda — *primeiro, o balão de destilação!*

4. Adicione agora o **adaptador de três vias** (Fig. 18.5). O termômetro e o adaptador de termômetro entram depois.
5. Coloque um segundo suporte universal aproximadamente na distância de um condensador do primeiro suporte. Agora, verifique a posição do condensador, simplesmente mantendo-o na direção no adaptador de três vias. Mentalmente, guarde a posição onde está a junta interna (a extremidade) do condensador (Fig. 18.6) — você vai querer colocar uma garra aí. Remova o condensador.
6. Pegue uma garra simples e uma mufa. Abra as pinças da garra para que fiquem *mais abertas* do que a junta externa de um adaptador de vácuo. Ajuste essa garra de forma que ela possa prender a junta externa de um adaptador de vácuo no ângulo e altura que você mentalizou na etapa 5.

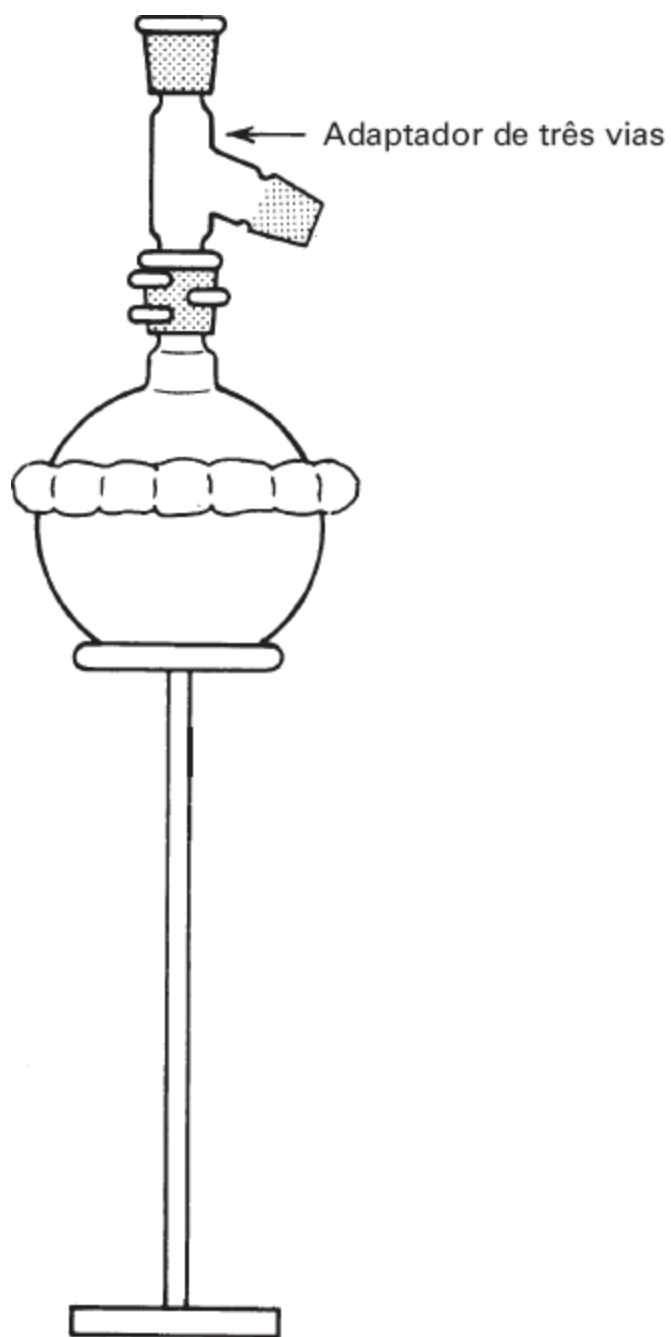


FIGURA 18.5 Garras, balão e adaptador de três vias.

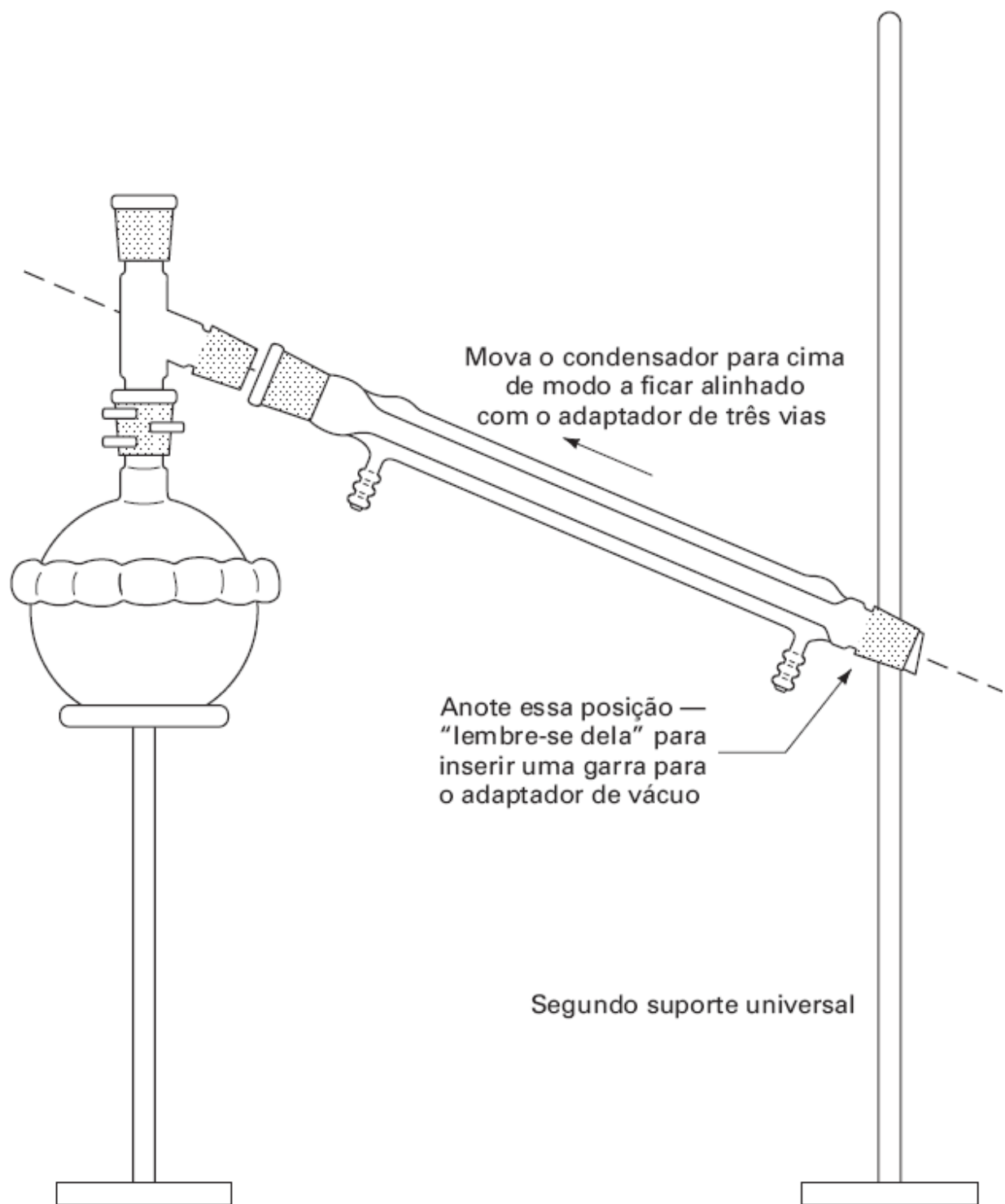


FIGURA 18.6 Tentativa de fixação do adaptador de vácuo.

7. Coloque um adaptador de vácuo na extremidade do seu condensador, e prenda-o aí. Coloque o topo do condensador (junta externa) no

adaptador de três vias, e fixe a junta do adaptador de vácuo com a garra que você ajustou para isso. Empurre o condensador/adaptador de vácuo no sentido do adaptador de três vias; aperte levemente a garra no adaptador de vácuo. A garra *deve* evitar que o adaptador de vácuo *deslize para fora do condensador* (Fig. 18.7).

8. Neste ponto, você tem duas garras: uma prendendo o balão de destilação e a outra na extremidade do condensador/adaptador de vácuo (Fig. 18.8).
9. Há dois caminhos agora:
 - a. O balão receptor não se encaixa verticalmente da extremidade do adaptador de vácuo de modo a ficar sobre o tampo da bancada (Fig. 18.8). Fácil. Com a garra do adaptador de vácuo *relaxada* (não muito frouxa que deixe o adaptador cair!), gire o adaptador na sua direção. Não há razão para ele *ter* de ficar em um ângulo reto. Fixe um frasco receptor na extremidade, coloque um anel de cortiça adequado sob o frasco, e aí está. Observe que você consegue trocar *facilmente* frascos receptores. Simplesmente deslize um para fora e corra outro para dentro.

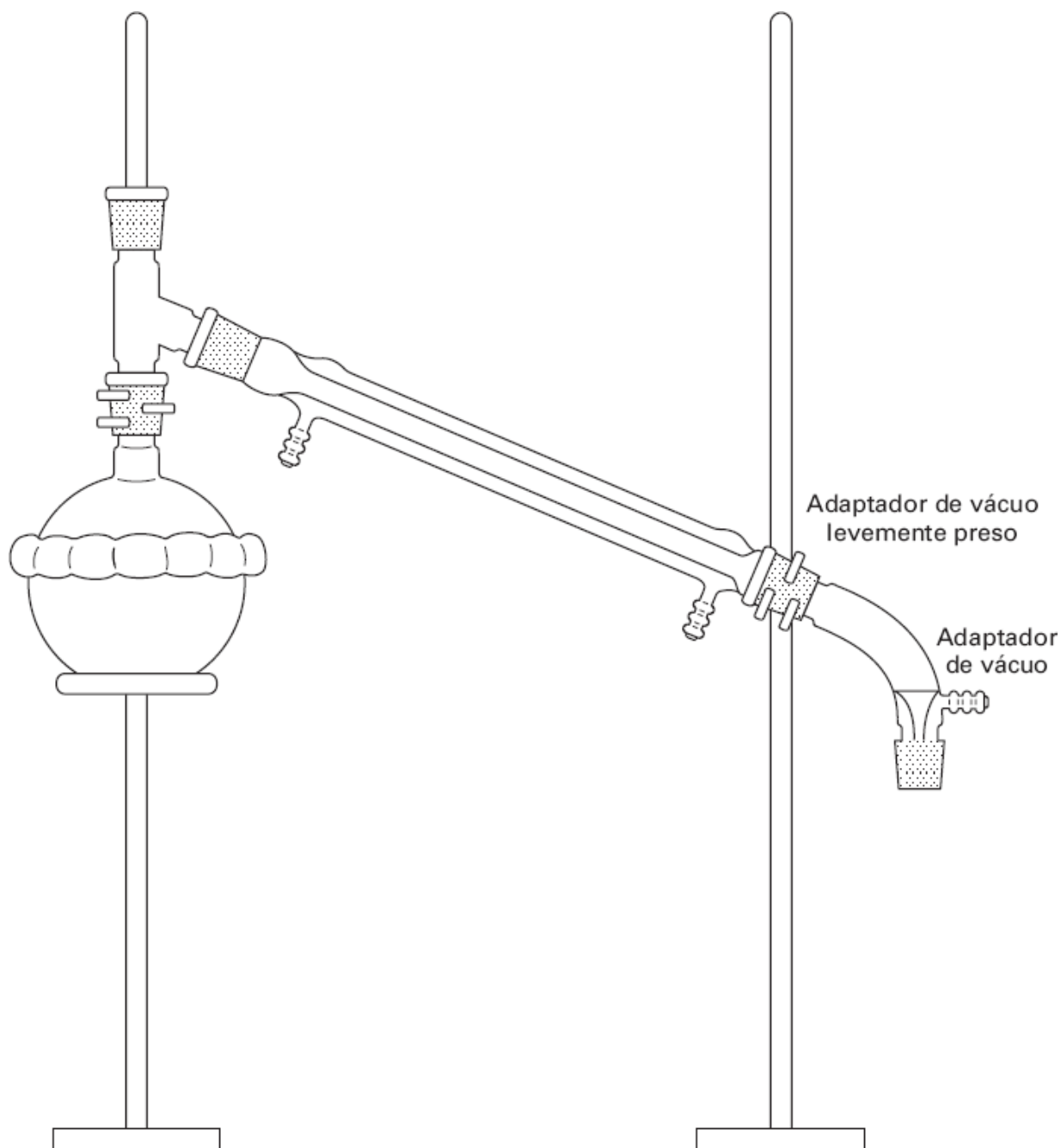


FIGURA 18.7 Fixação correta do adaptador de vácuo com garra.

- b.** Há bastante espaço da extremidade do adaptador de vácuo até o tampo da bancada. Nesse caso, você terá de montar outra garra (possivelmente usando outro suporte universal) e prender o balão pelo colo (Fig. 18.9). Isso dificultará um pouco a troca do frasco

receptor; você terá de soltar um frasco antes de correr outro para dentro e prender o novo.

10. Todas as garras estão no lugar, todas as juntas estão apertadas — agora, onde está o adaptador de termômetro?

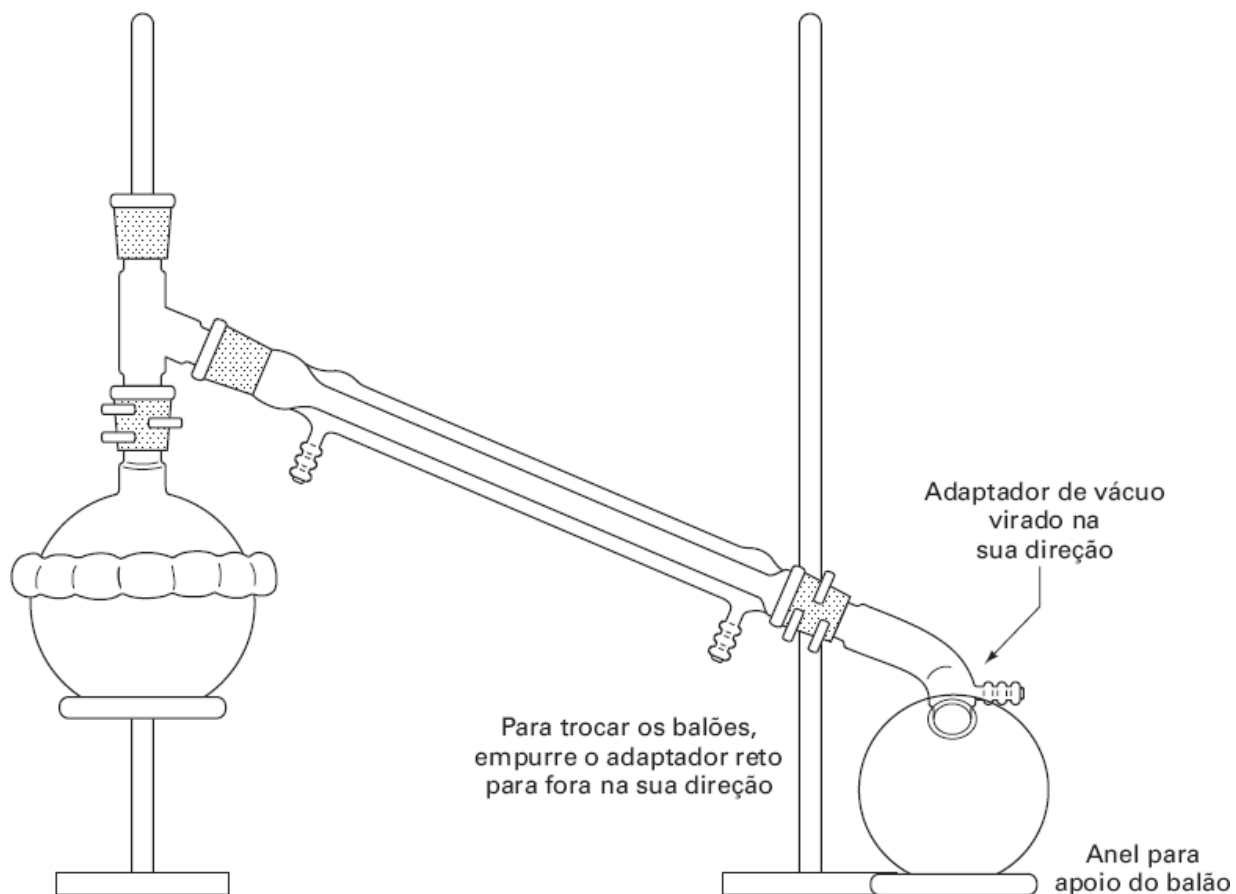


FIGURA 18.8 Montagem de destilação com balão receptor virado na sua direção.

FIXANDO UM APARELHO DE **DESTILAÇÃO**

Existe outra maneira de construir uma montagem de destilação: **grampos de Keck** (Fig. 18.10). Esses grampos de plástico têm um grande

semicírculo que agarra a junta externa, um semicírculo menor que abraça a junta interna, e três braços que seguram os dois grampos semicirculares e, como consequência, mantêm juntas as duas partes da junta de vidro (Fig. 18.11). Na verdade, é bem divertido conectar juntas e prendê-las, observando que a montagem cresce mais e mais assim que cada nova peça é presa à anterior.

Apesar de serem eficientes, os grampos de Keck têm um problema — eles derretem. Se você prender uma montagem de destilação com grampos e o composto dentro do balão ferver a uma temperatura relativamente elevada, o grampo que segura o balão de destilação ao adaptador de três vias derrete e, então, espalha-se sobre a junta como queijo derretido.

Nunca use um grampo de plástico para fixar um balão a um adaptador de três vias.

O grampo que prende o adaptador de três vias ao condensador normalmente sobrevive a isso, e os grampos que seguram o condensador ao adaptador de vácuo e o adaptador de vácuo ao balão receptor não têm problema algum.

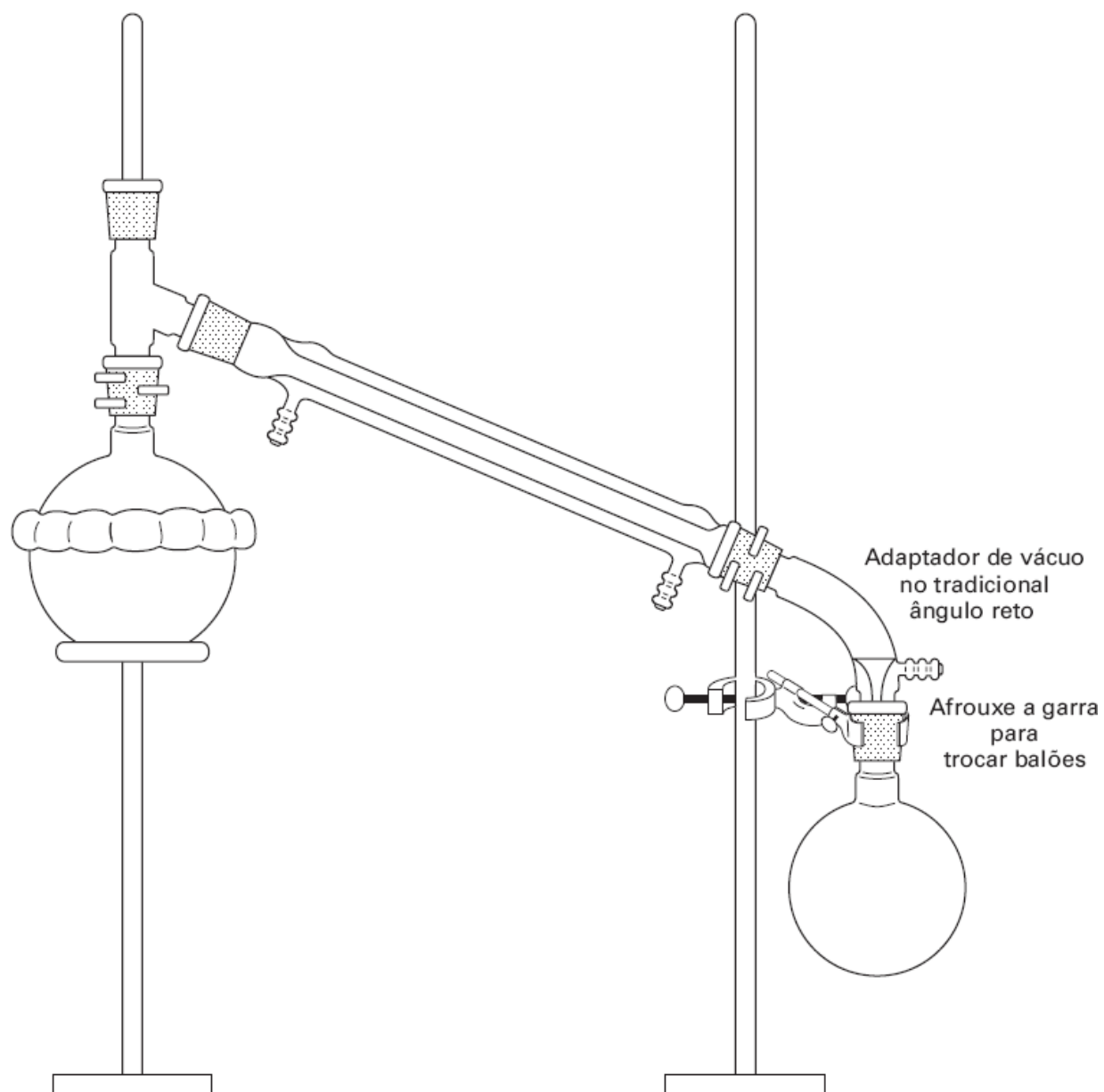


FIGURA 18.9 Montagem de destilação com frasco receptor na posição usual em ângulo reto.

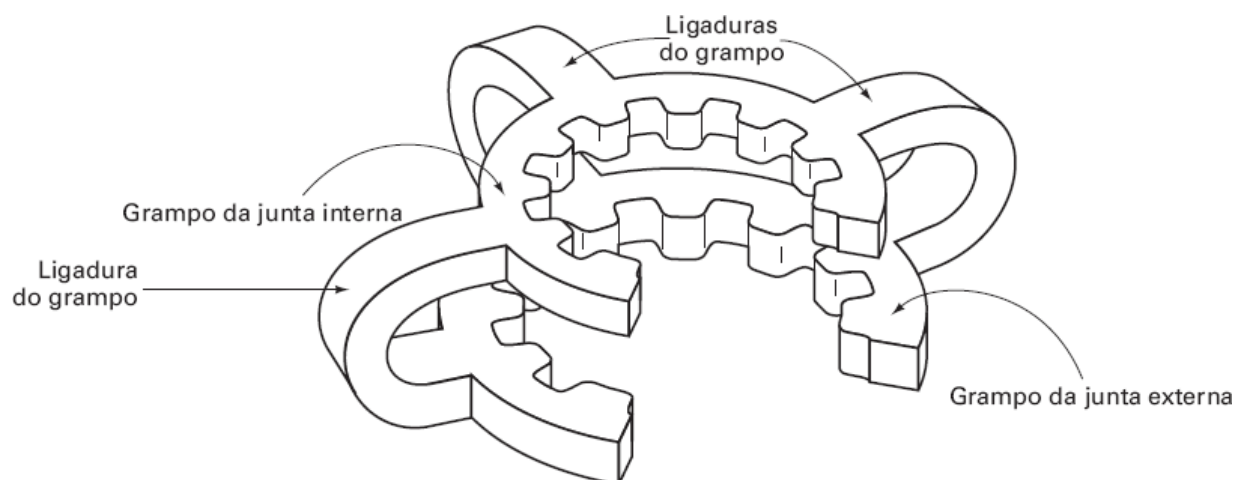


FIGURA 18.10 Vista superior e vista lateral de um grampo de Keck.

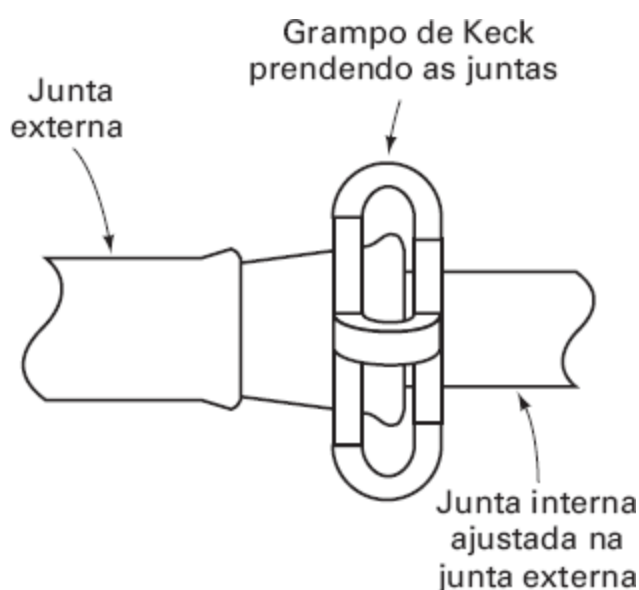


FIGURA 18.11 Fique calmo! É o grampo de Keck em ação.

A diversão começa mesmo quando, depois que a montagem esfria e o plástico se solidifica, você tem que, com força, porém com cuidado, raspar das juntas os pedaços de plástico.

Naturalmente, isso nunca vai acontecer com você — leitor deste manual —, porque você vai usar uma garra para prender o balão de destilação, não um grampo de Keck. Você sabe que pode ter de abaixar rapidamente o balão de destilação, e, se ele estiver preso com grampo, não há como fazer isso.

OceanofPDF.com

DESTILAÇÃO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *A água deve fluir suavemente pelos condensadores — não como uma cachoeira.*
- *A água entra por baixo e sai por cima.*
- *As aparelhagens são tridimensionais: os balões podem girar em sua direção, as mangueiras podem girar para cima etc.*

A separação ou a purificação de líquidos por vaporização e condensação é uma etapa essencial em uma das mais antigas atividades profissionais do homem. A palavra “alambique” é utilizada ainda hoje como um tributo à importância da química orgânica. Podem-se destacar dois pontos importantes:

1. **Vaporização.** Transformação de um líquido em vapor.
2. **Condensação.** Transformação de um vapor em líquido.

Lembre-se dessas definições, elas sempre aparecem nos testes.

Mas quando devo utilizar a destilação? Essa é uma pergunta muito interessante. Use as indicações a seguir para considerar uma situação específica, indo direto para a seção correspondente. Entretanto, você *deve* ler *todas* as seções pelo menos uma vez.

1. **Classe 1: Destilação simples.** Utilizada para separar líquidos que entram em ebulição abaixo de 150°C na pressão atmosférica (1 atm), de:
 - a. Impurezas não voláteis.
 - b. Outro líquido que entra em ebulição a uma temperatura pelo menos 25°C superior à do primeiro líquido. Os dois líquidos devem ser miscíveis.
2. **Classe 2: Destilação a vácuo.** Utilizada para separar líquidos que entram em ebulição acima de 150°C a 1 atm, de;
 - a. Impurezas não voláteis.
 - b. Outro líquido que entra em ebulição a uma temperatura pelo menos 25°C superior à do primeiro líquido. Os dois líquidos devem ser miscíveis.

3. **Classe 3: Destilação fracionada.** Utilizada para separar uma mistura líquida formada por líquidos miscíveis entre si que entram em ebulição com uma diferença de temperatura menor que 25°C a 1 atm.
4. **Classe 4: Destilação por arraste de vapor.** Utilizada para separar alcatrão, óleos ou outras substâncias líquidas que são *insolúveis*, ou muito pouco solúveis *em água em qualquer temperatura*. Em geral, produtos naturais podem ser separados por destilação por arraste de vapor. *Não* é necessário que a substância seja líquida à temperatura ambiente. (Por exemplo, a cafeína é um sólido e pode ser separada de folhas de chá verde.)

Lembre-se que foram apresentadas apenas indicações gerais. Se o seu composto entra em ebulição a 150,0001°C, não se lamente de ter de fazer uma destilação a vácuo pois, caso contrário, as consequências podem ser desastrosas. Espero que você tenha bom senso e que também preste atenção às indicações do professor.

OBSERVAÇÕES SOBRE A DESTILAÇÃO

1. Exceto para a Classe 4, destilação por arraste de vapor, os dois líquidos que se deseja separar devem ser miscíveis. Se não forem miscíveis, eles vão formar duas camadas distintas e poderiam ser separados em um funil de separação (veja o Capítulo 15, “Extração e lavagem”).
2. As impurezas podem ser **solúveis** ou **insolúveis**. Por exemplo, os compostos que dão o incomparável buquê de um vinho barato são solúveis em álcool. Ao destilar um vinho barato, você vai obter um álcool etílico de cereal, limpo, separado das “impurezas” que ficam no balão de destilação.

CLASSE 1: DESTILAÇÃO SIMPLES (FIG. 19.1)

Utilizada para separar um líquido que entra em ebulição abaixo de 150°C a 1 atm, de:

1. Impurezas não voláteis.
2. Outro líquido que entra em ebulição a uma temperatura pelo menos 25°C superior à do primeiro líquido. *Os dois líquidos devem ser miscíveis.*

Fontes de Aquecimento

Quando um dos componentes entra em ebulição a uma temperatura abaixo de 70°C e você utiliza um bico de Bunsen, é bem provável que você tenha que apagar um princípio de incêndio. Utilize um banho de vapor ou uma manta de aquecimento. Diferentes destilações necessitam de diferentes formas de aquecimento (veja o Capítulo 17, “Fontes de calor”). Todas as destilações sempre precisam de aquecimento; logo, o Capítulo 17 está bastante relacionado com esta seção. O mesmo é válido para esclarecimentos relacionados com o uso de **pedras de ebulição** e **garras** (veja o Capítulo 18, “Garras e fixação”).

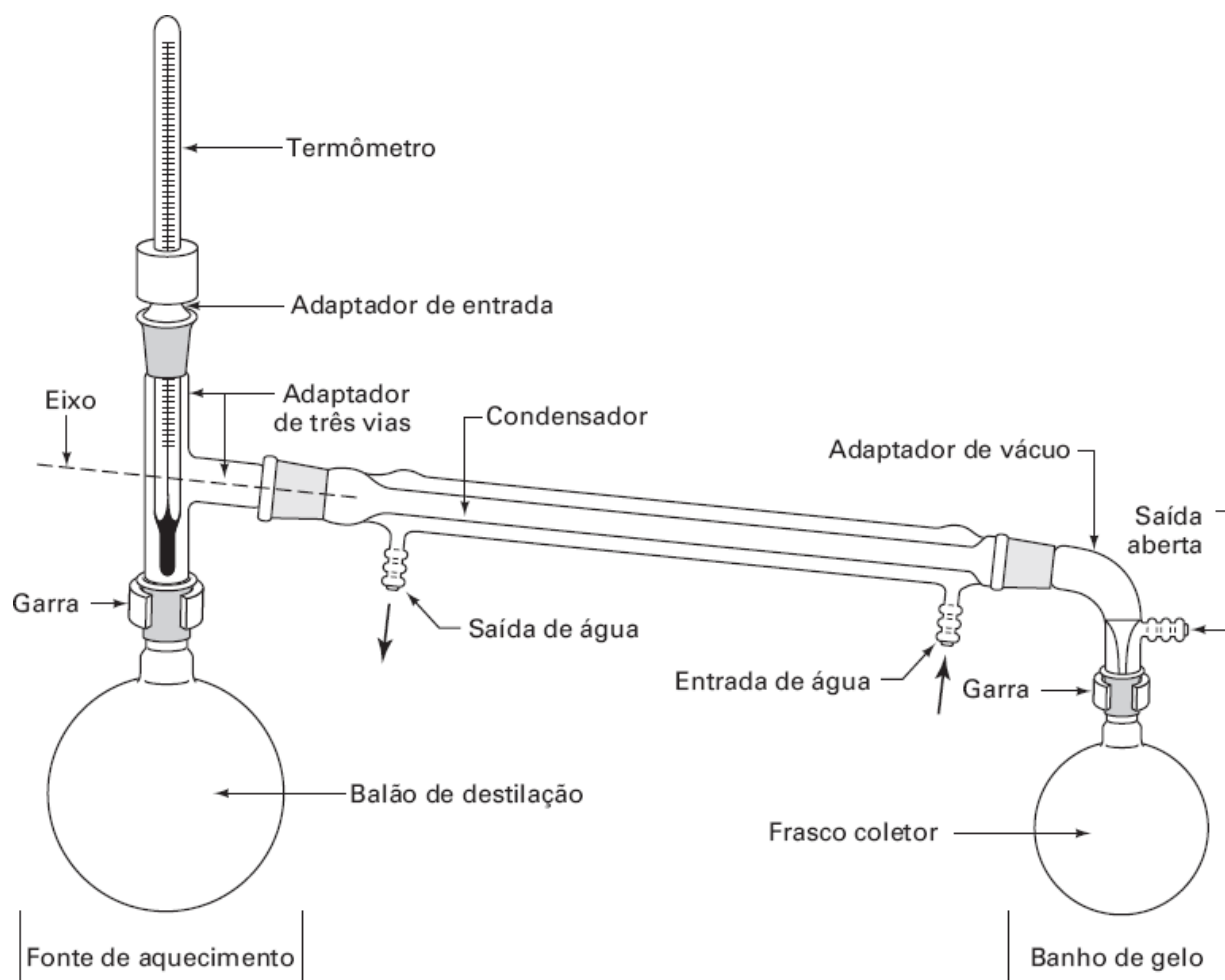


FIGURA 19.1 Uma aparelhagem para destilação simples completa.

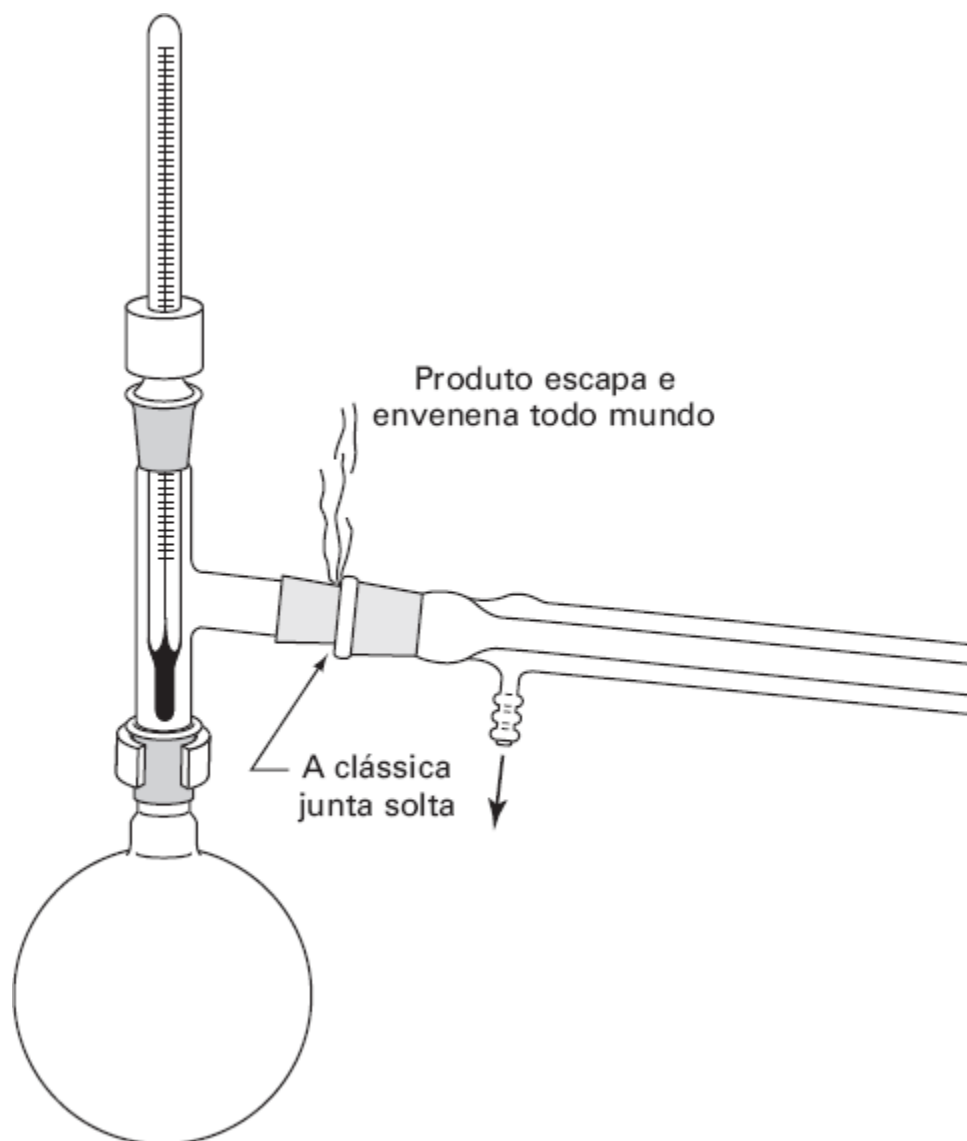


FIGURA 19.2 Junta solta “tipicamente-camuflada-até-que-seja-tardedemais”.

O Adaptador de Três Vias

Caso pudéssemos dizer que existe um *único local* em que a sua aparelhagem vai dar problemas, este é o apresentado na Fig. 19.2. Quando você monta as juntas, é necessário que todas as junções estejam *ajustadas*. Isso não é uma tarefa fácil, pois, ao se ajustar uma junção corretamente, outra pode sair de sua posição adequada. Caso não tenha certeza, chame o professor para verificar sua aparelhagem. Lembre-se,

Todas as juntas devem estar firmemente unidas!

O Balão de Destilação

Escolha o balão de destilação cuidadosamente. Se o balão é muito grande, muito produto será perdido. Se é muito pequeno, você poderá ter que fazer a destilação em etapas. *Não encha o balão de destilação mais do que pela metade.* Caso o balão esteja com menos de um terço de sua capacidade, é bem provável que ocorra perda de produto. Quando o balão contém uma quantidade de líquido além da metade de sua capacidade, é bem provável que material não destilado seja carregado para o condensador (e, portanto, misturado ao produto já destilado). Encha o balão de destilação com o líquido a ser destilado. Caso seja necessário, retire o termômetro juntamente com o adaptador, encha o balão utilizando um funil e recoloque o termômetro com o adaptador.

Se você estiver realizando uma **destilação fracionada** com o uso de uma **coluna** (uma destilação Classe 3), deve encher o balão *antes* da fixação da aparelhagem. (Nunca encha o balão por meio da coluna. Esse procedimento contamina todo o equipamento!) Você deve desmontar parte da aparelhagem, encher o balão, remontar a parte desmontada e rezar para que as demais juntas não tenham saído de posição.

Coloque as pedras de ebulição, caso ainda não tenha colocado. Esses pequenos pedaços de pedra porosa servem para facilitar a ebulição e também para prevenir o superaquecimento do líquido, que poderia causar sua projeção para fora do balão. Esse processo é chamado de **ebulição turbulenta**. Nunca coloque uma pedra de ebulição em um líquido já em ebulição; devido ao arraste de líquido para fora do balão, você pode acabar enchando o seu corpo com líquido fervente.

Certifique-se que todas as juntas de sua aparelhagem estão firmemente unidas. Aqueça lentamente até que se inicie uma ebulição suave e o destilado comece a gotejar no frasco coletor com uma velocidade

de cerca de 10 gotas por minuto. *Isso é muito importante.* Se nenhum destilado é produzido, a destilação não está ocorrendo, e você só está perdendo tempo. Possivelmente você terá que aumentar o aquecimento para manter a produção de destilado.

O Adaptador de Termômetro

Leia tudo sobre esse assunto. As diferentes maneiras de se utilizar um adaptador de termômetro já foram descritas detalhadamente (veja o texto relativo às Figs. 4.7-4.11 no Capítulo 4, “Juntas”).

As Onipresentes Garras

Apenas uma palavra a respeito das garras. *Use-as!* Elas podem evitar um grande prejuízo em vidraria quebrada (veja o Capítulo 18, “Garras e fixação”).

O Termômetro

Certifique-se de que o bulbo do termômetro esteja totalmente *abaixo da saída lateral do adaptador de três vias*. Se você não tem gotículas do líquido condensando no seu bulbo, a temperatura lida no termômetro *não tem sentido*. Anote a temperatura do líquido, ou dos líquidos, que são destilados. É uma maneira de se verificar a pureza desses líquidos. Líquidos recolhidos num intervalo de 2°C podem ser considerados puros. Observe a semelhança desse intervalo com aquele do *ponto de fusão* de uma substância pura (veja o Capítulo 12, “O experimento do ponto de fusão”).

O Condensador

Mantenha água fria escoando pelo condensador com uma vazão suficiente para que *pelo menos a metade inferior do condensador esteja fria* ao ser tocada. Lembre-se de que a água deve *entrar por baixo e sair por cima*

(Fig. 19.1). Lembre-se, também, de que a pressão da água na tubulação do laboratório pode variar, aumentando geralmente à noite devido à diminuição do seu uso. Assim, se for necessário utilizar o condensador durante a noite, amarre as mangueiras nas entradas do condensador e na torneira usando, por exemplo, um arame. Caso você não queira inundar o laboratório, certifique-se de que a mangueira de saída não possa saltar para fora da pia ou do ralo.

O Adaptador de Vácuo

É muito importante que a conexão da mangueira fique *aberta para a atmosfera*; caso contrário, toda a aparelhagem vai, simplesmente, explodir.

Aviso: não enfie simplesmente o adaptador de vácuo na extremidade do condensador, esperando que ele não vá cair e quebrar.

Essa é uma atitude não muito inteligente. Não tenho nenhuma simpatia por alunos que não usam garras para evitar a quebra do material de vidro. Esses alunos merecem pagar do seu próprio bolso pelos prejuízos causados.

O Frasco Coletor

O frasco coletor deve ser de um tamanho suficientemente grande para recolher o material desejado. Pode ser necessária a utilização de diversos frascos, os quais deverão ser trocados durante a destilação. Uma prática comum é empregar um frasco coletor para o material a ser descartado e outros frascos para recolher os diferentes líquidos que serão separados.

O Banho de Gelo

Por que todo mundo insiste em encher completamente uma bacia com gelo para depois tentar colocar, à força, o frasco coletor dentro da bacia, eu nunca vou descobrir. Quanto resfriamento é possível conseguir quando só

uma pequena fração da superfície do frasco toca o gelo? Obtenha um recipiente adequado — um bécher grande, uma bacia esmaltada ou qualquer outro recipiente. *Não deve haver vazamentos no recipiente.* Coloque-o sob o frasco. Coloque um pouco de água no recipiente. *Agora, adicione o gelo.* Agite.

Banho de gelo na verdade significa banho de gelo com água.

UM EXEMPLO DE DESTILAÇÃO

Suponhamos que 50 mL de um líquido A (p.eb. 50°C) e 50 mL de um líquido B (p.eb. 100°C) sejam colocados em um balão de fundo redondo de 250 mL. Após colocar pedras de ebulição no balão, ajuste-o ao resto da aparelhagem de destilação e inicie o aquecimento. O líquido, após algum tempo, começa a borbulhar e, logo após, algumas gotículas de líquido se formam no bulbo do termômetro. A temperatura se eleva do seu *valor inicial, igual à ambiente, para cerca de 35°C.* Começa a formação de líquido no condensador e o seu gotejamento no frasco coletor. Isso não é bom. A temperatura deveria estar próxima a 50°C. Esse material de baixo ponto de ebulição é a chamada **cabeça** de uma destilação, e não há nenhum interesse em guardá-la.

Recolha todo o material destilado em um mesmo frasco até a temperatura se estabilizar em torno de 49°C. Rápido! Troque o frasco coletor, agora!

O novo frasco coletor está acoplado ao adaptador de vácuo, e a temperatura é de cerca de 49°C. Excelente. O líquido começa a encher o frasco. Ajuste o aquecimento de modo que sejam coletadas cerca de 10 gotas por minuto. À medida que a destilação prossegue, a temperatura sobe lentamente para cerca de uns 51°C e, depois, começa a aumentar rapidamente.

Neste ponto interrompa a destilação e troque o frasco coletor. Agora, temos um *líquido puro*, *p.eb.* 49-51°C, em um dos frascos coletores. Observe a **faixa de ebulição**. Ela serve como um teste de pureza de uma substância líquida tão bom quanto é o ponto de fusão para substâncias sólidas (veja o Capítulo 12, “O experimento do ponto de fusão”).

Sempre anote o ponto de ebulição de um líquido como é feito de forma rotineira para o ponto de fusão de sólidos. O ponto de ebulição é na verdade uma **faixa de ebulição**, devendo ser escrito da seguinte forma:

“p.eb. 49-51°C”

Agora, após colocar um novo frasco coletor e recomeçar o aquecimento, você pode descobrir que *mais material destila a 50°C!* Algo estranho? Nem tanto. Isso significa que a destilação estava ocorrendo muito rapidamente e parte do material de baixo ponto de ebulição tinha ficado no balão de destilação. É muito difícil evitar que isso ocorra. Muitas vezes é melhor ignorar essa nova fração, a não ser que o rendimento seja muito importante. Também é possível combinar essa “nova” fração a 50°C com outras frações previamente obtidas.

Para o líquido B, que entra em ebulição a 100°C, simplesmente substitua os pontos de ebulição do caso anterior e repita o procedimento apresentado.

O ERRO BÁSICO DA DESTILAÇÃO

Ok, você leu todo o material, montou a aparelhagem para fazer uma destilação simples. Tudo está correndo bem. Todas as garras estão nas posições corretas. Nenhuma junta está com artrite, até mesmo o adaptador de vácuo está preso com uma garra, e o termômetro está na altura correta. Está um lindo dia ensolarado, com céu azul, e tudo vai indo muito bem.

Assim, você começa a ferver o líquido. Você lembrou até mesmo de colocar as pérolas de vidro. A ebulição começa lentamente, e depois, mais rapidamente. Você pensa, “É *agora!*” Leia a temperatura, agora. Anote no caderno: “A mistura entrou em ebulição a 26°C.”

E você está totalmente enganado.

O que aconteceu? Simplesmente pergunte-se

Existe alguma condensação de líquido no bulbo do termômetro?? Não!

Parabéns, você acaba de anotar a temperatura ambiente. Tem dias que mais da metade da turma anota a temperatura de destilação como sendo a temperatura: “Ei, começou a ferver agora.” Não faça o mesmo. Apenas continue observando o líquido em ebulição. Em pouco tempo as gotas *vão* condensar no bulbo do termômetro. A temperatura vai subir rapidamente, *estabilizando-se* a seguir. Leia, agora, a temperatura. Esse é o ponto de ebulição. Mas espere! Esta *não* pode ser considerada a temperatura de destilação até que a primeira gota de líquido caia no frasco coletor.

Antes de ir embora, talvez seja interessante dar uma olhada no Capítulo 34 “Teoria da destilação”, para a próxima aula, **destilação a vácuo**.

CLASSE 2: DESTILAÇÃO A VÁCUO

Utilizada para separar um líquido que entra em ebulição acima de 150°C a 1 atm, de:

1. Impurezas não voláteis.
2. Outro líquido que entra em ebulição a uma temperatura pelo menos 25°C superior à do primeiro líquido. Os dois líquidos devem ser

miscíveis. É parecida com a **destilação simples**, ressaltando-se as modificações apresentadas (Fig. 19.3).

Por que usar a destilação a vácuo? Se as substâncias entram em ebulição a altas temperaturas, a 1 atm, elas podem sofrer decomposição ao serem aquecidas. Colocando-se o líquido sob vácuo, faz-se com que o líquido ferva a uma temperatura mais baixa. A uma pressão reduzida existem menos moléculas no caminho do líquido a ser destilado. Uma vez que é necessário fornecer menos energia para que as moléculas de um líquido deixem sua superfície, *pode-se realizar a destilação a uma temperatura mais baixa, e seu composto não se decompõe.*

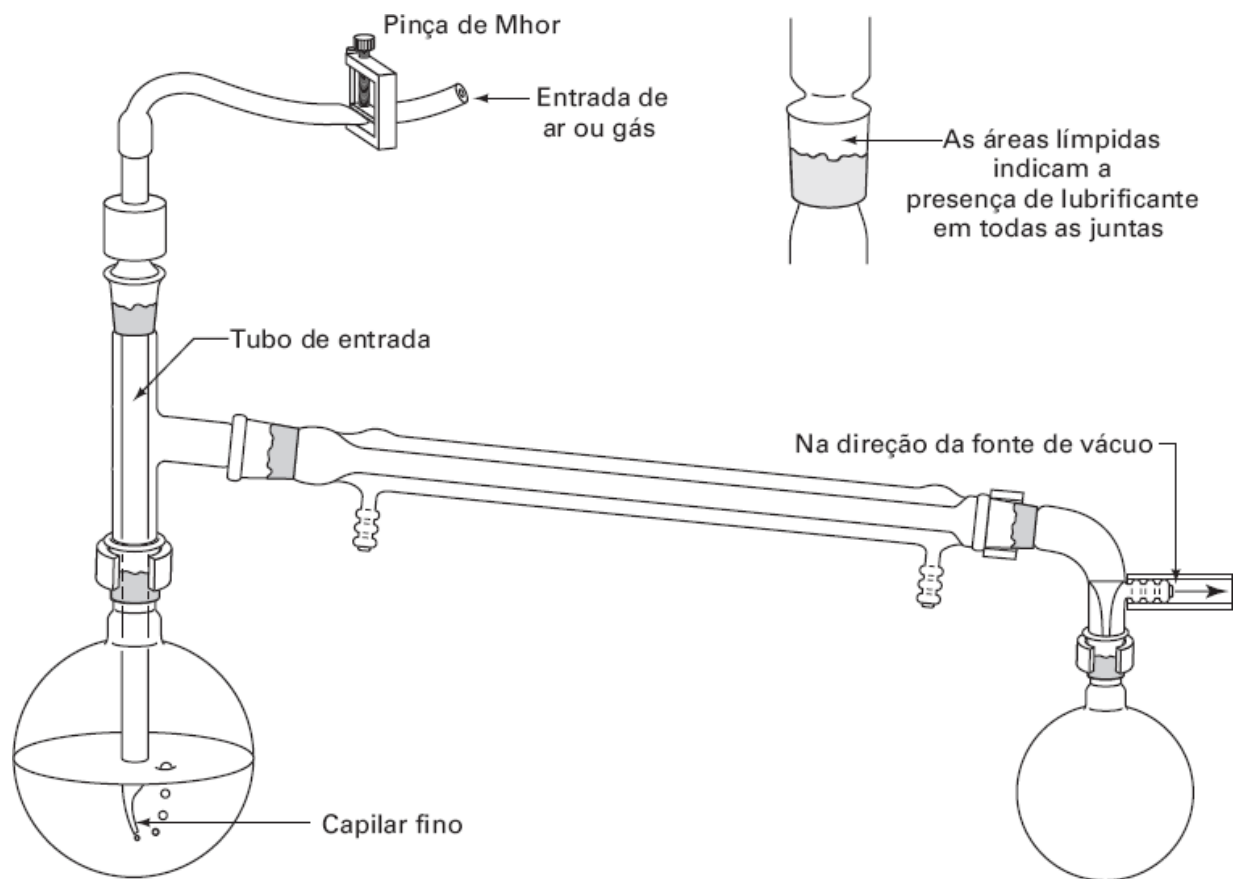


FIGURA 19.3 Uma aparelhagem para destilação a vácuo.

Determinação da Pressão

Se você quer medir a pressão em sua aparelhagem de destilação a vácuo, vai precisar de um **manômetro de extremidade fechada**. Existem diferentes tipos de manômetros de extremidade fechada; entretanto, todos funcionam de maneira similar. Escolhi um do tipo “vareta” (Fig. 19.4). Esse modelo particular precisa de tubos de borracha e de um tubo de vidro em T para sua conexão à aparelhagem de destilação a vácuo.

1. Ligue o sistema de vácuo e espere o sistema se estabilizar.
2. Gire a torneira do manômetro de modo a alinhar a ranhura da torneira com o tubo de entrada.
3. Espere que o nível de mercúrio no manômetro pare de abaixar.
4. Leia a *diferença* entre os níveis interno e externo do mercúrio. Essa é a pressão do sistema, em **milímetros de mercúrio**, também chamada de *torr*.
5. Gire a torneira do manômetro desconectando-o do tubo de entrada. Não deixe o manômetro permanentemente conectado ao sistema. Vapores provenientes da destilação, vapor d’água proveniente da trompa d’água etc. podem contaminar o mercúrio.

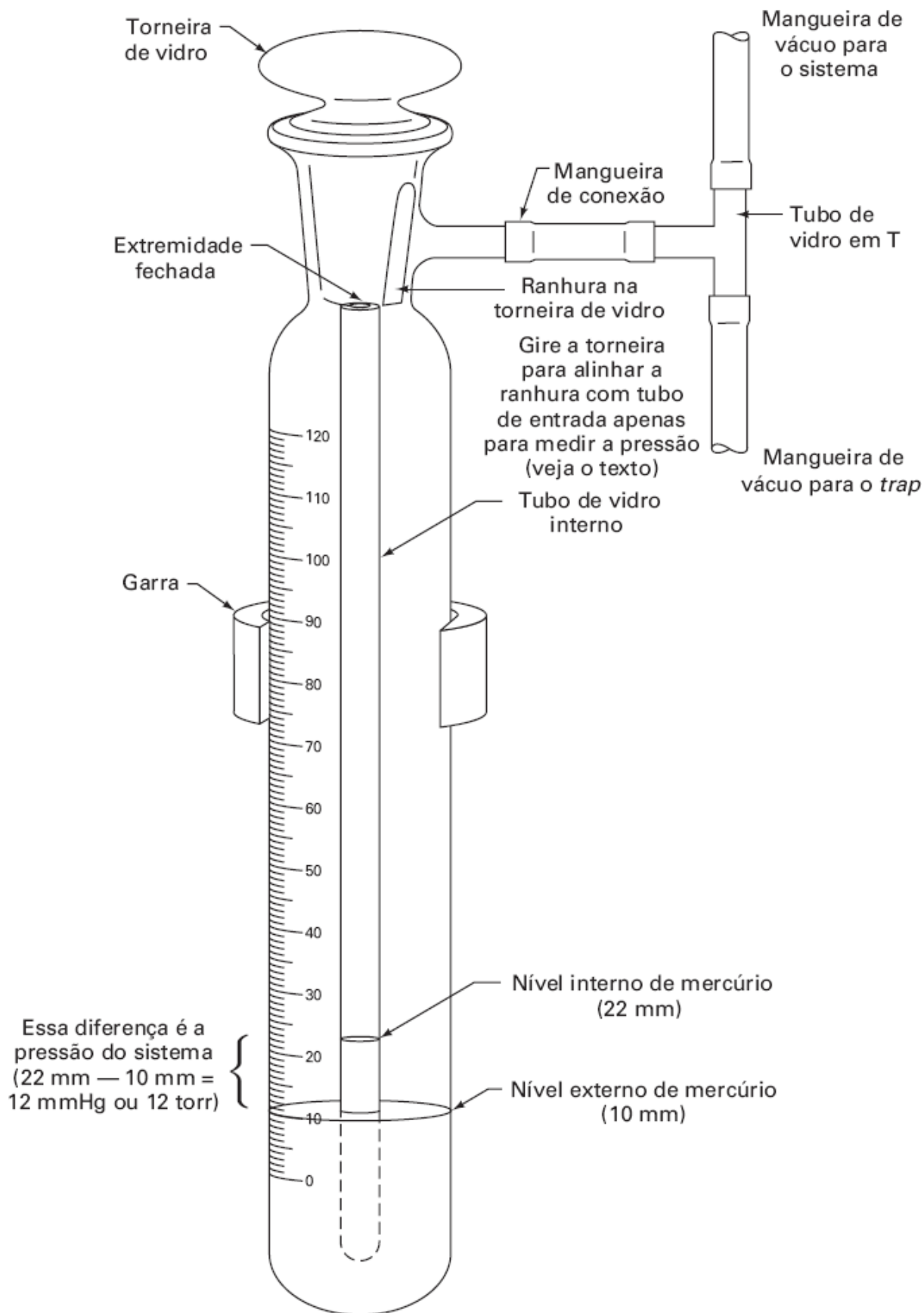


FIGURA 19.4 Um manômetro de mercúrio tipo “vareta” com extremidade fechada.

Dicas sobre o Manômetro

1. O mercúrio é tóxico, o vapor do mercúrio é tóxico, o mercúrio quando vaza forma pequenas gotículas que se evaporam facilmente, e também são tóxicas, o mercúrio forma ligas com as joias, e assim por diante. Tenha muito cuidado e não se exponha (ou qualquer outra pessoa) ao mercúrio.
2. Quando o nível do mercúrio no tubo *interno* estiver *mais baixo que o nível no tubo externo*, isso não significa que tenhamos um vácuo negativo. O que pode ter ocorrido é que ar ou algum tipo de vapor deve ter entrado no tubo interno. Ao fazermos vácuo, o vapor se expande e força o mercúrio no tubo interno para um nível mais baixo que no tubo externo. Esse manômetro não permite leituras confiáveis, devendo ser trocado por outro.
3. Se os tubos de borracha que conectam a fonte de vácuo e a aparelhagem (ou o manômetro) *se fecham*, você tinha vácuo. A aparelhagem de destilação não está mais conectada ao sistema de vácuo. Assim, a pressão na aparelhagem começa a subir, à medida que o ar borbulhado pelo capilar, ou o vapor do líquido que está sendo destilado, enche o equipamento. Teste regularmente as mangueiras de vácuo; caso elas se fechem sob vácuo, troque-as por mangueiras mais resistentes que possam suportar o vácuo desejado. Pode-se testar uma mangueira conectando-se uma de suas extremidades a uma trompa d'água, fechando a outra extremidade e deixando a água fluir pela trompa com a maior vazão possível. Caso a mangueira se feche, ela também se fechará durante uma destilação a vácuo.

Vazamentos

Suponhamos que você foi escolhido para preparar e purificar 1-octanol (p.eb. 195°C). Você já sabe que se fizer uma destilação simples pode ocorrer a decomposição do 1-octanol. Assim, deve ser realizada uma destilação a vácuo. Você conecta a aparelhagem de destilação à armadilha (*trap*) de água, à trompa de água e ao manômetro de mercúrio com a extremidade fechada. Abre a torneira, na maior vazão possível, deixando que a água escoe pela trompa d'água e, em seguida, abre o manômetro de vareta. Após alguns minutos, parece que nada está acontecendo. Você, então, *aperta*, com os dedos, o tubo de borracha que conecta a aparelhagem de destilação ao sistema de vácuo (deixando livre a conexão do manômetro), isolando, assim, a aparelhagem de destilação do sistema de vácuo. De repente, o nível do mercúrio do manômetro começa a baixar. Ao *soltar* o tubo que conecta a aparelhagem de destilação a vácuo, o mercúrio salta para o seu limite superior. A aparelhagem de destilação a vácuo está com **vazamento de ar**.

Os pontos de vazamento de ar podem ser difíceis de serem localizados. Na melhor das hipóteses, basta um aperto geral nas juntas e o sistema veda sozinho. Na pior das hipóteses, será necessário desmontar todas as juntas do equipamento e lubrificar novamente todas as juntas. Às vezes pode acontecer de você ter esquecido de lubrificar todas as juntas. É muito comum que uma dada junta tenha um grau de desgaste tão grande que não veda mais sob vácuo, embora seja ainda útil para outras finalidades. Peça ajuda ao seu professor.

Correção de Pressão e Temperatura

Você já encontrou todos os vazamentos, e a pressão na sua aparelhagem de destilação a vácuo é de, por exemplo, 25 torr. É necessário saber a temperatura de ebulição do seu composto, por exemplo, 1-octanol, a 25 torr, e não a 760 torr. Você sabe que essa substância vai entrar em ebulição a uma temperatura mais baixa, mas qual seria essa nova temperatura?

Existem nomogramas de fácil utilização que permitem uma boa estimativa desse novo ponto de ebulição.

Nesse caso temos o ponto de ebulição a 760 torr (195°C) e a pressão de trabalho 25 torr. Usando a Fig. 19.5,

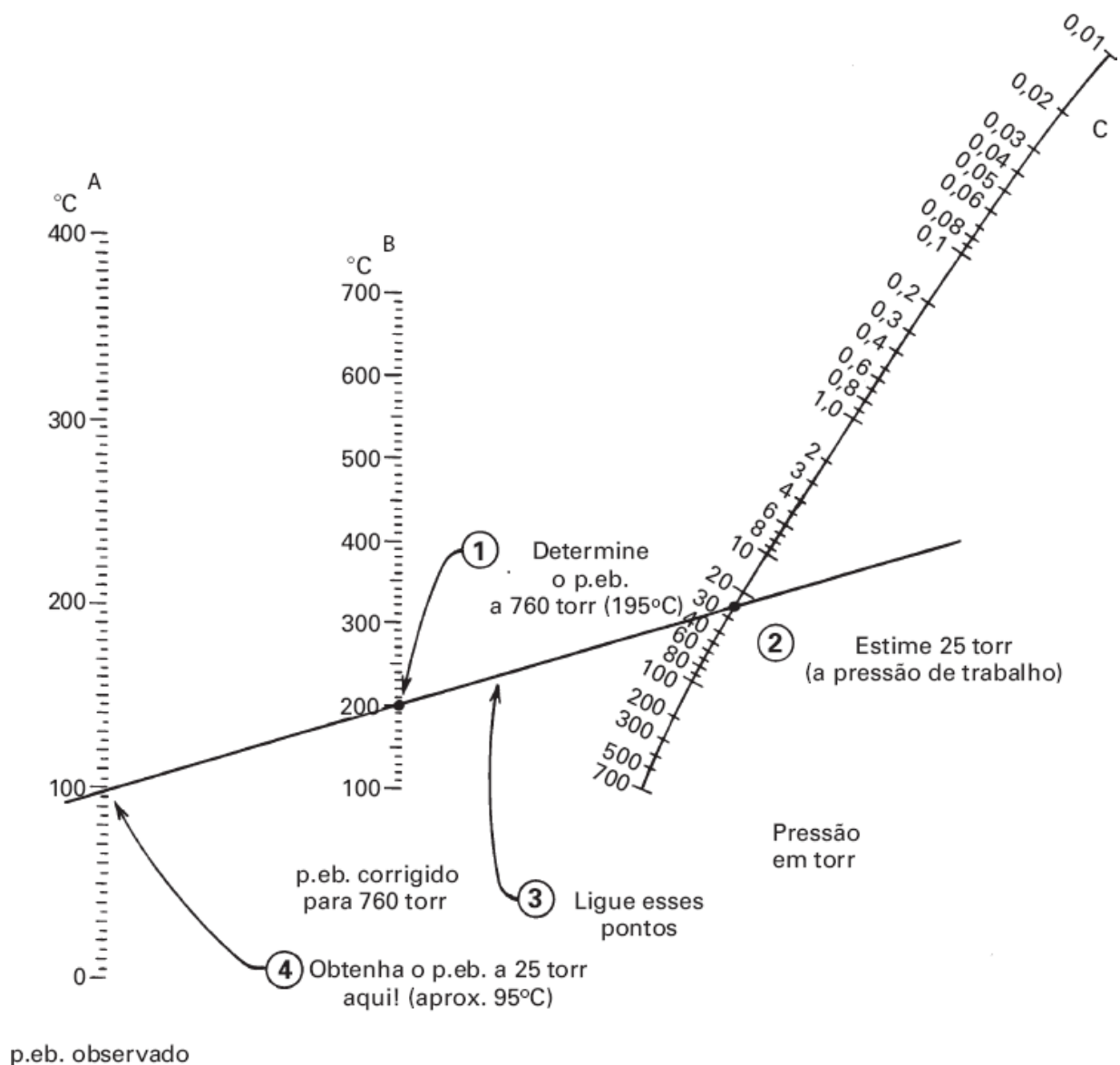


FIGURA 19.5 Conversão de um ponto.

1. Determine o ponto de ebulição a 760 torr (195°C) na reta B (localizada no meio do nomograma).

- Determine a pressão de trabalho (25 torr) sobre a curva C (localizada na extremidade direita do nomograma).
2. Será necessário estimar a posição desse ponto sobre a curva C.
 3. Com o auxílio de uma régua, trace uma linha reta por esses dois pontos, verificando o ponto onde essa reta intercepta a reta vertical A (localizada na extremidade esquerda do nomograma), que indica o ponto de ebulição observado. Para esse exemplo, obtém-se 95°C.

Portanto, um líquido que ferve a 195°C na pressão de 760 torr ferverá a 95°C na pressão de 25 torr. Lembre-se que o valor obtido para a nova temperatura de ebulição é apenas uma estimativa.

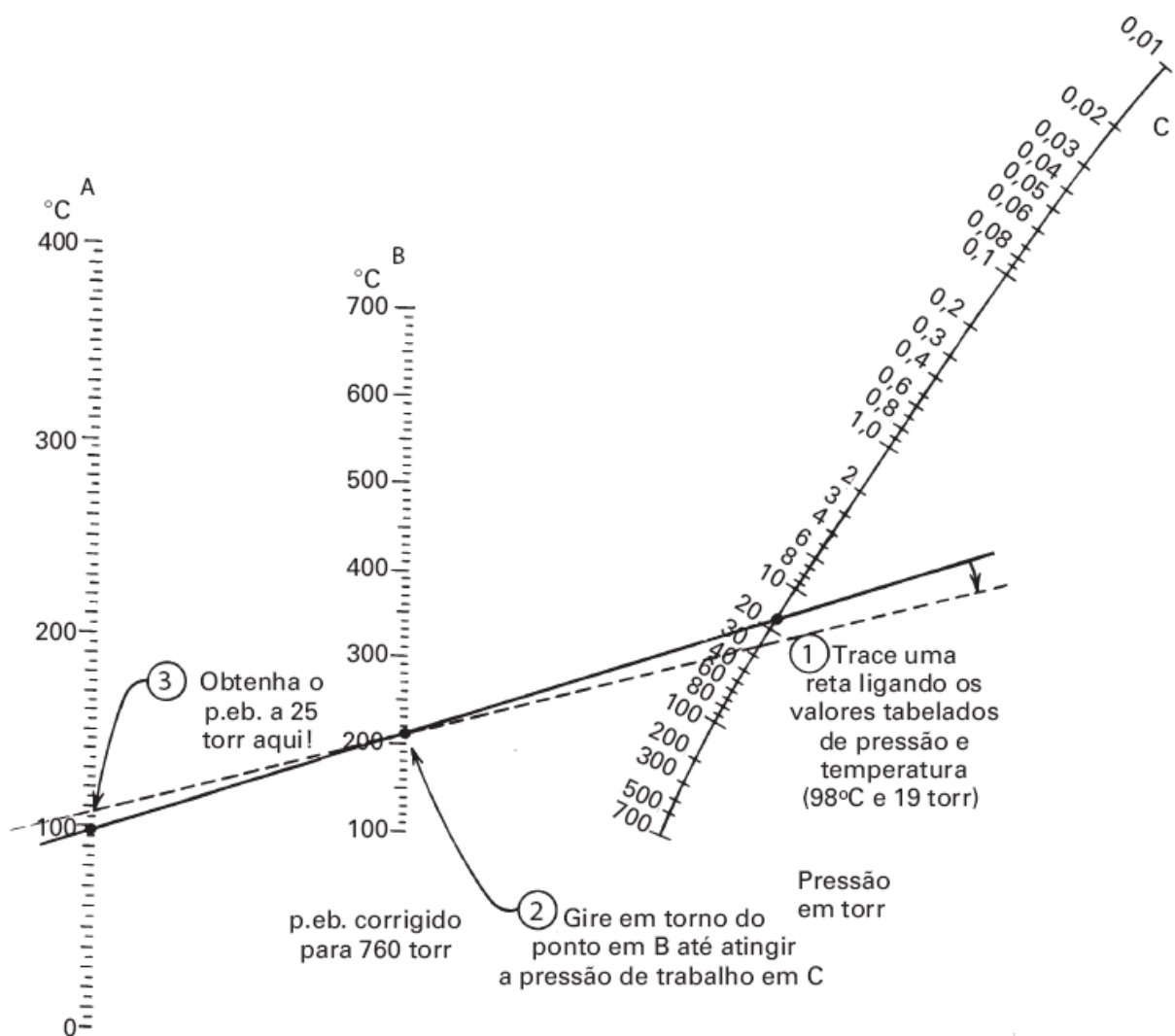
Suponhamos, agora, que você tenha procurado o valor do ponto de ebulição do 1-octanol e que o único valor encontrado fosse 98¹⁹. Isso significa que o ponto de ebulição do 1-octanol é 98°C na pressão de 19 torr. Duas coisas devem despertar sua atenção.

1. Esse valor de temperatura de ebulição é *maior* do que aquele obtido, a uma *menor* pressão, pelo nomograma.
2. Eu não estava de brincadeira ao afirmar que o uso do nomograma permite obter, apenas, uma estimativa da temperatura de ebulição de um composto.

Temos, agora, o caso com um ponto de ebulição observado a uma pressão *diferente* de 760 torr (1-octanol; 98°C na pressão de 19 torr). Queremos o ponto de ebulição a 25 torr, nossa pressão de trabalho. Assim, temos que fazer uma conversão dupla, como mostrado na Fig. 19.6.

1. Sobre a reta de p.eb. observado (reta A), determine a temperatura de 98°C.
2. Sobre a curva que indica a pressão em torr (curva C), determine a pressão de 19 torr.

- Utilizando uma régua, una esses dois pontos. Leia o p.eb. corrigido para 760 torr (reta B); nesse caso, 210°C.
3. Utilizando o ponto correspondente a 210°C como ponto de apoio, gire a régua até que o ponto 210°C, na reta B, e a pressão de trabalho (25 torr), localizada na curva C, estejam sobre uma mesma reta. Observe que estamos na mesma situação que no exemplo anterior com uma “temperatura de ebulição corrigida para 760 torr” e uma dada pressão de trabalho.



p.eb. observado

FIGURA 19.6 Conversão de dois pontos.

5. Observe o ponto em que a régua intercepta a reta que indica o ponto de ebulição observado (reta A). Obtém-se, assim, 105°C.

Dessa maneira, estimamos o ponto de ebulição a uma pressão de 25 torr como sendo de aproximadamente 105°C. No exemplo anterior, tínhamos encontrado um valor de 95°C para o mesmo valor da pressão. Qual é o valor mais adequado? Melhor seria dizer que você *espera* que a substância desejada seja destilada no intervalo de 95-105°C. Lembramos mais uma vez que a estimativa feita é bastante razoável para o caso de uma destilação a vácuo.

O nomograma pressão-temperatura (Fig. 19.7) é simplesmente uma representação gráfica da equação de Clausius-Clapeyron. Sabendo-se o calor de vaporização de uma dada substância, bem como sua temperatura normal de ebulição, pode-se calcular a temperatura de ebulição a outra pressão. Supõe-se que o calor de vaporização é constante no intervalo de temperatura considerado, mas essa aproximação nem sempre é válida. Onde está o calor de vaporização no nomograma? Ele é representado nas inclinações e nos espaçamentos no papel. Logo, isso significa que o calor de vaporização é forçado a ser o mesmo para todas as substâncias, sejam elas alcanos, aldeídos ou éteres. Portanto, não fique surpreso com as imprecisões do nomograma, mas espantado sobre como ele funciona bem.

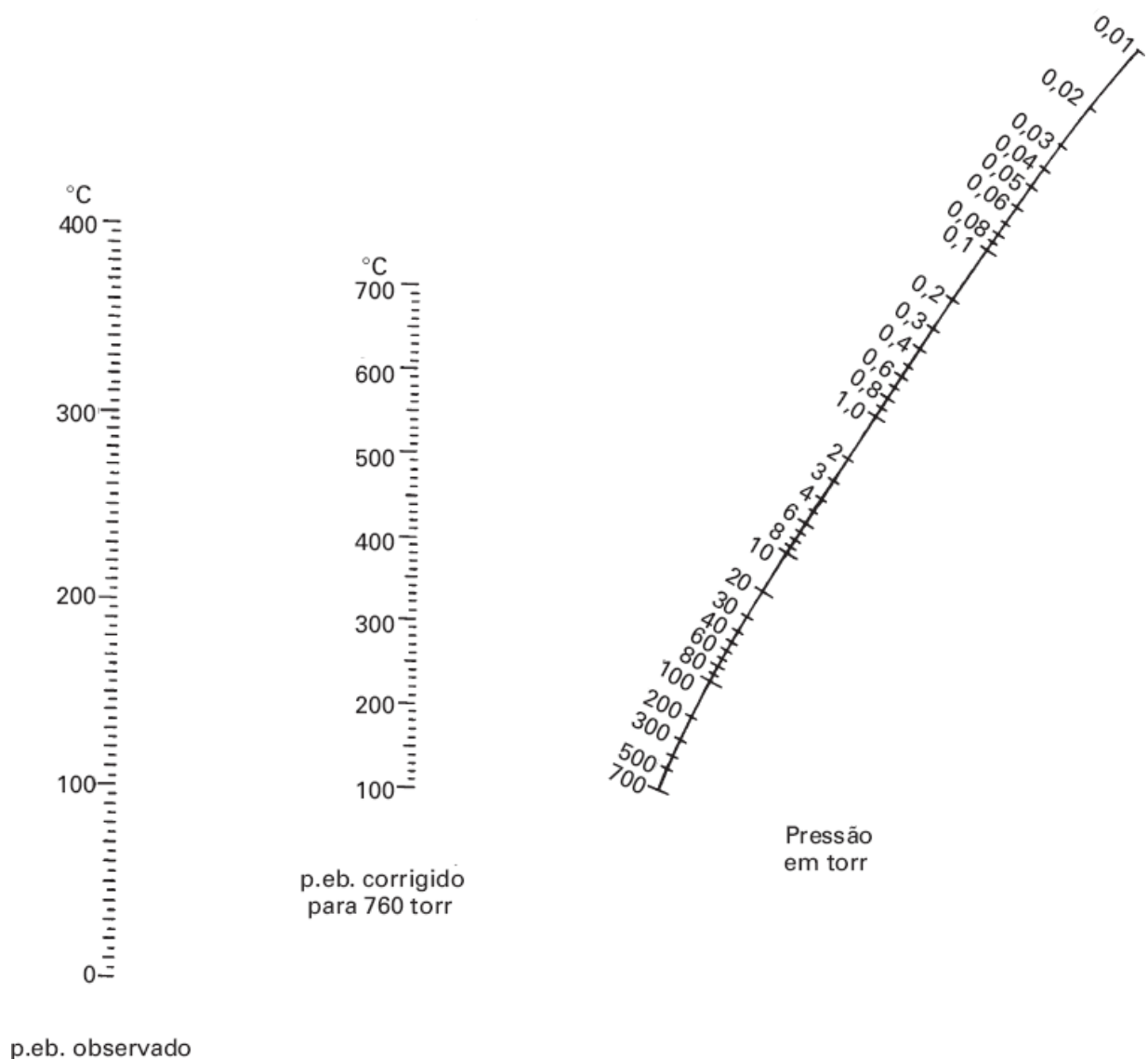


FIGURA 19.7 Um nomograma para você usar.

Observações sobre a Destilação a Vácuo

1. Leia todas as observações sobre a Classe 1 (destilação simples).
2. O termômetro pode ser substituído por um **tubo de entrada de gás**. Esse tubo tem em uma de suas extremidades um capilar fino e comprido (Fig. 19.3). A utilização desse tubo visa evitar uma ebulição *extremamente turbulenta*, que pode ocorrer em uma destilação a vácuo. Uma fina corrente de bolhas passando através do

líquido produz o mesmo resultado que uma pérola de vidro. As pérolas de vidro, na destilação a vácuo, não são de grande utilidade, uma vez que o vácuo retira todo o ar adsorvido e as cavidades, onde ocorre a nucleação, ficam cheias de líquido. O capilar fino permite a entrada de uma pequena quantidade de ar, de forma que podemos dizer que ainda assim estamos fazendo uma destilação a vácuo. Você ficaria mais satisfeito se utilizássemos o termo destilação a **pressão reduzida**? Pode-se usar um gás inerte (nitrogênio?) se alguma das substâncias puder se decompor ao ar.

3. Caso seja utilizada uma **placa de agitação magnética** e um **agitador magnético**, não será necessário usar um tubo de entrada de ar. Coloque o agitador magnético dentro do balão de destilação, juntamente com o líquido a ser destilado. Use uma *manta de aquecimento* para aquecer o balão e coloque a placa de agitação abaixo da manta. Ao ligar a placa de agitação, o ímã dentro da placa começa a girar, e o agitador magnético (um ímã recoberto com Teflon) também gira. *A agitação de um líquido também serve para evitar uma destilação turbulenta.*

***Lembre-se, primeiro a agitação, depois o vácuo, e finalmente o calor — ou SENÃO...!
Entendido?***

4. O controle do aquecimento é *extremamente crucial*. Não sei como enfatizar esse fato tão veementemente no papel. Sempre faça o vácuo primeiro e depois observe a aparelhagem por alguns instantes. Ar dissolvido ou aprisionado em sua amostra ou, ainda, algum resíduo extremamente volátil (por exemplo, éter etílico de uma extração realizada previamente) podem escapar do balão, *mesmo antes do aquecimento*. Caso você tenha aquecido a aparelhagem, mesmo que muito pouco, e posteriormente tenha feito vácuo, sua amostra pode sair explosivamente do balão, podendo ir parar no frasco coletor.

Espere que o líquido contido no balão de destilação entre em repouso para iniciar a destilação.

5. Caso você saiba que existe algum composto de baixo ponto de ebulição em seu líquido, pense em fazer primeiro uma destilação a pressão atmosférica. Por exemplo, caso saibamos que cerca da metade do líquido a ser destilado a vácuo é o éter etílico, proveniente de uma extração, é preferível fazer primeiro uma destilação simples, para nos livrarmos do éter. Assim, o éter (ou qualquer outro composto de baixo ponto de ebulição) não estará mais presente, atrapalhando a destilação a vácuo. Caso seja realizada uma destilação prévia a 1 atm, *deixe o balão de destilação esfriar antes de fazer vácuo na aparelhagem*. Senão, é bem provável que a substância desejada saia explosivamente do balão, podendo ir parar impura, e não destilada, no frasco coletor.
6. *Lubrifique todas as juntas, sempre* (veja “Lubrificação das Juntas”, no Capítulo 4). Sob vácuo, é muito fácil que alguma substância possa entrar por entre as juntas e endurecer, fazendo com que as juntas nunca mais possam ser separadas.
7. O **adaptador de vácuo** deve se conectado a uma **fonte de vácuo**, que pode ser uma **bomba de vácuo** ou uma **trompa d’água**. Uma bomba de vácuo é cara, e, conseqüentemente, de forma geral, não é encontrada em laboratórios de graduação de química orgânica. Se você conseguir uma, excelente! Use-a. Fale com seu professor sobre os detalhes de sua utilização. A trompa d’água é muito utilizada; assim, aprenda tudo sobre o seu uso (veja o Capítulo 13).
8. Em uma destilação a vácuo não é muito raro coletar-se uma *substância pura em um intervalo de temperatura de 10-20°C*. Se você não acredita, é porque nunca fez uma destilação a vácuo. Esse fato está relacionado com a variação de pressão durante a destilação, uma

vez que qualquer aparelhagem está longe de ser perfeita. Embora não seja difícil realizar uma destilação a vácuo, é necessária uma boa dose de paz de espírito, muita paciência e uma sala a prova de som para que seus gritos não atrapalhem ninguém.

9. A colocação de um **adaptador de Claisen** no balão de destilação permite a leitura da temperatura, e ainda serve para impedir que o líquido seja borrifado no frasco coletor (Fig. 19.8). Em microescala, entretanto, o tamanho do adaptador de Claisen pode fazer com que uma grande quantidade do produto desejado fique retida. Consulte seu professor. Também pode ser utilizado um **balão de três vias** (Fig. 19.9). Pense! E é claro, use vidraria, também.

CLASSE 3: DESTILAÇÃO FRACIONADA

Para separar uma mistura líquida formada por líquidos miscíveis entre si, e que entram em ebulição com uma diferença de temperatura menor que 25°C, deve-se utilizar a destilação fracionada. A aparelhagem da destilação fracionada é praticamente igual àquela da destilação simples, com as modificações mostradas nas Figs. 19.10 e 19.11.

A **destilação fracionada** é empregada quando as substâncias a serem separadas fervem *com uma diferença de temperatura menor que 25°C*. Cada componente é chamado de **fração**. Muito esperto quem deu esse nome, não é? A diferença de temperaturas de ebulição mencionada não deve ser tomada como uma verdade absoluta. Também não espere separações espetaculares. Vamos utilizar a destilação fracionada para separar substâncias com pontos de ebulição próximos. Quão próximos? Essa é uma pergunta difícil. Isso é uma laranja? Essa é uma pergunta mais fácil de ser respondida. Se o roteiro do experimento diz que se deve fazer

uma “destilação fracionada”, pelo menos você vai poder realizá-la de forma adequada.

Como Ela Funciona

Se destilar uma vez é bom, duas é melhor. E cinquenta é melhor ainda. Tem-se um grande número de diminutas destilações ocorrendo nas superfícies do material de **enchimento de coluna**, que pode ser constituído de esferas de vidro, pedaços de vidro, peças de cerâmica, lascas de metal ou, até mesmo, constituído de lã de aço inoxidável.

Ao aquecer-se, a mistura entra em ebulição e o vapor liberado é *mais rico no componente de menor ponto de ebulição*. O vapor sai do balão de destilação e condensa, por exemplo, no primeiro centímetro do recheio da coluna. Assim, a composição do líquido que ficou no balão sofre uma pequena mudança — o líquido fica *mais rico no componente de maior ponto de ebulição*. À medida que mais *desse* líquido ferve, mais vapor é formado, que, misturando-se com a primeira fração, produz um novo vapor com uma composição diferente — *mais rico ainda no componente mais volátil (de menor ponto de ebulição)*. E adivinhe o quê? Esse novo vapor se condensa *no segundo centímetro* do recheio da coluna. E assim por diante.

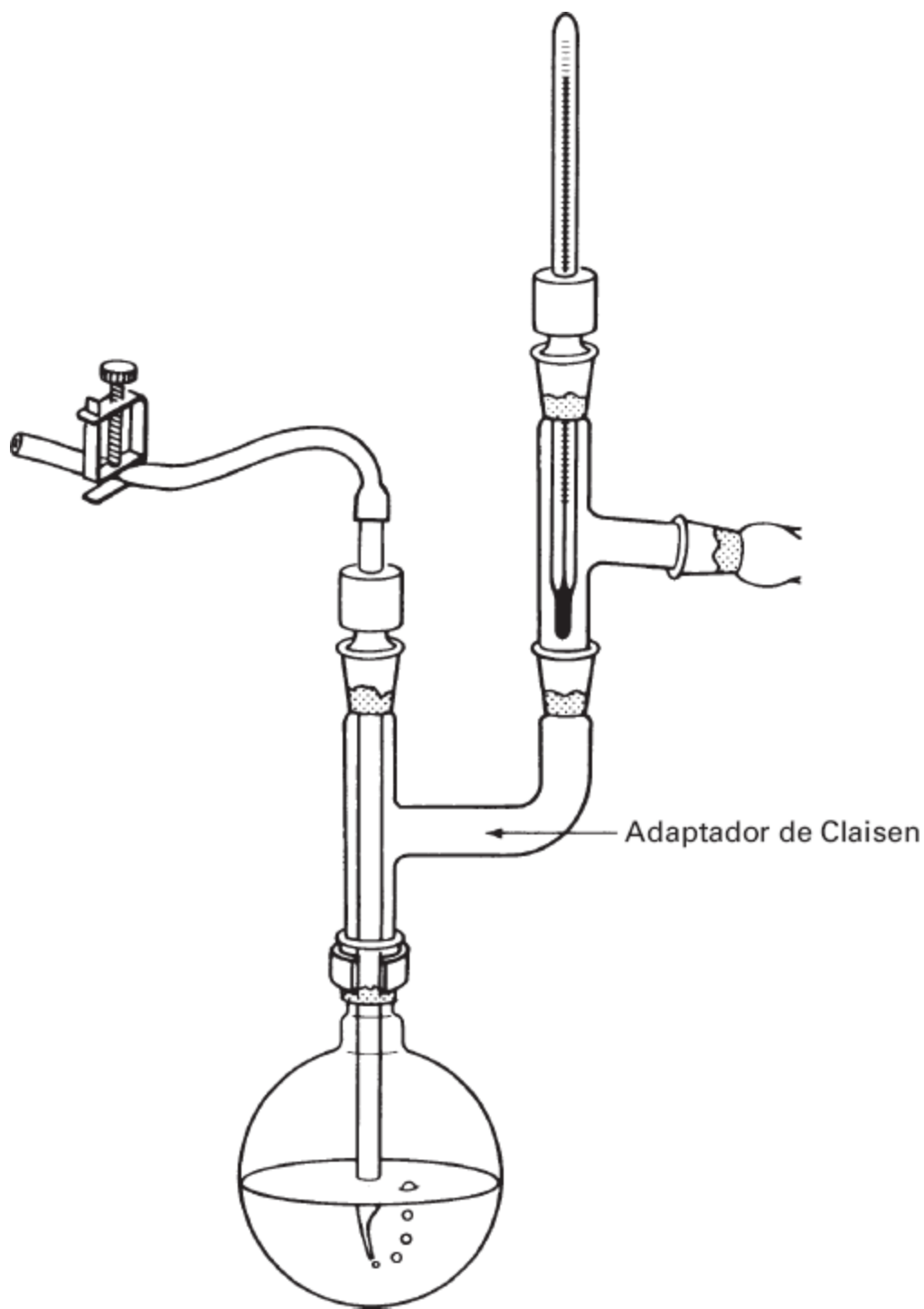


FIGURA 19.8 Um adaptador de Claisen que permite realizar uma destilação a vácuo e medir também a temperatura.

Esses são os chamados **estágios de equilíbrio**. Leva algum tempo para as frações ascenderem na coluna, sentirem-se confortáveis em suas

vizinhanças e encontrarem-se com os vizinhos... E se você *nunca* deixa nem um pouco da mistura líquido-vapor sair da coluna, uma condição chamada **refluxo total**, você pode obter um único componente puro no topo da coluna — mais especificamente, a substância mais volátil, isto é, de menor ponto de ebulição, completamente pura! Essa é a chamada separação ideal.

Ela não é útil quando você tem que manusear uma amostra. Assim, aumente o aquecimento, deixe que ocorra a condensação de uma parte do vapor e *retire a fração de topo*. Isso leva a uma grande perturbação nas condições da coluna. *A condição de não equilíbrio passa a dominar — ocorre um processo de misturação.* Não é mais possível obter um composto puro. Quanto mais rápido for realizada a destilação e, portanto, quanto mais rápido o material é retirado da coluna, maior a **velocidade de saída** — pior fica a situação. Logo, atinge-se a condição de **remoção total** (condição oposta à de refluxo total), quando não há tempo suficiente para que o equilíbrio seja alcançado. Nessa situação não é nem necessário preocupar-se em usar uma coluna de destilação fracionada.

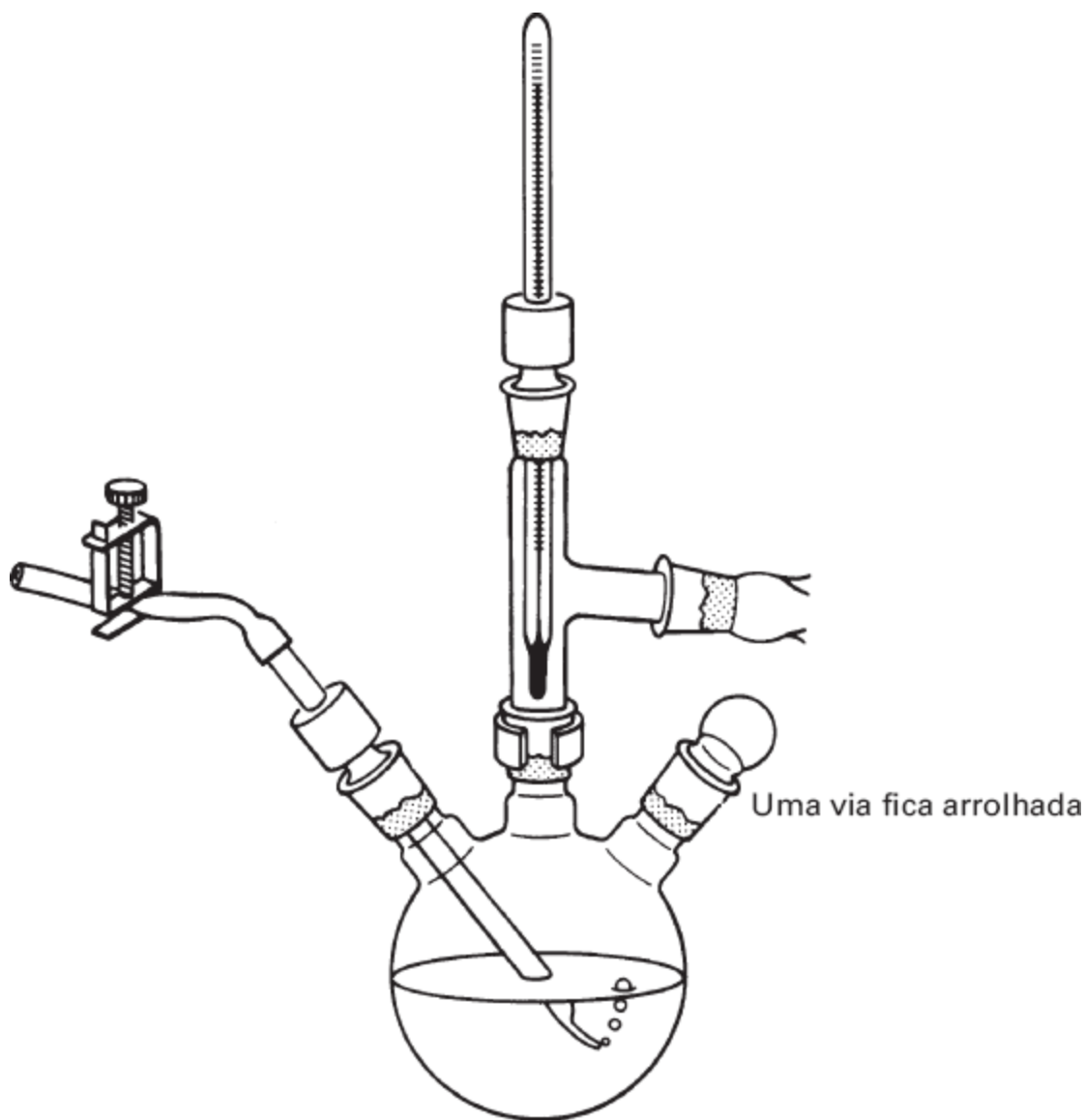


FIGURA 19.9 Uma montagem de múltiplas utilidades empregando um balão de três vias.

Você deve ter um compromisso consigo mesmo. Realize a destilação fracionada *o mais lentamente possível*, mesmo que exista a possibilidade de a aula prática acabar antes. Desacelere a velocidade das suas destilações fracionadas. Em geral, é aconselhada uma velocidade de gotejamento, de cerca de 5-10 gotas por minuto, de líquido no frasco coletor. Leva algum tempo, e também é necessária alguma prática para você avaliar a melhor velocidade, para realizar uma melhor separação. Consulte o seu professor.

Observações sobre a Destilação Fracionada

1. Leia todas as observações sobre a Classe 1 (destilação simples).
2. Esteja *certo* de não ter confundido **coluna** com **condensador**. A *coluna é mais larga e tem pequenas projeções internas no vidro*, na parte inferior, que servem de suporte para o enchimento.
3. *Não quebre essas projeções de vidro!*
4. Não circule água pela camisa de vidro da coluna!
5. Às vezes, pode-se usar a coluna *sem* enchimento. Isso também está correto.

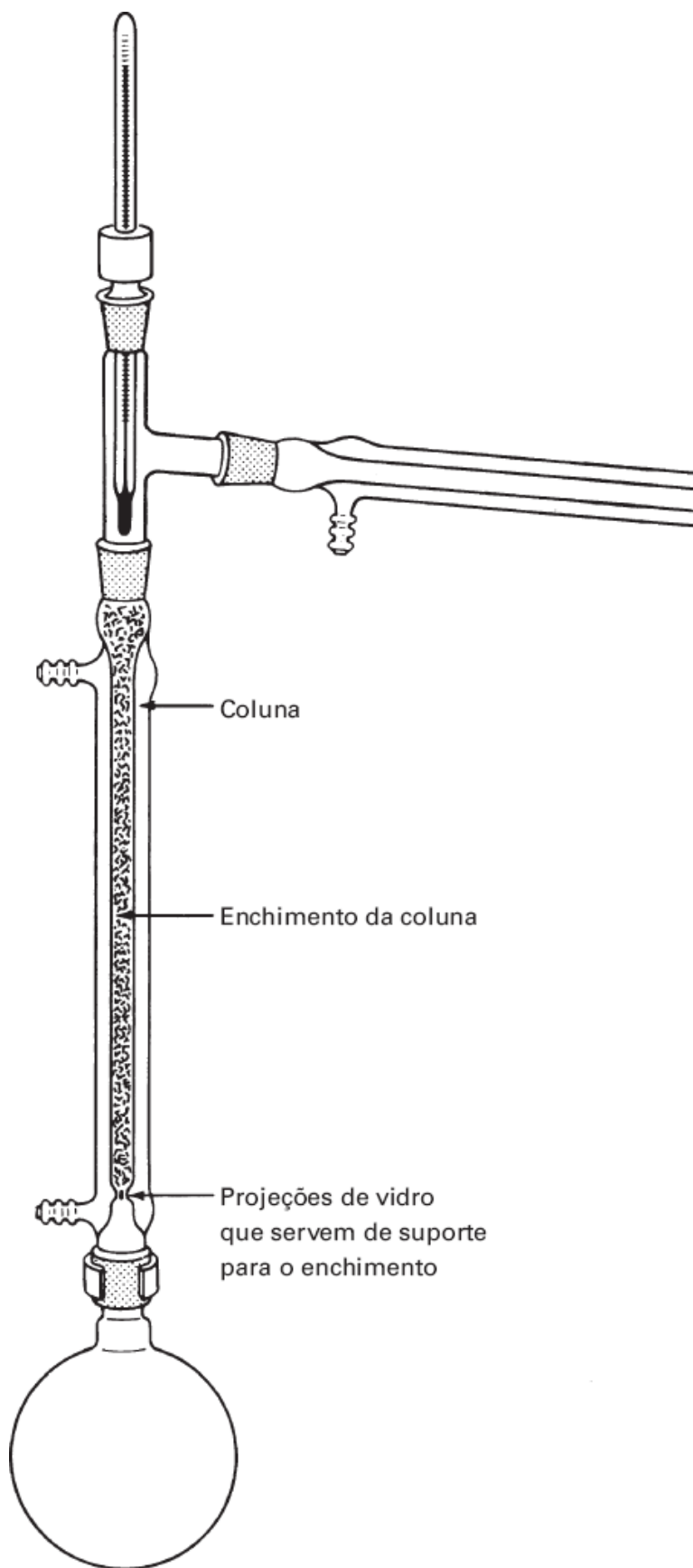


FIGURA 19.10 Uma aparelhagem para destilação fracionada.

6. Caso seja necessário, e geralmente o é, coloque dentro da coluna um chumaço de lã metálica resistente, *próximo às projeções de vidro*, para sustentar as peças do enchimento. Também pode ser usado como enchimento apenas a lã de aço inoxidável. Você poderá observar que ela serve como seu próprio suporte.

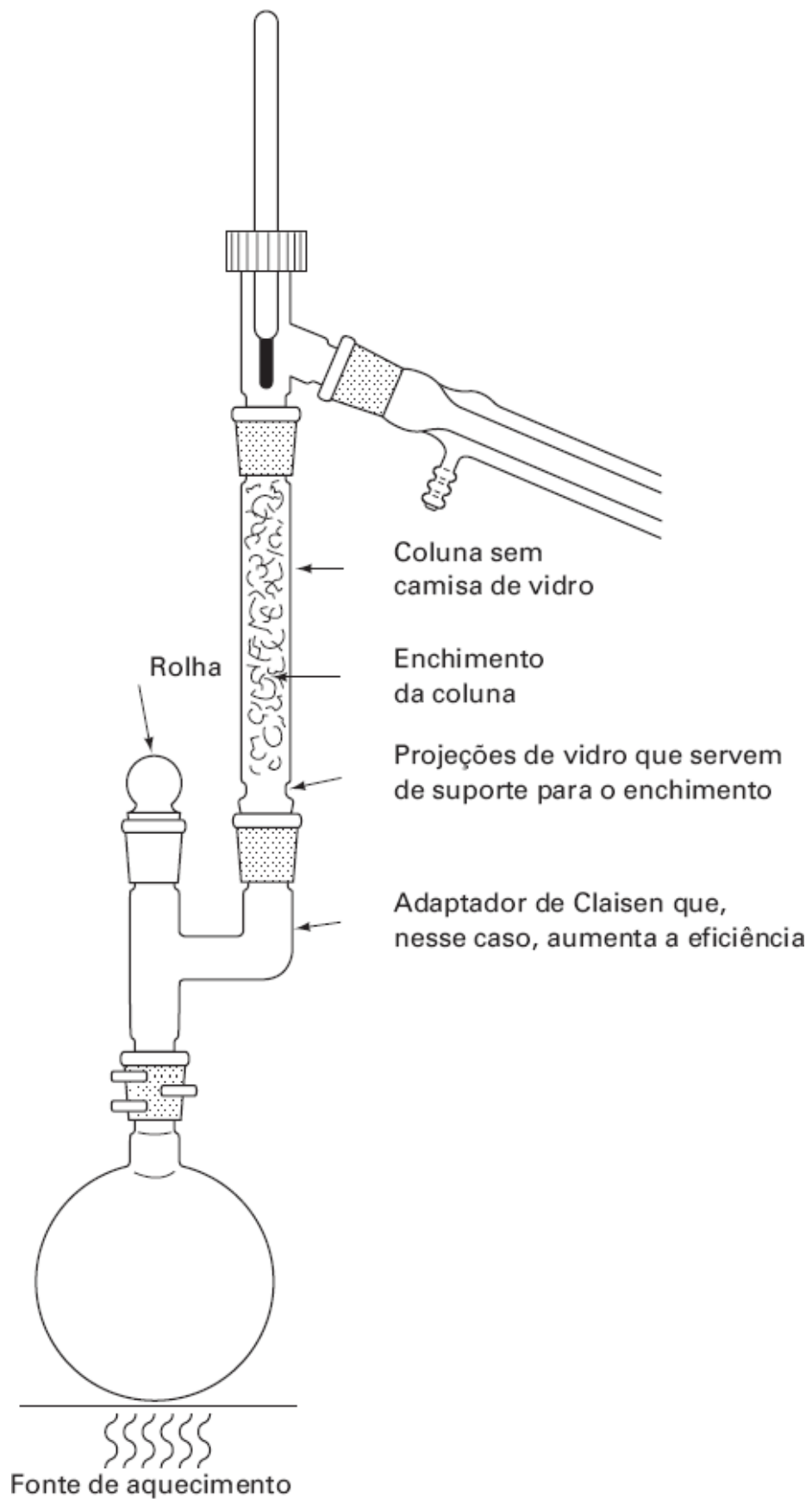


FIGURA 19.11 Outra aparelhagem para destilação fracionada.

7. Adicione o enchimento da coluna. Agite levemente a coluna, para ter certeza que nenhuma das peças do enchimento possa cair, posteriormente, no balão de destilação.
8. Devido à grande área superficial do enchimento, muito líquido pode ficar *retido* no enchimento da coluna. Esse fenômeno chama-se **retenção da coluna**, *uma vez que ele refere-se ao material que fica preso na coluna. Tenha certeza, ao começar a destilação, que existe material suficiente, para evitar que sua totalidade fique retida no enchimento da coluna.*
9. Um **solvente** pode ser utilizado para ajudar a retirar a substância desejada da superfície do material de enchimento. Esse solvente tem que ter *um ponto de ebulição muito alto, comparativamente às substâncias que estão sendo fracionadas*. Após coletar a maior parte de uma dada fração, uma parte do material fica retida na coluna. Dessa forma, coloque o solvente adequado no balão de destilação, aqueça-o e comece a destilar esse solvente. À medida que o solvente ascende pela coluna, o material de enchimento é aquecido, fazendo com que a substância desejada seja removida do enchimento da coluna, e mais da substância que se deseja destilar é produzida. Interrompa o recolhimento quando a temperatura começar a subir — isto é, o solvente começa a sair. Tomando um exemplo, pode-se esperar que o *p-xileno* (p.eb. 138,4°C) seja um excelente solvente para uma dada substância que entra em ebulição a uma temperatura menor que, por exemplo, 100°C.

Mas é preciso ter muito cuidado com os mortalmente perigosos azeótropos.

AZEÓTROPOS

De vez em quando você mistura dois líquidos e depois descobre que não consegue separá-los totalmente. Não estou me referindo ao caso da utilização de uma aparelhagem ruim, ou ao caso do emprego de uma técnica experimental inadequada, ou qualquer outro tipo de desculpa insatisfatória. Pode ter ocorrido, nesse caso, a formação de um **azeótropo**, uma mistura que apresenta *ponto de ebulição constante*.

Um dos azeótropos mais conhecidos é o azeótropo álcool etílico-água. Esse azeótropo, uma mistura com 95,6% de álcool e 4,4% de água, ferve até a última gota a uma *temperatura constante*. Pode parecer um pouco estranho, pois você aprendeu que um líquido está puro se ferve a uma temperatura constante. E você que pensou que estava tudo muito claro!

Existem dois tipos de azeótropos. Quando o azeótropo evapora primeiro, chamamos de **azeótropo de mínimo**. Após esse azeótropo ter sido totalmente destilado, caso ainda haja algum componente da mistura líquida, só então esse componente será destilado.

Quando qualquer um dos componentes da mistura líquida sai primeiro, seguido pelo azeótropo, tem-se um **azeótropo de máximo**.

Questão de prova:

Cinquenta mililitros de certo líquido ferve a 74,8°C, do início ao fim de sua destilação. Assim, como não existe uma ampla faixa de ebulição, podemos admitir que esse é um líquido puro?

Não. Esse líquido pode ser uma mistura de ponto de ebulição constante, um azeótropo.

Você pode perceber que é muito importante uma escolha cuidadosa do solvente mencionado. Seguramente, a água (p.eb. 100°C) é suficientemente quente para expulsar o álcool etílico (p.eb. 78,3°C) de

qualquer tipo de enchimento de coluna. Infelizmente, a água e o álcool etílico formam um azeótropo, e a técnica não vai funcionar. (Veja, *por favor*, o Capítulo 34, “Teoria da destilação”)

CLASSE 4: DESTILAÇÃO POR ARRASTE

DE VAPOR

Alcatrão e misturas de óleos não se dissolvem bem em água (pelo menos, não muito bem), assim temos que utilizar uma destilação por arraste de vapor. O processo é muito parecido com o da destilação simples, mas deve-se ter uma maneira de colocar *água quente dentro da aparelhagem* sem a interrupção da destilação.

Por que fazer uma destilação por arraste de vapor? Se o material que se deseja destilar é *muito pouco solúvel em água*, podendo se decompor no seu ponto de ebulição, e a ebulição é extremamente turbulenta em uma destilação a vácuo, é melhor realizar uma **destilação por arraste de vapor**. O aquecimento de uma substância na presença de vapor faz com que essa substância ferva a uma temperatura mais baixa. Esse fato se deve a fatores tais como as pressões parciais da água e dos óleos orgânicos.

Existem duas formas de se produzir o vapor: externamente e internamente.

Destilação por Arraste de Vapor Externo

Em uma **destilação por arraste de vapor externo**, o vapor, gerado externamente, é levado para dentro do sistema, após passar por um *trap* de água. O vapor, em geral, sai através de uma **torneira de vapor**, na bancada de laboratório. É a maneira clássica. É a maneira complicada. É a maneira perigosa.

1. Monte completamente a aparelhagem para a realização da destilação por arraste de vapor. Tenha *tudo* pronto para começar. Isso significa ter o material a ser destilado dentro do balão de destilação, o *trap* de vapor conectado, condensadores conectados e preparados, um frasco coletor grande, e assim por diante. Tudo o que falta a ser feito é conectar uma simples mangueira da saída da torneira de vapor até o seu *trap*, e começar a injetar o vapor no sistema.
2. *Peça ao seu professor para verificar sua aparelhagem antes de começar a destilação!* Eu não enfatizo essa advertência tão veementemente quanto é necessário nessa folha de papel. Interromper uma destilação por arraste de vapor externo só porque você está desatento essa manhã seria um verdadeiro sofrimento.
3. Conecte um pedaço de mangueira à torneira de vapor da bancada, colocando a outra extremidade da mangueira no ralo de uma pia.
4. Agora, tenha muito cuidado! Lenta e cuidadosamente, abra a torneira de vapor. Geralmente, você vai ouvir uma série de barulhos diferentes, ruídos e pancadas, e, depois, uma mistura de ferrugem, óleo e água suja começa a aspergir. Então, saem algumas golfadas de vapor e, finalmente, o vapor começa a fluir. Parabéns, você acaba de *purgar a linha de vapor*. Feche a torneira de vapor, espere o tubo de borracha esfriar um pouco, e então...
5. Cuidadosamente (**Atenção** — pode estar quente!) conecte a mangueira que vem da torneira de vapor na entrada do *trap* de vapor.
6. Abra o dreno do *trap* de vapor e depois reabra com muito cuidado a torneira de vapor. Deixe sair do *trap* a água condensada que possa existir; a seguir, cuidadosamente, feche a pinça do dreno. Tenha cuidado.

7. Temos, agora, vapor passando pela aparelhagem de destilação, e assim que o produto começar a sair estaremos fazendo uma destilação por arraste de vapor. Periodicamente, abra o dreno do *trap* de vapor (**Atenção** — quente!) para drenar o vapor condensado.
8. A princípio, pode-se destilar tão rapidamente quanto se pode admitir o vapor d'água no sistema, *desde que todo vapor seja condensado* e não escape para o laboratório. Algumas vezes, ao fazer-se uma destilação por arraste de vapor, é necessário conectar-se dois condensadores em série, fazendo, assim, um supercondensador. Consulte seu professor.
9. Quando você tiver terminado (veja “Observações sobre a destilação por arraste de vapor”, adiante), feche a torneira de vapor, espere a aparelhagem esfriar e desmonte toda a aparelhagem.

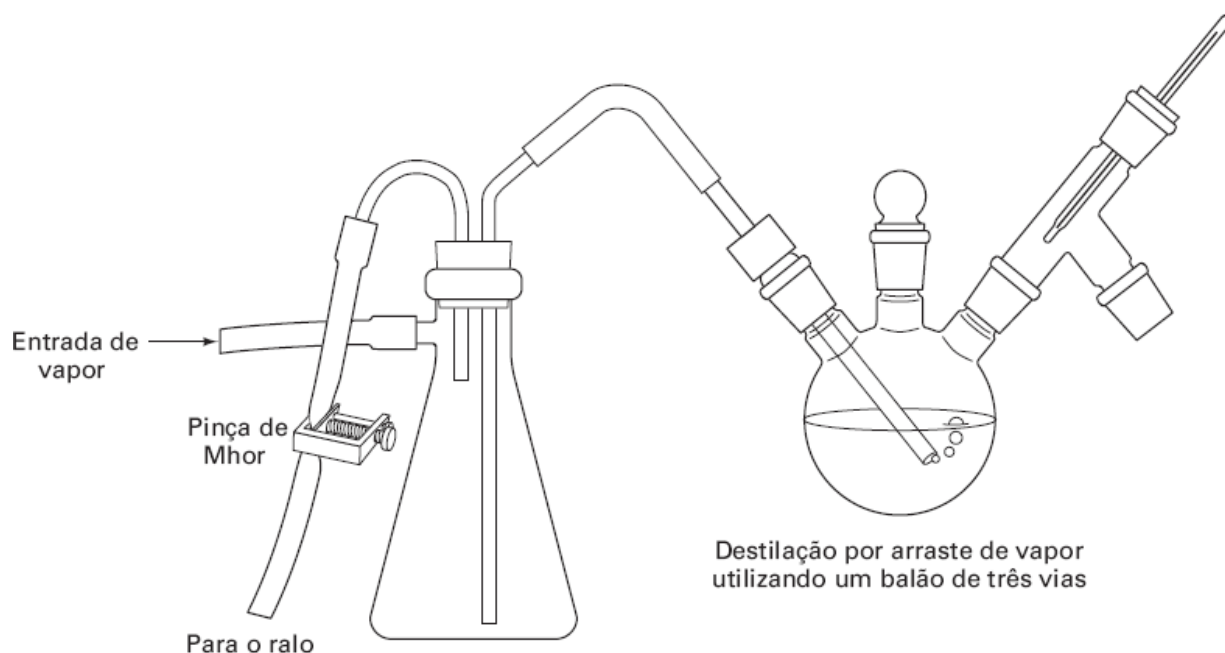


FIGURA 19.12 Um exemplo de *trap* para vapor gerado externamente.

Você pode usar muitos tipos de arranjo de *traps* de vapor em sua montagem de destilação por arraste de vapor. Nas Figs. 19.12 e 19.13 são mostrados dois exemplos. Como esses não são os únicos arranjos de *traps*

possíveis, você pode ter que usar um modelo de *trap* diferente. O importante é identificar a **entrada de vapor** e o **dreno do trap**, bem como saber como utilizá-los.

Destilação por Arraste de Vapor Interno

1. É possível adicionar água quente ao balão de destilação (Fig. 19.14) que vai se transformar em vapor, constituindo-se assim de uma **fonte interna de vapor**. Esse método praticamente só é utilizado em laboratórios de química orgânica de graduação, pela simples razão de que é muito simples.
2. Adicione ao balão de destilação um volume de água de pelo menos três (talvez mais) vezes o volume da amostra. Não encha o balão mais do que a metade (talvez três quartos). Você tem que ter cuidado. Muito cuidado.
3. Periodicamente, adicione mais *água quente*, quando necessário. Quando a água ferve, tornando-se vapor, ela sai do balão de destilação arrastando o produto desejado.

OBSERVAÇÕES SOBRE A DESTILAÇÃO

POR ARRASTE DE VAPOR

1. Leia todas as observações referentes à destilação Classe 1.
2. Coloque uma alíquota do destilado, o material que sai do condensador, em um pequeno tubo de ensaio. Observe essa amostra. Caso seja possível observar *duas camadas*, ou se o *líquido está turvo*, sua destilação ainda não acabou. O seu produto ainda está saindo. Continue a destilação, adicionando periodicamente água quente para

gerar mais vapor. *Caso não seja possível observar duas camadas, não pense que a destilação terminou.* Se sua amostra é levemente solúvel em água, as duas camadas, ou a turbidez, podem não ser observadas. Tente utilizar o *salting out*. Essa técnica já foi discutida previamente relacionada com a **extração** e com a **recristalização** (veja “Salting out” no Capítulo 13 e “Dicas sobre extração” no Capítulo 15). Adicione um pouco de sal à solução recolhida no tubo de ensaio, agite o tubo de ensaio para dissolver o sal. Se você tiver sorte, mais produto pode ser retirado da camada aquosa, formando uma *nova camada*. Caso isso ocorra, mantenha a *destilação por arraste de vapor* até que nenhum produto apareça quando a solução do tubo de ensaio for tratada com sal.

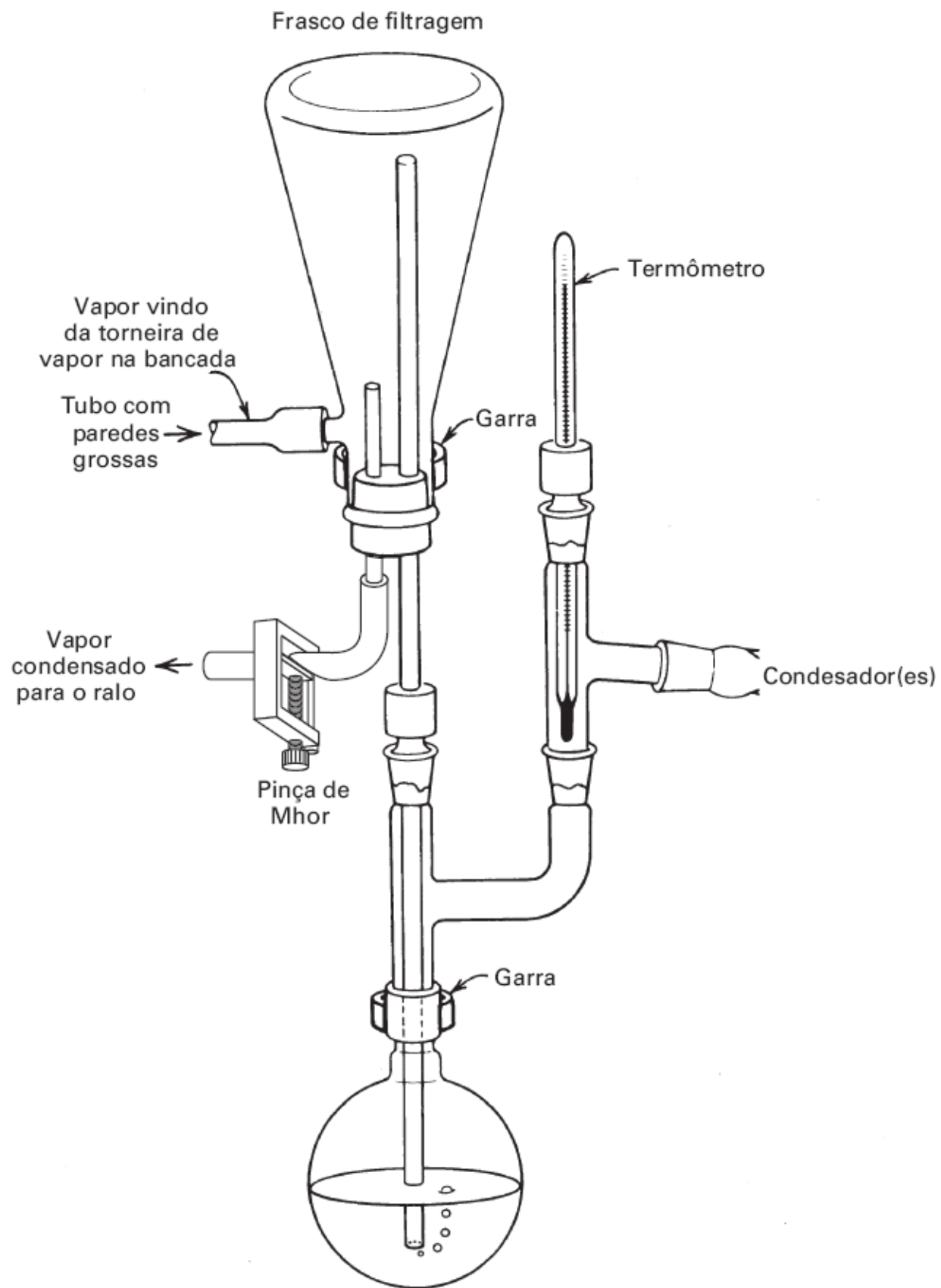


FIGURA 19.13 Um segundo exemplo de *trap* para vapor gerado externamente.

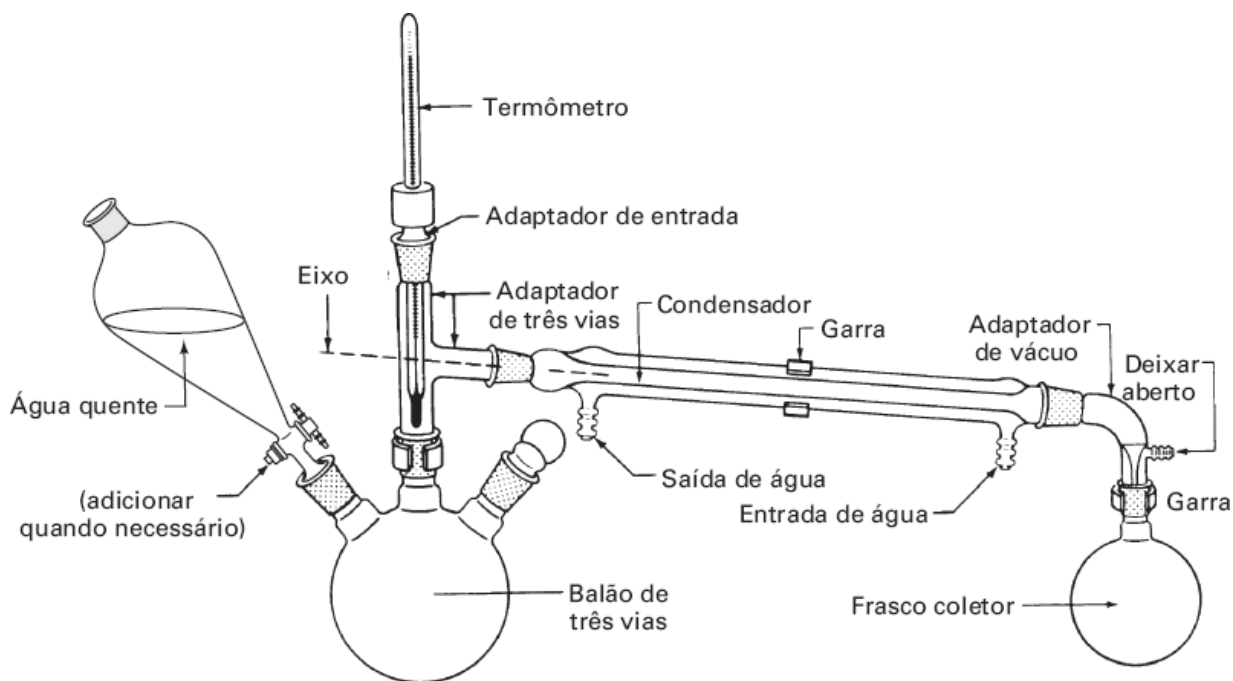


FIGURA 19.14 Uma aparelhagem para destilação por arraste de vapor interno.

3. Devem existir duas camadas líquidas no frasco coletor, ao fim da destilação. Uma delas é *praticamente água pura*; a outra é *praticamente o produto*. Pegue um tubo de ensaio pequeno (10 x 75 mm) e coloque cerca de 0,5-1,0 mL de água. Agora, adicione 2-4 gotas da camada que você *acha* que é a camada aquosa e agite vigorosamente o tubo de ensaio. Se o líquido *não se dissolver* na água, essa *não é* a camada aquosa. O líquido pode ir para o fundo do tubo de ensaio, pode ficar sobrenadante, fazer *ambas* as coisas e até mesmo *tornar a água turva!* Entretanto, o líquido *não se dissolve*.
4. Se for necessário obter mais material orgânico, é possível fazer uma **retroextração** com um solvente imiscível (veja “O caminho para a recuperação — retroextração” no Capítulo 15).

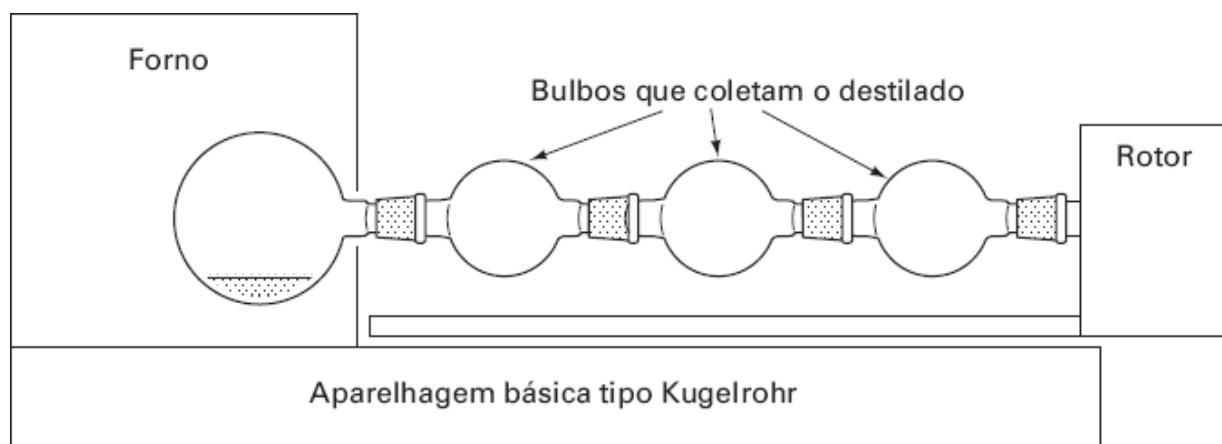


FIGURA 19.15 Um esquema simples de uma aparelhagem para destilação bulbo-para-bulbo do tipo Kugelrohr.

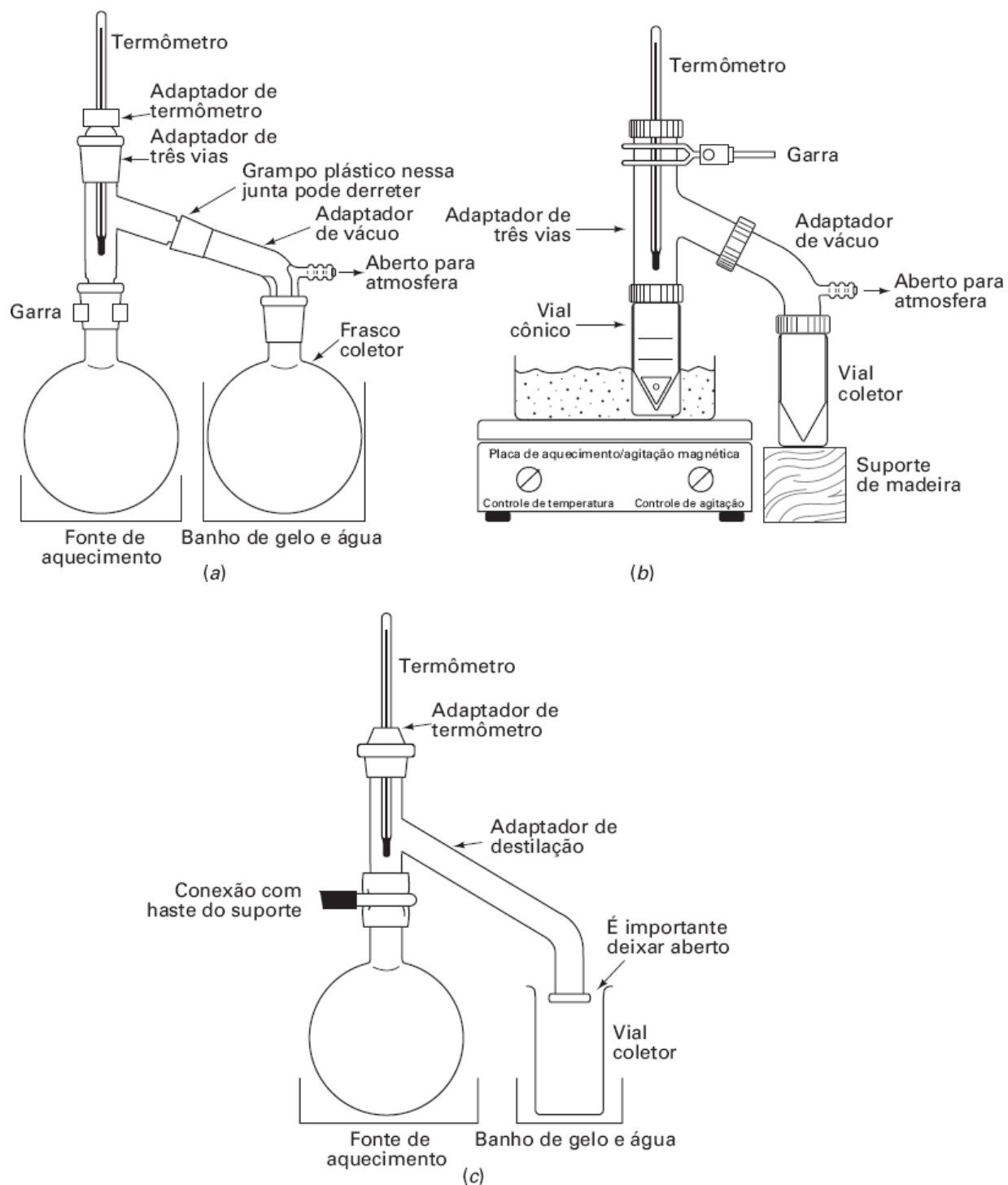


FIGURA 19.16 Aparelhagens falsas de Kugelrohr utilizando: (a) vidraria com juntas padronizadas, (b) vidraria em microescala e (c) vidraria Williamson do tipo tubo de ensaio.

SIMULANDO UMA DESTILAÇÃO BULBO- PARA-BULBO: UM FALSO DESTILADOR DO TIPO KUGELROHR

Caso seja necessário destilar uma pequena quantidade de produto e não se deseje perder muito produto na superfície de condensadores, adaptadores e vidrarias afins, é aconselhável utilizar um destilador do tipo Kugelrohr (Fig. 19.15). O líquido a ser destilado é colocado em um balão, dentro de um forno, e destila de bulbo para bulbo com muito pouca perda de material. Para melhorar, o conjunto dos bulbos (e o balão) giram como um evaporador rotatório (veja “O evaporador rotatório” no Capítulo 21) permitindo, assim, que o material recubra os balões e destile sobre a superfície muito maior das paredes dos balões. Excelente mas caro, e em um laboratório lotado de estudantes seria um grande estorvo se cada aluno tivesse o seu aparelho.

O que fazer, então? Bem, temos apenas que montar um destilador do tipo Kugelrohr falsificado. Conectamos dois balões por meio de um de um adaptador de vácuo e uma cabeça de destilação, produzindo então um destilador falso de Kugelrohr. Ok, não é uma verdadeira aparelhagem de destilação bulbo-para-bulbo, e ela também não gira; entretanto é o menor caminho de destilação que se pode fazer em um laboratório de química orgânica de graduação, excetuando-se o destilador de Hickman em microescala (veja “Destilação em microescala” no Capítulo 20). Montagens do tipo Kugelrohr falso, utilizando vidraria com juntas padronizadas, vidraria em microescala e vidraria Williamson do tipo tubo de ensaio são apresentadas na Fig. 19.16.

EXERCÍCIOS

1. Com frequência, um produto puro, sob destilação, dá inicialmente um líquido turvo. Essa observação foi denominada “destilação por arraste a vapor reversa”. Explique.
2. Defina ponto de ebulição.
3. Em uma destilação a vácuo você tem que começar a agitação, aplicar o vácuo e, então, aplicar o aquecimento. O que aconteceria em uma destilação se você seguisse essas instruções em outra ordem?
4. Por que uma alta velocidade de refluxo (veja “Teoria da destilação” no Capítulo 34) é considerada desejável para o fracionamento eficiente com uma coluna?
5. Você adicionaria pérolas de vidro para reduzir o superaquecimento em uma destilação a vácuo?
6. Por que usar uma armadilha (*trap*) de água em uma destilação a vácuo? O que faz mais sentido: conectar a saída lateral do balão a uma fonte de vácuo e o tubo central ao sistema, ou vice-versa?
7. Explique um pouco mais como as misturas azeotrópicas de máximo e de mínimo se comportam ao longo de uma destilação em uma temperatura menor que a temperatura azeotrópica e em uma temperatura maior do que a temperatura azeotrópica.
8. Se a fonte de calor em uma destilação é uma manta de aquecimento, por que ela deve ser montada em um recipiente de tal forma a não ficar em repouso sobre a bancada do laboratório? Por que o balão de destilação deve ser preso de forma que não caia? Imagine que ocorra um problema que exige que você retire imediatamente o calor do

balão de destilação. Pense sobre isso e volte às outras duas questões deste exercício.

9. Você normalmente não usa um grampo plástico de Keck para prender o balão de destilação ao restante da montagem. Por que não? A propósito, quão difícil é remover um grampo de Keck derretido da vidraria?

OceanofPDF.com

DESTILAÇÃO EM MICROESCALA

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



FOCALIZANDO O PROBLEMA

Antes de você começar a ler este capítulo, leia “Classe 1: Destilação simples” (Capítulo 19), assim você poderá entender melhor do que trataremos neste capítulo e, assim, poderá montar o mesmo tipo de aparelhagem e fazer as mesmas destilações para as mesmas classes que você sempre fez.

Isso não é totalmente verdadeiro. Ao utilizar essa aparelhagem de microescala (0,01 mol), tem-se cerca de duas gotas de líquido para ser destilado. Se eu fosse você, procuraria o professor antes de usar qualquer uma dessas técnicas para menos de 10 mL de líquido.

Classe 1: Destilação Simples

Talvez você utilize um vial cônico, e não um balão de fundo redondo, mas a montagem e a operação são as mesmas que para o caso de aparelhagens maiores. **Observação:** As mangueiras que conduzem a água para o resfriamento podem ficar muito pouco flexíveis; assim, qualquer movimentação das mangueiras pode provocar um desalinhamento da montagem dessa aparelhagem de dimensões reduzidas.

Classe 2: Destilação a Vácuo

Uma vez que a aparelhagem é muito pequena, e também a sua amostra, você terá que ter um cuidado redobrado na destilação a vácuo. Com a vidraria com junta-padrão de $\text{T } 14/20$ (que é um pouco maior), a operação é idêntica àquela dos tamanhos de junta-padrão $\text{T } 24/40$ e $\text{T } 19/22$. Eu ainda não *tenho* a aparelhagem com junta-padrão $\text{T } 14/10$, assim só poderei

especular. Você vai se divertir, da mesma maneira, ao utilizá-la. Tenha, também, cuidado com a mangueira de vácuo. Ela pode estar tão rígida que pode puxar a aparelhagem, provocando seu desalinhamento.

Ah! Leia a discussão da seção “Vedação com o anel” para ter uma visão da destilação a vácuo em microescala (veja o Capítulo 5, “Juntas em microescala”).

Classe 3: Destilação Fracionada

Você provavelmente substituirá um **condensador a ar** por uma coluna de destilação. Como um tubo reto sem camisa de refrigeração, o condensador a ar não é muito eficiente. Eu teria muito cuidado ao enchê-lo com qualquer tipo de recheio; a retenção de líquido, por menor que seja, pode segurar uma grande quantidade do seu produto.

Classe 4: Destilação por Arraste de Vapor

Para amostras tão pequenas só é possível utilizar uma destilação por arraste de vapor interno. Com um equipamento em microescala, pode-se injetar a água com uma seringa, em vez de abrir a aparelhagem, perdendo, assim, menos produto. Lembre-se: se a sua amostra é muito pequena, consulte seu professor em caso de problemas.

DESTILAÇÃO EM MICROESCALA II: O

DESTILADOR DE HICKMAN

Quando você dispõe de apenas 1-2 mL de líquido para destilar, o destilador de Hickman é provavelmente sua única saída (Fig. 20.1).

A Montagem do Destilador de Hickman

1. Monte a placa de aquecimento/agitação magnética e o banho de areia. Eu suponho que você *possa* colocar um termômetro no banho de areia para que tenha uma ideia de quão quente está a areia.
2. Coloque a amostra a ser destilada em um vial cônico de tamanho apropriado. Duas coisas: não encha o vial acima de sua metade, e não use um vial tão grande que o líquido venha a desaparecer. Um vial com menos de um terço cheio levará a uma perda muito grande do produto em suas paredes.
3. O vial pode virar facilmente. Mantenha-o apoiado, ou preso com uma garra até que você esteja pronto para usá-lo.

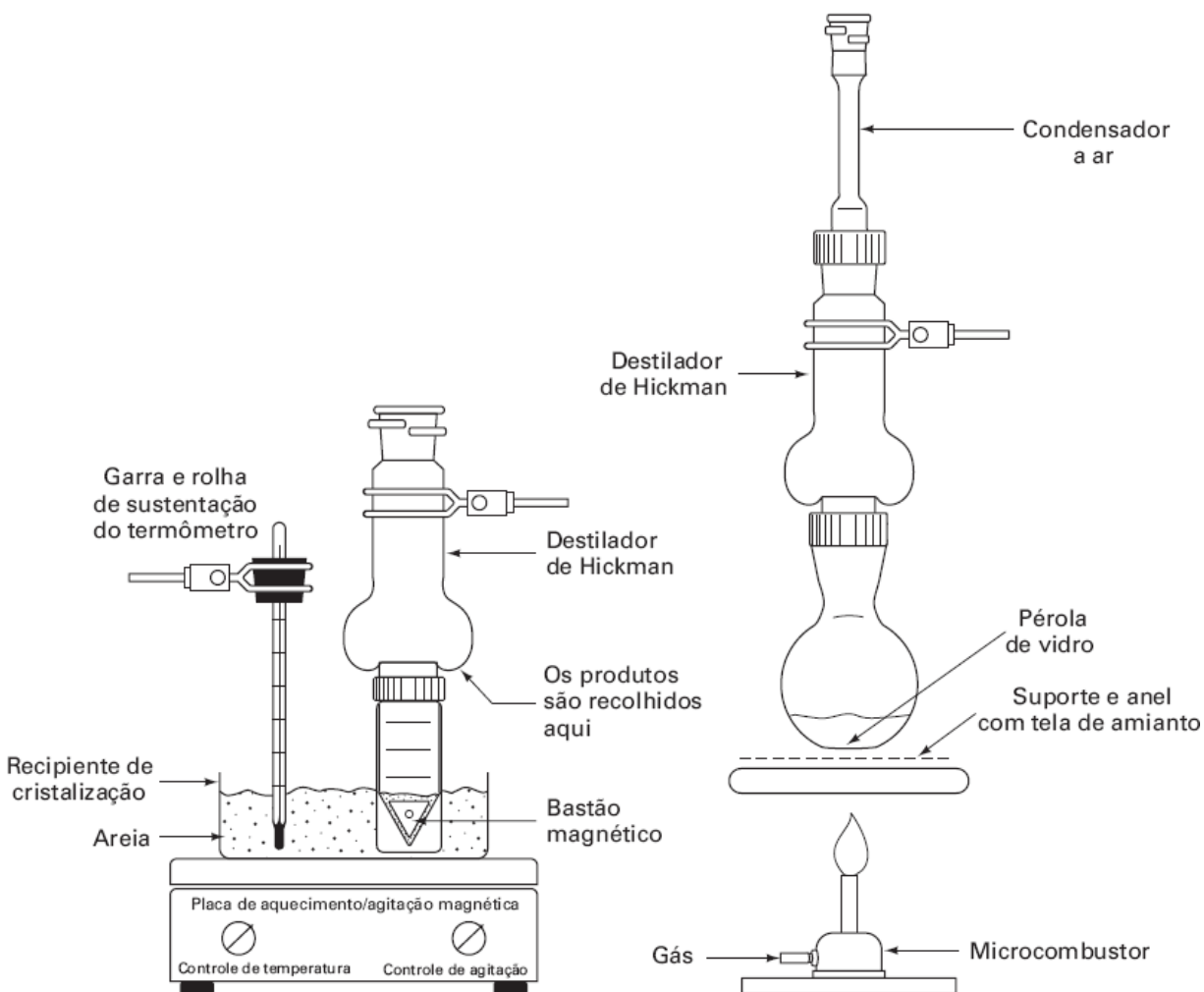


FIGURA 20.1 Duas montagens diferentes utilizando o destilador de Hickman.

4. Coloque uma micropérola de vidro *ou* um bastão magnético, nunca os dois, dentro do vial.
5. Coloque uma garra, aberta e parcialmente fixada, em posição horizontal no suporte, para prender o destilador de Hickman na posição desejada.
6. Coloque o vial cônico dentro da areia, na profundidade desejada. Segure o vial pela parte superior.
7. Coloque o destilador de Hickman sobre o vial. Agora, embora tenhamos a sustentação da areia, essa montagem tem um peso maior

em seu topo, podendo tombar. Segure o vial e o destilador pela região de encontro entre os dois.

8. Aproxime a garra e/ou o conjunto vial/destilador de forma que eles se encontrem. Prenda a garra no topo do destilador. Coloque o vial e o destilador em suas posições finais de repouso; aperte a garra no suporte.
9. Coloque um termômetro, com o auxílio de uma garra e uma rolha, através da abertura do destilador, na altura da junção entre o vial e o destilador. *Não* deixe o termômetro tocar as paredes do vial ou do destilador.
10. Você está pronto para iniciar o aquecimento.

Aquecimento do Destilador de Hickman

Você não tem muito líquido para destilar, então não é necessário muito calor para fazer a amostra entrar em ebulição. Caso não tenha ideia da temperatura de ebulição de sua amostra, aqueça-a cuidadosamente até que tenha início a ebulição; nesse instante, reduza *imediatamente* o aquecimento em 10-20%. É claro que você não se esqueceu de colocar uma micropérola de vidro ou um bastão magnético dentro do vial, não é mesmo?

Ao aquecer a amostra será possível observar um anel de condensação subindo pelo vial. Quando esse anel atinge o bulbo do termômetro, a temperatura aumenta. Como normalmente ocorre, quando houver um **refluxo de líquido** no bulbo e a temperatura se estabilizar, o ponto de ebulição foi atingido.

A seguir, o vapor que entra no condensador condensa-se em suas paredes e escorre acumulando-se no fundo abaulado do destilador (Fig. 20.1). Quando uma quantidade satisfatória de líquido tiver sido recolhida (essa quantidade depende do experimento), você poderá retirá-la utilizando uma pipeta e um bulbo de borracha, tipo conta-gotas.

Recuperando Seu Produto

Caso um termômetro esteja colocado na abertura do **destilador de Hickman**, não será possível retirar o produto utilizando uma pipeta descartável; simplesmente não há espaço, e ponto final. Com a pipeta menor, a de 15 cm, é bem provável que você quebre sua ponta dentro do destilador ao tentar dobrá-la para retirar o produto existente no fundo abaulado do destilador. Também você *pode* acabar quebrando a ponta de uma pipeta de 22 cm, ao tentar introduzi-la na abertura do destilador. Você pode ter a ideia de fazer uma dobra na ponta da pipeta utilizando um combustor e suas habilidades de vidreiro. Utilize um combustor e uma chama pequena e aqueça cuidadosamente o tubo de vidro para evitar que ele se feche, ou derreta — ou seja, pergunte ao seu professor como fazer. Você pode, assim, conseguir uma pequena dobra na extremidade de uma pipeta de 22 cm. Uma ideia que eu ainda não tentei, e não sei por que, seria a de colocar um pequeno pedaço de um tubo coletor de gases — isto é, um tubo de Teflon bem fino e estreito — na ponta da pipeta, e curvá-lo. Dessa maneira você poderia retirar o produto de destilação sem ter que recorrer ao trabalho de vidreiro. Mais uma vez, uma pipeta de 22 cm *é* adequada, mas tenha cuidado.

Um Porto Seguro

É a irritação, não a necessidade, a verdadeira mãe da inventividade, e a irritação em retirar o destilado do destilador de Hickman levou a uma modificação do desenho original com uma saída lateral (Fig. 20.2). A adição dessa saída lateral tornou a remoção do destilado muito mais fácil.

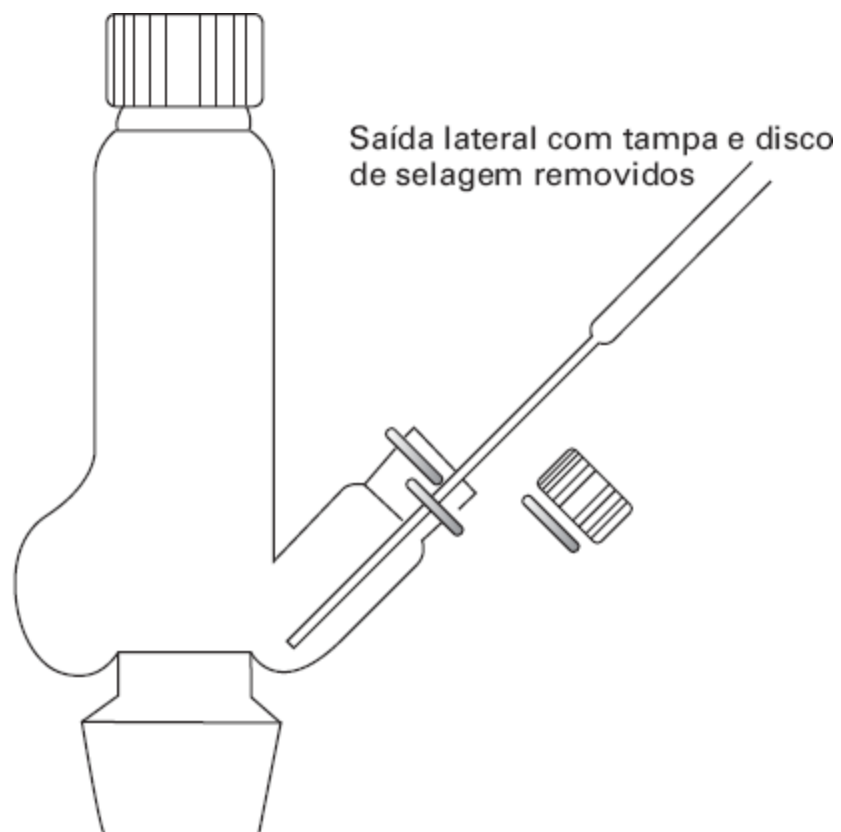


FIGURA 20.2 O destilador de Hickman com uma saída lateral torna mais fácil a retirada do produto.

O EVAPORADOR ROTATÓRIO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



Se seu produto estiver dissolvido em um solvente, você pode destilar o solvente fervendo-o ou evaporar delicadamente o solvente utilizando um **evaporador rotatório**. Esse equipamento é chamado comumente de **rotavapor**, e eventualmente (muito raramente) essa palavra é utilizada como um verbo: por exemplo, “*Rotavapore* a solução até a secura”. Como geralmente o evaporador rotatório em questão é fabricado pela Büchi Corporation, pode ser que, alguma vez, você escute algo do tipo “coloque no Büchi”.

A característica principal do rotavapor é que ele gira o balão, inclinado de certo ângulo, sob vácuo, e o solvente recobre continuamente a parte superior do balão com uma película fina. Essa película fina de solvente cobre uma área grande do balão, de modo que ela evapora rapidamente.

De cima para baixo, o rotavapor Büchi consiste em (Fig. 21.1):

1. **Entrada do solvente por sucção.** Se existe muita solução, você pode sugá-la, balão rotatório abaixo, sem perder nada. Entretanto, caso esteja sendo usado no rotavapor um **trap** (uma **armadilha**) **para respingos**, esse recurso é inútil. Geralmente, você a deixa desconectada e a utiliza para deixar entrar ar no rotavapor, abrindo a torneira na parte de cima.
2. **Torneira na parte de cima.** Observe como a haste aponta para o fluxo do líquido ou gás. Haste longe do tubo de alimentação, torneira fechada; haste do mesmo lado do tubo de alimentação, torneira aberta.

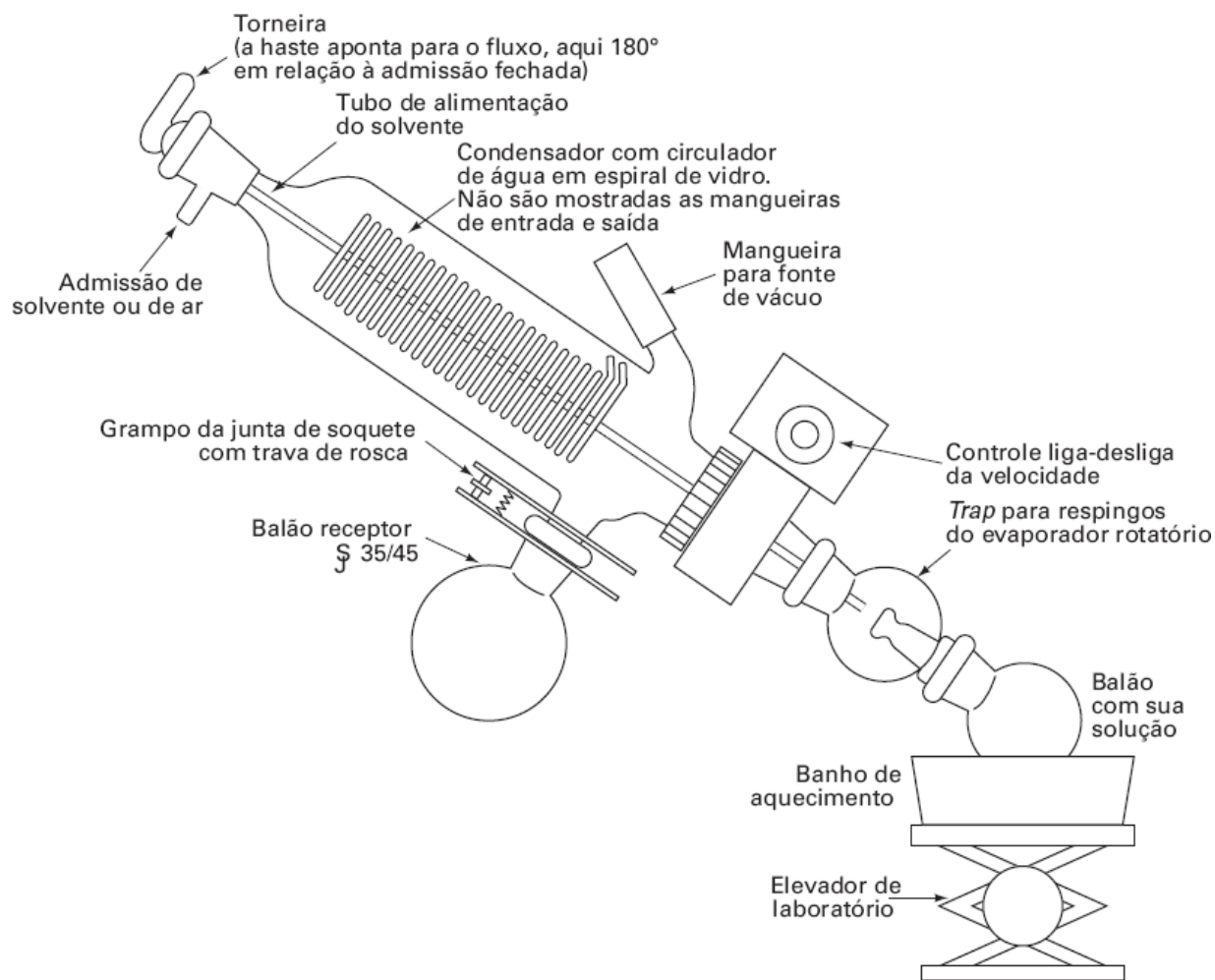


FIGURA 21.1 O evaporador rotatório Büchi.

3. **Condensador.** Esse é um condensador bem interessante, no qual a água de refrigeração escoar através do tubo de vidro comprido e espiralado dentro do condensador. Legal! Na realidade, é exatamente o condensador que explica o desaparecimento virtual de rotavapores de outros estilos, que são tão efetivos e consideravelmente mais baratos. Eles só não são tão legais. Existe um tubo de vidro de alimentação e um de saída (que não é mostrado na Fig. 21.1) “perto da traseira”. Eles ficam tão próximos da conexão da fonte de vácuo que você pode, em princípio, confundir os três, mas uma inspeção detalhada revelará quem é quem.

Conexão do vácuo. É aqui que você conectará a fonte de vácuo.

5. **Grampo da junta de soquete com trava de rosca.** Isso parece e se comporta de forma muito parecida com um pregador de roupa do tipo mola. Exatamente como esse tipo de pregador de roupa, você pressiona as extremidades para abrir as garras do grampo e ajusta as garras em torno da junta do soquete. Então, gira uma rodinha ranhurada para travar as garras em volta da junta. Para remover o grampo, você pode primeiro ter de destravar as garras, desenroscando a rodinha ranhurada. Se não sabe isso, quando for remover o balão receptor, pressionando as extremidades, estas não se moverão. A primeira resposta aqui não é que o grampo está quebrado, mas que você tem de desenroscar a rodinha ranhurada para as pinças se abrirem.
6. **Balão receptor de § 35/25.** Diferente das juntas-padrão, que só podem girar sobre seu eixo, as juntas articuladas — ou simplesmente juntas de soquete — podem girar em quase qualquer direção. Uma junta § 35/25 tem um diâmetro de 35 mm, com um furo de 25 mm que a atravessa.
7. **Controle liga-desliga da velocidade.** O que mais precisa ser dito? Não acione imediatamente esse controle todo para cima. Você pode chegar a velocidades que causam medo.
8. **Trap (armadilha) para respingos do rotavapor** (Fig. 21.2). Se sua solução formar bolhas ou espumar, você pode contaminar o condensador com o que estiver dissolvido no solvente. Daí, o *trap*.
9. **Seu balão.** Além de não poder ficar mais cheio do que pela metade, nada há a dizer aqui: sim, você pode usar grampos para prender o balão, e mesmo o *trap* para respingos no rotavapor, mas eu sempre deixo o vácuo na montagem prender o balão e o *trap*. Tenho sorte, acho.

10. **Banho de aquecimento.** Apenas isso. A menos que o banho tenha termostato, provavelmente é melhor colocar água morna no banho e deixá-la esfriar à medida que a condensação continua. À medida que o líquido evapora a partir das paredes do balão, como é dito nos livros de química, “a fração de moléculas com a energia cinética mais alta” sai, e a solução que está no rotavapor esfria, o que significa que é preciso adicionar mais calor para manter as coisas evaporando na mesma velocidade. Se você se preocupar com isso depois de ter iniciado seu trabalho com o rotavapor, mas antes de elevar o banho de aquecimento, apalpe o balão rotatório. Ele ficará frio.
11. **Elevador de laboratório.** Sobe e abaixa o banho de aquecimento.

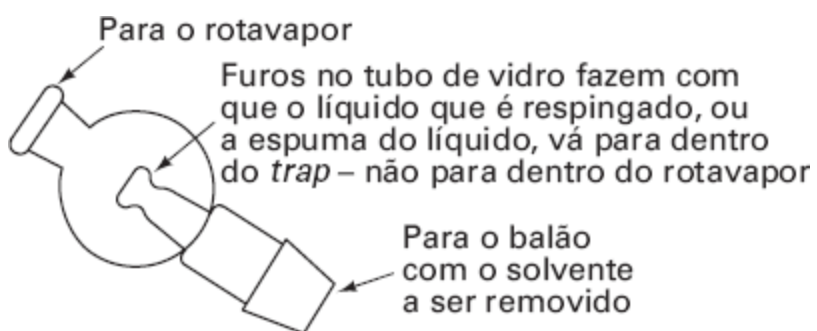


FIGURA 21.2 Um protetor do rotavapor para respingos.

Fazer evaporação no rotavapor é como uma destilação a vácuo, e ao iniciar uma destilação a vácuo, a agitação vem sempre em primeiro lugar, depois o vácuo, depois o calor. Aqui a agitação é substituída pelo giro do balão. Para iniciar a evaporação de uma solução no rotavapor:

1. Tenha certeza de que a torneira de admissão de amostra por sucção está fechada. Geralmente está; apenas certifique-se. Esvazie o balão coletor. Suponha que a última pessoa fez uma evaporação de éter dietílico (p.eb. 34,6°C) e não o limpou. Então, você chega e quer fazer uma evaporação de etanol (p.eb. 78,5°C) no rotavapor. Se ainda houver éter no balão coletor, assim que você faz vácuo no rotavapor o éter começa a refluir, enchendo o rotavapor de vapor de éter. Suas

moléculas de etanol não têm chance. Apenas se assentarão. Então, limpe o balão coletor. Conecte o balão de junta de soquete à junta esférica do condensador e use o grampo especial para prender o balão na saída do condensador. Se você estiver fazendo recuperação de solvente para poder reaproveitá-lo posteriormente, é melhor ter um único rotavapor dedicado a um único solvente. Caso contrário, poderá ter uma contaminação cruzada de um solvente com outro. Limpar e secar o balão coletor pode não ser suficiente. Nesse condensador existe uma área superficial grande.

2. Ligue a água de refrigeração para escoar pelo condensador. Escoamento leve, por favor.
3. Tenha certeza de que a junta de seu balão de fundo redondo se adapta no rotavapor ou de que você tem adaptadores para fixá-lo.
4. Lentamente, sem montar nada ainda, incline o balão de modo que ele fique paralelo à junta do rotavapor. Parte de sua solução derramou? Uma clara indicação de que seu balão está cheio demais. Cheio pela metade é o limite; um pouco menos é melhor. Caso necessário, troque para um balão maior ou terá de fazer evaporação da sua solução por partes no rotavapor.
5. Sem nunca soltar o balão (a menos que ele esteja preso com um grampo), conecte o balão à junta do rotavapor. (Seu balão pode ter um *trap* para respingos conectado a ele, e *ambos* vão na junta do rotavapor.) Ainda segurando o balão, dê partida ao motor que gira o balão. Escolha uma velocidade que você e seu professor possam se sentir confortáveis para trabalhar.
6. Lentamente estabeleça um vácuo no rotavapor. Quando tiver certeza de que há bastante vácuo no rotavapor, de modo que o balão (e o *trap* para respingos) não caia, então, e somente então, largue o balão. Novamente, se você o prendeu à montagem, não precisa esperar que

o vácuo se estabeleça para prender o balão (e o *trap* para respingos) à montagem.

7. Caso exista, erga, com o elevador, o banho de aquecimento que for recomendado para ser utilizado.

Agora, deixe seu balão girar e o solvente evaporar. Uma boa ideia é observar a montagem de vez em quando, para ver até onde desceu o solvente.

Novamente, fazer evaporação no rotavapor é como uma destilação a vácuo, e, ao terminar uma destilação a vácuo, sempre se desliga primeiro o calor, a seguir corta-se o vácuo e depois se desliga a agitação; nesse caso, novamente, a agitação está sendo substituída pelo giro do balão. Quando estiver pronto para retirar o balão do rotavapor:

1. Abaixe ou remova de outra forma qualquer banho de aquecimento.
2. Apoiando o fundo do balão (a menos que o tenha fixado com um grampo na montagem), lentamente deixe o ar entrar no rotavapor; o melhor lugar para fazer isso é por meio da torneira de admissão da amostra por sucção.
3. Desligue o motor responsável pelo giro do balão.
4. Remova seu balão.
5. Desligue o que quer que tenha sido utilizado para estabelecer o vácuo no rotavapor, seja uma trompa d'água ou uma bomba mecânica.
6. Desligue a água de refrigeração.
7. Seja *sensato* e esvazie o balão coletor para a próxima pessoa. Pode haver um recipiente especial para esses solventes. Veja isso com seu professor.
8. O termo *sensato* aplica-se a pessoas de ambos os gêneros. Procure no dicionário.

EXERCÍCIOS

1. Você pesquisou a palavra *sensato*?
2. A última pessoa a utilizar o rotavapor retirou acetona. Você precisa remover etanol. Você deve checar o frasco coletor? Por quê? Se uma pequena quantidade de acetona permanecer no frasco coletor, isso é um grande problema ou não? Por que sim ou por que não?

OceanofPDF.com

REFLUXO E ADIÇÃO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



Cerca de 80% das reações feitas no laboratório de orgânica envolvem uma etapa chamada **refluxo**. Você utiliza um solvente de reação para manter os materiais dissolvidos e em uma temperatura constante por meio da ebulição do solvente, condensação e retorno do mesmo para o balão.

Por exemplo, digamos que você tem de aquecer uma reação até próximo dos 80°C durante 17 horas. Bem, você pode ficar de pé o dia inteiro e olhar a reação. Eu? Vou para o **refluxo**.

REFLUXO-PADRÃO

Normalmente, dizem para você qual solvente utilizar; então, escolher um não deverá ser problema. O que acontece com mais frequência é que você escolhe os reagentes para sua síntese particular, coloca-os em um solvente e **reflui** a mistura. Você ferve o solvente e condensa o vapor do solvente *de modo que TODO o solvente retorne ao balão de reação* (veja “Classe 3: Destilação fracionada” no Capítulo 19). *A temperatura de refluxo é próxima do ponto de ebulição do solvente.* Para executar um refluxo,

1. Coloque os reagentes em um balão de fundo redondo. O balão deverá ser suficientemente grande para conter ambos os reagentes e a quantidade de solvente necessária para dissolvê-los, sem estar muito mais cheio que a metade.
2. Agora, você deve escolher um solvente que
 - a. Dissolva os reagentes à temperatura de ebulição.
 - b. Não reaja com os reagentes.
 - c. Ferva a uma temperatura suficientemente alta para que a reação desejada avance rapidamente.

3. Dissolva os reagentes no solvente. Às vezes, *o próprio solvente é um reagente*. Nesse caso, não se preocupe.
4. Para parar a formação de bolhas, adicione uma pérola de vidro ao balão. Uma barra de agitação magnética (obviamente junto com agitador magnético) também funcionará.
5. Coloque um condensador, na vertical, sobre o balão. Conecte o condensador à torneira de água e deixe correr água através do condensador (Fig. 22.1). Lembre-se: entrada no fundo e saída na parte superior.
6. Coloque uma fonte de calor adequada sob o balão e ajuste o calor para que o solvente condense *no máximo até o meio do condensador*. Você vai ter de ficar perto e observar, já que isso pode levar algum tempo para começar. Lembre que o **tempo de refluxo** começa quando o solvente no frasco começa a condensar e voltar para o frasco, ou seja, **entrar em refluxo**. Uma vez estável a reação, vá fazer outra coisa. Você estará à frente do jogo pelo resto da prática de laboratório.
7. Uma vez que está tudo indo bem, deixe a montagem até o tempo de reação passar. Se for um refluxo de 24 horas, passe arame nas mangueiras de água para que elas não estourem quando você não estiver lá.
8. Ao final do tempo de reação, desligue o calor, deixe a montagem esfriar, desmonte-a e recolha e purifique o produto.

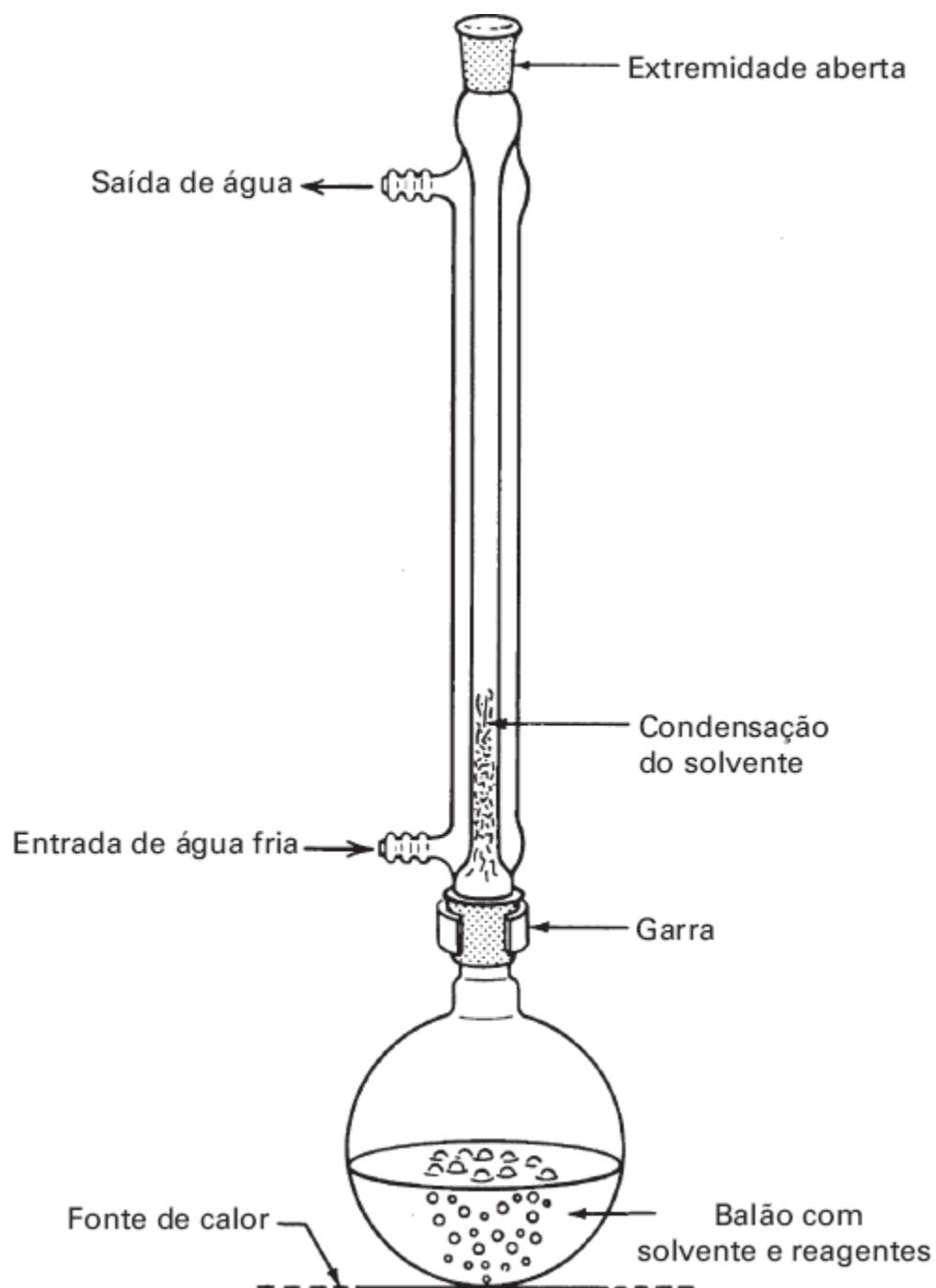


FIGURA 22.1 Uma montagem para refluxo.

UM REFLUXO SECO

Se tiver de manter o vapor d'água atmosférico fora de sua reação, você deve utilizar um **tubo de secagem** e o respectivo **adaptador** na montagem de refluxo (Fig. 22.2). Você pode utilizar esse esquema sempre que precisar manter o vapor d'água fora de qualquer sistema, não apenas da montagem de refluxo.

1. Se necessário, *limpe e seque o tubo de secagem*. Você não precisa fazer uma limpeza profunda, a menos que suspeite que algum agente secante anidro *deixou de ser anidro*. Se houver material empedrado dentro do tubo, provavelmente será inutilizável. Você deverá limpar e recarregar o tubo no início do semestre. Tenha certeza de utilizar cloreto ou sulfato de cálcio *anidro*. Isso deve durar um semestre. Se você for afortunado, um **indicador para Drierite**, um sulfato de cálcio anidro especialmente preparado, pode ser misturado com a Drierite branca. Se a cor for *azul*, o agente secante está bom; se estiver *rosa*, o agente secante deixou de estar seco, e você deverá se livrar dele (veja o Capítulo 10, “Agentes secantes”).
2. Introduza uma bola de *algodão* solta de forma a evitar que o agente secante caia dentro do balão de reação.
3. Monte a aparelhagem conforme mostra a Fig. 22.2, com o *tubo de secagem* e o *adaptador na parte superior do condensador*.

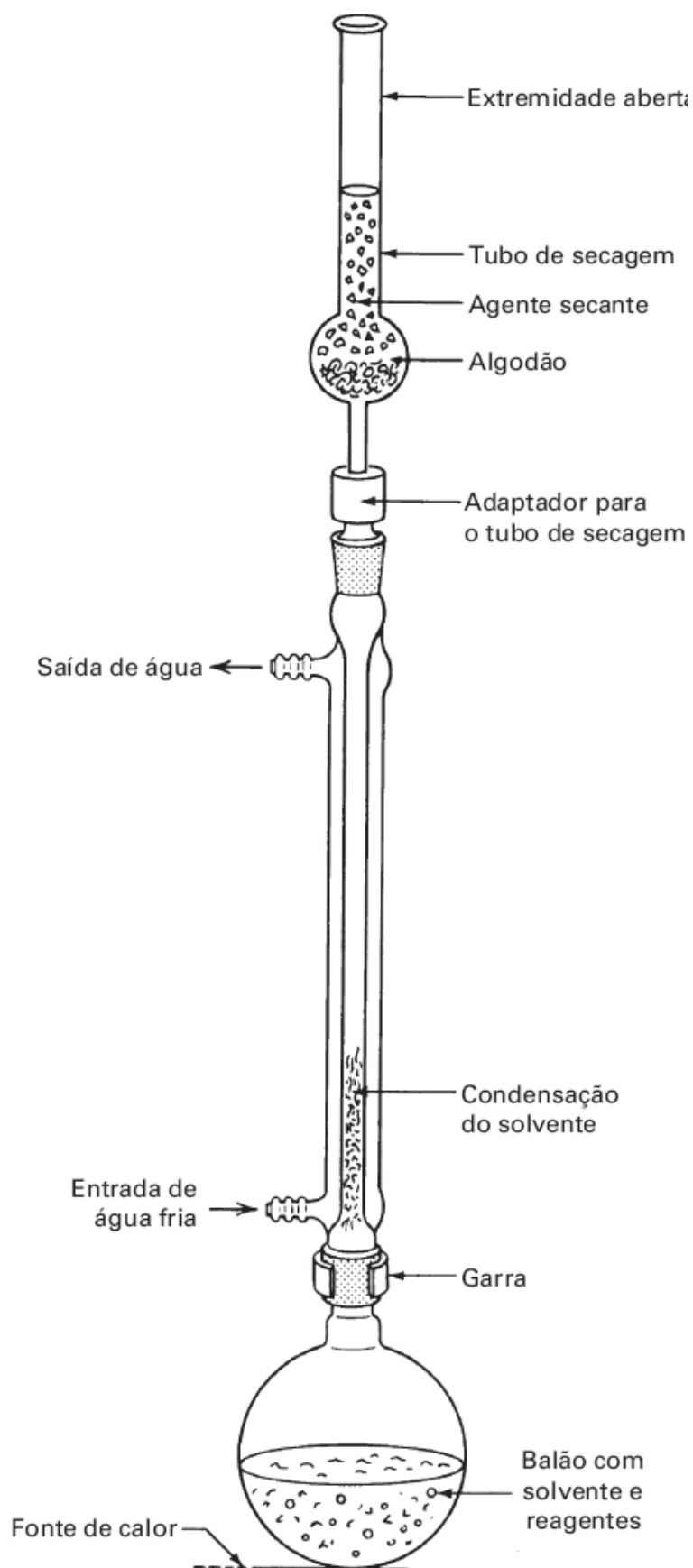


FIGURA 22.2 Montagem de refluxo com tubo de secagem.

4. Nesse momento, os reagentes podem ser adicionados ao balão e aquecidos com a aparelhagem. Geralmente, a aparelhagem é aquecida enquanto está vazia para retirar a água de suas paredes.
5. Aqueça a aparelhagem, geralmente vazia, em um banho de vapor, girando de vez em quando de um quarto toda a montagem, para ter aquecimento uniforme. Pode ser utilizado um queimador, *se não houver perigo de incêndio* e se o aquecimento for feito com cuidado. As juntas de vidro esmerilhado pesadas trincarão se forem aquecidas em demasia.
6. Deixe a aparelhagem esfriar até a temperatura ambiente. À medida que esfria, o ar é retirado através do tubo de secagem antes de atingir a aparelhagem. A umidade do ar fica presa no agente secante.
7. Rapidamente adicione os reagentes ou os solventes secos ao balão de reação, e remonte o sistema.
8. Faça a reação da maneira normal, como um refluxo-padrão.

ADIÇÃO E REFLUXO

Muitas vezes você tem de adicionar um composto a uma montagem enquanto a reação está ocorrendo, normalmente durante um **refluxo**. Bem, ao adicionar novos reagentes, você *não precisa abrir o sistema, deixar vapores tóxicos saírem e adoecer*. Você utiliza um **funil de adição**. Falamos sobre funis de adição junto com **funis de separação** (Capítulo 15) quando estávamos considerando a **haste**, e isso pode ter sido confuso.

Brincadeira de Funil

Olhe a Fig. 22.3a. É um funil de separação real. Você coloca os líquidos, agita e os extrai. Mas você poderia usar esse funil para adicionar material a uma montagem? *NÃO*. Conforme se vê, não existe junta de vidro esmerilhado na extremidade, e apenas juntas de vidro adaptam-se a juntas de vidro. Certo? É claro que sim.

A Fig. 22.3c mostra um **funil de adição com equalização de pressão**. Vê o braço lateral? Lembra-se de quando foi alertado para remover a rolha de um funil de separação para que não criasse vácuo dentro dele assim que você o esvaziasse? Em qualquer caso, o braço lateral equaliza a pressão em ambos os lados do líquido que você está adicionando ao balão, de modo que o líquido escoará livremente sem formação de vácuo e sem que você precise remover a rolha. Esses equipamentos são muito bons, muito caros, muito limitados e muito raros. E se você tentar uma **extração** em um deles, todo o líquido vai se desviar da torneira e correr para fora do tubo, derramando-se sobre o chão à medida que você agita a ampola.

Desse modo, chegou-se a um compromisso (Fig. 22.3b). Como você provavelmente fará mais extrações do que adições, com ou sem refluxo, foi-se o tubo de equalização de pressão, mas restou a junta de vidro esmerilhado. Extrações? Sem problema. A natureza da haste não é importante. Porém, durante adições, você terá de ter responsabilidade por não ocorrer a desagradável formação de vácuo. Você pode remover a rolha de vez em quando ou colocar um **tubo de secagem** e um **adaptador** no lugar da rolha. O adaptador mantém a umidade fora e evita formação de vácuo dentro da ampola.

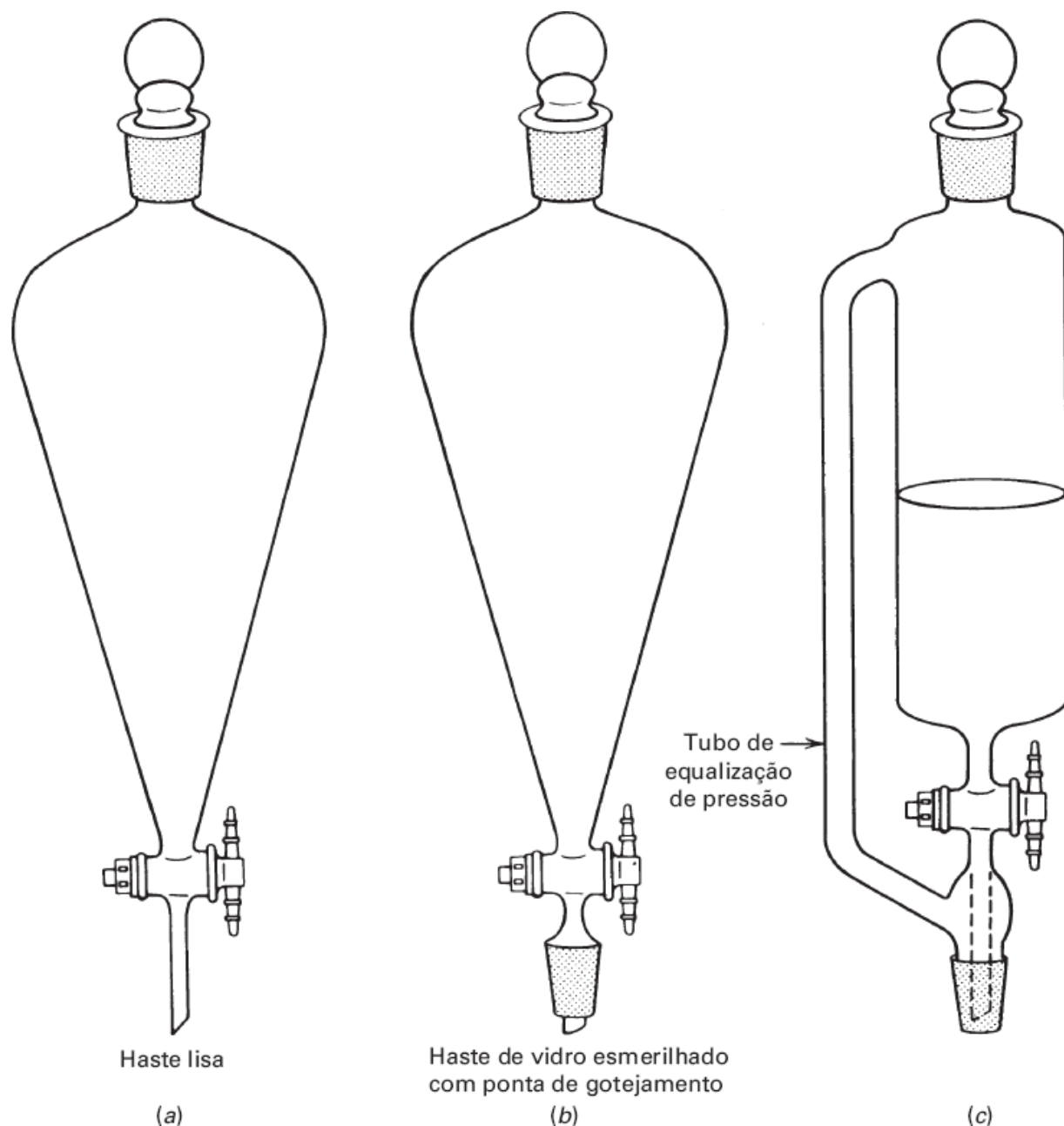


FIGURA 22.3 Funil de separação em três versões. (a) Comum. (b) Funil de adição e separação de compromisso. (c) Funil de adição com equalização de pressão.

Como Montar

Há pelo menos duas maneiras de montar uma adição e refluxo, usando ou um **balão de três bocas** ou um **adaptador de Claisen**. Achei melhor

mostrar ambas as montagens com **tubos de secagem**. Eles evitam que a umidade do ar penetre na sua reação. Se não precisa deles, dispense-os.

Frequentemente vem a pergunta: “Se estou fazendo refluxo de um produto químico, com que velocidade posso adicionar o outro reagente?”. Tente seguir as instruções do seu professor. De qualquer maneira, normalmente os tempos de reação são fixos. Então, vou dizer o que NÃO, repito NÃO, fazer.

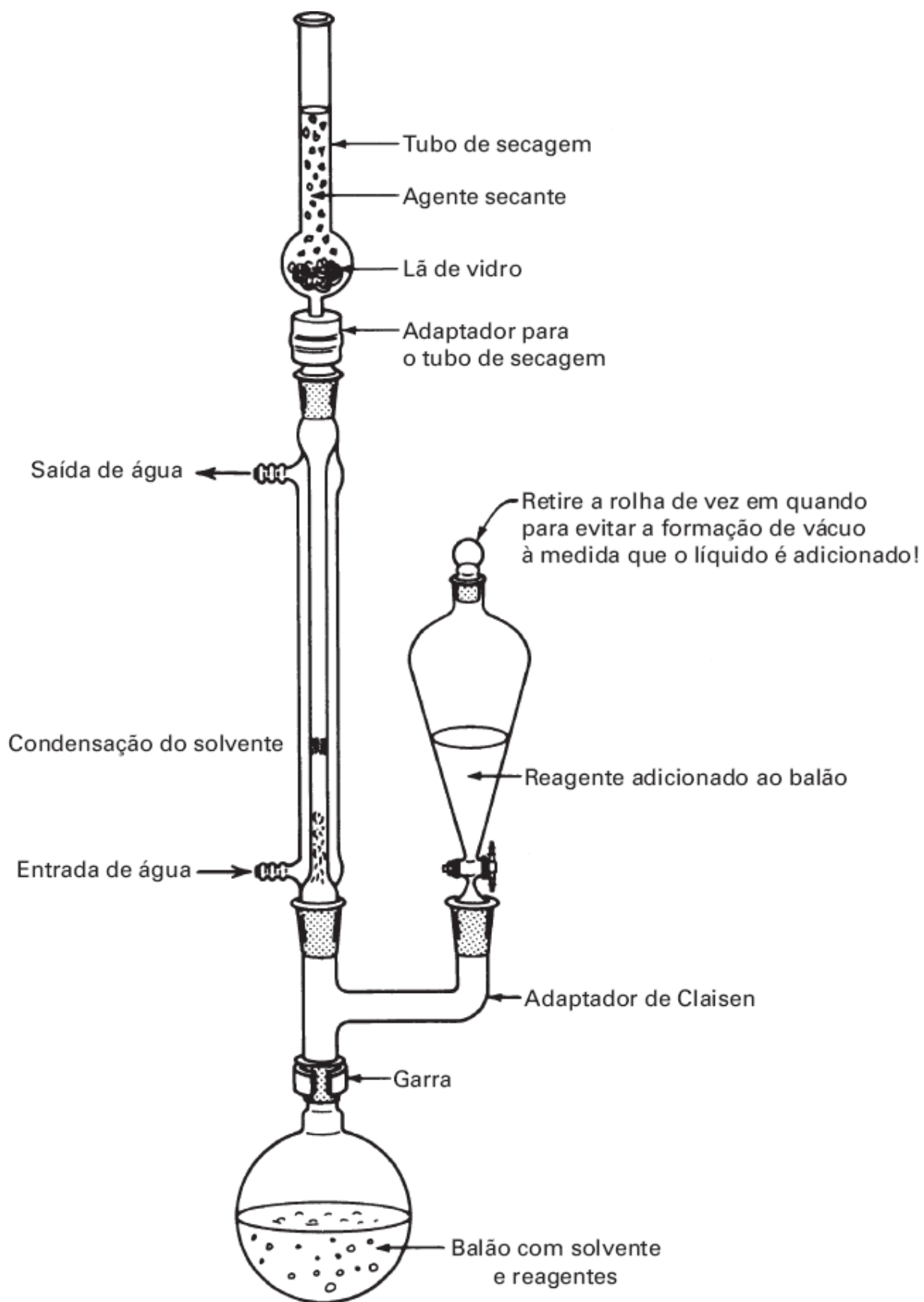


FIGURA 22.4 Refluxo e adição por tubo de Claisen.

Se você reflui algo, deverá haver um pequeno anel de condensação, tipo uma área nublada ondulante no condensador de refluxo (Figs. 22.4 e 22.5). Supondo-se uma reação exotérmica — o caso usual —, adicionar material pelo funil tem o efeito de aquecer o balão. O anel de condensação começa a se mover *para cima*. Bem, *nunca* deixe o anel subir a mais de três quartos do condensador. Se a reação é muito rápida, um pouquinho de reagente ou aquecimento extra empurrará esse anel para fora do condensador e possivelmente para o ar do ambiente. Isso não pode acontecer.

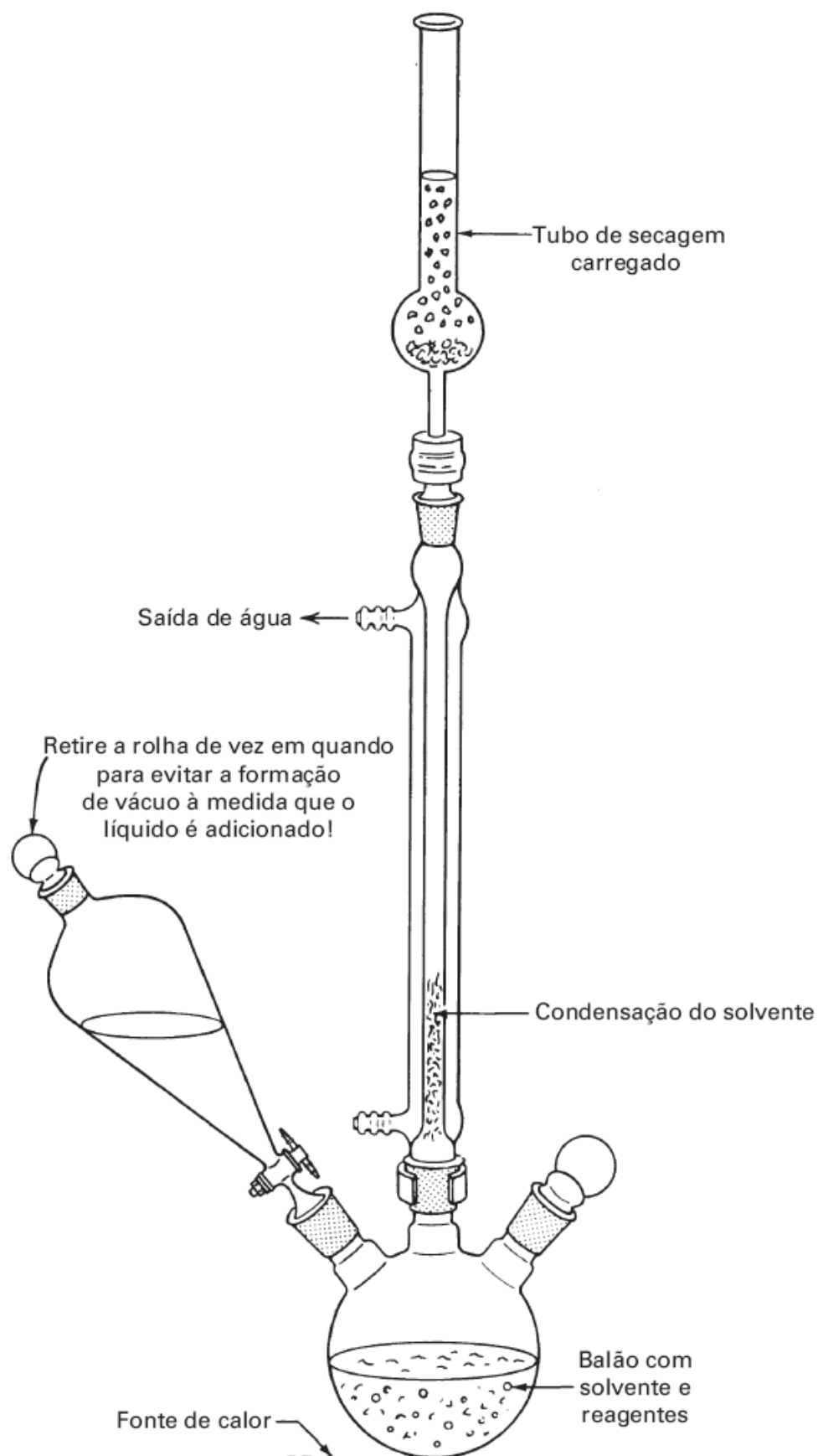


FIGURA 22.5 Refluxo e adição por balão de três bocas.

EXERCÍCIO

Se um dos reagentes na reação que você está realizando sob refluxo não for completamente solúvel no solvente em ebulição, você ainda pode fazer o refluxo? Você *deveria* fazer refluxo? Que considerações cabem aqui?

OceanofPDF.com

REFLUXO: *Microescala*

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



Não existe grande diferença entre refluxo em microescala e em escala maior, a não ser o tamanho da vidraria. Assim, grande parte das informações para a montagem em escala maior ainda se aplica (veja o Capítulo 22, “Refluxo e adição”). E se você quiser um refluxo seco em microescala, então adicione um tubo de secagem (Fig. 23.1).

ADIÇÃO E REFLUXO: MICROESCALA

Uma vez acostumado com a ideia de manusear reagentes em seringas (veja o Capítulo 8, “Seringas, agulhas e septos”), a adição em microescala é bem direta (Fig. 23.2). Às vezes, você tem de ser cuidadoso com a contrapressão na montagem, e tem de reter um pouco o êmbolo da seringa para evitar que ele volte. Normalmente, você simplesmente segura o tambor da seringa cheia, trespassa o septo e então adiciona o reagente, um pouco de cada vez, na montagem. É rápido? Geralmente, tão rápido quanto prático. Se a reação acelera demais, o anel de condensação dentro do condensador de refluxo corre para cima e para fora do condensador, passando para o ar ambiente. Isso soa idêntico ao aviso que dei para a montagem em larga escala. *Dica:* E é.

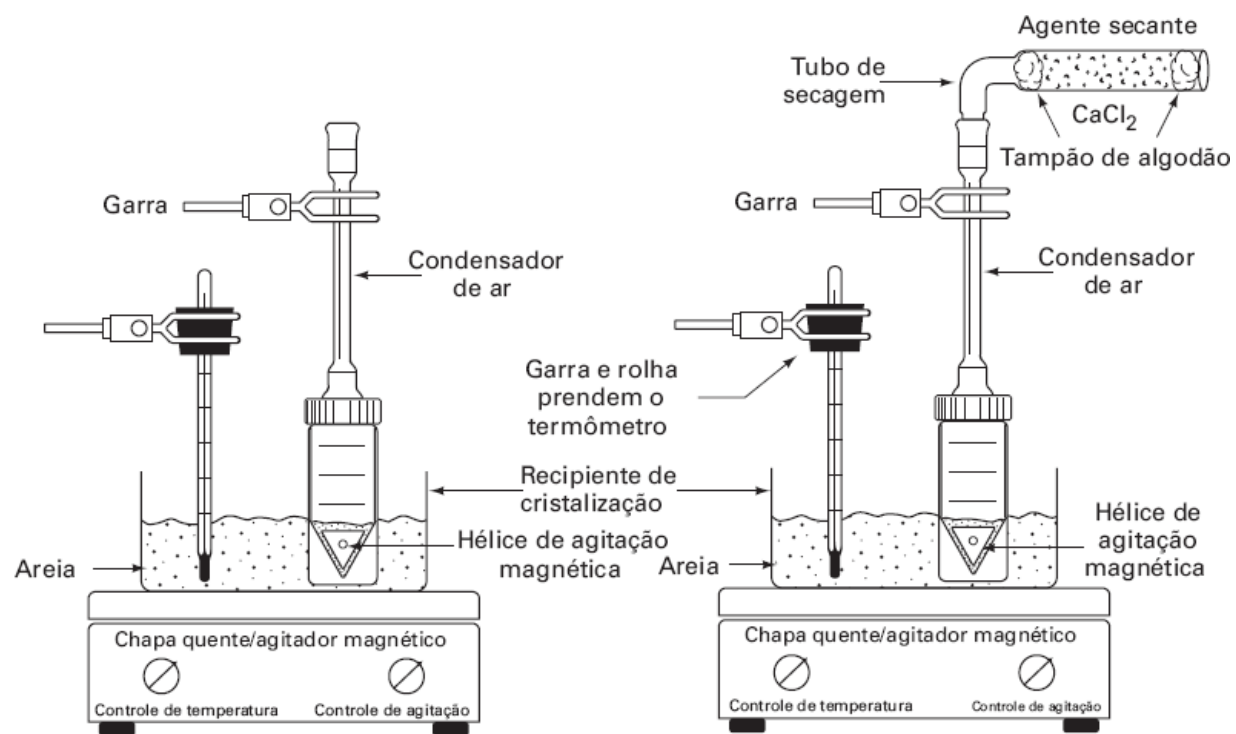


FIGURA 23.1 Refluxo em microescala, úmido e seco.

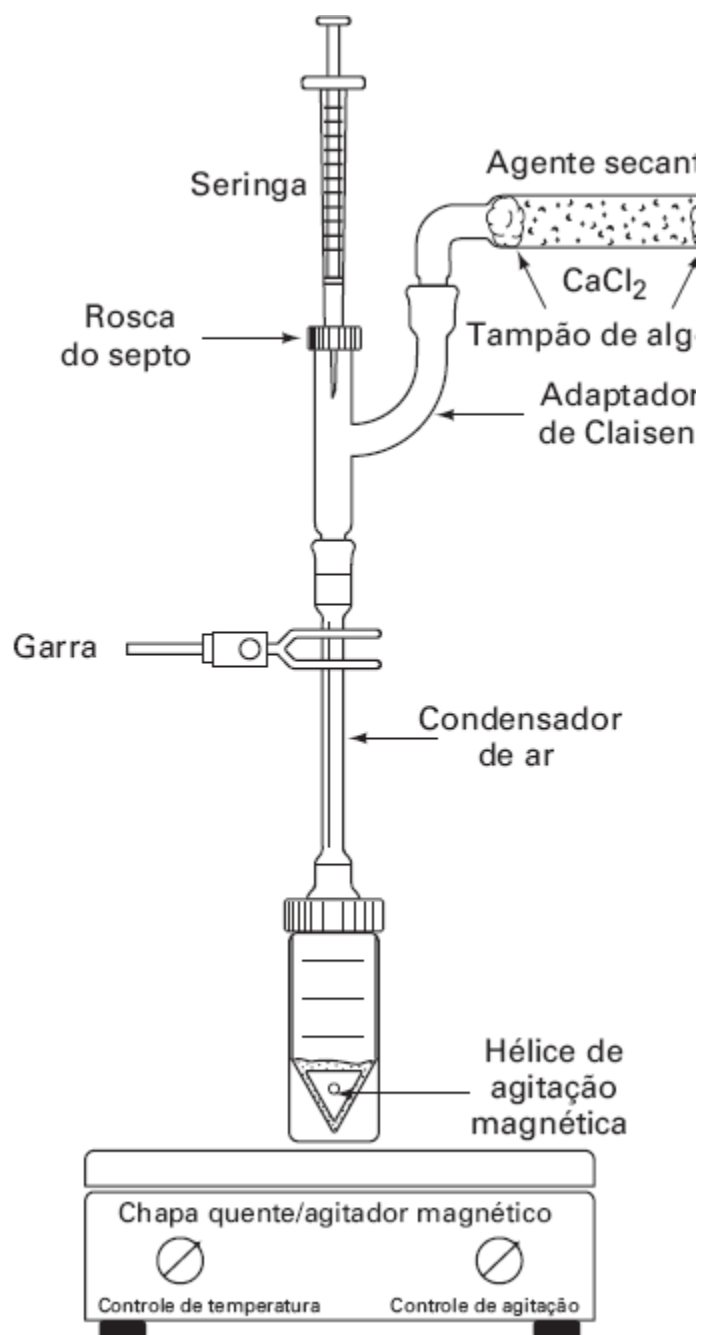


FIGURA 23.2 Um refluxo e adição secos em microescala.

SUBLIMAÇÃO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



- *Você tem de usar um trap de água.*

Sublimação ocorre quando você aquece um sólido e ele passa diretamente para o estado de vapor. Ele não passa POR, nem se torna um líquido. Se você inverte o processo — resfria o vapor de modo que ele volte a ser um sólido —, você *condensou o vapor*. Utilize a palavra **sublimar** para a conversão direta de *sólido em vapor*. **Condensar** pode referir-se ou a conversões *vapor em sólido* ou *vapor em líquido*.

A Fig. 24.1 mostra três dispositivos de sublimação (sublimadores). Observe todas as similaridades. A água fria entra e desce em um **dedo frio**, no qual se condensam os vapores originários do sólido bruto. As diferenças consistem em que um é maior e tem uma **junta de vidro esmerilhado**. O **tubo de ensaio com saída lateral** tendo um **condensador de dedo frio** é muito menor. Para utilizá-los,

1. Coloque o sólido bruto no fundo do sublimador. Quanto de sólido bruto? É bastante complicado. Certamente você não quer iniciar com tanto que chegue a tocar o dedo frio. E considerando que, como o sólido purificado se condensa no dedo frio crescendo para baixo até tocar o sólido bruto, tem de haver bastante espaço. Sugiro que você consulte seu professor, que pode querer apenas uma pequena quantidade purificada.

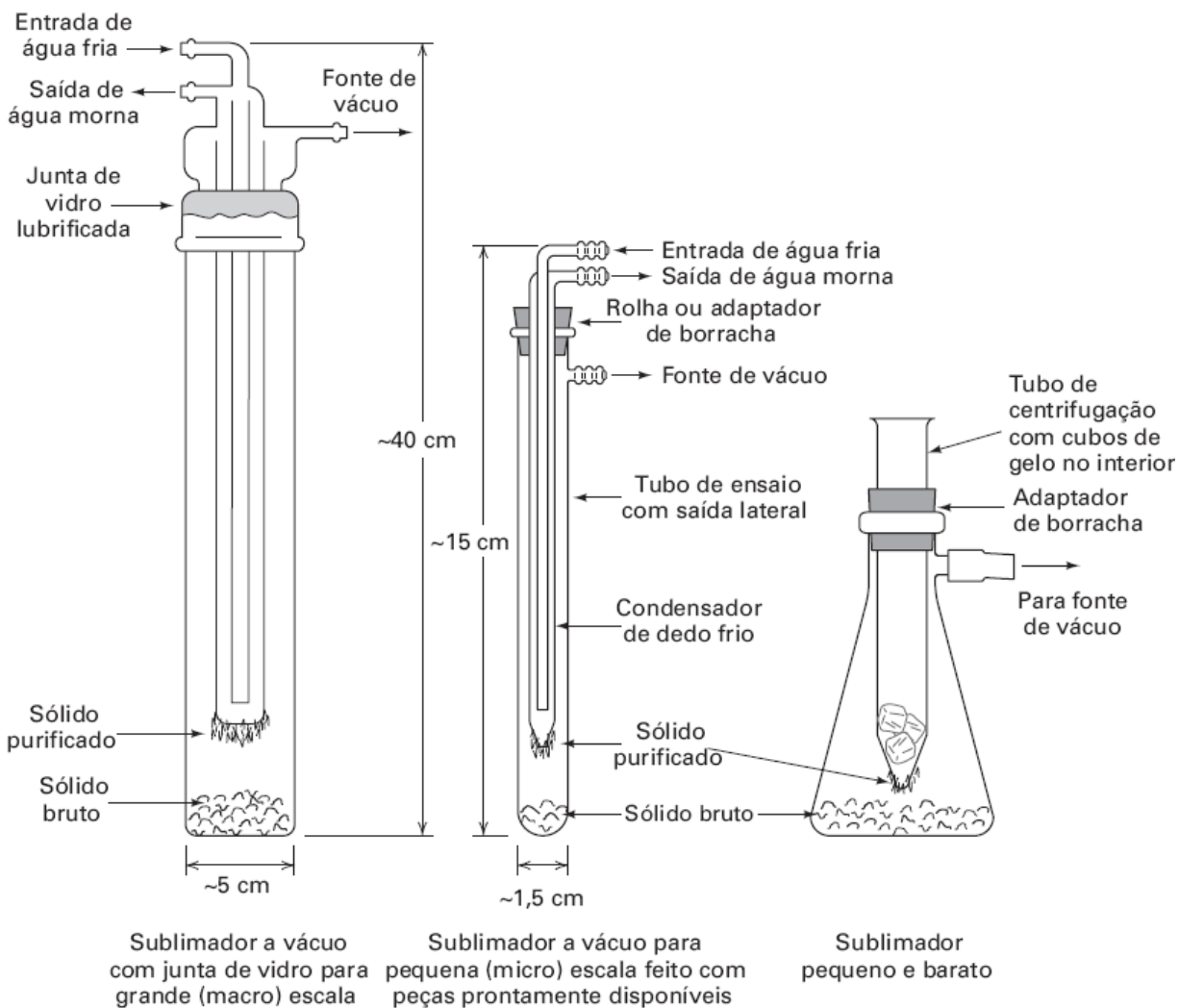


FIGURA 24.1 Dispositivos para sublimação em tamanho grande, miniatura e em microescala a baixo custo.

- Coloque o dedo frio no fundo do sublimador. Não deixe o dedo frio limpo tocar o sólido bruto. Se tiver o sublimador com a junta de vidro esmerilhado, lubrifique ligeiramente a junta. Lembre-se de que juntas de vidro lubrificadas **NÃO** devem estar límpidas em toda a sua extensão.
- Fixe as mangueiras. *A água fria entra no tubo central*, empurrando a água mais morna para fora do tubo de ensaio. Ligue a água fria. Cuidado! O sublimador em microescala, de baixo custo, não precisa de nenhuma água fria corrente — apenas gelo e água no tubo.

4. Se for introduzir vácuo no sublimador, faça-o agora. Se a fonte de vácuo for uma **trompa d'água**, *coloque um trap de água entre a trompa e o sublimador*. Caso contrário, você pode ficar deprimido se, durante uma queda de pressão repentina, a água refluir e encher seu sublimador. Além disso, ligue o vácuo *lentamente*. Senão, o ar, aprisionado no seu sólido, vem correndo para fora e espalha o produto bruto em todo o sublimador, como pipoca.
5. Quando tudo estiver instalado, se for necessário, comece lentamente a aquecer o fundo do sublimador. Pode ser que você veja vapores saindo do sólido. Finalmente, você vai ver cristais de *sólido purificado se formarem no dedo frio*. Como você vai trabalhar com diferentes substâncias, terá de empregar diferentes métodos de aquecimento. Pergunte ao seu professor.
6. Agora as partes complicadas. Você deixou seu sublimador esfriar. Se tiver vácuo no sublimador, cuidadosamente, muito cuidadosamente, introduza ar dentro do dispositivo. Uma entrada repentina de ar e seus cristais purificados ficam simplesmente iguais às sobras do jantar de ontem. Recomece.
7. **(E veja o item 8 a seguir.)** Agora, de novo, cuidadosamente, muito cuidadosamente, remova o dedo frio, com seu produto imaculado tenuamente grudado à superfície lisa de vidro, sem muita tremedeira. Caso contrário, limpe tudo e comece de novo.
8. Observe que eu não disse nada sobre raspar imediatamente o seu produto do dedo frio. Se o dedo frio estiver realmente frio, há uma grande chance de o vapor d'água na atmosfera condensar sobre o seu produto limpo e bonito, e você estará removendo um sólido úmido. Após abrir o sublimador — ***cuidadosamente*** — para a atmosfera, desligue a água de resfriamento, ou deixe o gelo derreter, ou deixe o gelo seco (!) borbulhar para fora até que o produto esteja à

temperatura ambiente. A água não irá mais condensar sobre seu sólido.

OceanofPDF.com

DETERMINAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO EM MICROESCALA

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



O ponto de ebulição de um líquido é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido se iguala à pressão atmosférica. De forma mais prática, você vê o líquido ferver. A melhor maneira de chegar ao ponto de ebulição de um líquido é destilando-o. Infelizmente, há cada vez menos chance de você algum dia chegar a determinar um ponto de ebulição dessa maneira. Se você tiver sorte para se dar a esse luxo, então, volte e leia as seções apropriadas (veja o Capítulo 19, “Destilação”, e o Capítulo 20, “Destilação em microescala”). O resto de vocês estará utilizando uma técnica desenvolvida anos atrás para determinar o ponto de ebulição de um líquido em um volume correspondente de 2-5 gotas de um conta-gotas tradicional.

Não precisei distinguir o tamanho da gota antes da implantação das pipetas Pasteur no laboratório, mas vou fazer agora. O tamanho da gota de uma pipeta Pasteur é muito diferente daquela de um conta-gotas tradicional. Tirei a massa média de 20 gotas de ciclo-hexano, à temperatura ambiente, e descobri que um conta-gotas fornecia cerca de 0,0201 g, e uma pipeta Pasteur cerca de 0,0137 g. Nas discussões a seguir, vou utilizar gotas de conta-gotas tradicional, certo?

PONTO DE EBULIÇÃO EM

MICROESCALA

Bem antigamente, você tomaria um pequeno tubo de ensaio (75×150 mm), o fixaria a um termômetro com um elástico ou anel de borracha e colocaria cerca de 4-5 gotas de seu líquido desconhecido no tubo de ensaio. Então, pegaria um tubo capilar de ponto de fusão normal selado em uma das extremidades, colocaria o tubo de ponto de fusão no líquido no interior do tubo de ensaio *com a extremidade aberta para baixo*, e prenderia todo o

conjunto de forma que o bulbo do termômetro, o tubo de ensaio com sua amostra e o capilar de ponto de fusão, com a extremidade aberta voltada para baixo, inserido nele, ficassem todos em um banho de óleo (Fig. 25.1).

Nesse momento, alguém diria para você aquecer o banho e observar a extremidade aberta do tubo capilar. Assim que você aquecesse seu líquido desconhecido, primeiramente o ar dentro do capilar se expandiria, e uma corrente muito lenta de bolhas começaria a sair do tubo à medida que o ar saísse dele. Em algum instante — e eu mesmo nunca estava certo a respeito desse instante —, a corrente de bolhas deveria ir mais rápido assim que o líquido comesse a ferver. Você deixaria assim por um tempo e, então, removeria o calor. Seu líquido fervendo esfriaria, e, tão logo o líquido entrasse no tubo capilar — PRONTO! — você faria a leitura do termômetro e obteria o primeiro valor da faixa de ebulição. Quando o líquido finalmente enchesse o tubo, você faria novamente a leitura da temperatura e teria o segundo valor da faixa de ebulição. É claro que haveria umas coisas para serem observadas:

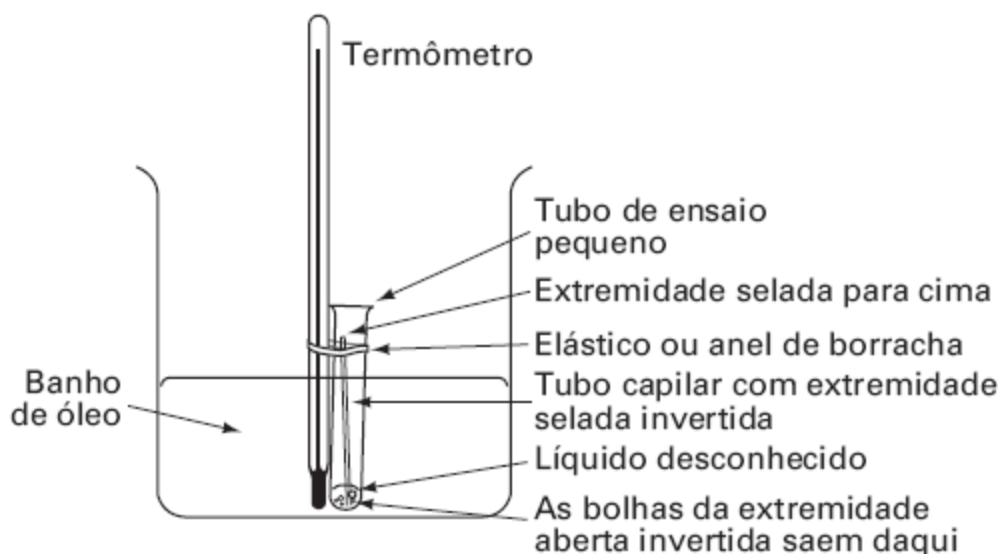


FIGURA 25.1 Microaparelhagem para determinação do ponto de ebulição.

1. ***Quando as bolhas de ar passam a ser bolhas de vapor da amostra?***
Boa pergunta, e que ainda me incomoda muito. Idealmente, você não

aquecerá a amostra rapidamente, e ocorrerá uma diferença marcante entre a velocidade de formação de bolhas devido à expulsão do ar e as bolhas devido à ebulição real. Se sua amostra ferve a uma temperatura relativamente alta (provavelmente $>100^{\circ}\text{C}$), você tem mais tempo para aquecê-la e convencer-se de que as bolhas que está vendo são as do seu líquido fervendo e não simplesmente o ar tentando sair do tubo. Tente isso, digamos, com acetona (p.eb. 56°C), e você poderia ferver todo o líquido para fora mais rápido do que consegue decidir se o líquido está indo embora.

Se você tiver certeza de que seu líquido não se decompõe, reage ou se altera de alguma forma quando está fervendo, pode parar o aquecimento depois do que acredita ser o surgimento das bolhas por fervura rápida. Quando essa amostra esfria e o líquido corre de volta para dentro do tubo e o enche completamente, você sabe que aquelas bolhas não eram de ar, mas a amostra em ebulição. A vantagem que você tem agora é que, quando reaquecer sua amostra, quaisquer bolhas que você vir não podem ser de ar; elas têm de ser bolhas da amostra em ebulição.

Agora, quando você reaquece a amostra e a corrente de bolhas recomeça, pode confiar que as bolhas não são de ar, mas sua amostra em ebulição. Deixe a amostra esfriar, e as temperaturas que você registrar são a faixa de ebulição, denominada ponto de ebulição, de sua amostra líquida. Novamente, a desvantagem é que a amostra pode se decompor ou, de alguma forma, se alterar quando está fervendo, e seus dados não significam nada.

2. ***Eu só consegui uma única leitura do meu termômetro.*** Um ponto de fusão pode parecer ser uma temperatura, mais que uma faixa, ainda que pequena, se você aquece a amostra rápido demais. Sendo assim, também para esse método de determinação do ponto de ebulição pode

parecer que você obtém uma temperatura, mais que uma faixa, ainda que pequena, se esfria a amostra rápido demais.

PONTO DE EBULIÇÃO EM

ULTRAMICROESCALA

A única modificação, caso possa chamá-la assim, da técnica de ultramicroescala é realizá-la em uma escala ainda menor. O tubo de ensaio onde você coloca sua amostra torna-se um capilar para ponto de fusão, e o capilar de extremidade fechada para cima e extremidade aberta para baixo, para ponto de fusão, é uma versão menor que você mesmo tem que fabricar! Usando outro capilar para ponto de fusão, nada menos.

Aqueça a seção mediana de um tubo capilar de extremidade aberta para ponto de fusão, e cuidadosamente estire o vidro para formar uma seção capilar ainda menor. Quebre essa seção em duas — como se estivesse fazendo um marcador capilar (veja o Capítulo 27, “Cromatografia de camada fina”). Nesse ponto você sela a extremidade estreita de cada “marcador capilar”, e então quebra esse tubo estreito da seção maior original não modificada do tubo capilar para ponto de fusão. Aí está — dois tubos capilares muito estreitos, fininhos. Coloque esses tubos, que têm cerca de 5 a 8 mm de comprimento, no capilar maior para ponto de fusão, extremidade aberta para baixo e extremidade fechada para cima. Se isso parecer familiar, bem, deveria mesmo parecer. Trata-se de uma versão menor da montagem de tubo de ensaio e capilar para ponto de fusão descrita anteriormente. E você aquece isso, colocando-o em uma aparelhagem de ponto de fusão! (Veja o Capítulo 12, “Experimento do ponto de fusão”.) Como de costume, além dos mesmos problemas na

determinação do ponto de ebulição que você teve na montagem maior, a montagem anterior, esta tem seu próprio conjunto de problemas:

1. ***Enchendo o capilar de ponto de fusão com a amostra.*** A única maneira prática de fazer isso é com uma seringa. Você enche a seringa com seu líquido e o esguicha dentro do tubo capilar (veja o Capítulo 8, “Seringas, agulhas e septos”). Geralmente, as agulhas são curtas demais para colocar o líquido diretamente no fundo do capilar para ponto de fusão, então você provavelmente terá de centrifugar o tubo para forçar o líquido até o fundo.
2. ***Fazendo o capilar estreito, fininho, mas não suficientemente estreito.*** Se for esse o caso, então sua amostra líquida ficará entre as paredes do capilar para ponto de fusão e seu capilar feito à mão, e você pode não ter um reservatório suficientemente grande de líquido no fundo do capilar para ponto de fusão para as bolhas se formarem.
3. ***Fazendo o capilar estreito, fininho, mas não suficientemente pesado.*** Se seu capilar feito à mão for muito leve (geralmente por ser curto demais), então poderá flutuar no capilar para ponto de fusão e dar resultados que poderiam ter difícil interpretação. Uma das maneiras de ter certeza de que seu capilar caseiro é suficientemente pesado (além de torná-lo excessivamente longo — não faça isso! Algo com cerca de 5 a 8 mm de comprimento já está bom!) é certificar-se de deixar um pouco de sílica fundida na extremidade para ajudar a dar peso ao capilar caseiro. No entanto, tenha cuidado. Se ficar criativo demais e deixar uma massa realmente incomum de vidro na extremidade, seu capilar caseiro pode ficar entalado na parte superior do capilar para ponto de fusão.

Bem, isso é tudo sobre a técnica de determinação do ponto de ebulição em ultramicroescala, a não ser o fato de que você ainda terá os

mesmos problemas que já foram descritos da técnica de determinação do ponto de ebulição em microescala.

OceanofPDF.com

CROMATOGRAFIA: Alguns Aspectos Gerais

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



Cromatografia é o meio mais conveniente de se separar compostos para purificá-los e identificá-los. De fato, as separações de compostos coloridos em tiras de papel deram o nome à técnica. Embora existam muitos diferentes tipos de cromatografia, todas as formas mantêm semelhanças tremendamente marcantes. **Cromatografia de camada fina, de coluna úmida e de coluna seca** são técnicas comuns que você vai encontrar por aí.

A cromatografia que vamos considerar funciona por diferença de **polaridade**. (Isso não é rigorosamente verdade para todos os tipos de cromatografia, mas não estou inclinado a escrever uma tese de 350 páginas sobre o assunto, quando tudo que você pode precisar fazer é separar as tintas com cores diferentes que um marcador preto contém.)

ADSORVENTES

A primeira coisa que você precisa é de um **adsorvente**, um material poroso que consegue sugar líquidos e soluções. Papel, sílica gel, alumina (óxido de alumínio ultrafino), amido de milho e *kitty litter*^{1*} (não é usada) são todos bons adsorventes. Entretanto, apenas os *três* primeiros são utilizados em cromatografia. Pode ser que você precise ou não de **suporte sólido** para eles. O papel fica unido, é bastante rígido e consegue ficar em pé por si só. A sílica gel, a alumina, o amido de milho e a *kitty litter* são mais ou menos pós e precisam de um suporte sólido, como um prato de vidro, para sustentá-los.

Agora você tem um *adsorvente em algum suporte*, ou um *adsorvente que se autossustenta*, como uma tira de papel. Você tem também uma mistura de coisas que deseja separar. Então, dissolve a mistura em um solvente bem volátil, como o cloreto de metileno, e coloca um pouco dela sobre o adsorvente. Está adsorvida! Presa e retida no adsorvente. Mas,

como você tem uma mistura de coisas diferentes, essas coisas diferentes ficam *retidas no adsorvente com intensidades diferentes*.

SEPARAÇÃO OU REVELAÇÃO

Bem, lá está a mistura, assentada sobre o adsorvente, olhando para você. Agora você começa a *passar solventes através do adsorvente*. Estude a lista de solventes a seguir, que os técnicos em cromatografia chamam de **eluantes**.

A SÉRIE ELUOTRÓPICA

A **série eluotrópica** é simplesmente uma lista de solventes dispostos em uma ordem crescente, de acordo com a polaridade.

Assim, você começa a passar o “éter de petróleo” (lembre-se de que o éter de petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos parecida com a gasolina — não é, de forma alguma, um éter verdadeiro). Não é muito polar. Então, *não fica fortemente retido no adsorvente*.

Bem, esse solvente passa pelo adsorvente, cuidando de sua própria vida, quando encontra a mistura colocada lá anteriormente. Ele tenta chutar a mistura para fora de seu caminho. Mas a maior parte da *mistura é mais polar, está retida mais fortemente* no adsorvente. Como o éter de petróleo não consegue chutar muito bem os compostos mais polares do que ele, a maior parte da *mistura é deixada exatamente onde você a colocou*.

***Alguns solventes dispostos
em ordem crescente de polaridade***

(Menos polar)	Éter de petróleo
	Ciclo-hexano
Polaridade crescente	Tolueno
	Clorofórmio
	Acetona
	Etanol
(Mais polar)	Metanol

Não há separação.

Desesperado, você tenta o metanol, um dos solventes mais polares. Ele *realmente fica fortemente retido no adsorvente*. Então, vem caminhando e atinge violentamente *todas* as moléculas da mistura. Afinal, o álcool metílico é *mais polar, de modo que ele pode mover-se adiante deslocando as outras moléculas*. E ele o faz. Então, quando você evapora o metanol e olha, *toda a mistura foi removida com o metanol*, de modo que você consegue *uma mancha* que se deslocou com a **frente do solvente**.

Não há separação.

Tomando uma posição mais razoável, você tenta o clorofórmio, pois ele apresenta polaridade intermediária. O clorofórmio chega, vê a mistura e consegue empurrar, digamos, *apenas um* dos componentes. À medida que passa, chutando o resto adiante, fica cansado e começa a deixar para trás alguns dos componentes mais polares. Depois de um tempo, *apenas um componente se move junto com o clorofórmio*, e que também pode ser perdido. Então, ao final, *há várias manchas*, e cada uma delas está em um *lugar diferente* do início. Cada mancha é constituída de *pelo menos um dos diferentes componentes* da mistura.

Separação. Finalmente!

Você poderia utilizar uma mistura de solventes, caso nenhum desses solventes puros lhe proporcionasse a separação que você desejava. Infelizmente, os efeitos não são simplesmente cumulativos: um pouquinho de um solvente polar percorre um longo caminho. Uma mistura 50-50 de quaisquer dois solventes terminará com uma polaridade mais próxima do solvente mais polar, *não* no ponto intermediário, de jeito algum.

Escolhi esses solventes para ilustrar a narrativa. São de uso bastante comum nessa técnica. Todavia, fico preocupado com os riscos de usar clorofórmio, pois essa substância está associada a certos tipos de câncer. Muitos outros solventes comuns também são suspeitos de serem carcinogênicos. No laboratório, ou vão lhe dizer qual solvente (eluente) você deve usar ou você terá de descobrir sozinho, na maioria das vezes por tentativa e erro.

* Expressão muito empregada nos Estados Unidos para designar um material cujo componente principal é a bentonita, utilizado nas caixinhas de “areia” para gatos, vendidas em Pet Shops. (N.T.)

OceanofPDF.com

CROMATOGRAFIA DE
CAMADA FINA: CCF

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



A **cromatografia de camada fina** (CCF) é utilizada para identificar compostos e determinar sua pureza. Você até pode acompanhar o curso de uma reação utilizando a técnica. Resumindo, colocase uma pequena quantidade da substância sobre a superfície do adsorvente de uma placa para CCF (forma-se uma mancha), deixa-se o solvente (ou solventes) se deslocar (eluir) pelo adsorvente e examina-se a placa para ver o que aconteceu, e se aconteceu alguma coisa, com seu composto (veja o Capítulo 26, “Cromatografia: alguns aspectos gerais”).

NÃO FAZEMOS MAIS NOSSAS PLACAS

PARA CCF, MAS...

Era comum fazer placas de CCF em lâminas de microscópio de 1×3 pol. ($2,54 \times 7,62$ cm), baratas e que se ajustavam aos bécheres mais comuns como câmaras de revelação. Agora simplesmente as adquirimos pré-preparadas (veja adiante para mais detalhes) e as cortamos em 25×75 mm por alguma razão.

A sílica gel e a alumina são adsorventes comuns em cromatografia de coluna e, se você estiver usando CCF para ver como seu composto se comporta em uma coluna, então o adsorvente na placa de CCF deve coincidir com o adsorvente que está sendo usado na coluna. Se você não for realizar uma cromatografia de coluna, então a escolha do adsorvente não é tão importante.

Se você não está fazendo as placas de CCF, não precisa saber que o recipiente etiquetado como “Sílica Gel G 254” tem um G indicando um aglutinante de gesso que adere às placas, é um composto que fluoresce em

UV de 254 nm para a visualização das placas e não é para cromatografia em coluna.

Placas Pré-preparadas para CCF

Existem **placas pré-preparadas** que têm um revestimento ativo sobre uma folha plástica fina, também com ou sem o indicador fluorescente. Tamanhos padronizados são 5×20 cm e 20×20 cm, logo elas devem ser cortadas usando uma tesoura — provavelmente com 25×75 mm — antes de serem usadas nos laboratórios de graduação. *Não toque a superfície ativa com os dedos — segure-as apenas pela borda.* As camadas sobre a placa são muito finas, e pedacinhos podem descolar na extremidade se você não for cuidadoso. A pequena espessura da camada também indica que você tem de usar quantidades muito pequenas de seus compostos para não sobrecarregar o adsorvente.

O MARCADOR DE PLACAS

1. O **marcador** é o dispositivo empregado para colocar a solução que você deseja analisar sobre a placa. Você pode utilizá-lo para fazer uma mancha da amostra sobre a placa.
2. Coloque o centro de um **capilar para ponto de fusão** em uma pequena chama azul de bico de Bunsen. Mantenha-o lá até o tubo amolecer e começar a vergar. Nunca gire o tubo.
3. *Rapidamente*, remova o capilar da chama e puxe ambas as extremidades (Fig. 27.1). Se deixar o capilar na chama por tempo demasiado, vai conseguir uma confusão obscena.
4. Quebre o capilar nos locais mostrados na Fig. 27.1 para obter **dois marcadores** bem parecidos um com o outro. (Se tiver utilizado

capilares com *ambas as extremidades já abertas*, então não terá uma extremidade fechada para quebrar.)

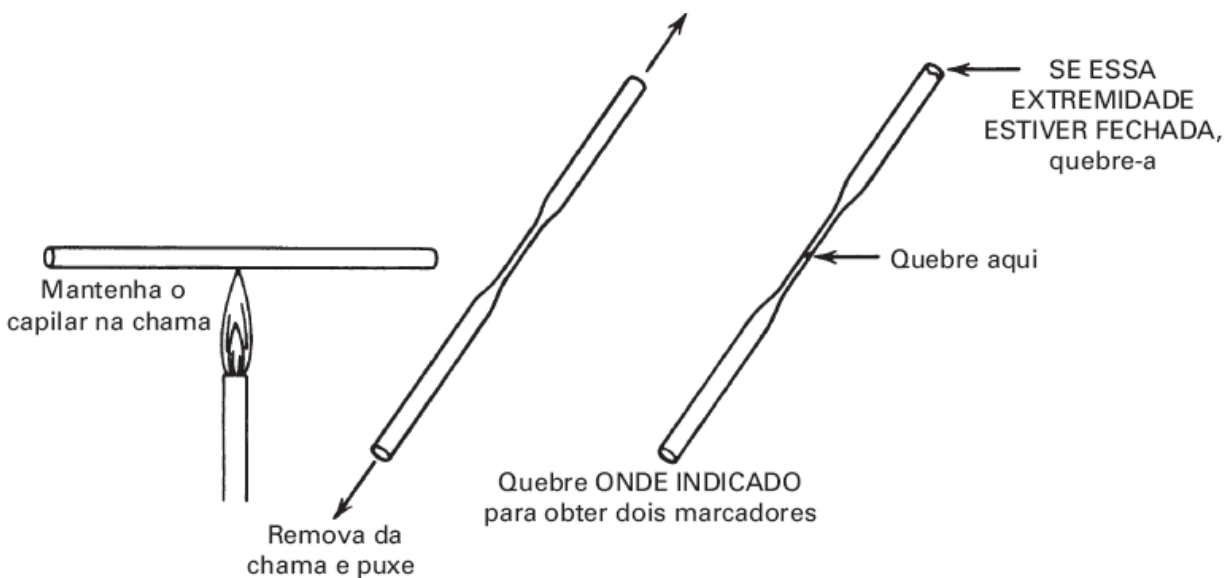


FIGURA 27.1 Fazendo marcadores capilares com tubos de ponto de fusão.

5. Faça 20 ou mais desses. Vai precisar deles.
6. Como a CCF é muito sensível, os marcadores tendem a “lembrar” as amostras velhas, se você os reaproveitar. *Não coloque amostras diferentes no mesmo marcador.*

COLOCANDO A AMOSTRA NAS PLACAS

Não coloque a amostra no lado brilhante; ele é o plástico, não o adsorvente!

1. Você pode querer marcar levemente o local onde vai colocar a amostra em uma placa com um lápis (nunca use caneta! *Nunca!*),

especialmente se sua amostra é diluída e você tem que colocar amostra mais de uma vez na mesma placa (Fig. 27.2)

2. Dissolva uma pequena parcela (1-3 mg) da substância que deseja cromatografar em *qualquer* solvente que a dissolva e evapore rapidamente. Diclorometano ou dietil éter normalmente funcionam melhor.
3. Coloque a extremidade fina do capilar na solução. A solução deverá subir para dentro do capilar.
4. Toque o capilar na placa *rapidamente!* O composto sairá e formará uma pequena mancha. Tente manter a mancha tão pequena quanto possível — diâmetro não maior que ~6 mm. Delicadamente, assopre sobre a mancha para evaporar o solvente. Toque o capilar no *mesmo local*. Deixe essa nova mancha aumentar até ficar *quase do mesmo tamanho da que já está lá*. Remova o capilar e evapore o solvente, assoprando delicadamente sobre a mancha. Na mancha vai se formar uma determinada concentração do composto.
5. Aqui você pode escolher: ou traça levemente uma linha *a lápis* ao longo de toda a placa a partir de aproximadamente 1 cm da extremidade **agora** e para a revelação quando o solvente chegar a ela, ou revela a placa primeiro e, tão logo entenda que terminou, retira a placa da câmara de revelação e traça uma linha *a lápis* onde a frente do solvente alcançou. Uma vez que os solventes não têm nenhuma concepção de tempo, eu normalmente escolho a última e, quando percebo que a placa foi suficientemente revelada, retiro-a e traço a linha. Tome um pouco de cuidado; você vai fazer medições a partir dessa linha.

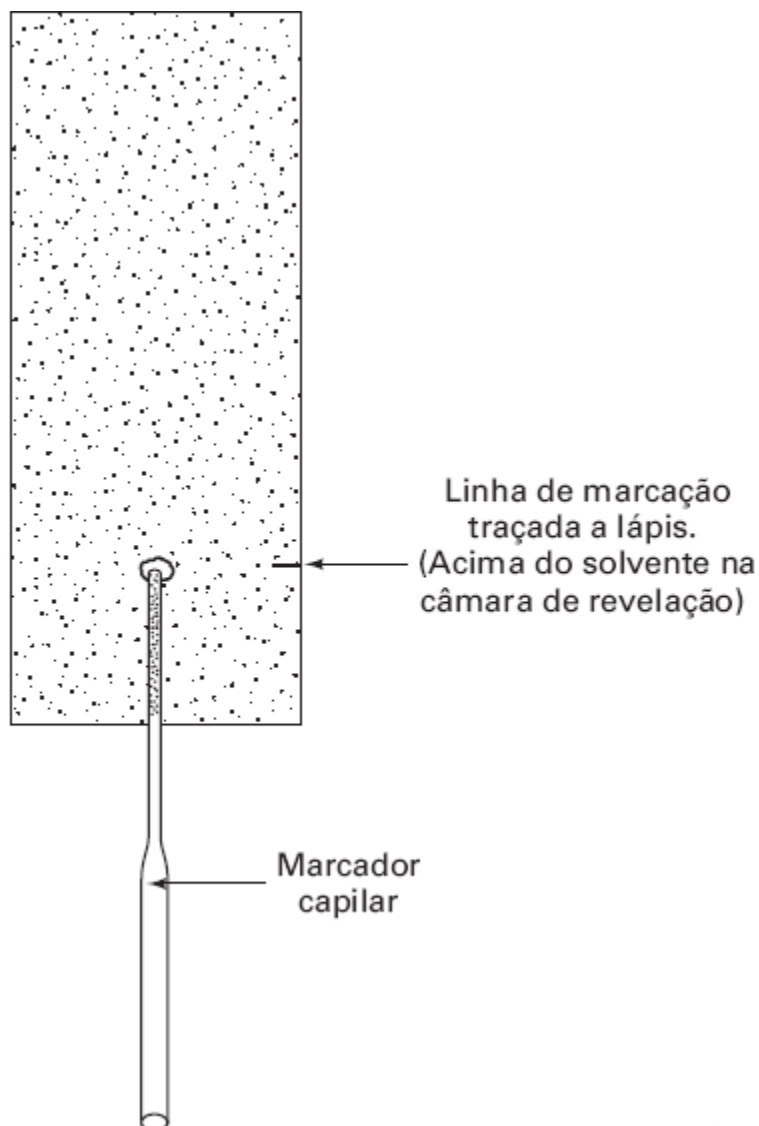


FIGURA 27.2 Colocando uma amostra do composto sobre uma placa de CCF.

REVELANDO UMA PLACA

1. Pegue um bécher de 150 mL, alinhe as laterais do mesmo com o papel de filtro e cubra com um vidro de relógio (Fig. 27.3). Sim, você pode usar outros recipientes. Venho usando bécheres, porque todos os almoxarifados de química têm bécheres, você sabe com o que os bécheres se parecem e é uma única palavra cômoda para a incômoda

“câmara de revelação de camada fina da sua instituição”. Assim, se você utilizar vidros de geleia, copos de bebida, garrafas de boca larga com tampa rosqueada, ou seja lá o que for, simplesmente substitua o bécher por essa descrição nesta discussão.

2. Escolha um solvente para **revelar** a placa. Você deixa esse solvente (eluente) atravessar o adsorvente por capilaridade. Eluentes (solventes) não polares forçam os componentes não polares para o topo da placa, enquanto os eluentes polares forçam *materiais tanto polares quanto apolares placa acima*. Existe apenas uma maneira de escolher os eluentes: suposição. Use o mapa de eluentes apresentado no Capítulo 26.
3. Despeje um pouco do eluente (solvente) no bécher, e vire-o de modo que o solvente umedeça o filtro de papel. Não coloque mais do que ~6 mm de eluente no fundo do bécher! Isso satura o ar dentro do bécher com o eluente (solvente) e interrompe a evaporação do eluente da placa.

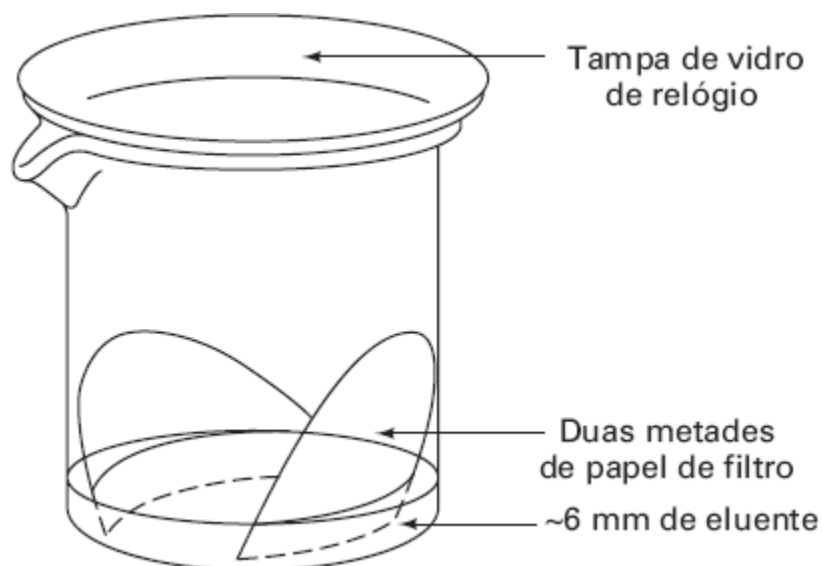


FIGURA 27.3 A identidade secreta de um bécher de 150 mL quando fica exposto à câmara de revelação de lâminas de CCF. Você pode substituir por um frasco qualquer com tampa.

- Coloque a lâmina na câmara de revelação conforme mostra a Fig. 27.4. Não deixe o solvente dentro do bécher tocar a mancha sobre a placa, ou a mancha se dissolverá para dentro do solvente! Se isso ocorrer, você vai precisar de uma nova placa, e terá de limpar a câmara de revelação também.
5. Tampe o bécher com um vidro de relógio. O solvente (eluente) vai correr placa acima. O filtro de papel mantém o ar dentro do bécher saturado com solvente, de modo a não evaporar a partir da placa. Quando o solvente chegar na linha, remova a placa *imediatamente*. Drene o solvente da placa e, imediatamente, marque — *a lápis* — na frente do solvente. Então assopre delicadamente sobre a placa até *todo* o solvente sair. Caso contrário, vai haver problemas na visualização das manchas.

Não inale vapores dos eluentes! Certifique-se de ter uma ventilação adequada. Se possível, trabalhe em uma capela.

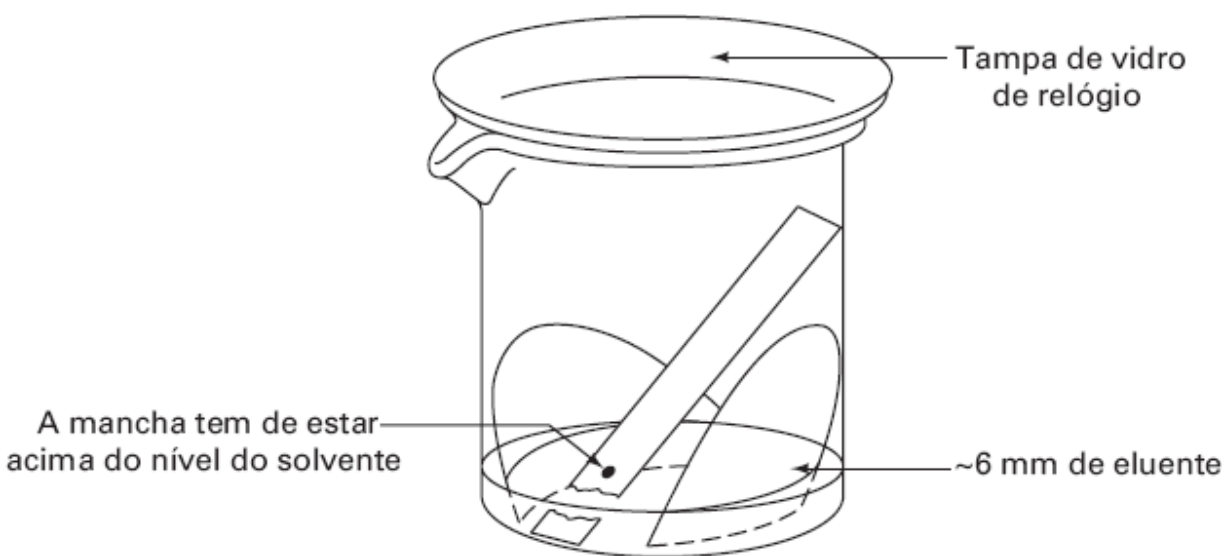


FIGURA 27.4 Placa de CCF marcada dentro de uma câmara de revelação preparada. Você pode substituir por um frasco qualquer com tampa.

VISUALIZAÇÃO

A menos que o composto seja colorido, a placa ficará branca e você não conseguirá ver coisa alguma, então *tem de visualizar a placa*.

1. **Visualização destrutiva.** Borrife ácido sulfúrico sobre a placa, então leve ao forno a 110°C por 15-20 minutos. Quaisquer manchas de composto serão nódoas chamuscadas, totalmente destruídas. *Todas* as manchas de composto serão mostradas.
2. **Visualização não destrutiva.**
 - a. **UV de ondas longas (Risco!).** A maior parte dos adsorventes de CCF contém um pó fluorescente de brilho verde quando você os coloca sob luz de UV de ondas longas. Há duas maneiras de ver as manchas:
 - (1) O fundo tem brilho verde, e as manchas são escuras.
 - (2) O fundo tem brilho verde, e as manchas brilham em outra cor.
A presença de eluente em excesso pode fazer com que seções inteiras da placa continuem escuras. Deixe todo o eluente evaporar da placa.
 - b. **UV em ondas curtas (Risco!).** As placas permanecem escuras. *Apenas os compostos podem brilhar.* Geralmente ocorre em 180 nm.

Ambos os testes de UV podem ser feitos em questão de segundos em uma **caixa de luz UV** (Fig. 27.5). Como a maioria dos compostos fica inalterada por exposição à luz UV, o teste é considerado **não destrutivo**. Nem tudo fica à mostra, mas o procedimento é suficientemente bom para a maior parte dos compostos. Ao utilizar a caixa de luz, *sempre a desligue quando*

deixá-la. Se não o fizer, não apenas o filtro de UV queimará, mas também seu professor ficará descontente.

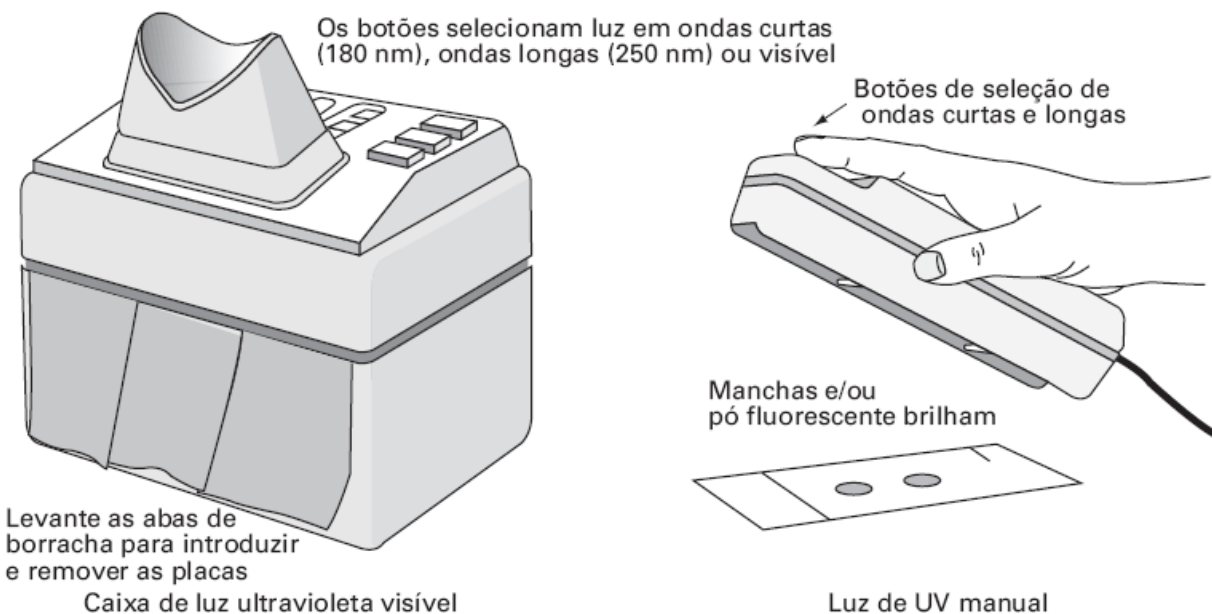


FIGURA 27.5 Caixa de luz UV visível e unidade de UV manual.

Como nem o teste de UV nem de iodo é permanente, ajuda ter um registro do que você viu. Você deve *desenhar uma figura exata da placa em seu caderno de laboratório*. Usando um objeto de ponta afiada (caneta, tubo capilar etc.), você pode tracejar o perfil das manchas sobre a placa enquanto estão sob a luz UV (**CAUIDADO!** Use luvas!), ou antes de o iodo desbotar da placa.

3. **Visualização semidestrutiva.** Monte um tanque de revelação (bécher de 150 mL), mas deixe de fora o filtro de papel e qualquer solvente. Apenas um bécher com uma tampa. Adicione uns cristais de **iodo**. Os vapores do iodo serão absorvidos na maior parte das manchas, dando-lhes cor. Remover a placa da câmara faz com que o iodo evapore da placa, e *as manchas desaparecerão lentamente*. *Nem todas as manchas podem ficar visíveis*. Então, se não houver nada lá, isso não significa que não há nada lá. O iodo pode ter reagido com algumas

manchas, alterando sua composição. Daí o nome de **visualização semidestrutiva**.

INTERPRETAÇÃO

Após a visualização, haverá uma mancha ou manchas sobre a placa. Eis aqui o que você faz quando as vê.

1. Meça a distância *da linha do solvente* marcada na placa *até onde a mancha começou*.
2. Meça a distância de onde *a mancha parou* até onde a mancha começou. Meça a partir do *centro da mancha* em vez de uma extremidade. Se você tiver mais de uma mancha, obtenha a distância para cada uma. Se as manchas tiverem formato interessante, dê o melhor de si.
3. Divida a *distância deslocada pelo solvente* pela *distância percorrida pela(s) mancha(s)*. A relação resultante é denominada **valor de R_f** . Matematicamente, a relação para qualquer mancha deverá ficar entre 0,0 e 1,0, ou você cometeu um erro crasso. *Na prática*, manchas com valores de R_f maiores que cerca de 0,8 e menores que cerca de 0,2 são difíceis de interpretar. Elas poderiam ser manchas simples ou manchas múltiplas, todas agrupadas e escondendose umas por trás das outras.
4. Verifique o **valor de R_f** — isso pode ser útil. Em circunstâncias idênticas, esse valor sempre seria o *mesmo* para um componente simples. Se isso fosse verdade, você poderia identificar componentes desconhecidos correndo uma placa e procurando o valor de R_f . Infelizmente, a técnica não é tão boa assim, mas você pode empregá-

la com certo bom senso e um composto de referência para identificar compostos desconhecidos (veja “Amostragem Múltipla” a seguir).

As Figs. 27.6 a 27.8 oferecem algumas ilustrações. Veja a Fig. 27.6: se você tivesse uma mistura de compostos, nunca poderia distingui-los. Esse valor de R_f não dá qualquer informação. Passe esse composto novamente. Faça uma nova placa. *Nunca revele novamente uma placa antiga!*

Use um solvente mais polar!

A Fig. 27.7 também não contém qualquer informação. Você não conseguiria ver uma mistura se ela estivesse aqui. Faça uma nova placa. *Nunca revele novamente uma placa antiga!*

Use um solvente menos polar!

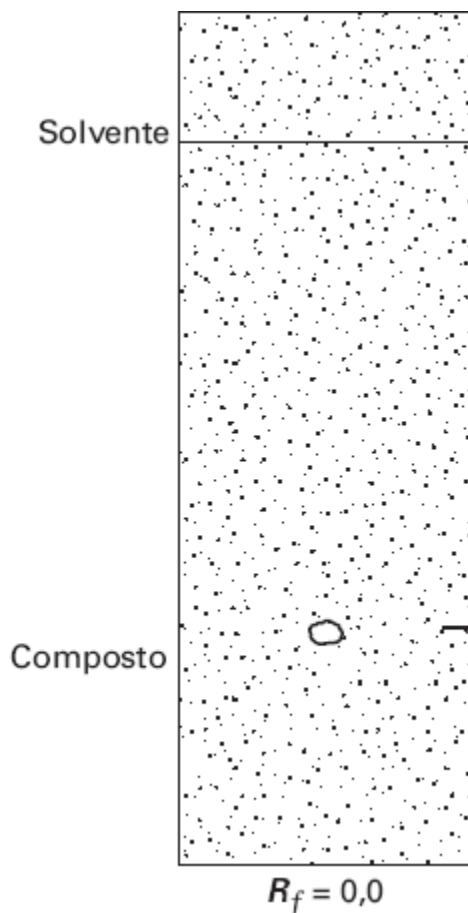


FIGURA 27.6 Revelação com um solvente apolar e nenhum resultado útil.

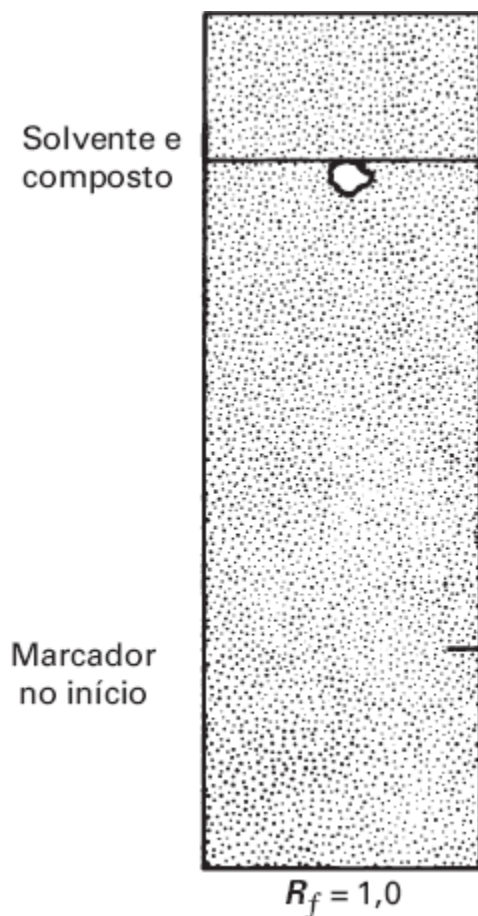


FIGURA 27.7 Revelação com um solvente muito polar e sem nenhum resultado.

Se a mancha tiver se deslocado para algum lugar entre os dois limites (conforme mostra a Fig. 27.8) e *continua como uma mancha única*, o composto *provavelmente* é puro. Você deve tentar um segundo sistema de solvente, ou um segundo adsorvente, antes de tirar essa conclusão. Se *aparecer mais de uma mancha*, o composto definitivamente é impuro, e é uma mistura. Se o composto deverá ser purificado ou não é questão de julgamento.

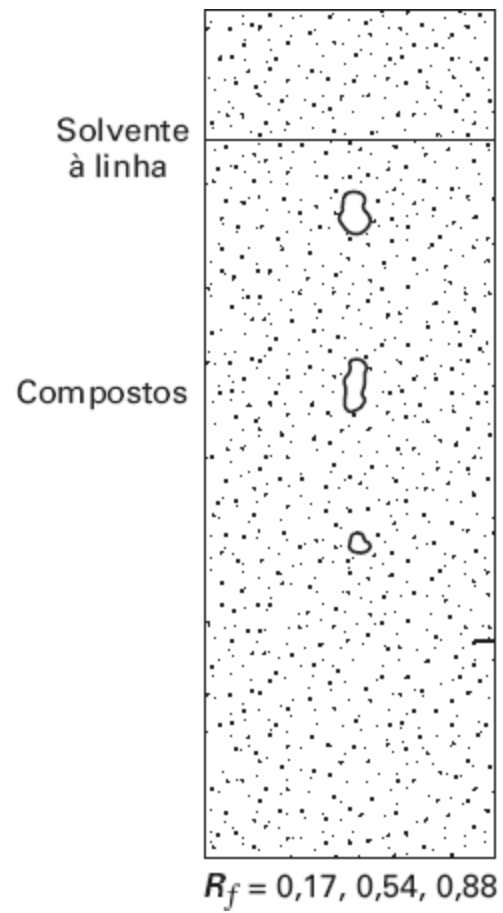


FIGURA 27.8 Revelação com o solvente certo é um sucesso.

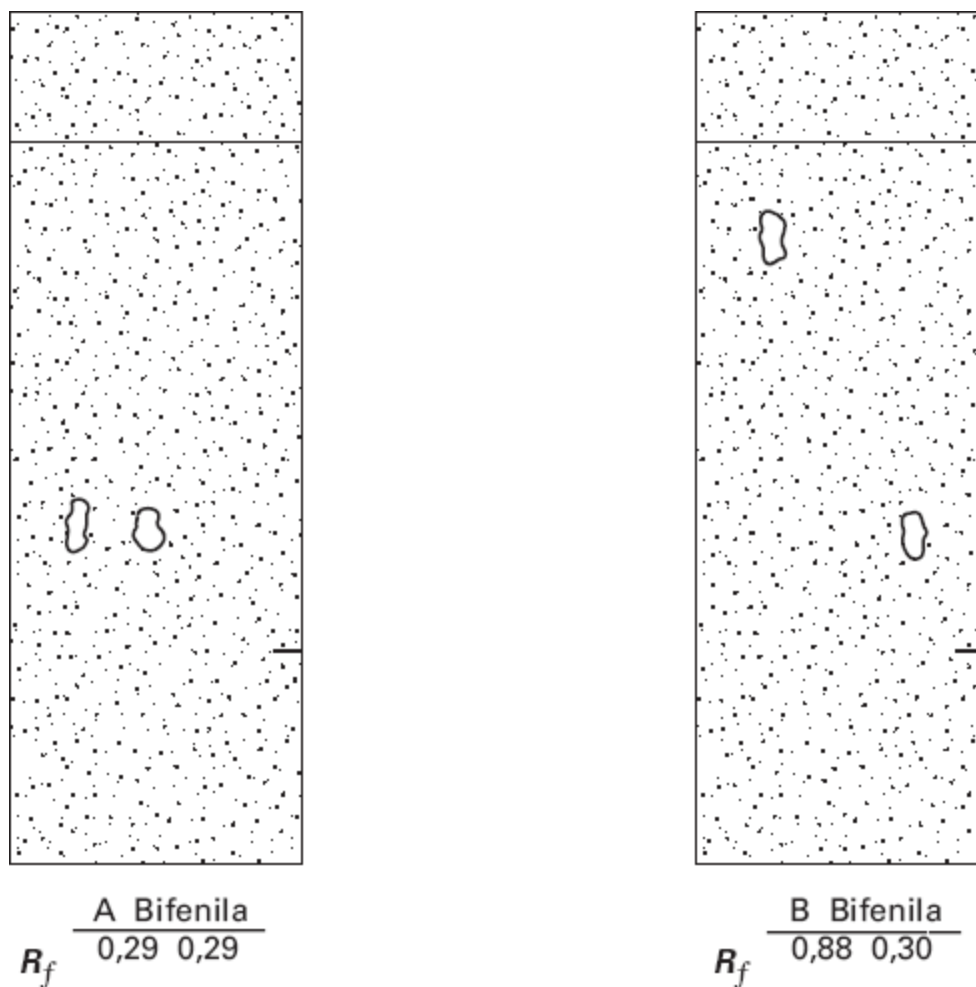


FIGURA 27.9 Comparação lado a lado de um composto desconhecido e um padrão conhecido.

AMOSTRAGEM MÚLTIPLA

Você pode correr mais de uma mancha, seja para economizar tempo, seja para fazer comparações. Você consegue até *identificar compostos desconhecidos*.

Digamos que há dois compostos desconhecidos, A e B. Digamos que um deles pode ser uma bifenila (composto incolor com cheiro de naftalina). Você coloca amostra em duas placas, uma com A e bifenila, lado a lado, e a

outra, B e bifenila, lado a lado. Depois de revelar ambas as placas, você tem os resultados apresentados na Fig. 27.9.

Aparentemente, A é uma bifenila.

Observe que os valores de R_f não são perfeitos. Este é um mundo imperfeito, então não entre em pânico por causa de uma leve diferença.

Desse modo, temos um método que pode determinar rapidamente:

1. Se um composto é uma mistura ou não.
2. A natureza de um composto, *se houver um padrão disponível*.

COMARCAÇÃO

Você pode fechar a identificação com **comarcação**, mas é um pouco complicado. Dessa vez, coloque a amostra com seu composto desconhecido, A, em uma placa em dois lugares. Agora, deixe as manchas secarem completamente. Quero dizer, completamente! Agora vamos colocar bifenila *logo no topo das manchas de A*. (Se você não deixou a mancha anterior secar completamente, a mancha de bifenila vai aumentar e você terá uma mancha *muito* grande — e inútil — de uma mistura de compostos.) Faça o mesmo para B em outra placa. Agora, faça uma corrida com essas placas.

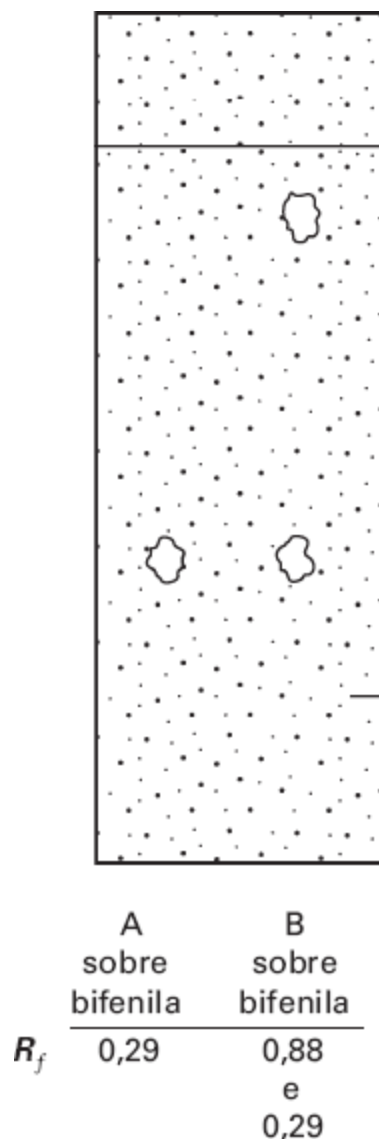


FIGURA 27.10 Comarcação de bifenila sobre A e B.

Os valores de R_f poderiam ser um pouco diferentes, mas existe apenas *uma única mancha* de bifenila sobre a coluna A. Não ocorre separação. Elas são as mesmas. Se você vê duas (ou mais) manchas surgirem da comarcação, as substâncias, como B, não são as mesmas (Fig. 27.10).

OUTROS PROBLEMAS NA CCF

O que você vê é o que terá, se tudo funcionar bem. Você pode:

1. Fazer as manchas concentradas demais. Aqui, as manchas “engorduram” a coluna e você não vê qualquer separação. Dilua a solução de marcação, ou não coloque tanto (Fig. 27.11).
2. Colocar as manchas muito próximas. Aqui, as manchas se misturam uma com a outra, e pode ser que você não consiga distinguir qual mancha veio de qual origem (Fig. 27.12).
3. Marcar muito próximo da borda. Aqui, você obtém valores de R_f inexatos, aumento das manchas e outros problemas. As manchas não ficam muito cercadas pelo adsorvente e pelo solvente, então forças desiguais estão em atividade (Fig. 27.13).

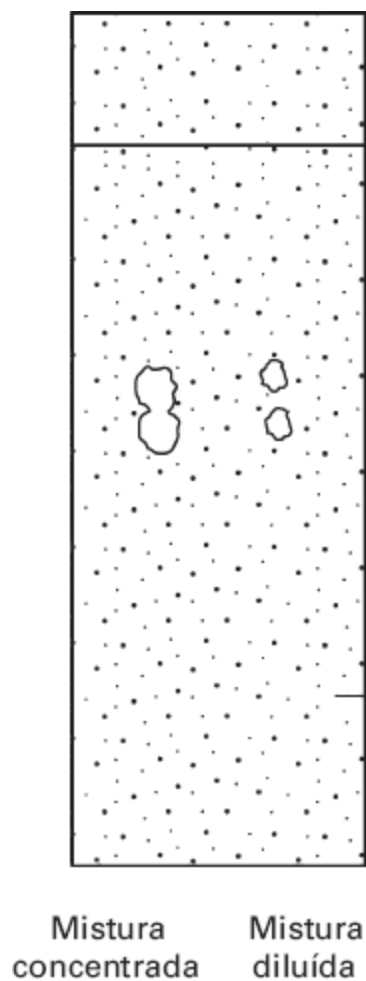


FIGURA 27.11 Efeito da concentração na separação.

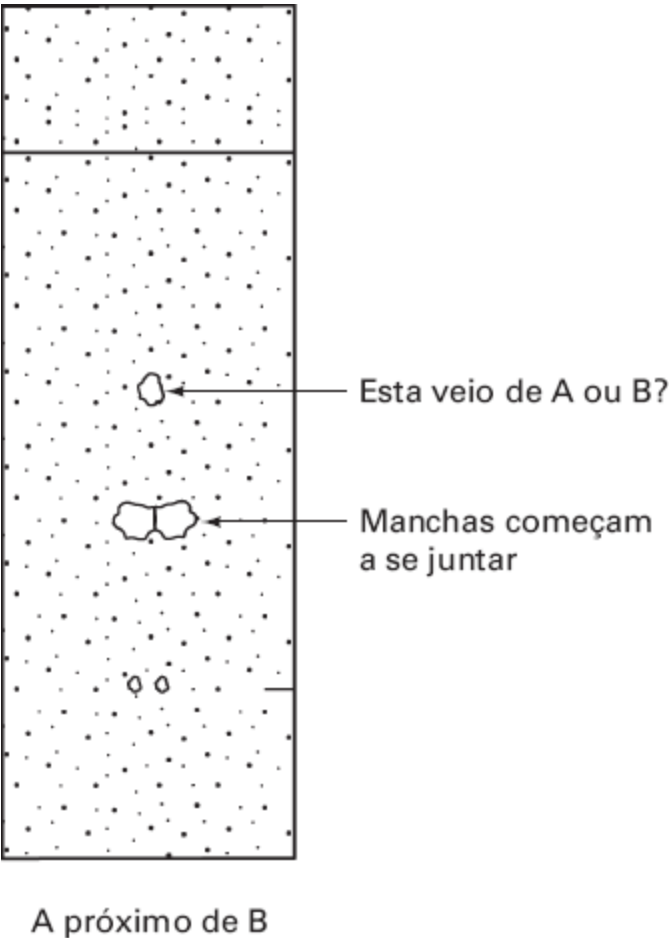


FIGURA 27.12 Efeito das manchas estarem muito juntas.

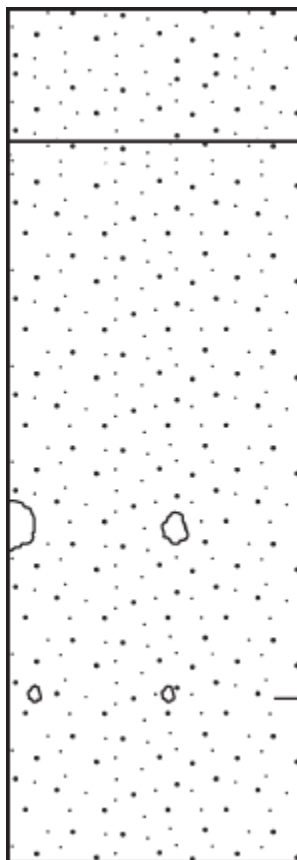


FIGURA 27.13 Efeito da mancha muito próximo da borda.

CCF PREPARATIVA

Quando você utiliza uma **técnica analítica** (como a CCF) e espera **isolar compostos**, ela normalmente é chamada de **técnica preparativa**. Assim, a CCF torna-se **CCF preparativa**. Você utiliza os mesmos procedimentos, só que em escala maior.

Normalmente, usamos uma placa de vidro, plástico rígido ou alumínio de tamanho 20×20 cm e cobrimos com uma camada espessa de adsorvente (0,5–2,0 mm). Eu utilizava um pincelzinho para colocar uma linha de amostra dissolvida (mais uma faixa do que uma mancha) através da placa, próximo da parte inferior. Agora você pode obter riscadores especiais para placa que fazem uma linha mais fina e espalham menos material. Você

coloca a placa em uma câmara de revelação grande, revela e visualiza a placa como de costume.

A linha fina separa-se e espalha-se em faixas de compostos, bem parecido com uma pequena mancha se separando e se espalhando sobre as placas de CCF analítica. Mais do que apenas olhar as faixas, você *raspa o adsorvente mantendo as diferentes faixas em diferentes frascos*, remove seus compostos dos adsorventes com solventes apropriados, filtra o adsorvente e finalmente evapora os solventes, e realmente recupera os compostos separados.

EXERCÍCIOS

1. A caneta esferográfica não é suficientemente boa para marcar uma placa para CCF? Qual é o problema?
2. Uma placa para CCF tem um lado brilhante e outro fosco (como se fosse revestida com uma espécie de pó). Que lado você utilizaria para colocar sua amostra?
3. Quais são as formas de visualizar uma placa para CCF? Compare e faça a distinção.
4. Sua placa para CCF acabou de ser utilizada em uma corrida. Por que toda a placa poderia estar escura em ambos os comprimentos de onda em uma caixa de luz UV?
5. Defina valor de R_f .
6. Compostos em uma placa para CCF se separam por massa molecular. Explique.
7. Duas manchas em placas para CCF têm valores de R_f levemente diferentes. Elas ainda poderiam ser o mesmo composto? Explique.

Como você poderia colocar as amostras em uma nova placa para eliminar qualquer dúvida?

8. Descreva os efeitos das seguintes condições: amostras são marcadas muito abaixo na placa para CCF; o eluente é demasiadamente polar; o eluente não é suficientemente polar; a amostra é muito concentrada; a parte superior é removida da câmara de CCF; a placa é deixada na câmara após o solvente ter alcançado a parte superior da placa.
9. Você sabe que existem ácidos orgânicos em suas placas para CCF e eles estão ligados fracamente. Causas e soluções? Há realmente alguma diferença nas características da alumina lavada com ácido e da sílica gel lavada com base?

CROMATOGRAFIA DE COLUNA

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



Cromatografia de coluna, conforme você pode imaginar, é a cromatografia realizada em uma **coluna de adsorvente**, em vez de uma camada de adsorvente. É fácil, barata e executada à temperatura ambiente, e você pode também separar grandes quantidades, *gramas*, de misturas.

Na cromatografia de coluna, o adsorvente é alumina ou sílica gel. A alumina é básica, e a sílica gel é ácida. Se você testar um eluente (solvente) em sílica gel sobre placas e for bem-sucedido, deverá utilizar um adsorvente de sílica gel. E se obtiver bons resultados em CCF usando alumina, utilize uma coluna de alumina.

Agora, você tem um *tubo de vidro como suporte* que retém o adsorvente no lugar. Você dissolve sua mistura colocando-a no adsorvente no topo da coluna. Então, faz a mistura escoar coluna abaixo, utilizando pelo menos um eluente (solvente), talvez mais de um. Os compostos carregados pelo solvente são removidos *completamente para fora coluna* para recipientes separados. Dessa maneira, você isola as frações separadas.

PREPARAÇÃO DA COLUNA

1. O adsorvente é sustentado por um tubo de vidro que tem uma torneira ou um pedaço de mangueira com uma braçadeira de rosca para controlar o fluxo de eluente (Figs. 28.1 e 28.2). Você também pode usar uma bureta comum. O que você vai usar depende do laboratório em que vai trabalhar. Logo acima desse controle, você prende um chumaço de algodão ou lã de vidro para evitar que o recheio da coluna caia. *Não use algodão ou lã de vidro em demasia, e não empacote tudo muito apertado.* Se você socar a lã dentro do tubo, o fluxo de eluente ficará muito lento, e você vai ficar no laboratório até

o próximo Natal esperando pela saída do eluente. Se empacotar *frouxo demais*, tudo na coluna *cairá*.

2. Nesse momento, encha a coluna até a metade com o eluente menos polar que você vai utilizar. Se você não tiver essa informação, pode descobrir qual é o solvente adequado com uma rápida conferência de como a mistura se separa em uma placa de CCF. Essa seria a vantagem de uma placa de CCF de alumina.
3. Lentamente, com a ajuda de um funil, coloque areia dentro da coluna, até ter uma camada de 1 cm de areia sobre o algodão. O adsorvente de alumina ou a sílica gel são tão finos que provavelmente atravessarão o algodão, mas não uma camada de areia fina.
4. Durante todo esse procedimento, *mantenha o nível do solvente acima do de qualquer material sólido dentro da coluna!*
5. Agora, adicione o adsorvente lentamente. Há poucas maneiras de fazer isso: ***empacotamento de pó*** e ***empacotamento de pasta***. Alumina e sílica gel são adsorventes, e quando sugarem o solvente liberarão calor. Com o empacotamento de pó, se você adicionar o adsorvente muito rapidamente, ele poderá ferver e arruinar a coluna. Logo, não o adicione muito rápido; adicione o adsorvente lentamente! Com o empacotamento de pasta, você adiciona o solvente ao adsorvente em um bécher, deixa o adsorvente liberar calor e derrama a pasta dentro da coluna. Em qualquer caso, use uns 25 g de adsorvente para cada grama de mistura que deseja separar. Enquanto adiciona o adsorvente, bata na coluna delicadamente, ou faça uma lenta rotação com ela, para desalojar qualquer adsorvente ou areia que esteja nas laterais. Um pisquete de plástico com eluente dentro pode fazer com que o material escorra facilmente pelas laterais da coluna para baixo.

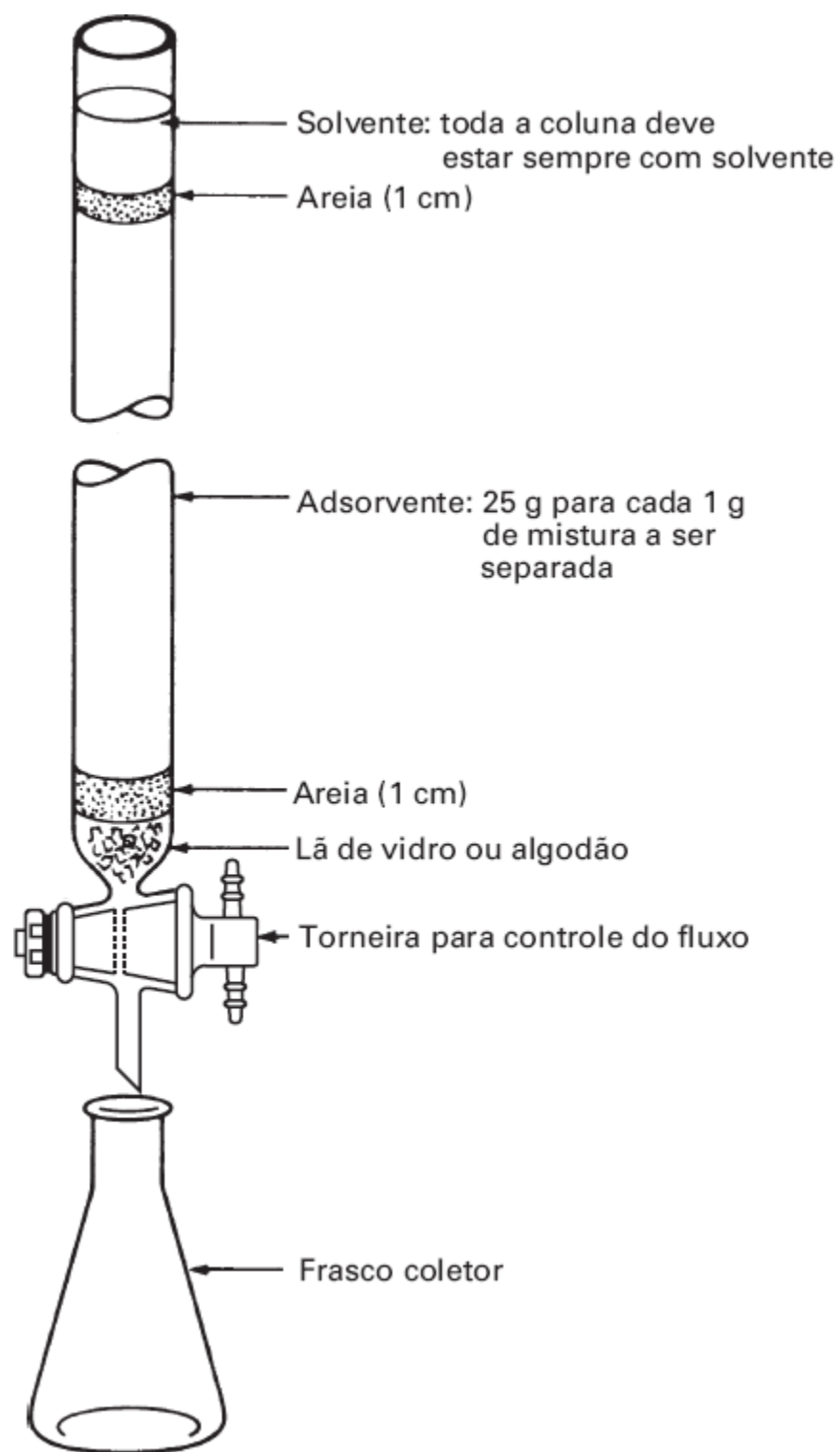


FIGURA 28.1 Montagem de cromatografia de coluna.

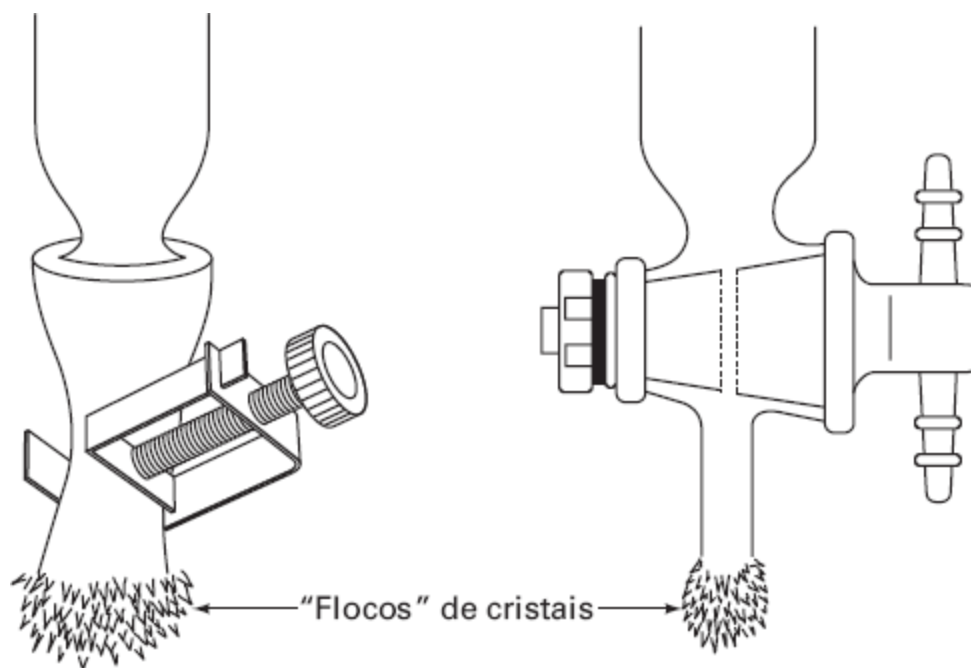


FIGURA 28.2 Um crescimento de cristais ocorre à medida que o eluente evapora.

6. Quando a alumina ou a sílica gel se assenta, você normalmente tem de adicionar areia (cerca de 1 cm) ao topo, para evitar que o adsorvente se mova.
7. Abra a torneira ou a braçadeira e deixe o solvente escorrer até o nível do solvente ficar logo acima do nível superior de areia.
8. *Cheque a coluna! Havendo bolhas de ar ou trincas na coluna, desmonte todo o conjunto e remonte-o!*

COMPOSTOS NA COLUNA

Se você chegou até aqui, parabéns! Agora, tem que colocar sua mistura, o analito, na coluna. Dissolva sua mistura no mesmo solvente que for colocar na coluna. Tente manter o volume da solução ou da mistura o *menor possível*. Se sua mistura não se dissolver totalmente (*e é importante que ela o faça*), converse com seu professor! Você talvez possa utilizar diferentes

solventes para o analito e para a coluna, mas isso não é bom. Você poderia utilizar o solvente *menos polar* que dissolva seu composto.

Se tiver de usar o eluente da coluna como solvente e nem todo o composto se dissolver, você poderá filtrar a mistura usando papel de filtro. Tente manter o volume da solução abaixo de mais ou menos 10 mL. Mais do que isso, a amostra se torna difícil de manusear.

1. Utilize uma pipeta e pera de borracha para adicionar lenta e cuidadosamente a amostra ao topo da coluna (Fig. 28.3). *Não agite a areia!*

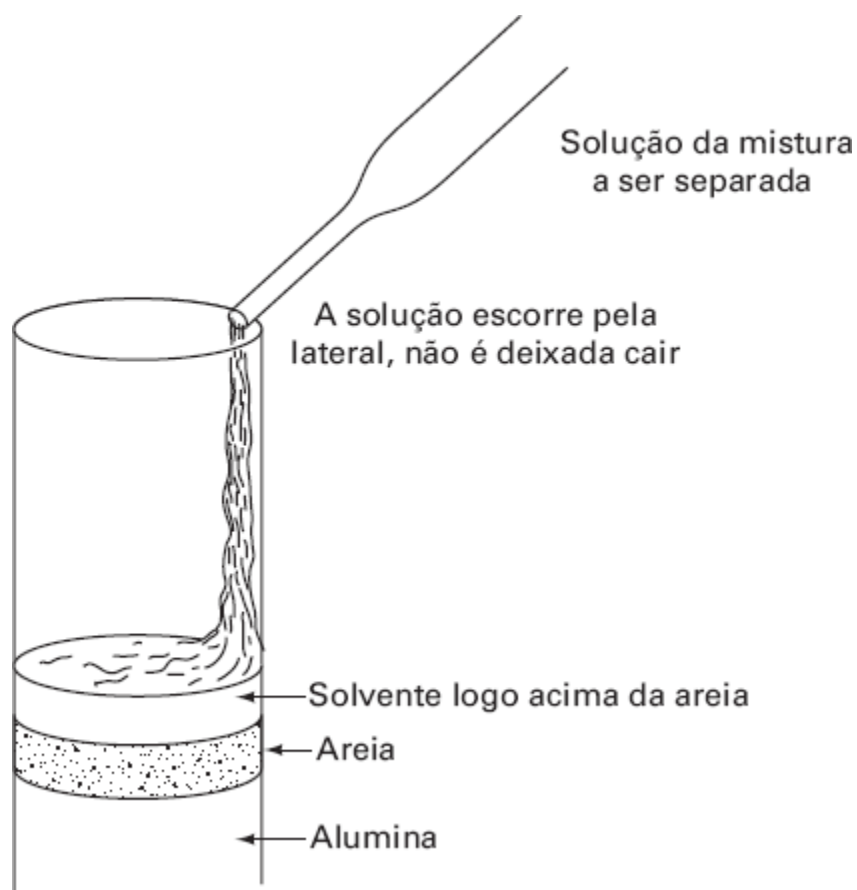


FIGURA 28.3 Colocando compostos na coluna com uso de pipeta.

2. Abra a torneira ou a braçadeira e deixe o solvente escoar para fora até o nível da solução que contém os compostos ficar ligeiramente acima

da areia. *Em nenhum momento deixe o solvente ficar abaixo da camada superior de areia!* O composto agora está “na coluna”.

3. Agora, adicione o eluente (solvente) à coluna, acima da areia. *Não agite a areia!* Abra a torneira ou a braçadeira. Lentamente, deixe o eluente correr pela coluna, até que saia o primeiro composto. Recolha os diferentes produtos em Erlenmeyers. Pode ser que você precise de muitos desses frascos. *Em momento algum deixe o nível do solvente ficar abaixo do topo da areia!* Se necessário, interrompa o escoamento, adicione mais eluente e reinicie o escoamento.

VISUALIZAÇÃO E COLETA

Se os compostos forem coloridos, você poderá vê-los percorrendo coluna abaixo e se separando. Se um deles ou todos forem incolores, você terá problemas. Assim,

1. *Eventualmente*, pingue uma ou duas gotas de eluente em uma lâmina de microscópio limpa. Evapore o solvente e veja se há algum sinal de cristais do seu composto! Esse é um excelente teste, mas não se confunda com os irritantes plastificantes da tubulação (Fig. 28.2) que tentam fazer você acreditar que são seu produto.
2. Coloque a ponta estreita de um “marcador de CCF” próximo de uma gota que sai da coluna. A gota vai subir pelo tubo. Utilizando esse marcador, *manche, revele e visualize uma placa de CCF com ele*. Não só ele é mais sensível, como também você consegue ver se aquilo que sai da coluna é puro ou não (veja o Capítulo 27, “Cromatografia de camada fina”). Provavelmente, você vai ter de recolher mais de uma gota em uma placa de CCF. Se for muito diluída, a placa não vai

mostrar coisa alguma, ainda que o composto esteja realmente lá. O melhor é amostrar quatro a cinco gotas consecutivas.

Assim que o primeiro composto, ou compostos, tiver saído da coluna, os que restaram poderão mover-se coluna abaixo lentamente demais para fins práticos. Normalmente, você começa com um solvente apolar. Porém, no momento que todos os compostos tiverem saído, pode ser hora de pegar seu diploma de graduação. O solvente não pode ser tão polar para expulsar frações posteriores. Então, você tem de decidir mudar para um solvente mais polar. Este expulsará o composto para fora da coluna.

Para trocar de solvente no meio da corrida:

1. Deixe o nível do solvente anterior descer até ficar logo acima do topo da areia.
2. *Lentamente, adicione o novo **solvente mais polar**, e não agite a areia.*

Você, sozinho, tem de decidir se e quando trocar para um solvente mais polar. (Felizmente, às vezes alguém ensina.)

Se você só tiver dois componentes, comece com um solvente apolar, e quando tiver certeza de que o primeiro componente saiu completamente da coluna, troque para um solvente polar. Com apenas dois componentes, não importa qual a polaridade do solvente que vai ser usado para fazer o segundo componente sair da coluna.

Às vezes, o solvente evapora rapidamente e deixa um “flocó” de cristais em volta da ponta (Fig. 28.2). Simplesmente utilize um pouco de solvente novo para lavá-los para dentro do frasco coletor.

Agora, todos os componentes estão fora da coluna e em diferentes frascos. Evapore os solventes (*sem chamas!*) e veja! Ficou o material cristalino.

Desmonte a coluna. Limpe-a. Vá para casa.

CROMATOGRAFIA DE COLUNA:

MICROESCALA

Eventualmente, pedirão a você que limpe e/ou seque seu produto utilizando **cromatografia de coluna** com pipeta. É bem parecida com a cromatografia de coluna em larga escala.

Um problema com essa coluna, que é uma pipeta, é que não existe torneira. Uma vez iniciada a corrida, ela continua até se esvaziar. E você também não pode deixar a coluna secar. Assim, é como se tivesse um compromisso com a corrida da coluna, uma vez que ela tenha iniciado.

De maneira geral (Fig. 28.4),

1. Encurte a ponta de uma pipeta Pasteur (veja “Corte da pipeta” no Capítulo 7, “Pontas de pipetas”) e tampone a ponta com algodão como de costume.

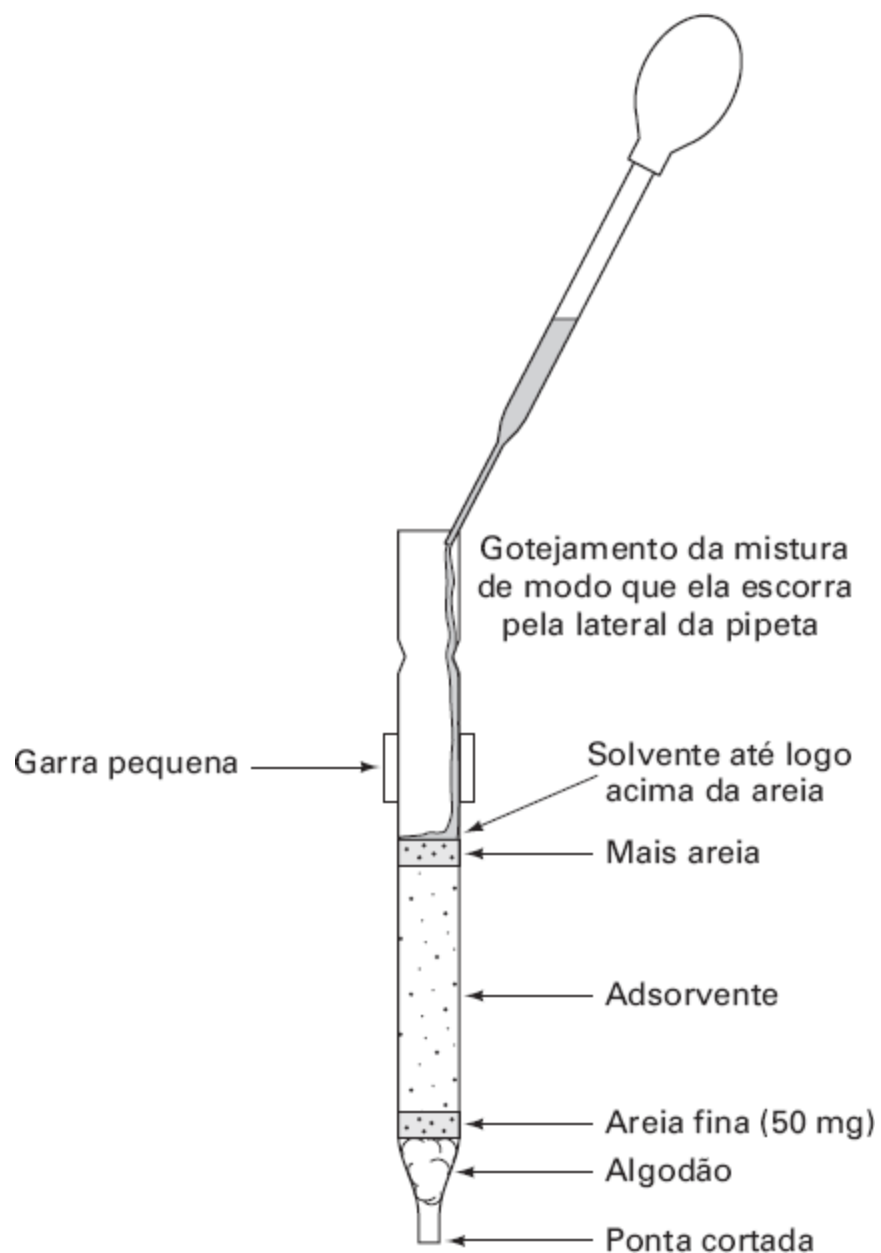


FIGURA 28.4 Cromatografia de coluna com pipeta Pasteur.

2. Adicione cerca de 50 mg de areia fina.
3. Agora vem o adsorvente, mais ou menos uns 500 mg. Bata delicadamente na pipeta para empacotá-la.
4. Coloque um pouco mais de areia no topo, para evitar que o adsorvente esvoace.

- Agora, lentamente, adicione o solvente e deixe-o umedecer toda a coluna.
5. coluna.
 6. Dissolva sua amostra em uma quantidade mínima de solvente — o solvente menos polar em que ela se dissolve — e adicione essa solução lentamente ao topo da pipeta. Não encha a pipeta de líquido; goteje a solução sobre a areia.
 7. Com toda a amostra na coluna, logo abaixo da areia, adicione uma pequena quantidade do **solvente de eluição**. Esse pode ser ou não diferente do solvente em que você dissolveu sua amostra.
 8. Espere e observe. Observe e espere. Nunca deixe a coluna secar. Recolha as gotas que saírem em uma série de frações em alguns recipientes pequenos.

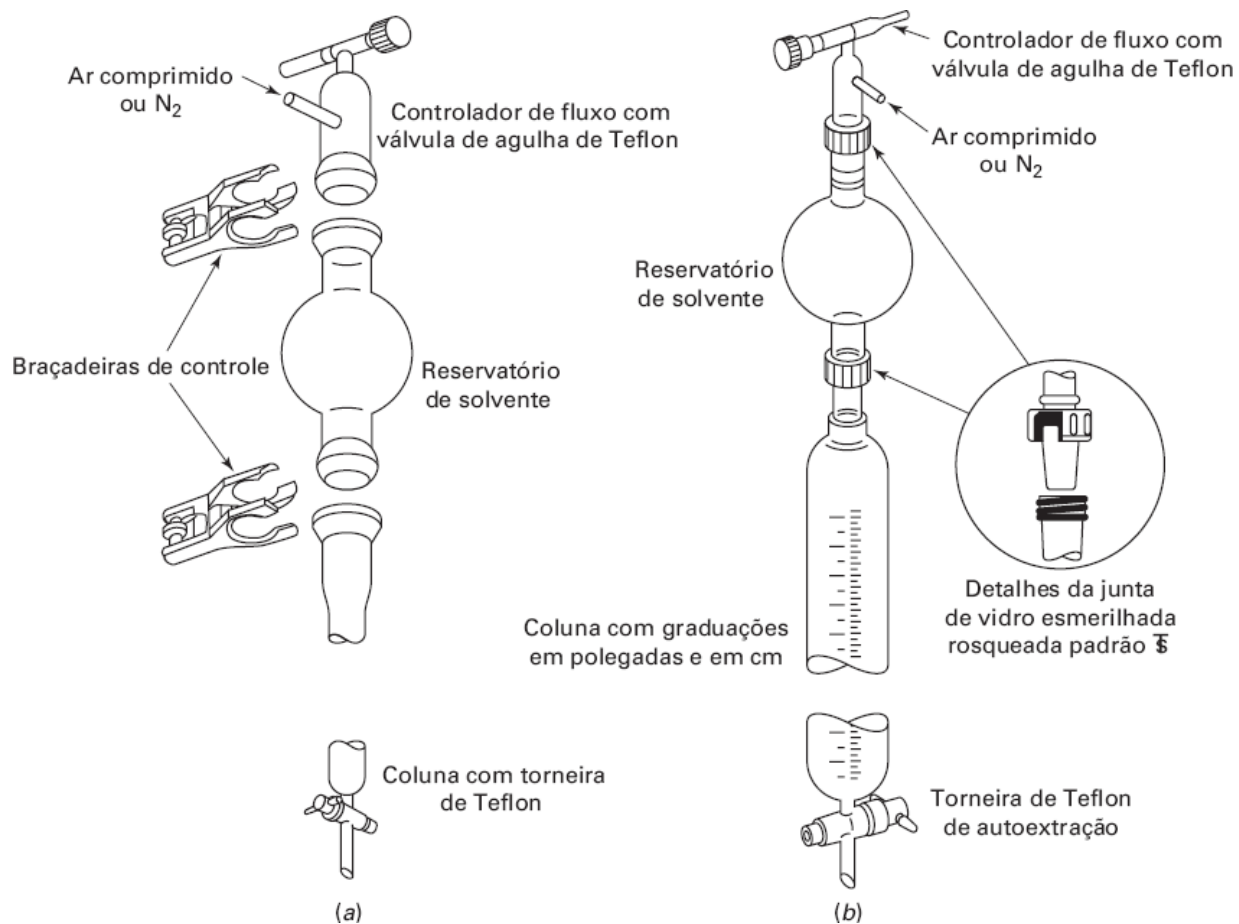


FIGURA 28.5 Colunas para cromatografia *flash* profissional. (a) Convencional. (b) Rosqueada. De Mayo, Pike e Forbes. *Microscale Organic Laboratory*, 5.ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2011.

CROMATOGRAFIA *FLASH*

Pegue um conjunto comum de cromatografia de coluna, coloque-o sob pressão e terá a **cromatografia *flash***. Normalmente esse tipo de cromatografia exige aparelhagem especial (Fig. 28.5), mas a pior parte, a construção da coluna e a colocação da amostra na coluna, acha-se descrita a seguir. Várias modificações têm sido feitas para adaptar essa técnica ao equipamento existente, de menor custo, no laboratório de orgânica da graduação. Tais modificações vão desde o uso de uma bomba de ar de aquário doméstico, para fornecer a pressão de ar necessária (mas tenho dúvidas quanto ao uso de solventes, alguns dos quais podendo ser muito inflamáveis na proximidade de chaves e motores não aprovados para laboratório), até a colocação de um tubo de vidro em “Y” em uma rolha de borracha de furo único, ligando a fonte de ar ou N₂ gasoso a uma das extremidades, e “regulando” a pressão que vai para a coluna com um polegar bem colocado na outra extremidade do “Y”.

E como a coluna está sob pressão, o cuidado com o empacotamento da coluna ou com a compressão do algodão, ou da lã de vidro, na ponta é uma faca de dois gumes: Vá em frente!... Empacotar a coluna muito densamente vai ser menos importante, pois a pressão do gás compensa e empurra o solvente de alguma forma. Espere!... Empacotar a coluna muito densamente com todo o sistema sob pressão de gás pode ser considerado imprudente. Infelizmente, você tem de ser o juiz. E não se esqueça de liberar a pressão, se decidir interromper o fluxo na torneira ou na braçadeira de controle, a menos que acredite que o sistema consegue se manter sob a pressão em que se encontra.

CROMATOGRAFIA *FLASH* EM

MICROESCALA

Coloque uma pera de borracha sobre um conjunto de cromatografia de coluna com pipeta Pasteur (Fig. 28.4) e aperte-a. Não solte, a menos que queira que o eluente retorne para a pera e destrua a montagem. Remova a pera, solte-a, coloque-a de volta na pipeta... aperte. Remova a pera, solte-a, volte com ela para a pipeta... aperte. Remova a pera, solte-a, volte com ela para a pipeta... aperte. Remova a pera...

EXERCÍCIOS

1. Compare/contraponha a cromatografia de coluna com a CCF.
2. Se você não quiser que o empacotamento da coluna saia dela, tem que empurrar o algodão na ponta com muita força. Certo?
3. Por que não queremos fissuras ou lacunas em nossos adsorventes na coluna?

REFRATOMETRIA

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



Quando a luz passa de um meio para outro, ocorre uma pequena alteração na velocidade e na direção. Se você já olhou para uma colher dentro de um copo d'água, já viu isso: a imagem da colher na água fica um pouco deslocada da imagem da colher no ar, e ela parece estar quebrada. Quando os raios luminosos viajam da colher na água e mudam de direção no ar, eles são **refratados**, ou deslocados (Fig. 29.1). Se calcularmos a razão entre os senos dos ângulos formados quando um raio luminoso vai do ar para a água, teremos um único número, o **índice de refração**. Como conseguimos medir o índice de refração até algumas partes em 10.000, esta é uma constante física muito exata para identificação de um composto.

O índice de refração geralmente é simbolizado como n_D^{25} , em que o 25 é a temperatura na qual foi feita a medição, e o D subscrito significa que utilizamos a luz de uma lâmpada de sódio, especificamente uma frequência amarela única denominada linha D do sódio. Por sorte, você não tem de utilizar uma lâmpada de sódio se tiver um refratômetro de Abbé.

O REFRAATÔMETRO DE ABBÉ (FIG. 29.2)

O refratômetro se parece um pouco com um microscópio. Ele tem:

1. ***Uma ocular.*** Você olha aqui para fazer seus ajustes e ler o índice de refração.
2. ***Tambor de ajuste do prisma de compensação.*** Como o refratômetro de Abbé emprega luz branca, e não luz de um único comprimento de onda (a linha D do sódio), a luz branca *se dispersa* à medida que passa pela parte ótica, e uma borda colorida, parecida com um arco-íris, aparece quando se examina a amostra. Girando esse controle, você gira alguns prismas de compensação que eliminam esse efeito.

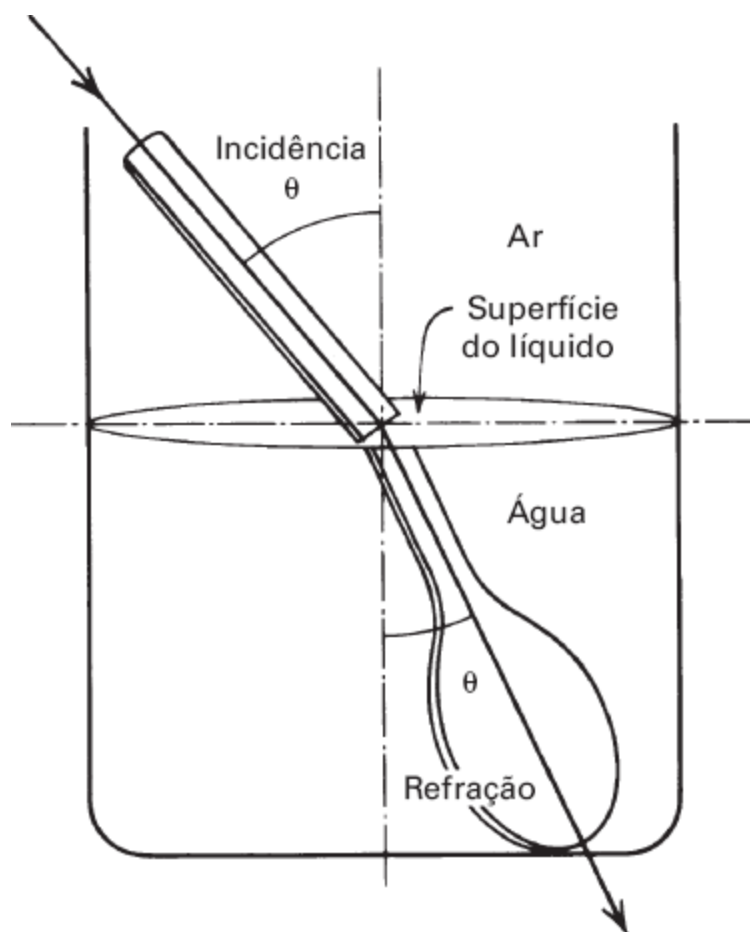


FIGURA 29.1 A refração da luz.

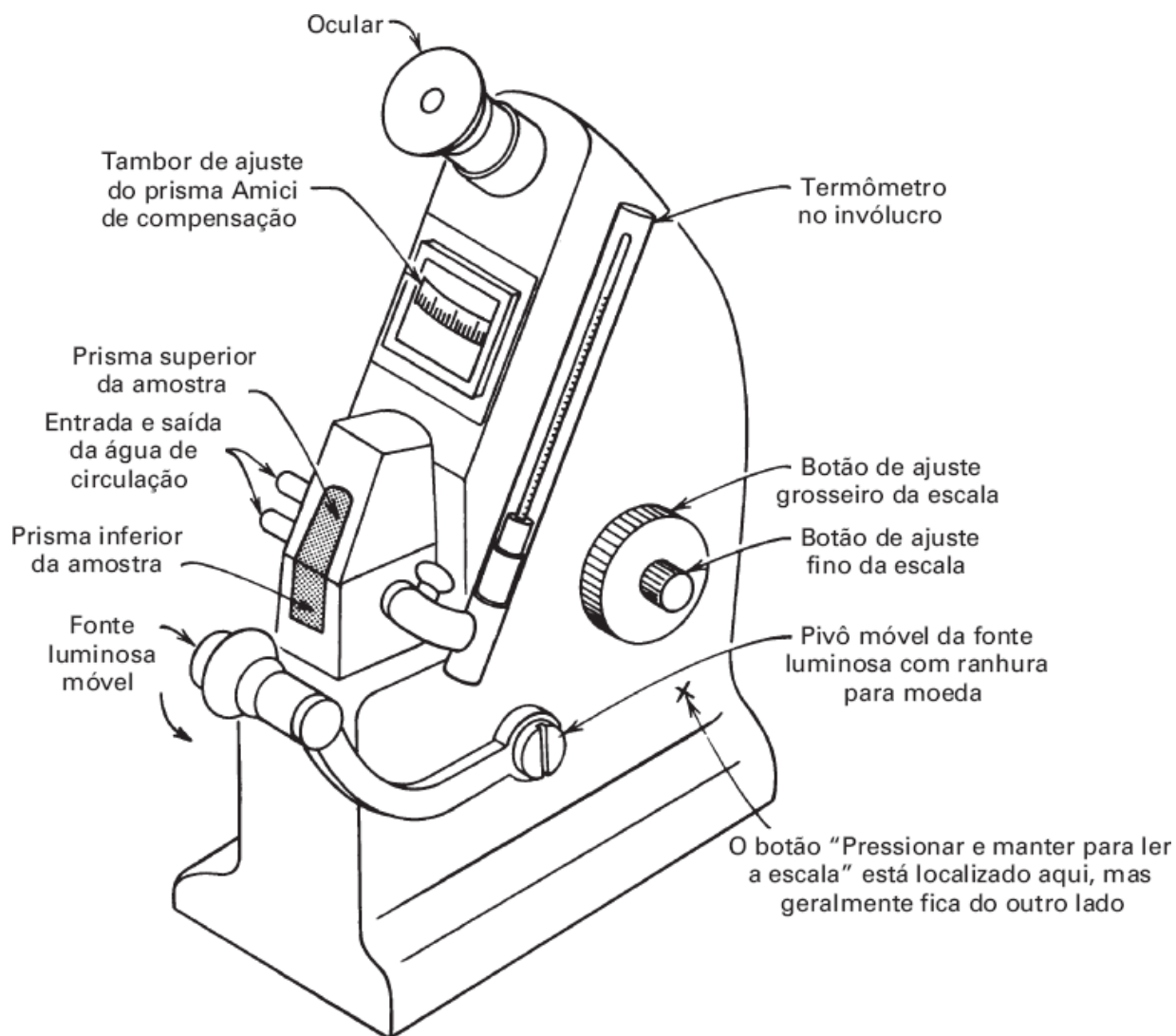


FIGURA 29.2 Um dos modelos de refratômetro.

3. **Prismas articulados para a amostra.** Aqui é onde você coloca sua amostra.
4. **Fonte luminosa.** Fornece luz para sua amostra. Trata-se de um braço móvel, de forma que você pode deslocá-lo para fora do caminho quando coloca suas amostras sobre os prismas.
5. **Pivô do braço giratório e trava da fonte luminosa.** Trata-se de uma grande porca ranhurada que trabalha sozinha frouxa, à medida que você move a fonte luminosa para cima e para baixo algumas vezes.

Tenha sempre à mão uma moeda para ajudar a apertar essa porca de trava quando ela afrouxar.

6. ***Botão de ajuste da escala.*** Você utiliza esse botão para ajustar a parte ótica de modo a ver um campo fendido na ocular. A escala do índice de refração também se move quando você gira esse botão. Muitas vezes, o botão é um controle duplo; use o botão externo para um ajuste grosseiro e o interno para um ajuste fino.
7. ***Botão da escala/campo da amostra.*** Pressione o botão “Pressionar e manter para ler a escala”, e a escala numerada do índice de refração aparece na ocular. Libere esse botão, e verá sua amostra na ocular. Alguns modelos não apresentam esse tipo de botão. Você tem de trocar seu ângulo de visão (mova um pouco sua cabeça) para ver o campo com a leitura do índice de refração.
8. ***Chave de liga/desliga.*** Liga e desliga a fonte luminosa do refratômetro.
9. ***Entrada e saída da água proveniente do banho termostatizado.*** Frequentemente, elas ficam conectadas aos banhos termostatizados. Os prismas e suas amostras nos prismas podem ser todas mantidas à temperatura da água.

ANTES DE UTILIZAR O REFRAÔMETRO

DE ABBÉ: UM POUCO DE PRÁTICA

Isso vai parecer muito estranho, mas antes de utilizar o refratômetro para obter o índice de refração da amostra desconhecida, use no refratômetro uma amostra conhecida comum — **água!** Veja, há muitas coisas que você pode mover — a posição da lâmpada, os prismas de compensação, o ajuste

da escala. Se você nunca utilizou esse refratômetro, poderia desajustar, digamos, a posição da lâmpada e perder totalmente a mudança no campo, acionando o ajuste da escala depois do ponto sem volta. Se praticar com água, você remove uma das variáveis.

1. Abra os prismas, certifique-se de que estejam limpos e coloque água sobre o prisma inferior. Então, feche os prismas.
2. Agora, pressione e mantenha pressionado o botão da escala/campo da amostra, e, olhando a escala mais superior, cuidadosa e intencionalmente ajuste o instrumento para leitura de 1,3333, o índice de refração da água.
3. Libere o botão da escala/campo da amostra, e agora comece no número 3 da seção seguinte, “Utilizando o Refratômetro de Abbé”, para ver os efeitos da mudança de posição da lâmpada e do ajuste do prisma de compensação.

UTILIZANDO O REFRAÔMETRO DE

ABBÉ

1. Certifique-se de que a unidade esteja ligada na tomada. Então, coloque a chave liga/desliga para LIGA. A luz, na extremidade do braço móvel, deverá acender.
2. Abra os prismas articulados de amostra. *Sem tocar nos prismas de modo algum*, coloque algumas gotas do seu líquido sobre o prisma inferior. Então, gire o prisma superior de volta por sobre o inferior e *delicadamente* feche os prismas. *Nunca toque os prismas com qualquer objeto duro, ou vai riscá-los.*

- Suspenda a luz na extremidade do braço móvel, de modo que a luz
- ilumine o prisma superior. Pegue uma moeda e, com a permissão de seu professor, aperte a contraporca do braço articulado da fonte luminosa, assim que ele ceder e deixar a luz cair.
 - Olhe na ocular. Lentamente, de maneira cuidadosa, com *pouquíssima* força, gire o botão grande de ajuste da escala e da imagem da amostra de uma extremidade até a outra. *Não force!* (Se sua amostra for a mesma da pessoa que utilizou o refratômetro por último, você não terá que fazer um grande esforço.)



FIGURA 29.3 Sua amostra através da lente do refratômetro.

- Procure por um campo dividido entre claro e escuro (Fig. 29.3). Ele pode não estar muito evidente. Pode ser que você tenha de elevar ou abaixar a fonte luminosa e varrer a amostra algumas vezes.
- Se você vir bordas coloridas na fronteira entre o claro e o escuro (geralmente, vermelha ou azul), gire lentamente o ajuste do prisma de compensação até as regiões coloridas ficarem mínimas.
- Use o botão de ajuste da imagem para centralizar corretamente o campo óptico dividido no retículo.
- Pressione e mantenha pressionado o botão da escala/campo da amostra. A escala do índice de refração deverá aparecer (Fig. 29.4). Leia a escala mais superior, o índice de refração, até quatro casas decimais (aqui, cinco algarismos). (Se seu modelo tiver dois campos, e o índice de refração *sempre* for visível, apenas leia-o.)

9. Leia e registre a temperatura do refratômetro. Você terá de corrigir a leitura para qualquer diferença entre a temperatura da sua amostra e a que é dada na correspondente referência da literatura. Se não tiver esse valor, corrija a leitura para 20°C. A correção é +0,0004 unidade para cada grau de diferença acima do valor de referência.
10. Desligue a unidade. A luz do braço articulado deverá apagar.
11. Limpe ambos os prismas com etanol e papel Kimwipe. Descarte os resíduos de forma adequada.

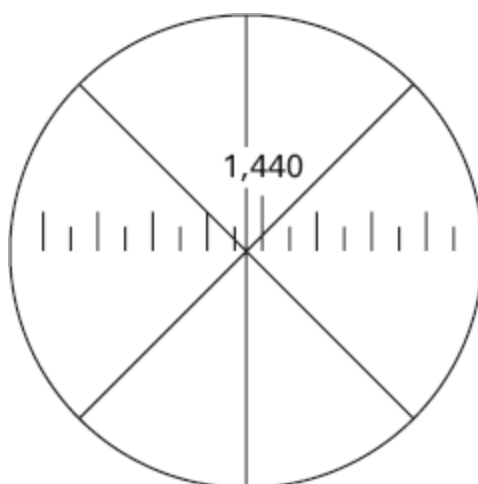


FIGURA 29.4 Um índice de refração de 1,4397.

DICAS SOBRE REFRACTOMETRIA

1. O índice de refração muda com a temperatura. Se sua leitura não for a mesma de um manual, verifique as temperaturas antes de se desesperar.
2. Amostras voláteis requerem ação rápida. Por exemplo, sabe-se que o ciclo-hexeno evapora dos prismas de refratômetros, quando não estão termostatizados, mais rápido do que você consegue obter o índice. Você pode ter que fazer várias tentativas para obter o valor do índice

de refração desses materiais, à medida que reajusta a luz, gira o ajuste da escala e da imagem da amostra, e assim por diante.

3. Certifique-se de que o instrumento fique nivelado. Muitas vezes, líquidos orgânicos infiltram-se nas garras antes de você estar pronto para fazer sua medição.

OceanofPDF.com

CROMATOGRAFIA A GÁS

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



A **cromatografia a gás** (CG) pode também ser denominada **cromatografia em fase gasosa** (CFG, ou sigla em inglês, VPC) ou **cromatografia gás-líquido** (CGL, ou sigla em inglês, GLC). Em geral, tanto a técnica quanto o instrumento ou o cromatograma são denominados **CG**:

“Ligue o CG”	(o instrumento)
“Analise sua amostra por CG”	(execute a técnica)
“Retire os dados de um CG”	(analise o cromatograma)

Já mencionei a semelhança entre todas as cromatografias, e não é o fato de se utilizar aqui um dispositivo eletrônico que vai nos fazer ter a sensação de que algo basicamente diferente esteja acontecendo.

A FASE MÓVEL: GÁS

Em uma **coluna cromatográfica**, a fase móvel é um líquido que transporta o seu material através do adsorvente. Denominei essa fase de **eluente**, você se lembra? Aqui, um gás é usado para empurrar, ou *carrear*, sua amostra vaporizada, e esse gás é chamado de **fase móvel**.

O **gás carreador** é geralmente hélio, embora o nitrogênio também possa ser usado. Você utiliza uma **seringa de microlitro**, através de uma **porta de injeção**, para injetar sua amostra nesse fluxo de gás e, então, *na coluna*. Se sua amostra é uma mistura, *os compostos se separam na coluna* e atingem o **detector** em tempos diferentes. À medida que cada componente atinge o detector, este gera um **sinal elétrico**. Geralmente o sinal vai para um **sistema de atenuação** e, então, para um **computador**, para registrar o sinal. Sei que essa é uma descrição bastante geral, e a Fig. 30.1 é um diagrama muito simplificado. Entretanto, existem muitos tipos

diferentes de CG, de forma que não vale a pena ser muito específico sobre suas formas de operação. Consulte seu professor, embora isso não signifique que não possamos falar sobre algumas coisas.

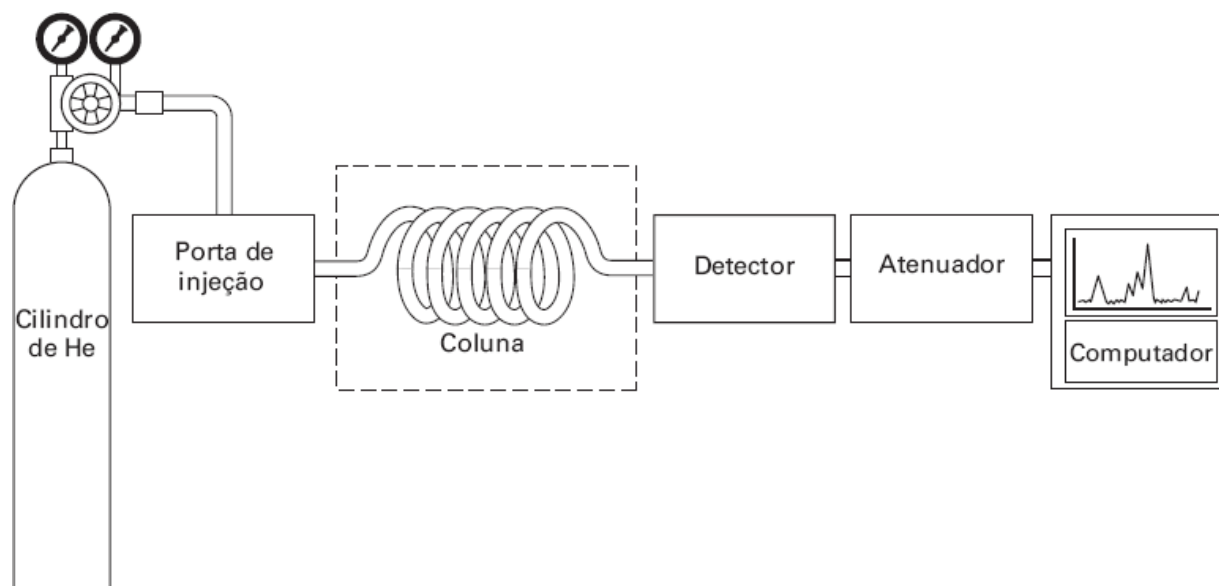


FIGURA 30.1 Esquema de montagem de um cromatógrafo a gás.

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA CG

A preparação da amostra para CG não requer muito mais trabalho do que a manipulação de uma amostra a ser classificada. A amostra deve estar *limpa e seca*, certo? Verifique se o ponto de ebulição do material é suficientemente baixo para que você possa usar essa técnica. A temperatura máxima permitida depende do tipo de coluna, e esta deve ser dada. Na verdade, em qualquer experimento que use CG a natureza da coluna, a temperatura e a maioria dos ajustes eletrônicos devem ser fixados.

INTRODUÇÃO DA AMOSTRA NO CG

A amostra entra no CG pela **porta de injeção** (Fig. 30.2). Use uma seringa de microlitro para perfurar o septo de borracha e injetar a amostra na coluna. Não se fure, nem a ninguém, com a agulha. Não atire a seringa contra o septo. Há uma forma correta de fazer isso.

1. Para transferir a amostra, coloque a agulha na sua amostra líquida e puxe o êmbolo *lentamente*, para que o conteúdo entre na seringa. Se você for muito rápido e deixar entrar mais ar do que amostra, terá que empurrar o êmbolo de volta e repetir a operação. Normalmente, você terá uma seringa de 10 μL , e 1 a 2 μL de amostra são suficientes. Afaste a seringa contendo sua amostra e, *cuidadosamente*, puxe o êmbolo até que não haja mais material na agulha. Você deve ver um pouco de ar na extremidade superior, mas não muito. Dessa forma, você não corre o risco de seu composto vaporizar na agulha quando a agulha entra no forno de injeção, ou seja, antes mesmo de ter injetado a amostra. Essa injeção prematura dilui a amostra e diminui a resolução. Além disso, o ar atua como um padrão interno. Uma vez que o ar atravessa a coluna quase tão rápido quanto o gás carreador, o **pico de ar** que você obtém pode sinalizar o início do seu cromatograma, da mesma forma que a linha a lápis no início da placa de CCF. Pergunte ao seu professor.

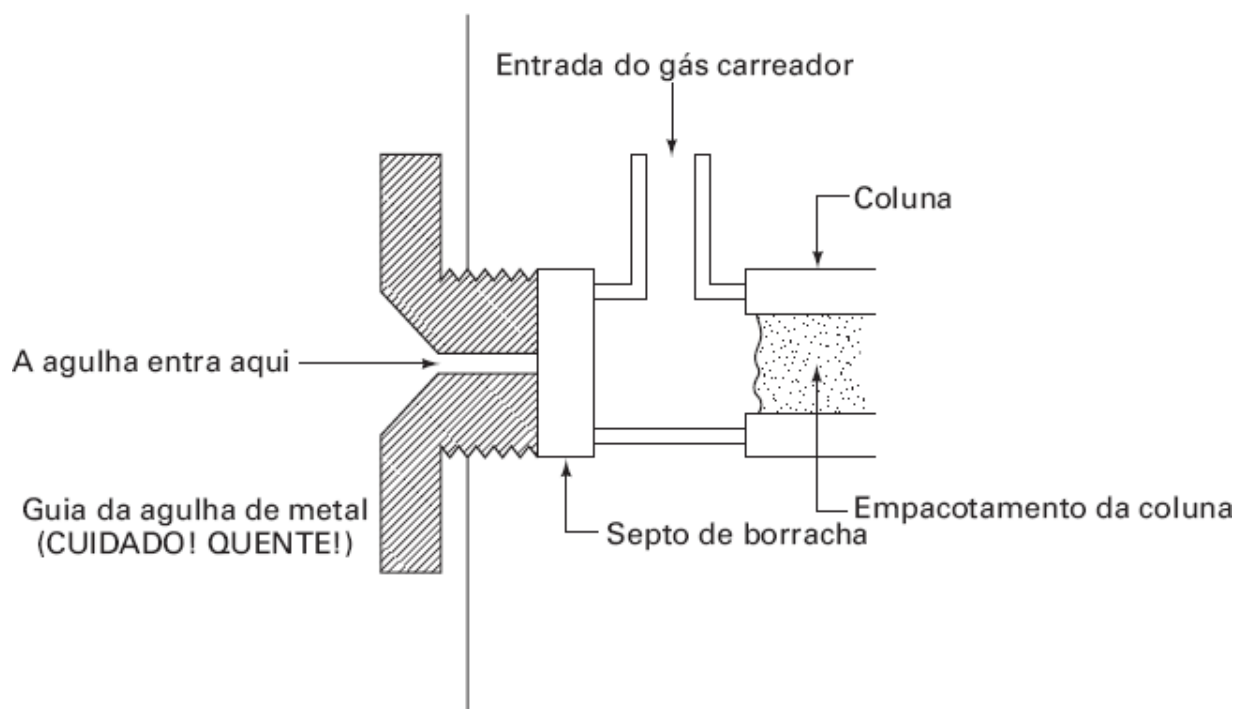


FIGURA 30.2 Esquema da porta de injeção de um CG.

2. Segure a seringa *com as duas mãos* (Fig. 30.3). Não há nenhuma razão para tentar ser um médico em um laboratório de orgânica.
3. Traga a seringa ao nível da porta de injeção, na horizontal. Não incline a seringa. Deixe então a agulha tocar o centro do septo.
4. O grande segredo é segurar o corpo da seringa e, sem injetar, empurrar a agulha através do septo. Isso é mais fácil de escrever do que fazer pela primeira vez. Perfure o septo cuidadosamente.
5. Agora, rápida e suavemente, empurre o êmbolo para injetar a amostra e, então, remova a agulha da seringa do septo e da porta de injeção.

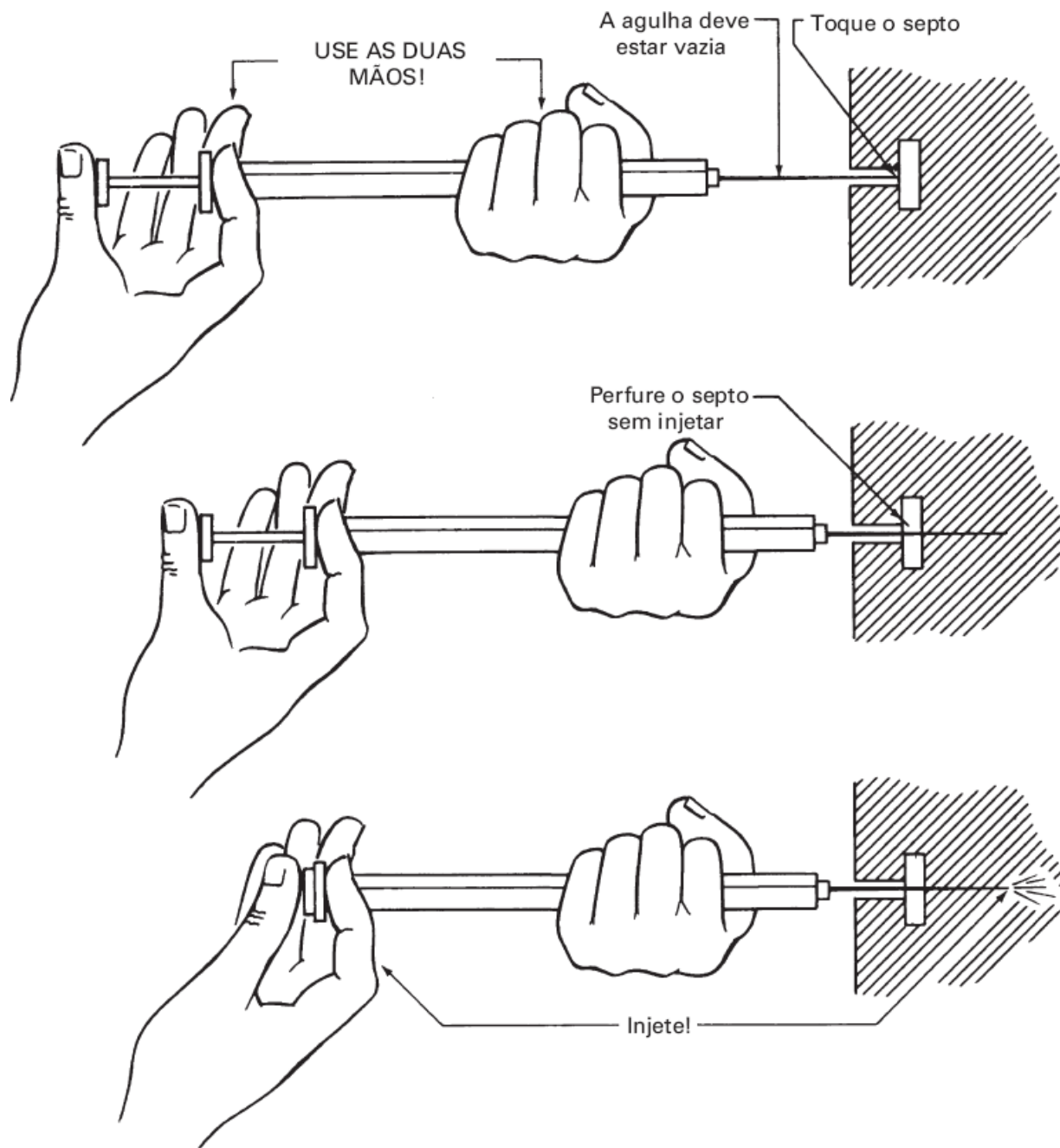


FIGURA 30.3 Três pequenas etapas em uma grande CG.

Depois de algum tempo, o septo fica cheio de buracos e começa a vazar. Normalmente você pode dizer que há vazamento no septo quando a linha no computador se movimenta ao acaso, sem nenhuma amostra ter sido injetada.

Falando em computadores, assim que você injetar a amostra avise ao seu computador que você o fez. Ele está aguardando feliz da vida que você dê o sinal para começar.

A AMOSTRA NA COLUNA

Agora que a amostra está na coluna, você pode querer saber o que acontece com a mistura. Eu disse mistura? Certamente, pois, tal como na **cromatografia de camada fina** e na **cromatografia de coluna**, você pode utilizar CG para determinar a composição ou pureza de sua amostra.

Vamos começar com dois componentes, A e B, e seguir suas trajetórias através de uma **coluna de adsorção**. Se A e B são diferentes, eles vão ficar retidos no adsorvente com intensidades diferentes e passar mais ou menos tempo se deslocando junto com o gás carreador. Ocasionalmente, um deles chegará na frente do outro. Ocorre, então, a *separação* — exatamente como na cromatografia em camada fina ou em coluna. A diferença é que, aqui, as amostras são vaporizadas, por isso o nome **cromatografia em fase gasosa (CFG)**.

Alguns dos adsorventes são cobertos com uma **fase líquida**. A maioria deles é um líquido de alto ponto de ebulição, e alguns têm aspecto de cera ou sólido à temperatura ambiente. Ainda assim, são fases líquidas. Então, os diferentes componentes da mistura que você injeta passam tempos distintos na fase líquida e, novamente, você consegue separar os componentes de sua amostra. Por isso, a técnica é conhecida como **cromatografia gás-líquido (CGL)**. Você pode usar um mesmo adsorvente e diferentes fases líquidas, mudando assim as características de cada coluna. É possível ver como os componentes da amostra se distribuem entre as fases líquida e gasosa e se separam de acordo com sua massa molecular,

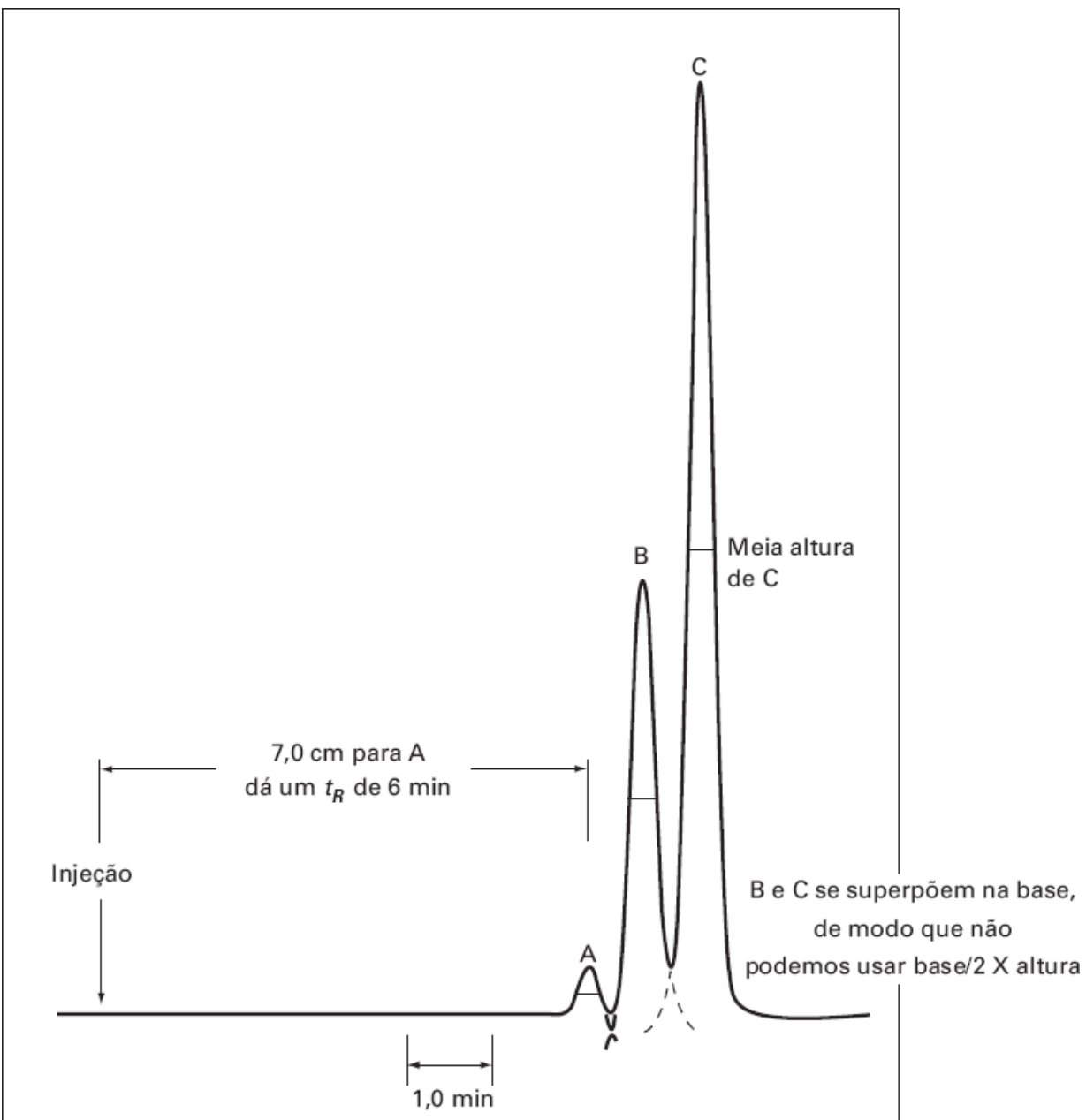
polaridade, tamanho etc., fazendo com que essa técnica seja conhecida também como **cromatografia de partição em fase líquida**?

Uma vez que essas fases líquidas no adsorvente são eventualmente líquidos, você pode fazê-las entrar em ebulição. É por isso que existem limites de temperatura para as colunas. Não é recomendável aquecer a coluna acima da temperatura recomendada, fazendo com que a fase líquida entre em ebulição e saia do adsorvente e da coluna.

A temperatura elevada e a presença de oxigênio (do ar) são mortais para algumas fases líquidas, pois elas podem ser oxidadas. Dessa forma, tenha certeza de que o gás carreador está circulando pela coluna o tempo todo, mesmo que em pequena quantidade, enquanto a coluna estiver quente.

A AMOSTRA NO DETECTOR

Existem vários tipos de **detectores**, dispositivos que nos dizem quando a amostra está passando por eles. Eles detectam a presença de uma amostra e convertem essa informação em um sinal elétrico que se transforma em um **pico de CG** (Fig. 30.4) na tela do computador. O tipo mais comum é o **detector de condutividade térmica**. Às vezes chamados de detectores de filamento quente, esses dispositivos são muito semelhantes aos filamentos que você encontra nos bulbos das lâmpadas, e exigem certos cuidados. Nunca ligue a **corrente do filamento** a menos que o gás carreador esteja circulando. Um pouco de ar (oxigênio), um pouco de calor, uma pequena corrente, e você tem um grande problema para substituir seu detector queimado.



Picos na Fig. 30.4

	A	B	C
Altura (mm)	8	68	145
Largura e meia altura (mm)	4	4	4

Área (mm, ²)	32	212	580
Área relativa	1	8,5	18,1
Distância do ponto de injeção (polegadas)	3	$3^{5/16}$	$3^{11/16}$
Tempos de retenção t_R a 2 min/pol. (min)	6	6,63	7,38

FIGURA 30.4 Um CG bem-comportado de uma mistura de três componentes.

Normalmente, existem pelo menos dois detectores de condutividade térmica no instrumento, em um “circuito em ponte”. Ambos estão em contato com o fluxo de gás, mas somente um deles identifica a presença das amostras. A corrente elétrica que circula através deles os aquece, e eles perdem calor com a mesma velocidade para o gás carreador.

Quando não há amostra, somente estando presente o gás carreador passando por *ambos* os detectores, o circuito está **balanceado**. Não há sinal para o computador, e o sinal mostrado na tela não sai do zero.

Agora, a amostra no gás carreador passa pelo detector. Essa amostra tem uma condutividade térmica diferente da do gás carreador puro. Assim, o **detector de amostra** perde calor em uma velocidade diferente da do **detector de referência**. (Lembre-se, a **referência** é o detector que NUNCA vê a amostra, apenas o gás carreador.) Os detectores estão em vizinhanças distintas e não são mais iguais. Dessa forma, o circuito em ponte fica desbalanceado e um sinal vai para o computador, dando um pico de CG.

Tente se lembrar da relação entre a **amostra** e a **referência**; é à *diferença* entre as duas que a maioria dos aparelhos eletrônicos responde. Você vai ver isso em várias situações distintas.

INTERLÚDIO ELETRÔNICO

O sinal elétrico faz duas outras paradas em seu caminho para o computador.

1. **O atenuador.** Esse controle torna o sinal mais fraco. Normalmente, existe uma escala marcada em **potências de dois**: 2, 4, 8, 16, 32, 64, ..., de forma que cada posição é a metade menos sensível que a anterior. Existe um ajuste, ou um ou um **S** (para **em curto**, em inglês *shorted*), indicando que *os terminais conectados ao computador estão em curto*. Agora, o **zero do software do computador** pode ser ajustado adequadamente.
2. **O controle do zero do CG.** Esse controle ajuda a ajustar a posição do zero no computador, mas *não deve ser confundido com o controle do zero no software do computador*.

Aqui está como ajustar adequadamente a parte eletrônica de um CG e o programa para coletar os dados.

1. O computador deve estar funcionando, e o *software* para coletar os dados deve estar inicializado. O **CG** deve estar aquecido e estabilizado por pelo menos 10-15 minutos. Alguns sistemas levam mais tempo; pergunte ao seu professor.
2. Ajuste o **atenuador** para a atenuação máxima, normalmente um ou um S. Com a saída CG em curto, nenhum sinal alcança o computador.
3. Agora, ajuste a leitura do computador — ou uma linha ou um valor de voltagem — para zero usando *apenas o controle de zero do software do computador*. Uma vez feito isso, *abandone o computador*. Dessa forma, você não estará introduzindo um erro de compensação do zero — uma leitura a ser somada ou subtraída do sinal que vem do CG pelo computador.

4. Comece ajustando o controle do *atenuador* para registros mais sensíveis (números menores), e *observe a linha no computador*.
5. Se a leitura do computador sair do zero, *use apenas o controle de zero do CG* para trazer o zero de volta na tela do computador. *Não use o software do computador para obter uma leitura do zero. Use apenas o controle de zero do CG.*
6. À medida que o *atenuador* alcança valores mais sensíveis de ajuste (números pequenos), fica mais difícil ajustar *a linha em zero* usando *apenas o controle de zero do CG*. Faça o melhor que puder com a *menor atenuação* (maior sensibilidade) que conseguir para manter um zero uniforme.
7. Normalmente, você *não* corre suas amostras em um CG com atenuações de 1 ou 2. Esses ajustes são *muito sensíveis* e pode haver então muito ruído elétrico — a linha fica pulando. *Se o zero do CG está bom em uma atenuação de 1*, você vai correr suas amostras em atenuações de 8, 16, 32 etc., e *a linha de base não vai se deslocar se você mudar a atenuação durante a corrida*.

Agora que o atenuador foi ajustado para produzir picos da altura apropriada, você está pronto para continuar. Esteja apenas atento ao fato de que pode haver uma **inversão de polaridade** que pode fazer com que os seus picos mudem de direção.

A AMOSTRA NO COMPUTADOR

A análise básica de um CG por computador pode ser bem simples:

1. ***Marque seu ponto inicial.*** Isso é o mesmo que a marca que você coloca nas placas para CCF para mostrar onde colocou sua amostra.

Se você tem um pico de ar, marque seu ponto inicial ali. Se não tiver um pico de ar, teria que ser aquele no momento em que seu computador começar a coletar os dados. Você pode marcar o ponto inicial em qualquer outro lugar? Alguns *softwares* permitem que você marque o ponto inicial em qualquer lugar durante uma corrida. Para a análise básica de obtenção do tempo de retenção, não estou certo do quão útil isso poderia ser.

2. **Marque os picos.** Utilize o *software* para dar os tempos de retenção. Normalmente você seleciona o topo do pico, clica com o mouse e lá está — o tempo de retenção. Se você usou um pico de ar, pode fazer com que o *software* informe que o pico de ar é o tempo = 0,0 e começar a partir dali.
3. **Obtenha as áreas.** Às vezes, logo após ter identificado os picos que você quer, selecionando-os, o *software* está pronto para imprimir as áreas relativas dos picos. Em um CG com uma linha base bem-definida e estável, isto é, provavelmente, tudo que você precisa. Se você tem uma linha base flutuante ou picos malresolvidos (com sobreposição parcial), os valores simples, calculados automaticamente, podem não estar corretos.
4. **Dê um tratamento às áreas.** Novamente, você pode não ter que fazer isso com um CG bemcomportado. De outra forma, você terá que utilizar funções especiais para correção da linha base ou mesmo funções de separação de picos existentes no *software* para obter resultados mais exatos. Para a correção da linha base, você pode ter que desenhar ou clicar uma linha base sob um pico específico antes de permitir que o computador calcule a área sob o pico.

Com as áreas dos picos, você pode calcular quanto de cada composto está presente em sua amostra.

PARÂMETROS, PARÂMETROS

Existem muitas coisas que você pode fazer para obter o melhor CG de dada coluna, pois você tem muitos recursos para controlar o experimento. Geralmente, você será informado sobre as melhores condições de operação, ou elas estarão pré-ajustadas em seu CG.

Velocidade de Escoamento do Gás

Quanto mais rápido o gás escoar, mais rapidamente os compostos serão transportados através da coluna. Como eles passam *menos tempo na fase estacionária*, eles não vão se separar tão bem, e *os picos do CG vão sair muito pronunciados, porém não muito bem separados*. Se você *diminuir muito a velocidade de circulação do gás carreador*, os compostos vão passar tanto tempo na fase estacionária que *os picos vão se alargar, com superposição entre eles*. A condição ótima, como sempre, é aquela em que ocorre a melhor separação no menor tempo possível. Às vezes você tem que descobrir essa condição por si próprio. Na maioria dos casos, porém, alguém já descobriu essa condição para você.

Temperatura

Quer você perceba ou não, a coluna de CG tem sua própria fonte de aquecimento — o **forno da coluna**. Se você aumentar a temperatura, os compostos aquecidos atravessam a coluna muito rapidamente. Como eles passam *menos tempo na fase estacionária*, eles não se separam tão bem, e *os picos do CG vão sair muito pronunciados, porém não muito bem separados*. Se você *deixa a temperatura muito baixa*, os compostos vão passar tanto tempo na fase estacionária que *os picos vão se alargar, com superposição entre eles*. A condição ótima, como sempre, é aquela em que

ocorre a melhor separação no menor tempo possível. No entanto, existem dois limites absolutos:

1. *Se a temperatura for elevada demais, você destrói a coluna.* O adsorvente pode se decompor ou a fase líquida pode entrar em ebulição no detector. *Nunca ultrapasse a temperatura máxima recomendada para o material da coluna.* Nem chegue sequer a uns 20°C abaixo dela.
2. *Se a temperatura for demasiadamente baixa, o material condensa na coluna.* A temperatura deve estar acima do **ponto de orvalho** do material menos volátil. Não no ponto de ebulição. A água nem sempre condensa sobre a grama — *torna-se orvalho* — abaixo de 100°C (o ponto de ebulição da água). Felizmente, você não precisa saber os pontos de orvalho de seus compostos. Entretanto, você *precisa* saber que a temperatura *não pode estar acima do ponto de ebulição* dos seus compostos.

Eventualmente, o **injetor** pode ter um **forno de injeção** separado, e o **detector** pode também ter um **forno de detector** separado. Ajuste ambos cerca de 10-20°C acima da temperatura da coluna. Você pode, inclusive, ajustar a temperatura deles *acima da dos pontos de ebulição* de seus compostos, já que *não quer que eles condensem na porta de injeção ou no detector*. Para aqueles que têm *apenas um controle de temperatura*, eu lamento muito. A porta de injeção, a coluna e o detector estão no mesmo local, todos no mesmo forno e todos na mesma temperatura. A *temperatura máxima* é, então, *limitada pela temperatura de decomposição da coluna*. Felizmente, devido ao fenômeno do ponto de orvalho, você não precisa trabalhar nos pontos de ebulição dos compostos.

EXERCÍCIOS

1. De que modo a temperatura e a velocidade de escoamento do gás carreador afetam o tempo de retenção de dois compostos separáveis? A quantidade separada também se altera? Em caso afirmativo, de que modo?
2. Se o ar pode degradar a coluna e queimar os filamentos do detector, por que usamos um pico de ar?

OceanofPDF.com

CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



CLAE. Isso é **cromatografia líquida de alta eficiência**, ou **cromatografia líquida de alta resolução** ou **cromatografia líquida de alta pressão**, ou alguma outra coisa? Provavelmente é mais fácil considerá-la uma mistura sutil da **cromatografia de coluna** e da **cromatografia a gás** (veja os Capítulos 28 e 30, respectivamente).

Em vez de deixar a gravidade **puxar** o solvente através do adsorvente pulverizado, o líquido é **bombeado** sob pressão. Inicialmente, foram empregadas altas pressões [1000-5000 psig (**libras por polegada quadrada**, $1 \text{ psig} = 0,068948 \text{ bar}$)] para empurrar um líquido através de um sólido firmemente empacotado. Porém, a técnica também funciona bem em pressões inferiores (250 psig), daí o nome de cromatografia líquida de alta resolução.

A partir daí, a montagem (Fig. 31.1) assemelha-se muito à cromatografia a gás. Embora uma **fase líquida móvel** substitua a corrente de hélio, os compostos são colocados em uma coluna através de uma **porta de injeção**, ou usando um **injetor automático**. Eles *separam-se dentro de uma coluna cromatográfica* da mesma maneira que em CG, levando mais ou menos tempo em um *líquido que se move*, e os compostos separados passam *por um detector*. Lá, à medida que as quantidades de cada composto passam pelo **detector**, são transformadas em sinais elétricos e *exibidas na tela de um computador na forma de picos de CLAE* que se parecem com picos de CG. Você também deverá ter o sentimento de que a análise desses picos de CLAE é feita de modo semelhante aos picos de CG, porque é assim.

Novamente, existe muita variedade entre sistemas de CLAE, então o que eu disser não se aplica necessariamente ao seu próprio sistema em todos os aspectos. Porém, deverá ajudar.

FASE MÓVEL: LÍQUIDA

Se você utilizar apenas *um líquido*, seja ele **puro** ou uma mistura, diz-se que o cromatograma inteiro é **isocrático**. Os aparelhos que podem trabalhar com *composições de solventes variáveis com o tempo* são chamados de **sistemas de eluição por gradiente**.

Para um sistema **isocrático**, você normalmente emprega uma única solução, ou um líquido puro, e a coloca no **reservatório de solvente**, que geralmente é um recipiente de vidro com um tubo que passa por uma tampa e um filtro que você coloca dentro do eluente (Fig. 31.2). O solvente sai do reservatório e passa para a **unidade de bombeamento e amortecimento de pulsos**.

Se você mesmo está escolhendo o eluente, é importante seguir as instruções *escrupulosamente*. Pense sobre isso. Se você umedecer o sistema inteiro com o eluente errado, poderá esperar muito tempo para que o eluente *correto* restabeleça as condições corretas.

Um *Trap* de Bolhas

Bolhas de ar são desagradáveis no trabalho com CLAE. Elas causam o mesmo tipo de problemas que em **cromatografia de coluna**, e você simplesmente não as quer. Então, normalmente existe um **trap de bolhas** (Fig. 31.3) antes que o eluente chegue à bomba que se encontra na unidade de bombeamento e amortecimento de pulsos. Esse dispositivo é realmente muito simples. As bolhas da corrente de eluente sobem pelo tubo central e ficam retidas ali. Para livrar-se das bolhas, você abre a tampa do topo. Então, o solvente sobe pelo tubo e empurra as bolhas para fora. Você tem de ser *extremamente* cuidadoso com relação às bolhas, se tiver de ser aquele que dará início à montagem ou se o tanque de solvente tiver se esgotado. Normalmente, basta *uma purga de bolhas por dia*.

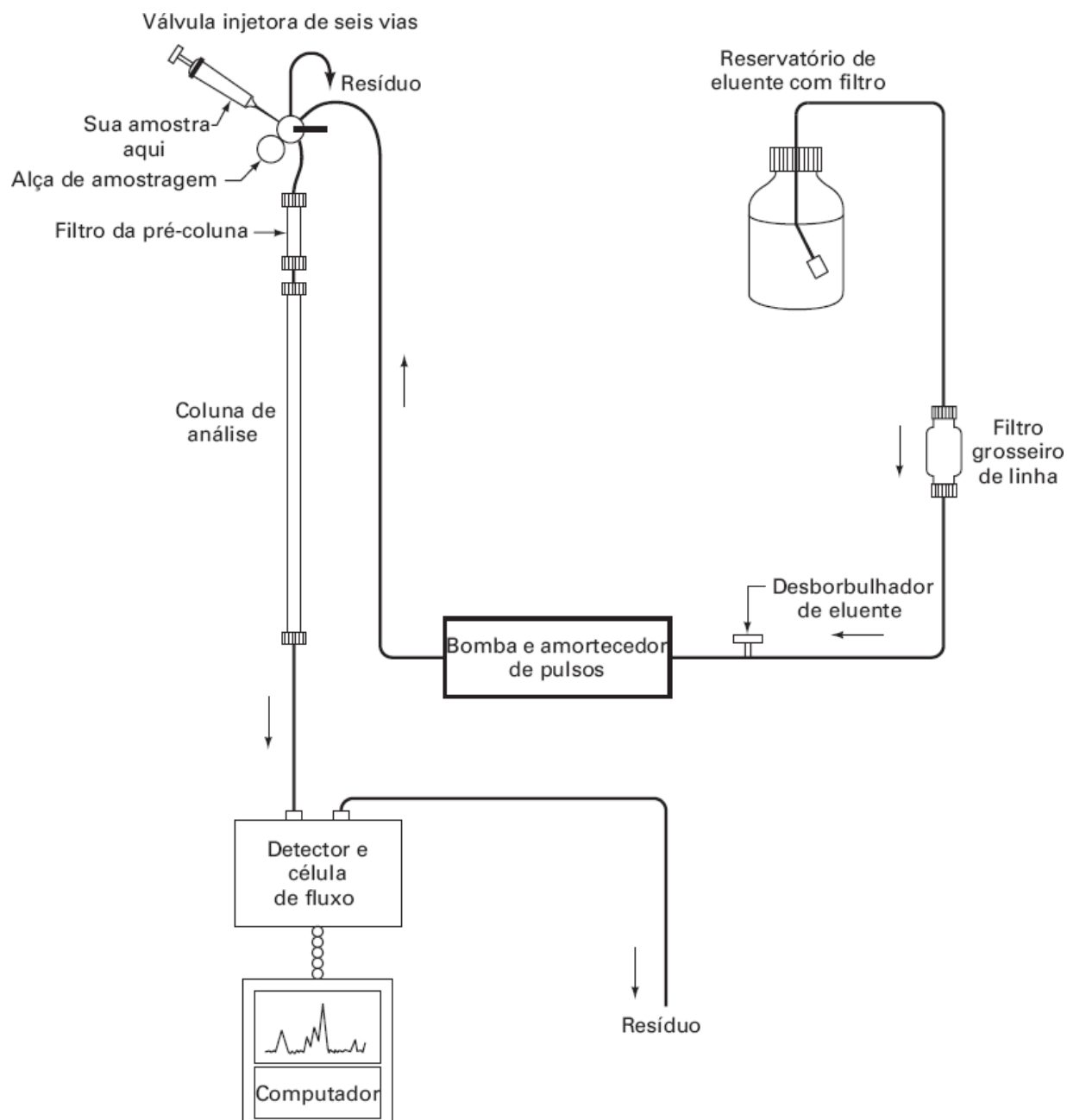


FIGURA 31.1 Digrama de bloco de uma montagem de CLAE com injeção manual.

A Unidade de Bombeamento e Amortecimento de Pulsos

O sistema de bombeamento mais comum é a **bomba recíproca**. A bomba tem uma **haste de rubi recíproca** que se move para trás e para a frente. No curso para trás, a bomba carrega um pouquinho de solvente; então, no curso

para a frente, ela o esguicha para fora sob pressão. Se você quiser aumentar a quantidade de líquido que passa pelo sistema, pode variar a extensão do cursor de zero até um máximo preestabelecido utilizando o computador. O software e o controlador não devem permitir que se comece a operação com a bomba no máximo; um golpe forte pode danificar o pistão.

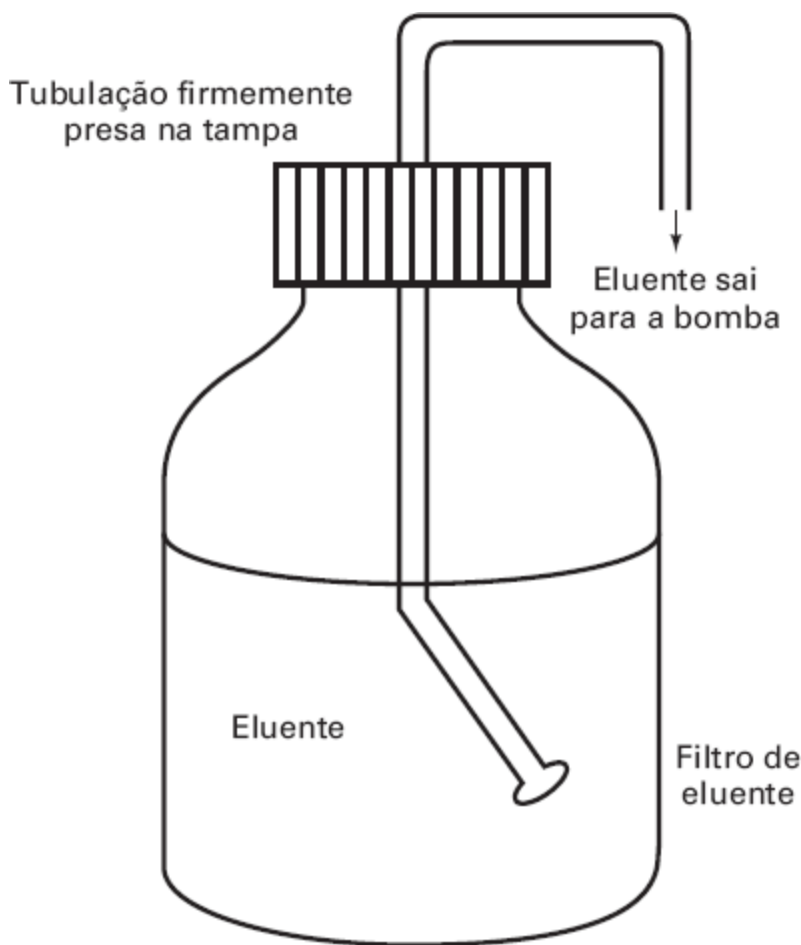


FIGURA 31.2 Recipiente firmemente selado, com filtro interno, para distribuir eluente.

Como a haste é **recíproca** (isto é, vai para trás e para a frente), seria de esperar grandes oscilações de pressão, e pulsos de pressão realmente ocorrem. É por isso que são feitos os **amortecedores de pulsos**. Um tubo espiralado fica preso à bomba no lado oposto à coluna. Ele é preenchido com o eluente que passa através do sistema. No cursor à frente, o solvente é comprimido para dentro desse tubo, e simultaneamente uma quantidade de

solvente é empurrada para dentro da coluna. No cursor para trás, enquanto a câmara da bomba se enche novamente, o eluente, que pressionamos para dentro do amortecedor de pulsos, *esguicha para dentro da coluna*. As válvulas da bomba cuidam do direcionamento do fluxo. Assim que o eluente na tubulação do amortecedor de pulsos folga, as grandes variações de pressão, essencialmente de zero até talvez 1000 psig, são regularizadas. Elas não desaparecem, indo de cerca de 100 psig em uma das duas direções, mas esses **pulsos amortecidos** agora são pequenos demais para serem sentidos pelo detector. Eles também não aparecem na tela do computador.

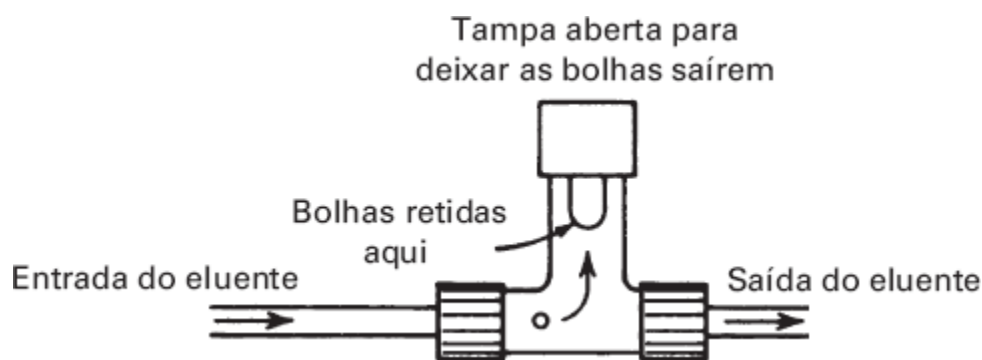


FIGURA 31.3 *Trap* de bolhas comum.

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA

CLAE

Amostras para CLAE devem ser de *líquidos* ou *soluções*. Seria bom se o solvente em que você dissolveu sua amostra sólida fosse o mesmo que o eluente.

É *absolutamente crucial* que você faça uma limpeza prévia de sua amostra. *Qualquer* material decomposto ou insolúvel vai grudar ao topo da coluna, podendo envenenar continuamente futuras corridas. Existem algumas maneiras de manter sua coluna limpa.

1. **O adaptador Swinney** (Fig. 31.4). Esse cômodo dispositivo trava uma seringa *já* cheia com sua amostra. Então, você empurra a amostra *lentamente* por um filtro Millipore para reter partículas insolúveis. No entanto, isso *não* vai livrar você do **alcatrão solúvel**, que pode arruinar a coluna. (Ah, não confunda filtros Millipore com os papéis que os separam. É embaraçoso.)

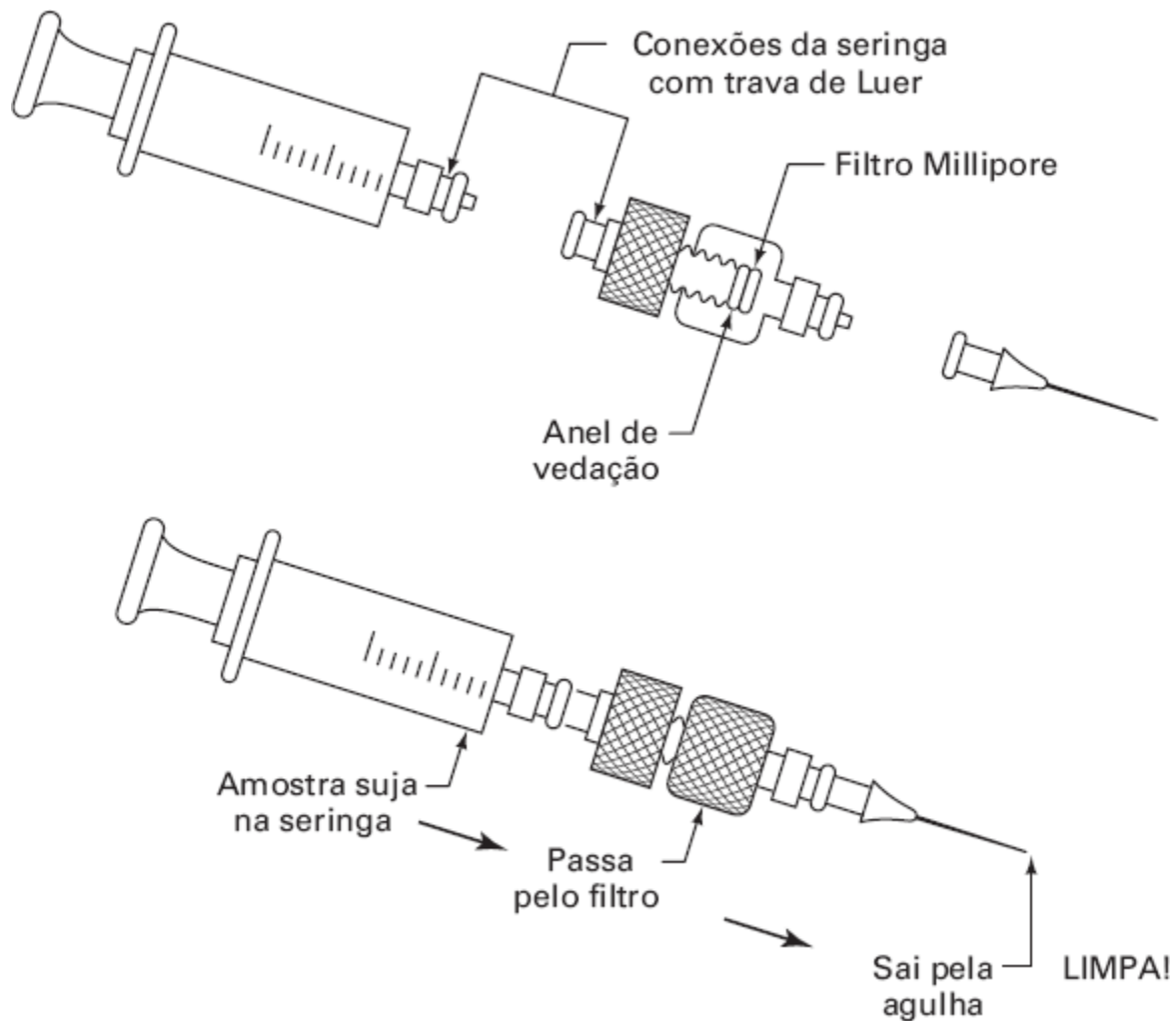


FIGURA 31.4 Adaptador Swinney e peças da seringa. (Observe a trava de Luer.)

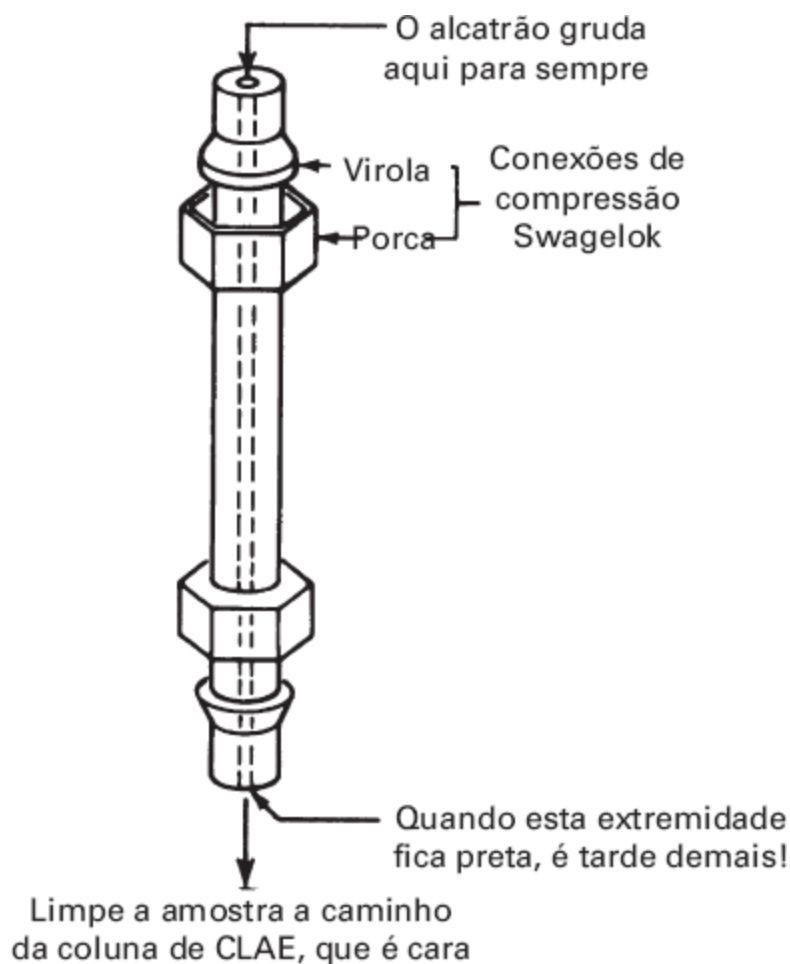


FIGURA 31.5 O filtro da pré-coluna.

2. ***O filtro da pré-coluna ou coluna de proteção*** (Fig. 31.5). Adicione uma coluna limpa cheia com exatamente o mesmo material da coluna principal, e *deixe essa pequena coluna ficar contaminada*. Há algum tempo, era comum removê-la, limpar a sujeira e o adsorvente e reencher com empacotamento de coluna novo. Hoje em dia, ela simplesmente é descartada. De uma maneira ou de outra, você realmente não sabe quando o lixo vai envenenar todo o filtro da pré-coluna e então passar a arruinar a coluna de análise. A única forma de descobrir se você tem de limpar a pré-coluna é retirá-la do instrumento. Você realmente precisa limpá-la ou descartá-la muito antes de os contaminantes começarem a aparecer na saída da pré-coluna, ou coluna de proteção.

INTRODUÇÃO DA AMOSTRA PARA

CLAE

É utilizado o equivalente à **porta de injeção** da técnica de CG. Na CG você pode injetar por um septo de borracha diretamente na coluna. Na CLAE é muito difícil injetar contra uma corrente líquida que passa possivelmente a 1000 psig. É por isso que as **válvulas da porta de injeção** foram inventadas para a CLAE: você coloca sua amostra dentro de um **loop de injeção**, na válvula que *não está na corrente líquida*, então *liga a válvula*, e *sua amostra está na corrente*, na direção da coluna.

Se você tem um **autoamostrador**, essa mesma válvula existe e funciona da mesma forma (logo você deve ler o restante desta seção), com um motor controlado por computador para movimentar a válvula de uma posição para outra. E, em vez de uma seringa manual, há uma seringa controlada por computador, que injeta a amostra na válvula.

A válvula de orifício de injeção (Fig. 31.6) tem duas posições:

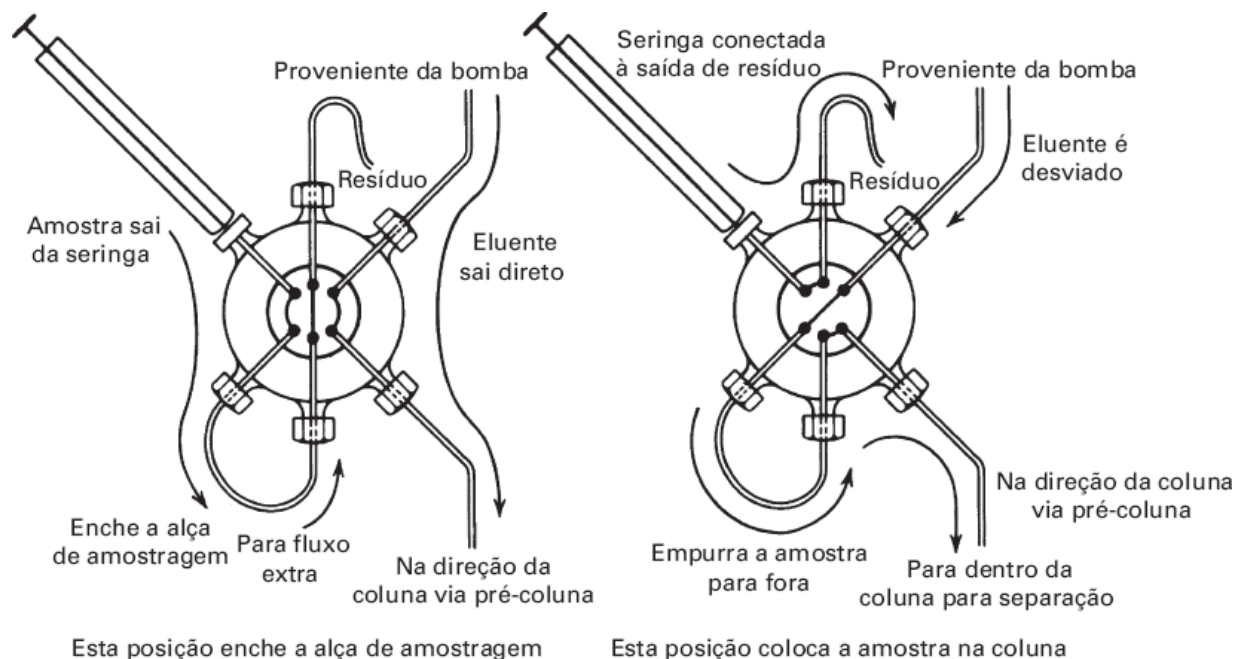


FIGURA 31.6 A válvula injetora de amostra.

1. **Fluxo de solvente normal.** Nessa posição, o eluente entra na válvula, percorre-a e sai para dentro da coluna sem qualquer complicação. *Você coloca a amostra na alça de injeção nessa posição.*
2. **Introdução da amostra.** Com esse movimento, a válvula permite que o eluente seja *bombeado através da alça de injeção*, e qualquer amostra lá é transportada junto e para dentro da coluna. *Você coloca a amostra na coluna nessa posição.*

Um autoamostrador de CLAE, além de ter aquela válvula de *loop* de injeção, precisa de um motor para mover a bandeja da amostra, e a tubulação para coletar a amostra, e seu(s) próprio(s) solvente(s) para pré-lavar e pós-lavar a tubulação de coleta da amostra.

Se tudo isso foi providenciado para você, e tudo que tem de fazer é colocar sua amostra devidamente preparada na bancada, apenas certifique-se que a sua esteja na posição correta.

AMOSTRA NA COLUNA

Uma vez que a amostra esteja na coluna, não há muita diferença entre o que ocorre aqui e o que ocorre na cromatografia de papel, camada fina, fase vapor (gás) ou de coluna. *Os componentes da mistura permanecerão na fase estacionária ou se moverão na fase móvel em tempos diferentes e terminarão em locais diferentes quando você interromper o experimento.*

Assim, qual a vantagem da CLAE? Você consegue separar e detectar quantidades em microgramas de amostras sólidas tanto quanto na CG, mas para a CG suas amostras sólidas têm de evaporar sem se decompor. Nem pensar. Você consegue analisar uma amostra sólida sem a decompor com a CLAE.

A CLAE também emprega uma coisa chamada **coluna de fase reversa ligada**, na qual a fase estacionária é um hidrocarboneto apolar, quimicamente ligado a um suporte sólido. Você pode usar essa coluna com eluentes aquosos, geralmente misturas de álcool-água. Então, você tem um *eluente polar e uma fase estacionária apolar*, algo que geralmente não ocorre na cromatografia de coluna comum. Uma vantagem é que você não precisa utilizar eluentes anidros com colunas de fase reversa (pequeníssimas quantidades de água podem alterar o caráter de colunas de fase normal).

AMOSTRA NO DETECTOR

Muitos detectores de CLAE podem transformar a presença de seu composto em um sinal elétrico a ser adquirido por um programa de computador. Nos primórdios, eram comuns detectores de **índice de refração**. *Eluente limpo*, usado como referência, atravessava um lado do detector, e o *eluente com as amostras* atravessava o outro lado. *Uma diferença do índice de refração entre a amostra e a referência gerava um sinal elétrico que era enviado para um computador*. Se você leu o Capítulo 30 sobre **cromatografia a gás** e pulou para o Capítulo 32 sobre **espectroscopia no infravermelho**, não se surpreenderá ao descobrir uma **amostra** e uma **referência**. Eu disse que o par referência-amostra é comum em instrumentação.

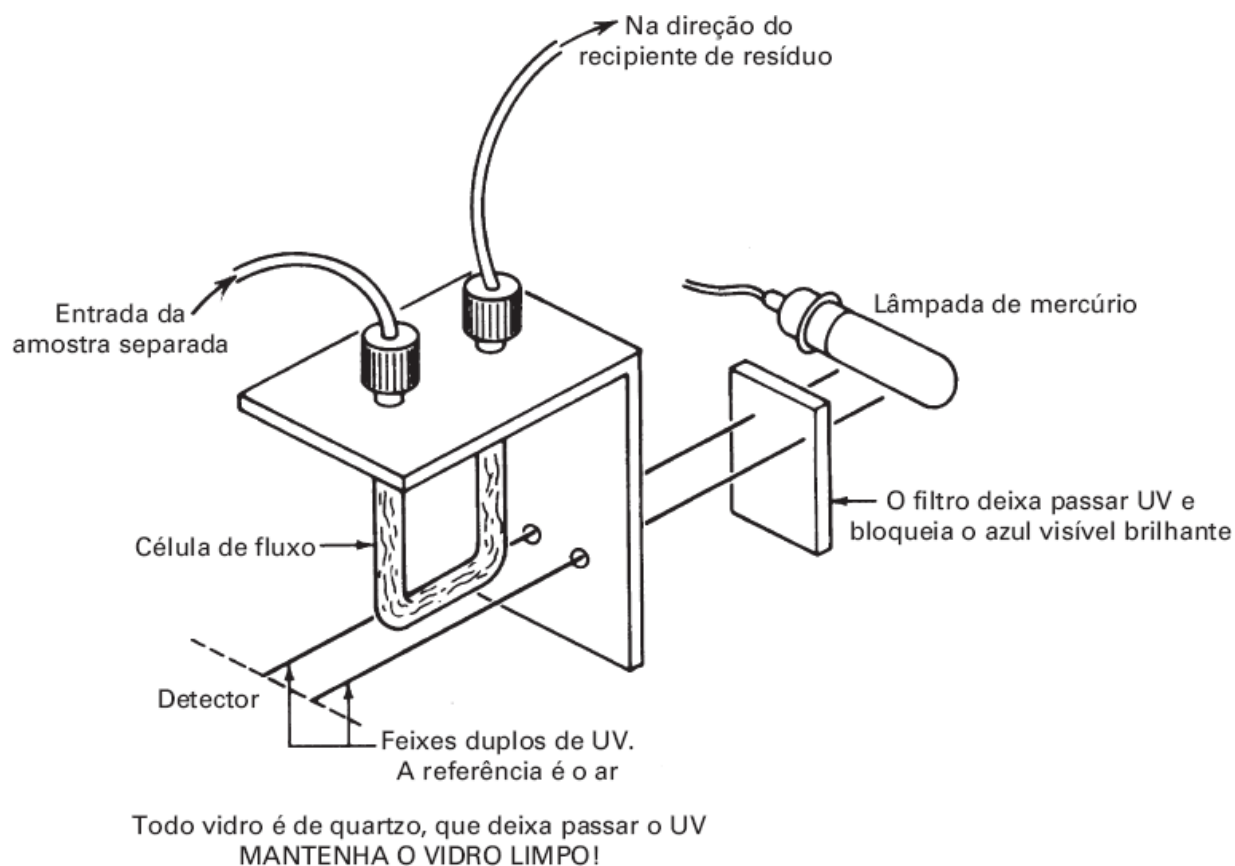


FIGURA 31.7 Vista em corte de um detector de UV na CLAE.

Detecutores de ultravioleta (UV) são mais sensíveis que detectores de índice de refração e, se você quisesse fazer eluição por gradiente — em que dois ou mais solventes misturados em composições variáveis formam o eluente —, estaria sem sorte. É muito difícil separar continuamente um solvente de referência com composição variável.

Entretanto, e novamente, eluentes usados com detectores de UV não devem absorver muito do UV nos comprimentos de onda que você espera que suas amostras absorvam.

E, em certos casos, você pode usar a área sob a curva CLAE para dizer quanto de cada componente está presente em sua amostra, se os componentes têm absorções diferentes em seus comprimentos de onda de análise no UV. Como muitas montagens de CLAE usam detectores de fotodiodos, você pode querer olhar a seção de UV-VIS no Capítulo 32.

AMOSTRA NO COMPUTADOR

Volte e leia a respeito de interpretação de picos de CLAE nas seções sobre instalação eletrônica dos detectores de CG (“Interlúdio eletrônico” no Capítulo 30) e interpretação de picos de CG (“Amostra no computador” no Capítulo 30). A análise é *exatamente a mesma* — tempos de retenção, áreas do pico, linhas básicas... tudo aquilo.

PARÂMETROS, PARÂMETROS

Para conseguir o melhor resultado de CLAE para uma dada coluna, há muitas coisas que você pode fazer; em sua maioria, as mesmas que para a CG (veja “Parâmetros, parâmetros” no Capítulo 30).

Taxa de Eluente

Quanto mais rápido flui o eluente, mais rápido os compostos são empurrados pela coluna. Como eles levam *menos tempo na fase estacionária*, não se separam também, e os *picos de CLAE saem bem nítidos, mas não bem separados*. Se você *diminui muito a velocidade do eluente*, os compostos passam tanto mais tempo na fase estacionária que os *picos se alargam e a sobreposição fica muito ruim*. O ótimo é, como sempre, a melhor separação que você precisa no menor espaço de tempo. Uma grande diferença na CLAE é a necessidade de se preocupar com a **contrapressão**. Se você tentar taxas de fluxo muito elevadas, o empacotamento da coluna de CLAE tende a colapsar sob a pressão do líquido. Esta é, então, a causa da contrapressão: *resistência do empacotamento da coluna*. Se a pressão fica *alta demais*, você pode romper

a tubulação do sistema, danificando a bomba... todo o tipo de coisinhas engraçadas.

Temperatura

Não são muitas as montagens de CLAE que apresentam fornos para temperaturas como as de CG, pois os *eluentes tendem a ferver a temperaturas muito abaixo do que os compostos na coluna*, que geralmente são sólidos de alguma forma. O borbulhamento do solvente causa problemas o suficiente, mesmo que ele não entre em ebulição na coluna. Isso não quer dizer que os resultados de CLAE são independentes da temperatura. Não o são. Mas se houver um forno de coluna para CLAE, sua finalidade muito provavelmente será manter afastadas correntes perdidas e resfriamentos repentinos em vez de fornecer calor.

Composição do Eluente

Você pode variar a composição do eluente (fase móvel) bem mais na CLAE do que na CG, então realmente não há muita correspondência. Substitua nitrogênio por hélio na CG e, normalmente, a sensibilidade cai, mas os tempos de retenção continuam os mesmos. Alterar as fases móveis — os gases — na CG não tem um grande efeito na separação ou tempo de retenção.

Há paralelos muito melhores com a CLAE: a **CCF** ou **cromatografia de coluna**. Varie os eluentes nessas técnicas e obterá resultados muito diferentes; com uma **coluna de fase normal à base de sílica**, você obtém resultados semelhantes aos de placas de sílica gel para CCF.

EXERCÍCIOS

1. Compare e faça a distinção entre CLAE e CG.
2. Em que tipos de casos a eluição por gradiente, em que o solvente varia durante uma corrida de CLAE (muito semelhante à programação de temperatura na CG), é útil? Uma CLAE foi programada para começar com o solvente mais polar e mudar para um solvente menos polar, o inverso do caso normal. Isso é errado, ou há aplicações em que esse procedimento pode ser útil?
3. Você terminou uma corrida de CLAE usando um único comprimento de onda em seu detector de UV, e em seu resultado aparecem dois picos de áreas iguais. É possível dizer que a composição inicial era 50:50? E se havia apenas 10% de um componente, mas ele tinha uma absorção 10 vezes maior que o outro componente naquele comprimento de onda de análise?

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

(E um Pouco de UV-VIS Também)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



Na **espectroscopia no infravermelho (IV)**, radiação infravermelha de comprimento de onda de 2,5 a 15 micrômetros (μm) é (normalmente) passada por ou refletida do seu produto e, à medida que o instrumento escaneia sua amostra, *grupos funcionais específicos absorvem em energias específicas*. Como esse espectro de energias é traçado em uma folha de papel, essas energias específicas se tornam locais específicos em uma tela ou planilha de computador.

MOLÉCULAS COMO BOLAS PRESAS

POR MOLAS

Você pode modelar uma molécula diatômica como duas bolas de massa m ligadas por uma mola com uma constante de força (rigidez) k . Isso é chamado de **oscilador harmônico clássico**, que conhecemos e admiramos da física. Na posição de equilíbrio (d), o deslocamento a partir dessa posição (x) é zero, e a mola não tem nenhuma energia potencial. Ao estirar a mola de $+x$, ou comprimi-la a $-x$, a energia potencial aumenta ao longo da curva. Essa curva é uma parábola chamada de **potencial harmônico** (Fig. 32.1).

Se você tem esse sistema indo de $+x$ a $-x$ passando pelo zero, e de volta, e novamente e novamente, ele está em vibração. A frequência dessa vibração é dada pela fórmula

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1)$$

De forma mais rigorosa, para um sistema de duas massas ligadas por uma mola, m na equação anterior é substituída pela massa reduzida μ (mi):

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

Todavia, a equação (1) mostra que, se você tem uma mola mais forte (maior constante de força, k) ou uma massa (m) menor, então a frequência de oscilação vai aumentar. Uma mola mais fraca ou uma massa maior, e a frequência da vibração diminui.

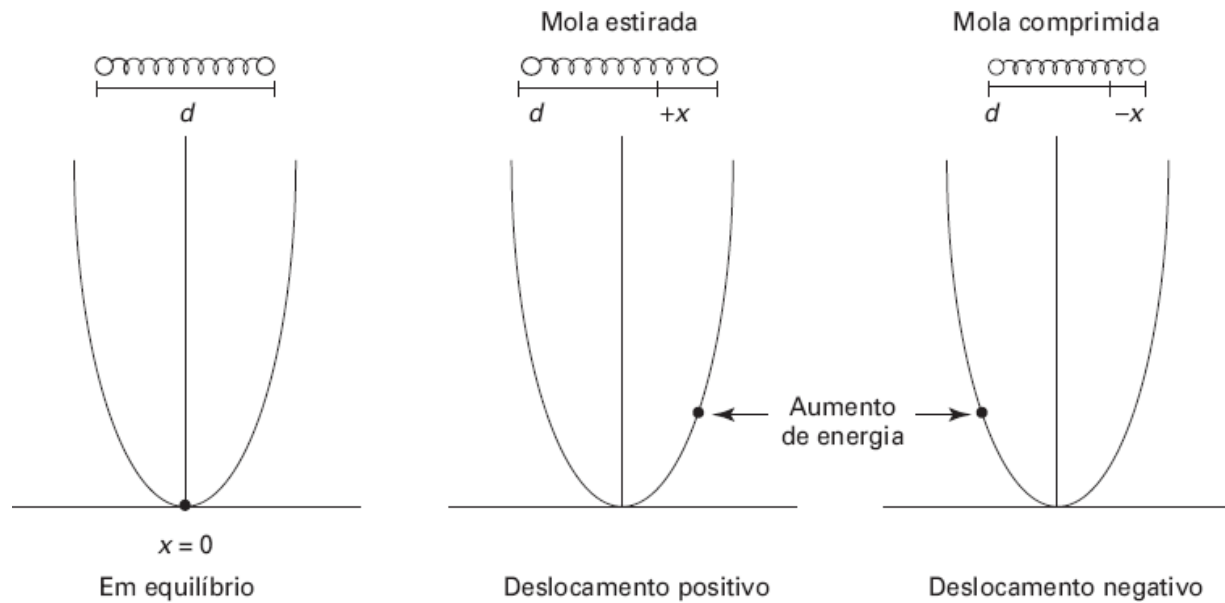


FIGURA 32.1 Potencial harmônico de um oscilador tipo bola e mola simples.

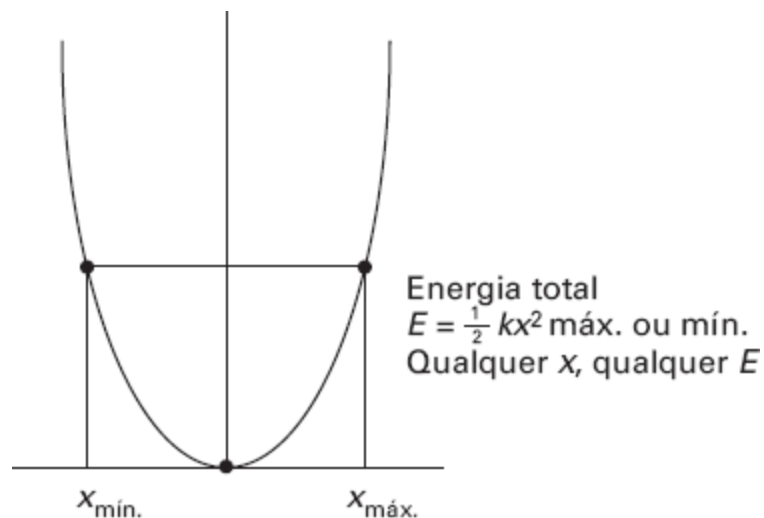


FIGURA 32.2 Uma posição não restrita para x dá um valor de E qualquer.

Esse modelo de bola e mola vibra com uma energia total (E) igual à energia potencial da posição de estiramento ou de compressão (Fig. 32.2):

$$E = \frac{1}{2} kx_{\text{máx ou min}}^2 \quad (3)$$

Embora bolas presas por molas possam vibrar com qualquer energia (e qualquer frequência), as moléculas, mesmo moléculas simples diatômicas, não têm essa possibilidade.

MECÂNICA QUÂNTICA

A mecânica quântica prevê que uma molécula pode vibrar somente em níveis de energia que se ajustam à fórmula

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad n = 0, 1, 2, 3 \quad (4)$$

em que ν é a frequência de vibração e h é a constante de Planck ($6,6262 \times 10^{-34}$ joule-segundo). Devido à limitação a níveis discretos de energia, diz-se que a energia é **quantizada**. A molécula pode absorver (ou emitir) somente luz de energia igual ao espaçamento entre os dois níveis, e você só pode ir de um nível para o próximo (a **regra de seleção** é $\Delta n = \pm 1$) (Fig. 32.3).

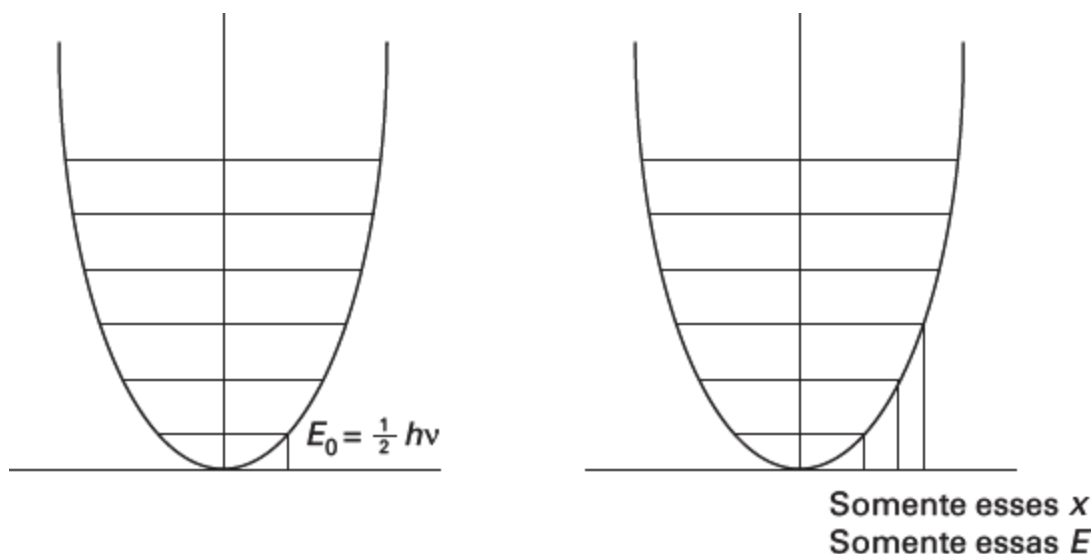


FIGURA 32.3 A quantização dos níveis de energia impõe restrições.

Para os níveis vibracionais de moléculas comuns, a energia necessária e suficiente para efetuar uma transição de um nível de energia para o próximo está contida na energia da luz cujas frequências estão na faixa do infravermelho, em número de onda, cerca de 4000 a 650 cm^{-1} (comprimentos de onda de cerca de 2,5 a 16 μm). Voltaremos a esse assunto mais a frente.

O OSCILADOR ANARMÔNICO

Infelizmente, as absorções de moléculas diatômicas reais são muito mais complicadas, porque elas não se comportam como osciladores harmônicos. Ao afastar muito os átomos, a mola — ligação — se quebra. Ao aproximá-los, eles começam a se repelir mutuamente; a energia do sistema cresce muito rapidamente. Esse comportamento pode ser modelado por um **potencial anarmônico**, e o sistema em vibração é geralmente chamado de **oscilador anarmônico**. Os níveis de energia não são mais igualmente espaçados; agora você pode fazer transições para mais de um nível, e pode obter mais de uma absorção no espectro de energias do infravermelho. A

transição de $n = 0$ para $n = 1$ é chamada **absorção fundamental**, tal como anteriormente. Agora que pode realizar transições de $n = 0$ para $n = 2$ (uma **regra de seleção** diferente, $\Delta n = \pm 2$), você obtém **absorções de sobretons** que são quase — não exatamente — duas vezes a frequência da absorção fundamental. Por que não exatamente duas vezes? Para o oscilador anarmônico, os níveis de energia não são mais uniformemente espaçados, logo a energia para a transição $n = 0$ a $n = 1$ não é a mesma que aquela para a transição $n = 1$ a $n = 2$ (Fig. 32.4).

ESPERE! AINDA HÁ MAIS!

Mesmo com tudo isso, se não houver variação no **momento de dipolo**, a molécula não absorverá luz. Se as duas massas nas extremidades de sua mola (ligação) são átomos de hidrogênio, e o H_2 sempre tem um momento de dipolo líquido nulo, não há absorção de luz no espectro infravermelho. O cloreto de hidrogênio (HCl) tem uma variação de dipolo quando é estirado e, desde que a frequência da luz seja a correta, absorve energia no infravermelho. A intensidade dessa absorção está diretamente relacionada à magnitude daquela variação de dipolo.

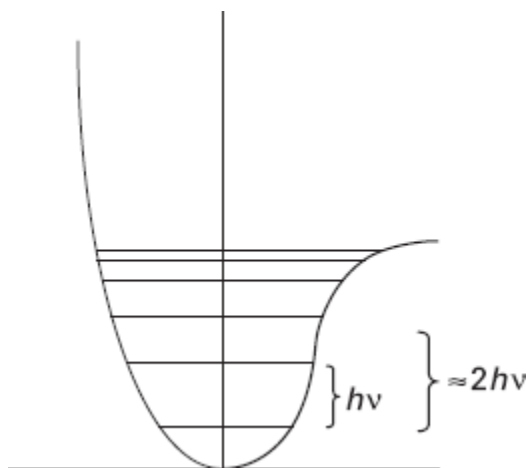


FIGURA 32.4 Um oscilador anarmônico permite sobretons além da vibração fundamental.

MOLÉCULAS MAIS COMPLICADAS

Aparentemente, a molécula de água não é tão mais complicada que uma molécula diatômica, tendo apenas mais um átomo, mas uma análise do espectro de absorção no infravermelho requer algum cuidado. Com três átomos e duas ligações, uma molécula de água pode parecer estar se movendo mais que aquelas pessoas vestidas de *collant* em um vídeo de exercícios.

As vibrações podem ser decompostas em três movimentos mais simples chamados **modos normais de vibração**. Para a água, há a deformação angular, o estiramento simétrico e o estiramento assimétrico (frequentemente chamado de estiramento antissimétrico). Toda molécula não linear tem $3N - 6$ modos normais de vibração, em que N é o número de átomos na molécula. Como cada modo normal na molécula de água altera o momento de dipolo à medida que ela vibra, cada um absorve luz infravermelha. Três picos aparecem no espectro no infravermelho da molécula de água, com sobreposição das duas vibrações de estiramento, pois elas são movimentos semelhantes (Fig. 32.5).

Se três átomos são parte de uma molécula maior — digamos, os grupos $\text{—CH}_2\text{—}$ no hexano —, outros movimentos de deformação angular podem ocorrer: deformação angular no plano, simétrica (tesoura) e assimétrica (balanço); deformação angular fora do plano, simétrica (torção) e assimétrica (abano); chute e agachamento — bem, talvez não esses dois últimos (Fig. 32.6). Todavia, haverá muitas absorções diferentes no infravermelho para todas as moléculas, salvo as mais simples. Lance os sobretons (harmônicos) e a atribuição direta desses picos ao movimento particular de todos os grupamentos de átomos, e a tarefa pode parecer formidável.

A SALVAÇÃO PELAS TABELAS DE

CORRELAÇÃO

Atribuir um significado a todos os picos de IV em um espectro IV típico pode ser muito difícil. Apenas observe os espectros do álcool *terc*-butílico ou do ciclo-hexanol (Fig. 32.7). Eis o porquê da existência de diagramas de correlação de frequências, ou tabelas de IV. Eles identificam as regiões do espectro do IV nas quais os picos para vários grupos funcionais aparecem. Eles podem ser gráficos (Fig. 32.8) ou tabulares (Fig. 32.9) e você deveria tentar se familiarizar com ambos os estilos ao interpretar o seu espectro no infravermelho.

DEPRESSÕES E CENTÍMETROS

RECÍPROCOS

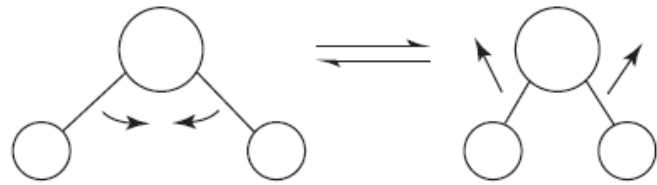
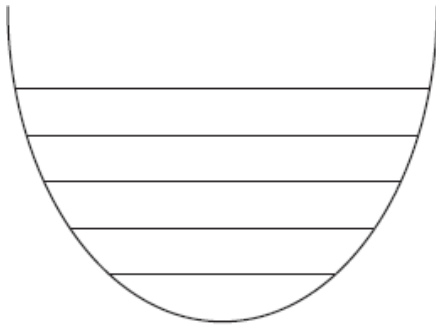
Embora a técnica seja denominada espectroscopia de absorção no infravermelho, você vai observar que a ordenada (eixo y) é especificada em **porcentagem de transmissão (%T)** (como na Fig. 32.7) ou **absorbância**. Embora você possa converter uma escala na outra,

$$\text{Absorbância} = 2 - \log_{10} \%T,$$

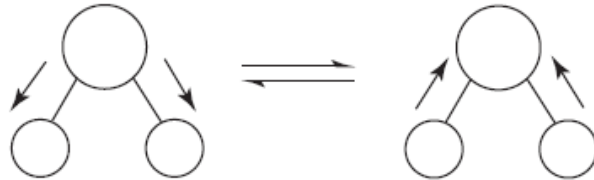
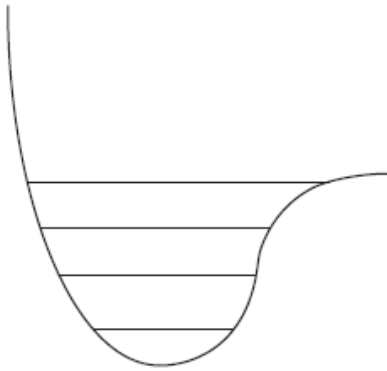
a escala de absorbância, indo de 0 a ∞ , pode causar problemas, especialmente para elevados valores de absorção. Assim, é usada a escala de %T, muito mais bem-comportada, e com ela vêm as “depressões”. No entanto, ainda podemos chamá-los de picos. (Como exercício, use sua

calculadora ou planilha eletrônica para calcular a absorbância quando %T é zero, ou um bloqueio completo de radiação.)

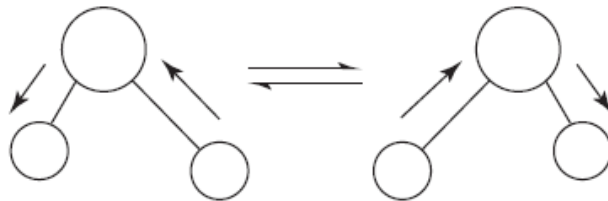
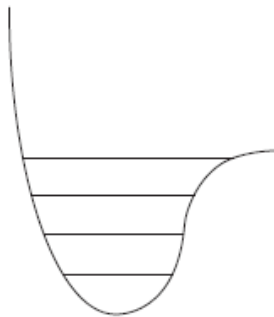
Embora o comprimento de onda (λ) em **micrômetros (μm)** possa ser usado como unidade da abscissa (eixo x) para representar a posição dos picos no espectro no infravermelho, quase todas as atribuições são dadas em **centímetros recíprocos**, ou **números de onda (cm^{-1})**. Novamente, a conversão de uma unidade na outra é um cálculo simples:



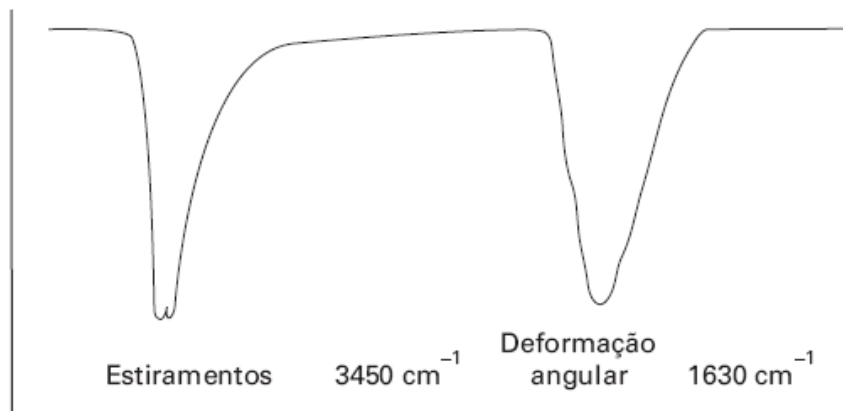
Deformação angular H—O—H



Estiramento simétrico



Estiramento assimétrico



Absorções aproximadas da H₂O

FIGURA 32.5 Os estiramentos e a deformação angular dão origem ao espectro de absorção da água no infravermelho.

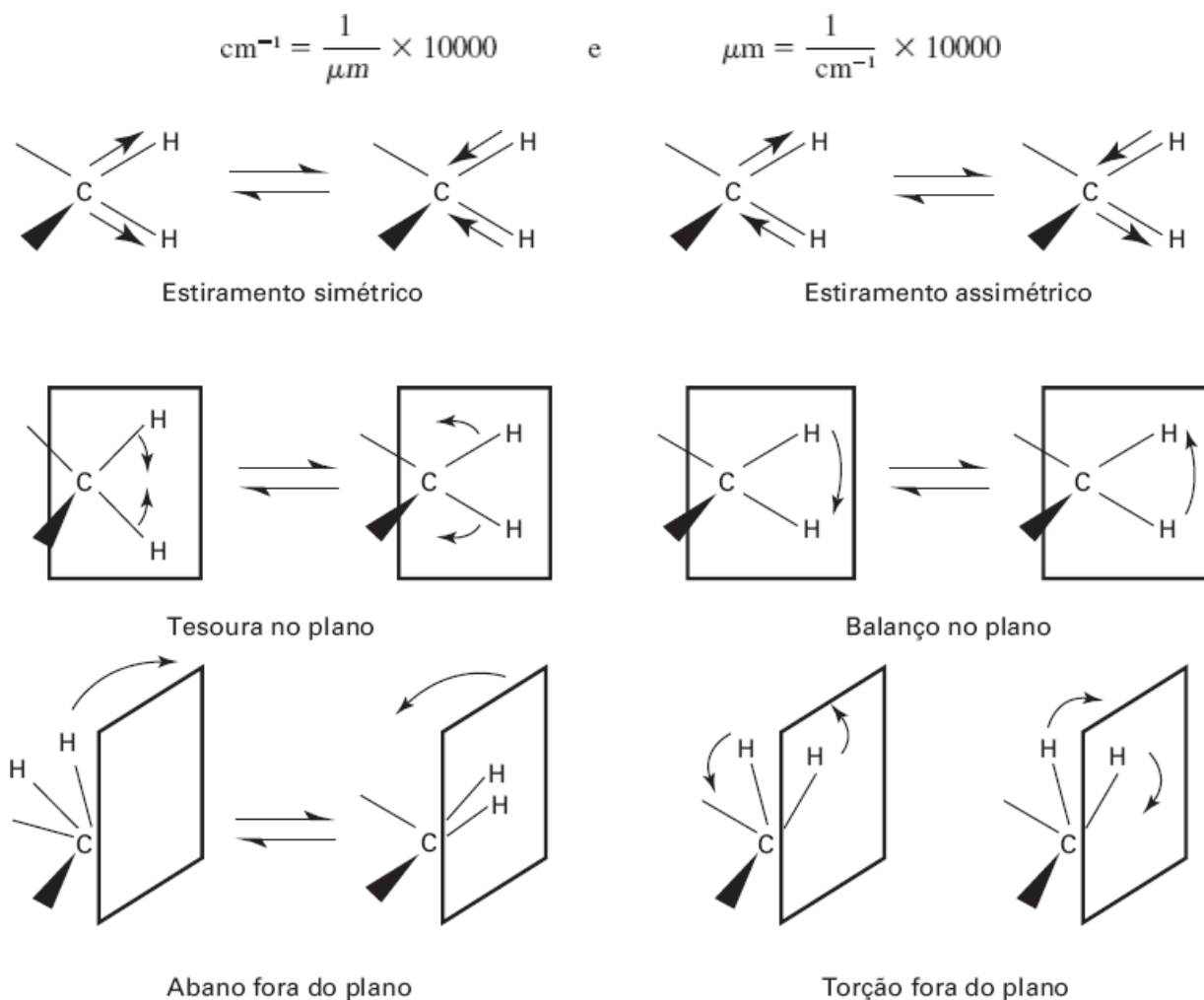


FIGURA 32.6 Alguns tipos de movimento de grupos $\text{—CH}_2\text{—}$.

De fato, os espectros impressos têm normalmente as duas unidades. Se observar com um pouco mais de cuidado, você notará que uma escala — geralmente a de números de onda — é linear, e a outra, não. As absorbâncias para a maior parte dos **grupos funcionais** estão geralmente na primeira metade do espectro (4000 a 1400 cm^{-1} , ou $2,5$ a $7,2\text{ }\mu\text{m}$), ao passo que a **região das impressões digitais** varia de 1400 a 990 cm^{-1} , ou $7,2$ a $11,1\text{ }\mu\text{m}$. Se você representar graficamente seu espectro **linear em número de onda**, então a primeira parte, *a região dos grupos funcionais, fica expandida*, enquanto a região da impressão digital fica comprimida.

Represente graficamente seu espectro **linear em comprimento de onda**, e a parte da frente, *a região dos grupos funcionais, fica comprimida*, enquanto a região da impressão digital fica expandida. Com o advento da aquisição computadorizada de dados espectrais, é fácil mudar de uma escala para outra; logo, você pode ver que tipo de gráfico revela as informações mais pertinentes sobre seu composto. Uma vez que o objetivo de se obter o espectro no infravermelho de seu composto é a de identificar os grupos funcionais presentes, gráficos lineares em número de onda serão, provavelmente, mais úteis.

ANÁLISE DE GRUPOS FUNCIONAIS

Veja a Fig. 32.7. Ela é um bom exemplo de um par de alcoóis, se é que já houve algum. Vê o pico (alguns podem chamá-lo de depressão) em torno de 3400 cm^{-1} ($2,9\text{ }\mu\text{m}$)? Ele aparece devido ao **grupo OH**, especificamente ao estiramento da ligação O—H, o **estiramento OH**.

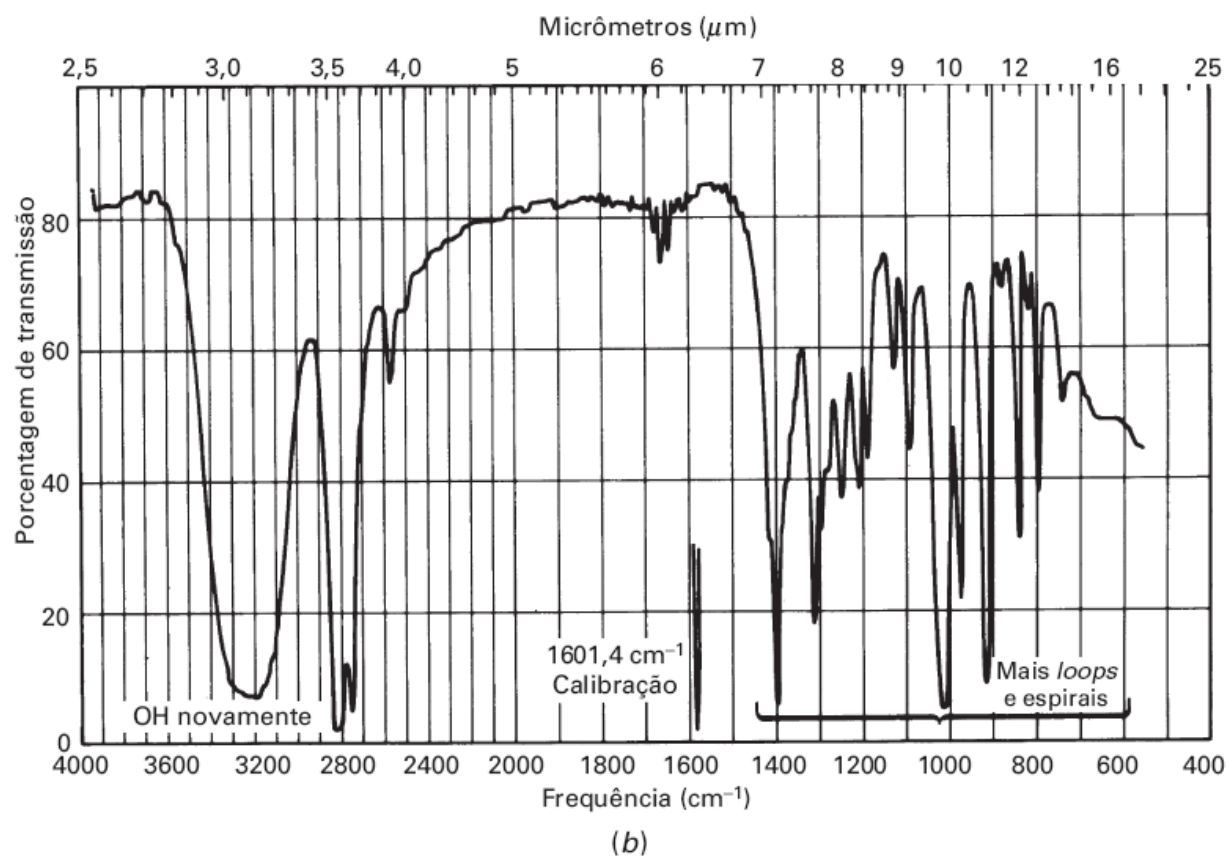
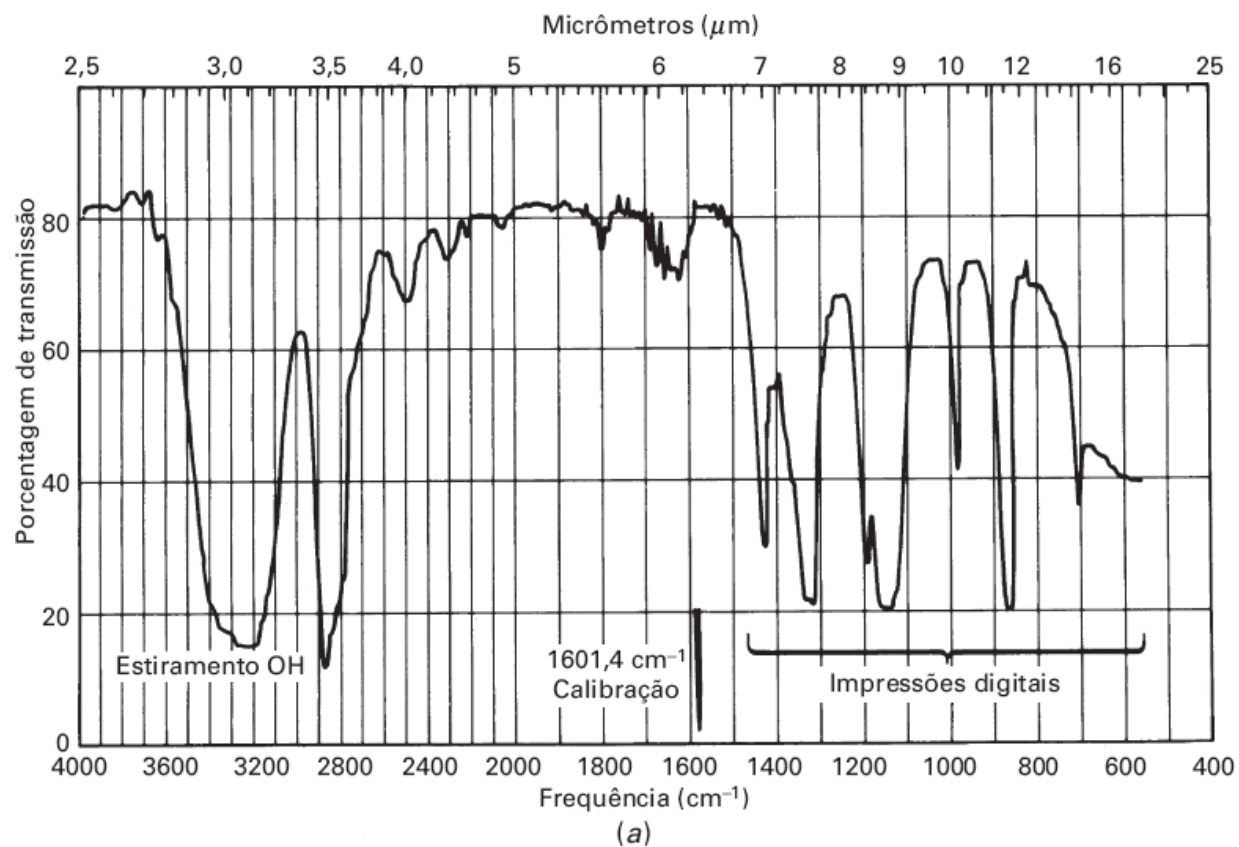


FIGURA 32.7 Espectros no IV do (a) álcool *terc*-butílico e (b) ciclo-hexanol.

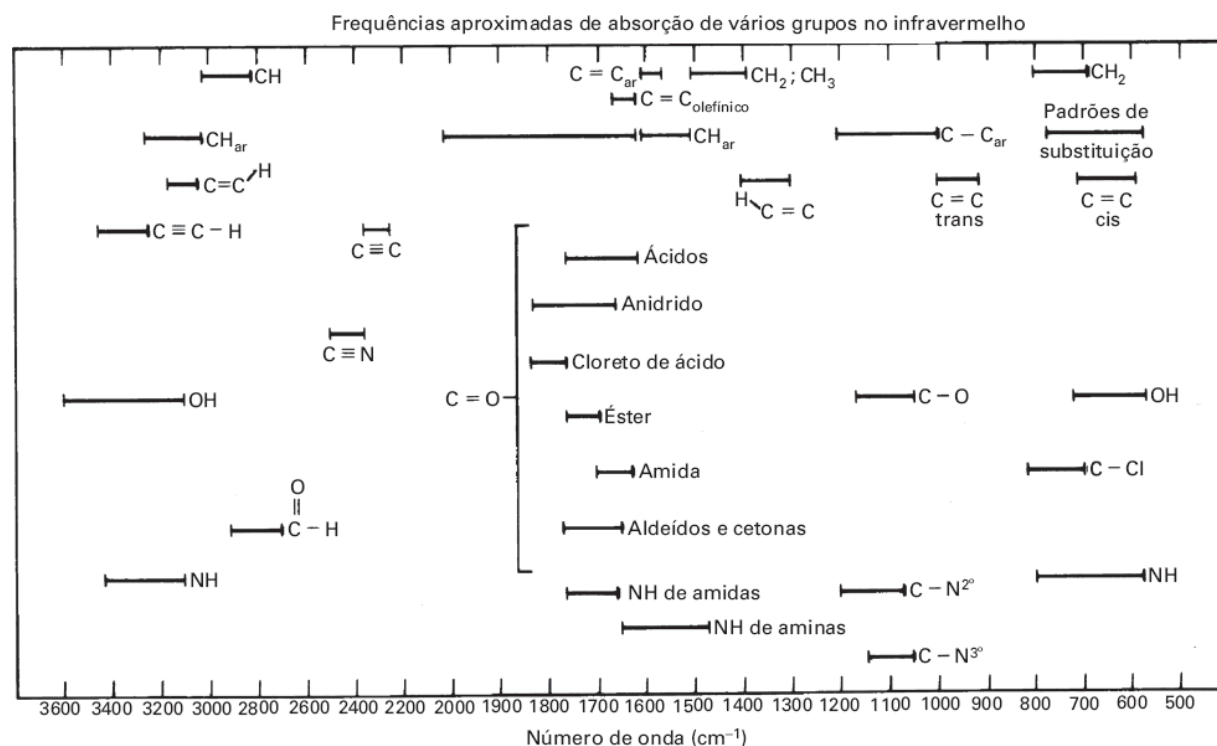


FIGURA 32.8 A carta de correlação de IV exclusiva do autor.

Absorções Características no Infravermelho de Grupos Funcionais

Grupo	Faixa de frequência (cm ⁻¹)	Intensidade ^a
A. Alquila		
C—H (estiramento)	2853–2962	(m—ft)
Isopropila, —CH(CH ₃) ₂	1380–1385 e 1365–1370	(ft)
<i>terc</i> -Butila, —C(CH ₃) ₃	1385–1395 e ≈ 1365	(ft)
B. Alquenila		
C—H (estiramento)	3010–3095	(m)
C=C (estiramento)	1620–1680	(v)
R—CH=CH ₂	985–1000 e 905–920	(ft)
R ₂ C=CH ₂	880–900	(ft)

<i>cis</i> -RCH=CHR	675–730	(ft)
<i>trans</i> -RCH=CHR	960–975	(ft)
C. Alquinila		
$\equiv\text{C—H}$ (estiramento)	≈ 3300	(ft)
$\text{C}\equiv\text{C}$ (estiramento)	2100–2260	(v)
D. Aromático		
Ar—H (estiramento)	≈ 3030	(v)
Tipo de substituição aromática (C—H)		
deformações angulares fora do plano		
Monossustituído	690–710 e 730–770	(muito ft)
<i>orto</i> -Dissustituído	735–770	(ft)
<i>meta</i> -Dissustituído	680–725 e 750–810	(muito ft)
<i>para</i> -Dissustituído	800–840	(ft)
E. Alcoóis, Fenóis, Ácidos Carboxílicos		
OH (alcoóis, fenóis, solução diluída)	3590–3650	(estreita, v)
OH (alcoóis, fenóis, ligação de hidrogênio)	3200–3550	(larga, ft)
OH (ácidos carboxílicos, ligação de hidrogênio)	2500–3000	(larga, v)
F. Aldeídos, Cetonas, Ésteres e Ácidos Carboxílicos		
Estiramento C=O (genérico)	1630–1780	(ft)
aldeídos	1690–1740	(ft)
cetonas	1680–1750	(ft)
ésteres	1735–1750	(ft)
ácidos carboxílicos	1710–1780	(ft)
amidas	1630–1690	(ft)
G. Aminas		
N—H	3300–3500	(m)
H. Nitrilas		
	2220–2260	(m)



^aAbreviações: ft = forte, m = média fc = fraca v = variável ≈ = aproximadamente

FIGURA 32.9 Uma carta de correlação de IV tabular. De T. W. G. Solomons e C. B. Fryhle, Química Orgânica, 8ª edição, LTC, 2004.

Agora consideremos um par de cetonas, 2-butanona e ciclo-hexanona (Fig. 32.10). Não há qualquer pico de OH em torno de 3400 cm^{-1} ($2,9\text{ }\mu\text{m}$), há? Deveria haver? *Claro que não*. Existe um OH na 2-butanona? *Claro que não*. Mas existe um C=O, e onde ele está no espectro? O pico correspondente aparece em torno de 1700 cm^{-1} ($5,9\text{ }\mu\text{m}$). Ele *não está lá* por causa dos alcoóis, e ele *está lá* devido às cetonas. Certo. Você acabou de correlacionar ou *interpretar* quatro espectros de IV.

Como os dois primeiros espectros (Fig. 32.7) têm o *estiramento OH característico dos alcoóis*, eles poderiam ser provenientes de alcoóis. Os outros dois espectros (Fig. 32.10) poderiam ser provenientes de cetonas devido à presença do *estiramento característico do C=O* em 1700 cm^{-1} ($5,9\text{ }\mu\text{m}$) em cada um deles.

Dê outra olhada nos espectros do ciclo-hexanol e da ciclo-hexanona (Fig. 32.7b e 32.10b). Ambos exibem grupos funcionais muito diferentes. Agora olhe as semelhanças, a simplicidade, inclusive a região de impressões digitais. As duas substâncias são anéis de seis membros, com um elevado grau de simetria. Você deve poder ver as semelhanças devidas aos aspectos estruturais semelhantes.

Mais duas coisas. Primeiro, cuidado com a pronúncia: não é “infavermelho”, ok? Segundo, a maioria das pessoas utiliza IV (pronunciado “i” “vê”, e não “4”) para se referir à técnica, à leitura no computador e à saída impressa do espectro:

“É legal o novo IV que você tem aí.”	(o instrumento)
“Faça um IV da sua amostra.”	(executar a técnica)
“Vamos dar uma olhada no seu IV e ver qual tipo de	(interpretar o espectro resultante)

composto você tem.”

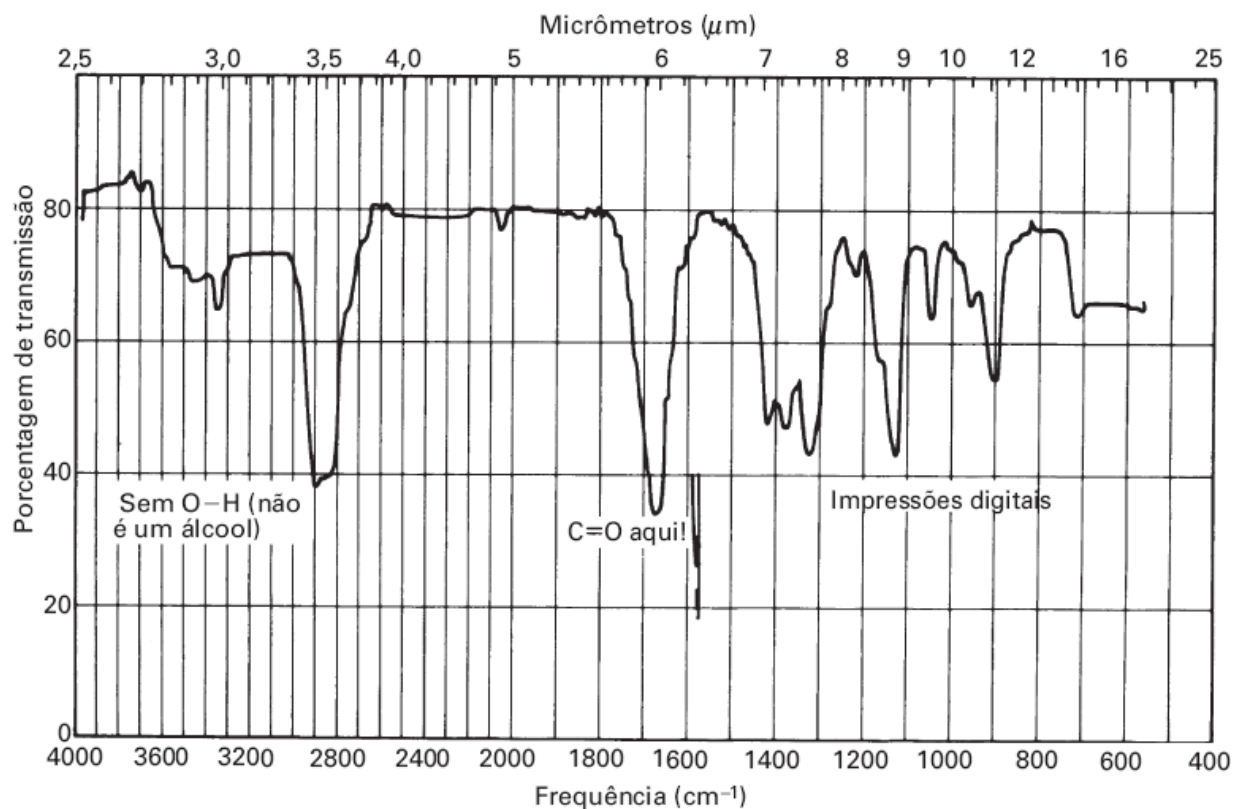
UMA INTERPRETAÇÃO SISTEMÁTICA

Para interpretar um espectro no infravermelho você precisa verificar se os picos característicos dos grupos funcionais estão presentes ou ausentes. Encontrar um estiramento O—H no espectro de infravermelho de um álcool que você tentou preparar é maravilhoso. Encontrar aquele estiramento O—H em um alqueno que você está tentando produzir a partir daquele álcool não é tão bom, para dizer de forma delicada. Uma das formas sistemáticas de lidar com a interpretação de um espectro no infravermelho é dividir o espectro em regiões menores, da esquerda para a direita, e verificar o que está ou não está lá.

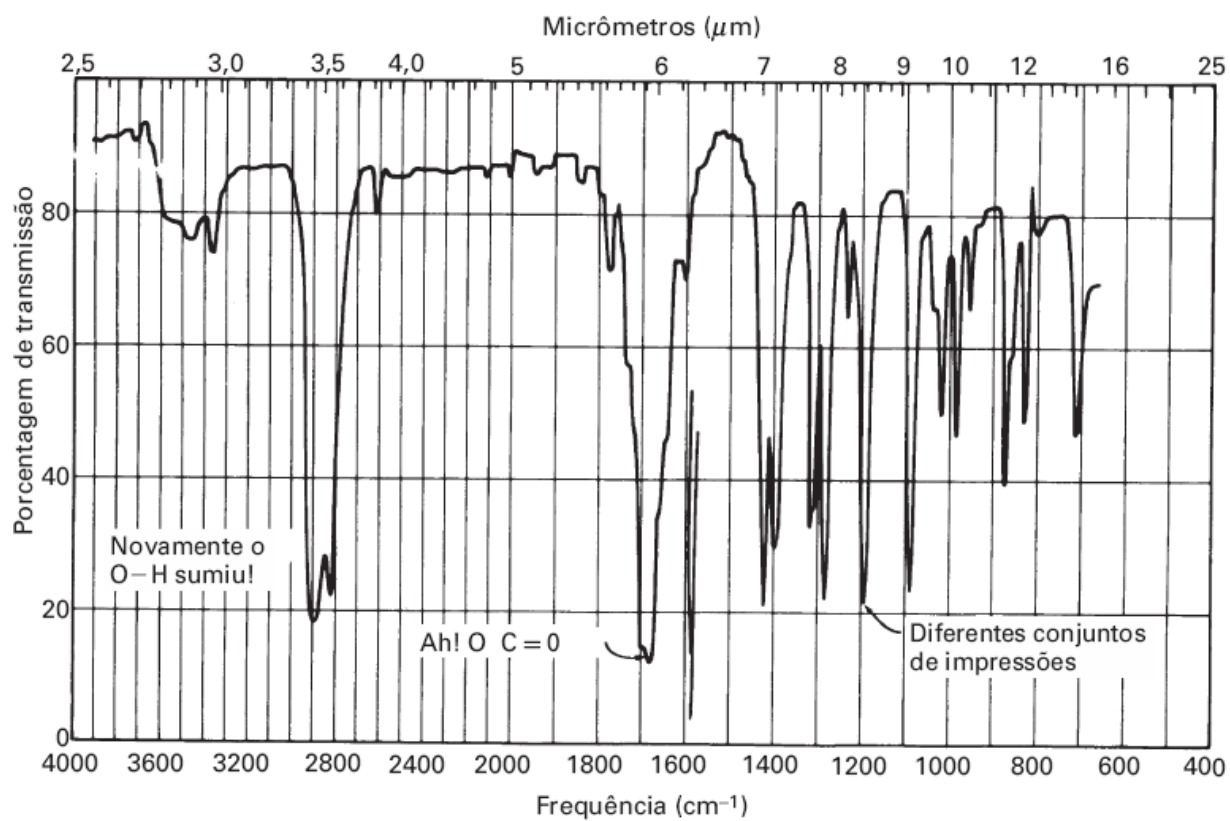
Região: 4000-3300 cm^{-1} . Na verdade, os únicos picos nessa região são os estiramentos O—H e N—H. Você pode ter um —OH ou uma amina primária ou secundária. O estiramento O—H deve ser forte e largo. O estiramento N—H é normalmente forte, mas provavelmente varia em intensidade de médio a lamentável. E não pense que “não tem nenhuma amina” se não houver nada ali; as aminas terciárias não têm nenhum N—H.

Região: 3300-3000 cm^{-1} . Nessa região estão os estiramentos C—H sp e sp^2 . Se você não os tem, isso não significa que você não tenha C=C ou C≡C, apenas os sem hidrogênio neles. Você terá que checar os estiramentos C=C ou C≡C; eles podem ser fracos e difíceis de serem encontrados. Na verdade, o espectro inteiro dos compostos aromáticos tende a parecer “cheio de pontas”, quando comparado com o dos compostos alifáticos.

Região: 3000-2700 cm^{-1} . Os estiramentos C—H sp^3 estão ali. Em geral, eles são razoavelmente estreitos e bem-definidos, ainda que com sobreposição de picos. Se esses estiramentos C—H parecem estar no topo de, ou parecem desaparecer em, uma “inchação” muito larga, verifique se há um pico C=O mais abaixo da linha. Este é o —OH muito ligado por ligações de hidrogênio de um ácido carboxílico.



(a)



(b)

FIGURA 32.10 Espectros de IV da (a) 2-butanona e (b) ciclo-hexanona.

Região: 2250-2100 cm^{-1} 1. Os estiramentos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{N}$ estão nessa região. Esses tendem a ser picos médios a fracos, com $\text{C}=\text{N}$ sendo o mais forte, a seguir $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ terminal, e finalmente $\text{C}\equiv\text{C}$ interno.

Região: 1850-1600 cm^{-1} . Essa é a região na qual estão os estiramentos $\text{C}=\text{O}$, e eles serão as absorções mais fortes. Você tem que fazer uma análise um pouco mais cuidadosa:

- Um estiramento em torno de 1830-1800 cm^{-1} ? Você pode ter um cloreto ácido ou, menos provavelmente, um brometo ácido. Se houver um segundo pico forte em torno de 1775-1740 cm^{-1} , você tem um anidrido.
- Um estiramento em torno de 1700-1735 cm^{-1} pode ser o $\text{C}=\text{O}$ de um aldeído, de uma cetona ou de um ácido carboxílico. Você tem evidência daquela curva $-\text{OH}$ na base dos estiramentos $\text{C}-\text{H}$? É ácido carboxílico. Sem ela, bem, os aldeídos devem apresentar evidência de um estiramento $\text{C}-\text{H}$ em seu $\text{C}=\text{O}$ em 2850-2700 cm^{-1} , um conjunto de dois picos pequenos que podem ser obscurecidos pelos estiramentos $\text{C}-\text{H}$ na região.
- Um estiramento em torno de 1750-1730 cm^{-1} pode ser o $\text{C}=\text{O}$ de um éster. Confirme com dois estiramentos $\text{C}-\text{O}$ fortes na região de 1280-1050 cm^{-1} .
- Um estiramento em torno de 1700-1630 cm^{-1} pode indicar que você tem uma amida. Você pode confirmar verificando o estiramento $\text{N}-\text{H}$ na parte superior do espectro, mas ele só vai aparecer para amidas primárias e secundárias. Amidas terciárias não têm hidrogênios em seu N.

Região: 1680-1400 cm^{-1} . O estiramento $\text{C}=\text{C}$ pode aparecer aqui, o $\text{C}=\text{C}$ alifático em torno de 1680-1600 cm^{-1} e o $\text{C}\equiv\text{C}$ aromático em torno

de $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Você pode confirmar se o $\text{C}=\text{C}$ tem qualquer H nele se houver um estiramento $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ em torno de 3000 cm^{-1} .

Região: $1500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. A região de impressão digital. Muitos picos nessa região são devidos às características da molécula como um todo e, tal como impressões digitais, são exclusivos de cada molécula. Isso não quer dizer que não há grupos funcionais característicos nessa região. Simplesmente as suas atribuições podem ser problemáticas.

Região: $850\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. As absorções para haletos estão aproximadamente nessa região. O estiramento $\text{C}-\text{Cl}$ pode aparecer em praticamente qualquer lugar nessa área. O estiramento $\text{C}-\text{Br}$ é relegado à região abaixo de 650 .

Região: $2000\text{-}1667$ e $910\text{-}690\text{ cm}^{-1}$. Padrões de substituição de anel aromático. A deformação angular $\text{C}-\text{H}$ aromático fora do plano em torno de $910\text{-}690$ gera picos médios a fortes que indicam o padrão de substituição de um composto aromático. A região de $2000\text{-}1667$ também pode ser usada dessa forma, porém os picos são muito mais fracos.

Você notou? Eu parei de usar a notação de cm^{-1} . Embora não se faça isso ao escrever artigos, ou em seu caderno de laboratório, ou mesmo eu seus exercícios pré-laboratório, poucas pessoas acrescentam a palavra “números de onda” ou o termo “centímetros recíprocos” aos seus valores quando falam sobre eles.

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA

INFRAVERMELHO

Você pode preparar amostras para espectroscopia de IV facilmente, mas deve ater-se a uma regra:

Nenhuma água!

No caso de não ter compreendido da primeira vez:

Nenhuma água!

Comumente, você coloca a amostra entre duas placas de cloreto de sódio. Sim. Placas de sal comum, e *hidrossolúveis*. Ou mistura a amostra com **brometo de potássio (KBr)**, outro sal hidrossolúvel.

Então, mantenha a amostra seca.

Amostras Líquidas

1. Tenha certeza de que a amostra está SECA. SEM ÁGUA!
2. Coloque um pouco da amostra *seca* (1-2 gotas) em uma das placas; então, cubra-a com outra placa (Fig. 32.11). A amostra deverá espalhar-se de modo a cobrir toda a placa. Você *não tem de pressionar*. Se ela não cobrir bem, tente virar o topo da placa para espalhar a amostra, ou adicione mais amostra.
3. Coloque o sanduíche na placa de baixo do suporte de placas de sal do IV e cubra-o com a placa de cima.
4. Coloque pelo menos duas porcas no suporte de placas (cantos opostos) e aperte-as *DELICADAMENTE* para prender as placas com uma pressão uniforme. *Não use toda a sua força!* Você vai trincar as placas! Lembre-se, o dispositivo é chamado de suporte de placas de sal, e não esmagador de placas de sal.
5. Coloque o suporte, junto com as placas de sal, na janela do instrumento que corresponde ao feixe da amostra (de frente para o instrumento, é a mais próxima de você).

6. Obtenha o espectro.
7. Retire as células de sal do instrumento e limpe-as. Muitas vezes, um pouquinho de acetona seguido de secagem com um lenço de papel “kimwipe” é suficiente. As placas de sal precisam de um local limpo e seco para ficarem após o trabalho. Ajude-as a se sentirem em casa.

Desde que não tenha qualquer outro solvente, apenas seu composto líquido, você acabou de preparar uma amostra líquida, **pura**, isto é, *sem solvente*. Uma *amostra líquida pura* é como nos referimos a qualquer líquido em que não existe um solvente. Isso não é para ser confundido com “uma amostra realmente pura”, uma forma de expressarmos nossos sentimentos sobre sua amostra.

Amostras Sólidas

O Sólido como um Filme Fino Trata-se de um método rápido de obter o IV de um sólido. Dissolva o seu sólido em uma pequena quantidade de um solvente de fácil evaporação — cloreto de metileno, dietil éter, pentano —, então coloque uma gota da solução na placa e espere o solvente evaporar. Coloque a célula recoberta pelo sólido em um suporte para placas de sal e corra o espectro como se houvesse ali um líquido entre elas. Consulte P. L. Feist, *J. Chem. Educ.*, **78**, 351 (2001) para todos os detalhes sangrentos. Uma vez que você tenha tentado esse método e ele funcionar, a maioria dos outros métodos, incluindo o da emulsão de nujol, fica relegada ao ostracismo.

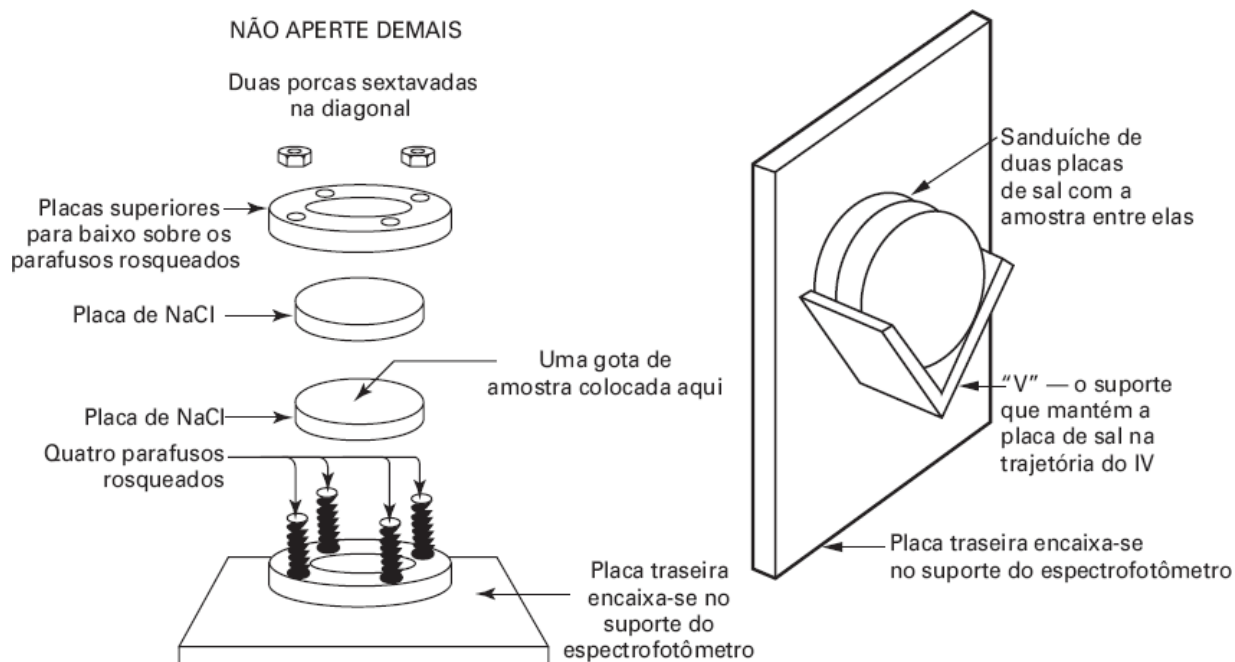


FIGURA 32.11 Placas de sal para IV e suportes.

Emulsão de Nujol Uma maneira rápida e de baixo custo de obter um IV de sólidos é misturá-los com Nujol, um óleo mineral comercialmente disponível. Tradicionalmente, isso se chama “fazer uma emulsão de Nujol”, e é praticamente idiomática entre químicos. Ainda que você não veja emulsões Rexall ou Johnson & Johnson, é frequentemente utilizada a marca genérica **emulsão de óleo mineral**.

Você deseja dispersar o sólido através do óleo, fazendo com que o sólido se torne transparente o suficiente para que o IV da amostra produza um espectro útil. Como o óleo mineral é um hidrocarboneto saturado, ele tem um espectro próprio no IV. Você vai encontrar deformações angulares, estiramentos e torções típicas de hidrocarbonetos, mas sabe onde eles estão e os ignora. Você pode ou olhar um espectro de Nujol publicado em uma referência (Fig. 32.12) ou obter o seu próprio espectro, caso tenha dúvidas de onde procurar.

1. Coloque uma pequena quantidade do seu sólido em um gral (almofariz) pequeno de ágata e adicione algumas gotas de óleo

mineral.

2. Moa a amostra e o óleo juntos até que o sólido fique um pó fino *disperso através do óleo*.
3. Espalhe a emulsão sobre uma placa de sal e cubra-a com outra placa. Não deve haver bolhas, apenas uma película uniforme do sólido no óleo.
4. Proceda como se fosse uma *amostra líquida*.
5. Limpe as placas com acetona *anidra* ou etanol. *SEM ÁGUA!* Se não tiver gral e pistilo de ágata, tente uma placa de toque e a extremidade arredondada de um bastão grosso de vidro. A placa de toque é uma peça de porcelana esmaltada com “cavinhas”. Use uma dessas cavinhas como um pequeno gral, e o bastão de vidro como um pequeno pistilo.

E lembre-se de esquecer os picos do próprio Nujol.

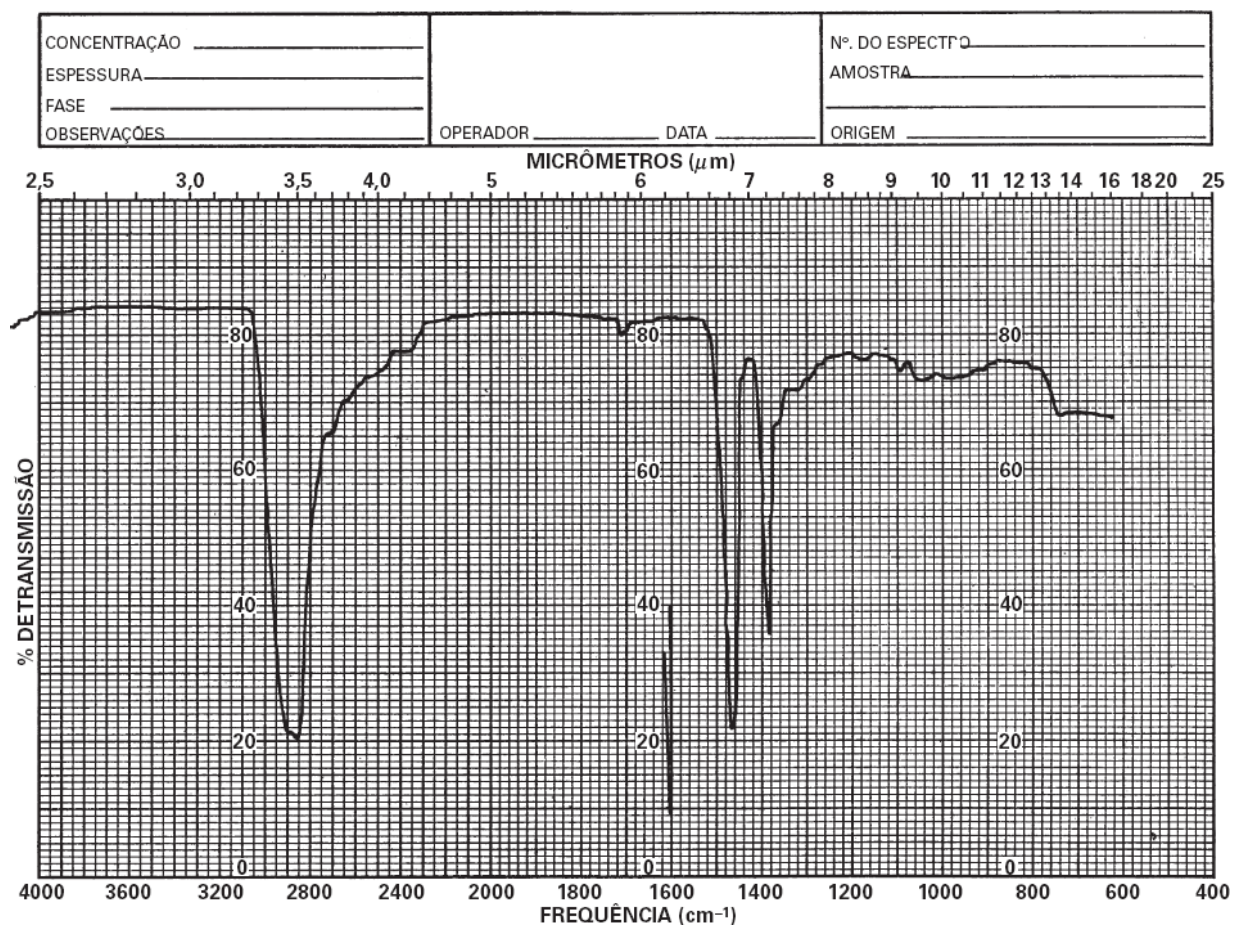


FIGURA 32.12 Um espectro de Nujol publicado em uma referência.

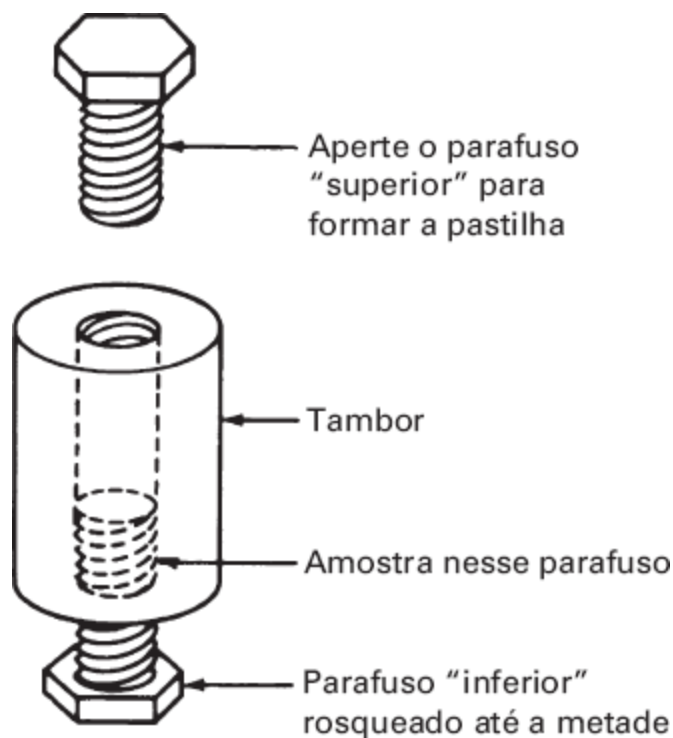


FIGURA 32.13 A miniprensa.

Métodos com KBr Sólido Os métodos com KBr (raramente chamados de métodos com brometo de potássio) consistem em fazer uma mistura do seu sólido (*seco, novamente*) com KBr de grau de pureza para IV. Não utilize o KBr comum, pois ele provavelmente contém nitrato, na forma de KNO_3 , suficiente para dar picos falsos. Depois de ter aberto um frasco de KBr, seque-o e, posteriormente, guarde-o em um forno, sem tampa, a cerca de 110°C , para evitar que o KBr absorva umidade.

Preparando a Solução Sólida

1. Pelo menos uma vez na vida pese 100 mg de KBr para saber quanto é isso. Se conseguir se lembrar quanto é 100 mg de KBr, não terá de pesá-lo toda vez que precisar dele para fazer um IV.
2. Pese 1-2 mg da sua amostra *sólida seca*. Terá de pesar *cada amostra*, pois compostos diferentes ocupam volumes diferentes.

3. Moa previamente o KBr até obter um pó fino, com mais ou menos a consistência do açúcar refinado. Não demore demais nessa operação, pois ele vai absorver umidade do ar.

Prensando um Disco de KBr – A Miniprensa (Fig. 32.13)

1. Pegue uma prensa limpa e seca e dois parafusos. Rosqueie, na prensa, um dos parafusos até a metade e considere-o como o fundo da prensa.
2. Coloque uma mistura finamente moída do seu composto (1-2 mg) e de KBr (aproximadamente 100 mg) para dentro da prensa, de modo que o fundo do parafuso fique recoberto por uma camada uniforme.
3. Pegue o outro parafuso e rosqueie-o a partir do topo. *Delicadamente*, aperte e afrouxe esse parafuso pelo menos uma vez para espalhar o pó uniformemente sobre a face do parafuso inferior.
4. Aperte novamente a prensa com a mão, e então use uma chave-inglesa para apertar os parafusos um contra o outro. Não use muita força, para não arrancar a cabeça do parafuso.

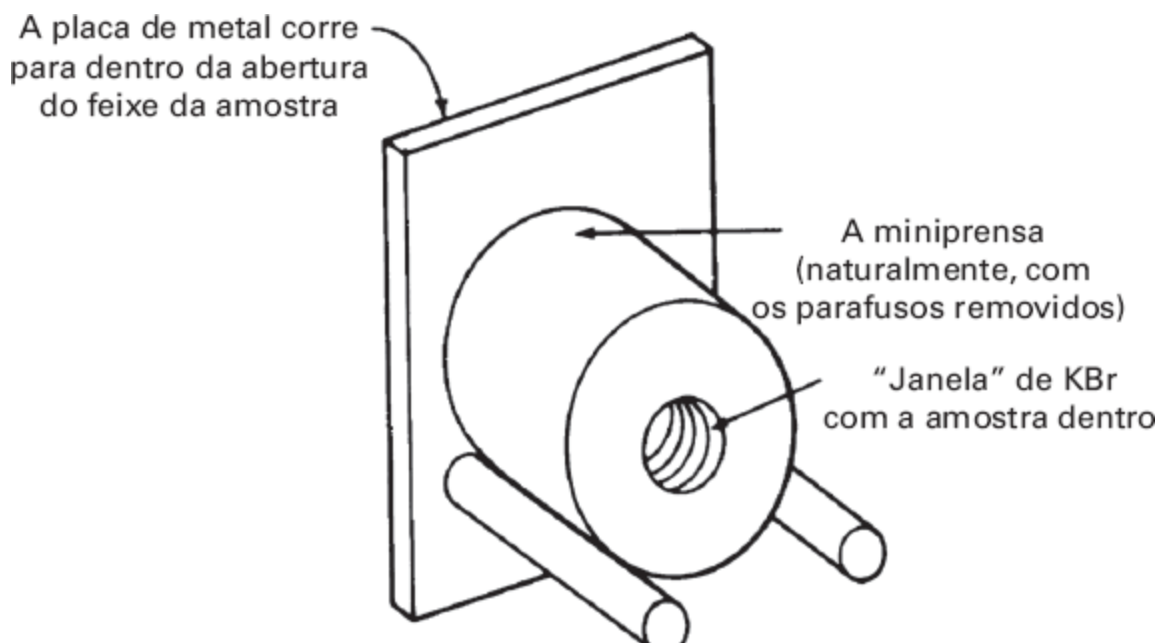


FIGURA 32.14 A miniprensa em seu suporte.

5. Remova ambos os parafusos. Dentro da prensa deverá haver uma pastilha de KBr contendo sua amostra. Se a pastilha for transparente, é excelente. Se for translúcida, vai funcionar. Se for opaca, você consegue obter o espectro de IV, mas não tenha muita esperança de encontrar alguma coisa.
6. Coloque toda a prensa em um suporte localizado no feixe de análise do IV, conforme a Fig. 32.14. (Não se preocupe, vou falar disso num instante. Veja “Correndo o espectro”).

Prensando um Disco de KBr — A Prensa Hidráulica Se você tiver uma prensa hidráulica e dois blocos de aço à disposição, há uma outra maneira fácil de obter uma pastilha de KBr. A princípio é um truque que utiliza um cartão ou uma ficha de arquivo, mas o único truque real é que você terá de trazer a ficha.

1. Corte uma ficha de arquivo e dê acabamento de modo que ela se encaixe dentro da **fenda do feixe da amostra** (veja a Fig. 32.19).
2. Faça um furo na ficha com um furador de papel. O furo deverá ficar *centralizado no feixe da amostra* quando a ficha estiver na fenda do feixe.
3. Coloque um dos dois blocos de aço sobre a garra inferior da prensa.
4. Coloque a ficha sobre o bloco.
5. Coloque sua mistura de KBr-amostra sobre a ficha, cobrindo o furo e parte da ficha. Espalhe-a uniformemente.
6. Cubra a ficha, que agora contém sua amostra, com o segundo bloco de metal e coloque o sanduíche na prensa (Fig. 32.15).
7. Bombeie a prensa até a pressão indicada como *segura*.

- Deixe o sistema pressurizando por um minuto. Se a pressão tiver
8. caído, eleve-a um pouco, *lentamente, cuidadosamente*, até a linha de pressão indicada como segura, e aguarde mais um pouco (um minuto).
 9. Libere a pressão na prensa. Separe as garras.

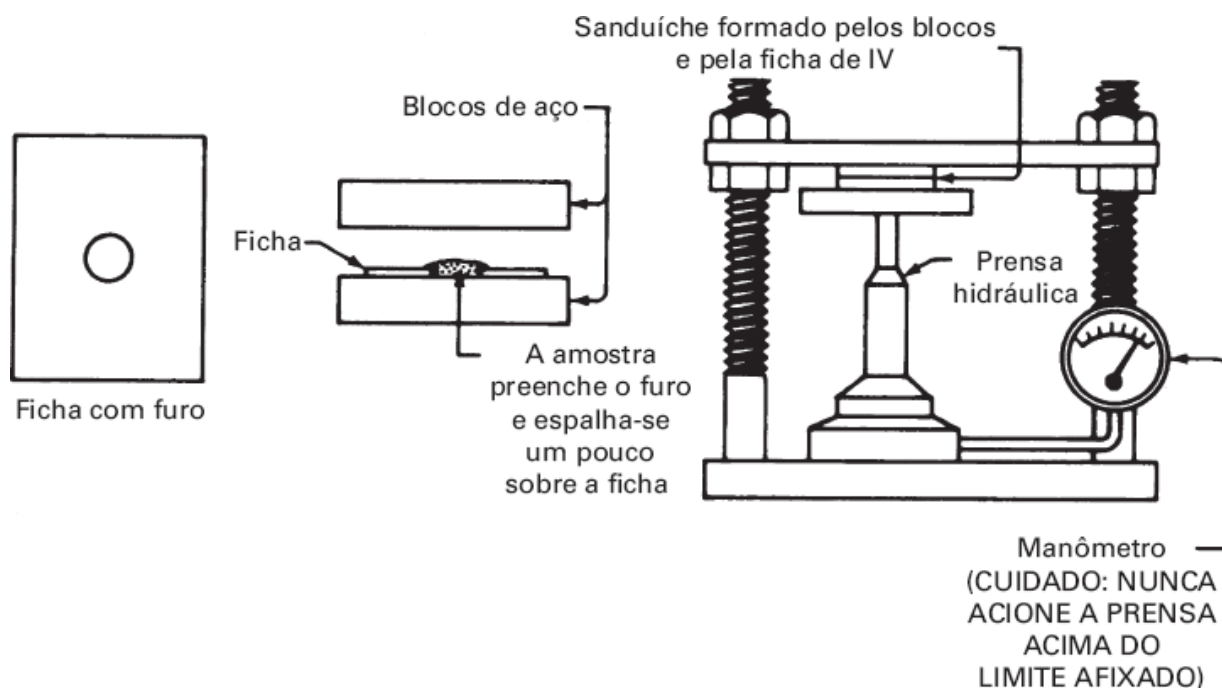


FIGURA 32.15 Discos de KBr obtidos por prensa hidráulica.

10. Abra o sanduíche metálico. Dentro estará uma ficha de arquivo com sua amostra em uma **janela de KBr**, exatamente como na miniprensa.
***Cuidado!** A janela de KBr formada é bastante frágil, então não a agite.*
11. Coloque a ficha na **fenda do feixe da amostra** (Fig. 32.16). A janela de KBr deverá ficar *centralizada* no feixe da amostra se você tiver cortado e furado a ficha corretamente.

CORRENDO O ESPECTRO

Existem muitos instrumentos de IV, e como são muito diferentes, você precisa da ajuda do seu professor mais do que nunca. Há algumas coisas que você tem de saber.

1. ***O feixe da amostra.*** Os IVs mais antigos são **instrumentos de feixe duplo** (Fig. 32.17). O feixe mais próximo, se você estiver operando o instrumento, é o **feixe da amostra**. Logicamente, existe um **suporte de amostra** para o feixe da amostra, e sua amostra entra aí. E, aí, um feixe de radiação IV atravessa sua amostra.
2. ***O feixe de referência.*** Esse é o outro caminho luminoso. Não se trata de luz *visível*, mas de outra parte do espectro eletromagnético. Apenas lembre-se de que o feixe de referência é o mais distante de você.
3. ***O controle de 100%.*** Esse controle ajusta a pena à linha de 100% no papel do registrador. Ou tenta fazê-lo. É um controle muito sensível e não exige força excessiva. Continue lendo, e tudo será esclarecido.
4. ***A pena.*** Existe uma pena e um conjunto prendedor de pena no instrumento. Essa é a maneira como o espectro é registrado no papel. Muitas pessoas têm vontade de atirar o instrumento pela janela quando a pena para de escrever no meio do espectro. Ou mesmo quando nem começa a escrever. Ou se a deixaram vazia da última vez. Ou ainda se a deixaram secar na parte superior do instrumento.

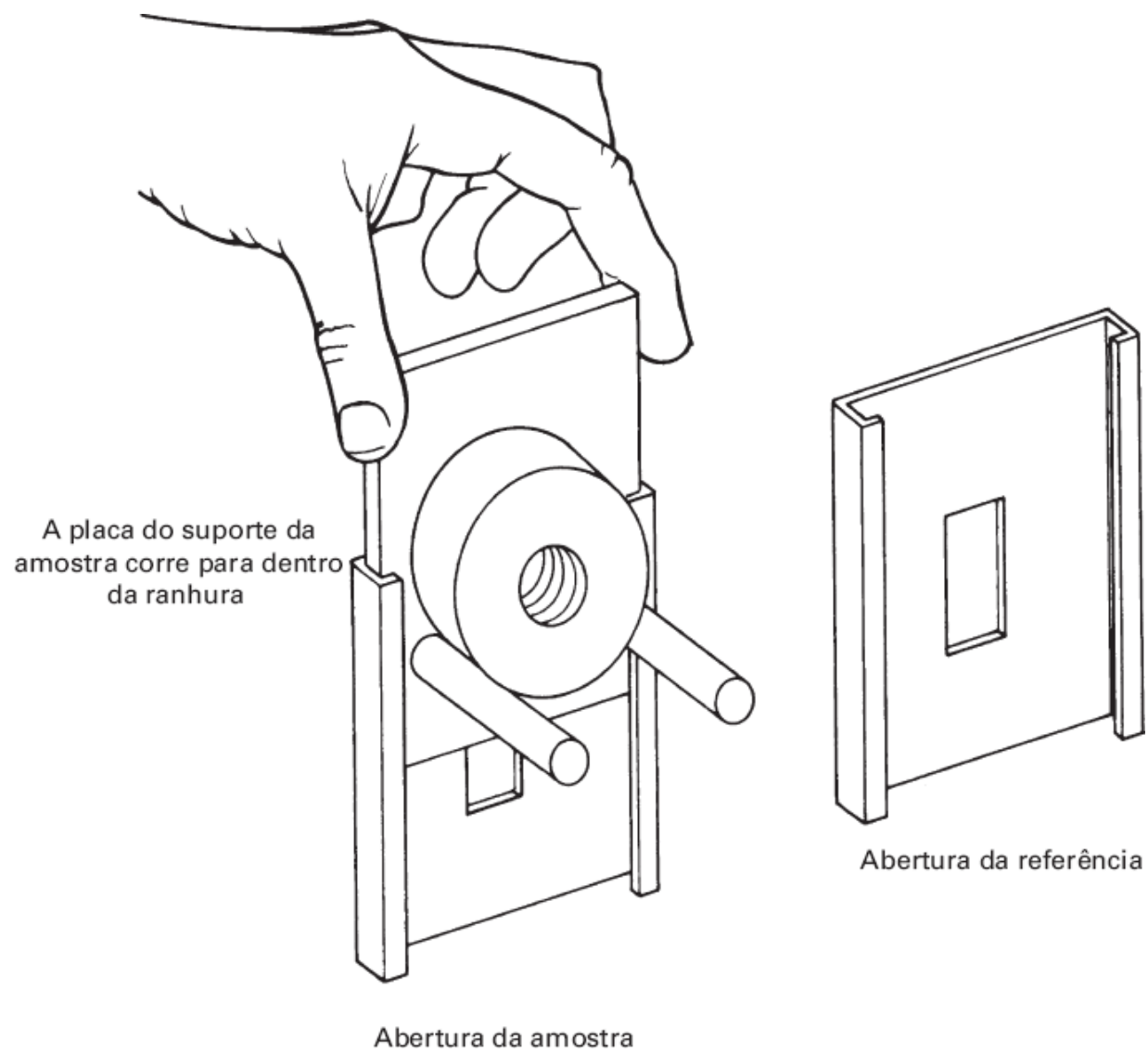


FIGURA 32.16 Colocando o suporte das amostras com a amostra no feixe.

A pena traça sobre o papel o percentual da transmissão em vários comprimentos de onda

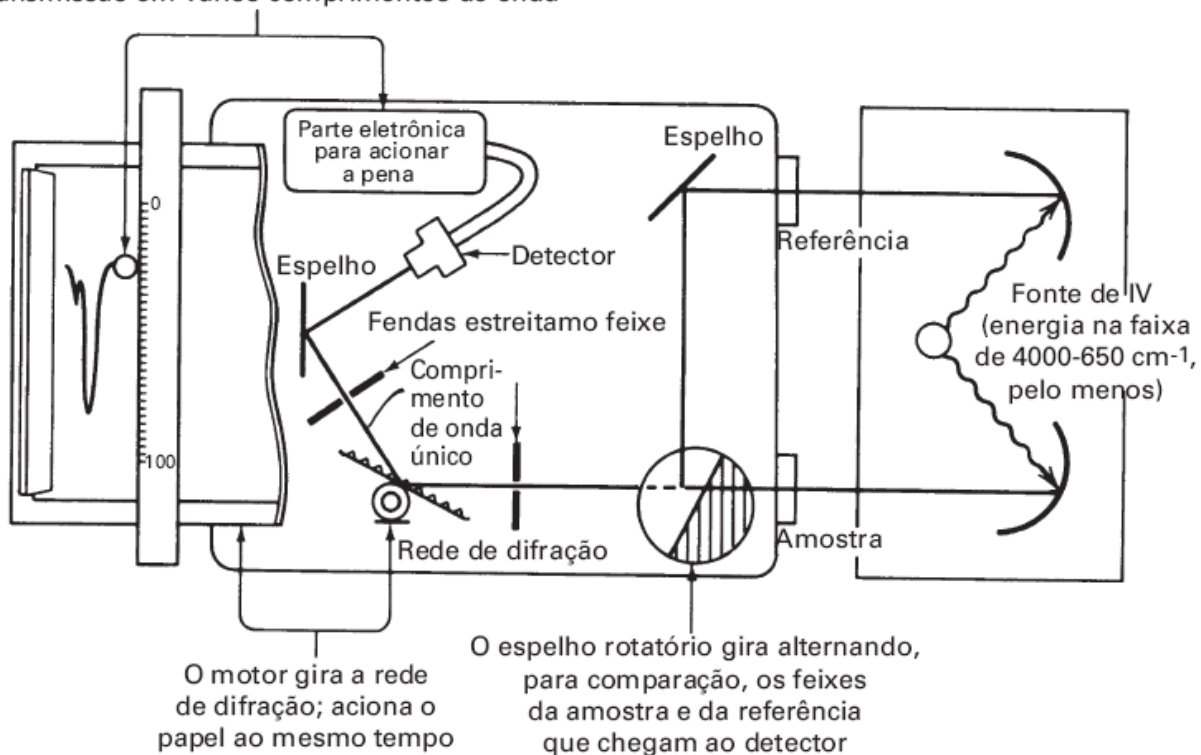


FIGURA 32.17 Diagrama esquemático de um IV.

5. **A varredura muito rápida ou manual.** Para obter um bom IV você terá de estar apto a escanear, muito rapidamente, *sem deixar a pena escrever no papel*. Assim é que você poderá fazer os ajustes antes de levar a pena até o papel. Esse **movimento rápido à frente** não é padrão. Há vezes em que você opera o instrumento com a mão, empurrando ou girando o prendedor de papel. Novamente, *não use a força*.

Seja o que for que você fizer, *não tente mover o carreador de papel com a mão quando o instrumento estiver varrendo um espectro*. Engrenagens espalhadas são uma aproximação grosseira do que acontece. Assim, mantenha os polegares fora do instrumento.

Vou aplicar essas coisas na próxima seção utilizando um instrumento real, porém que não é mais fabricado, o Perkin-Elmer modelo 710B. Só porque você tem outro modelo não é razão para pular essa seção. Se você

tem um IV diferente, tente encontrar as semelhanças entre o seu e o modelo da Perkin-Elmer. Peça ao seu professor para explicar quaisquer diferenças.

O INFRAVERMELHO PERKIN-ELMER

710B (FIG. 32.18)

1. **Chave liga-desliga e indicador.** Pressione-a uma vez e o instrumento liga, e a lâmpada acende. Aperte-a novamente e o instrumento desliga, e a lâmpada apaga.

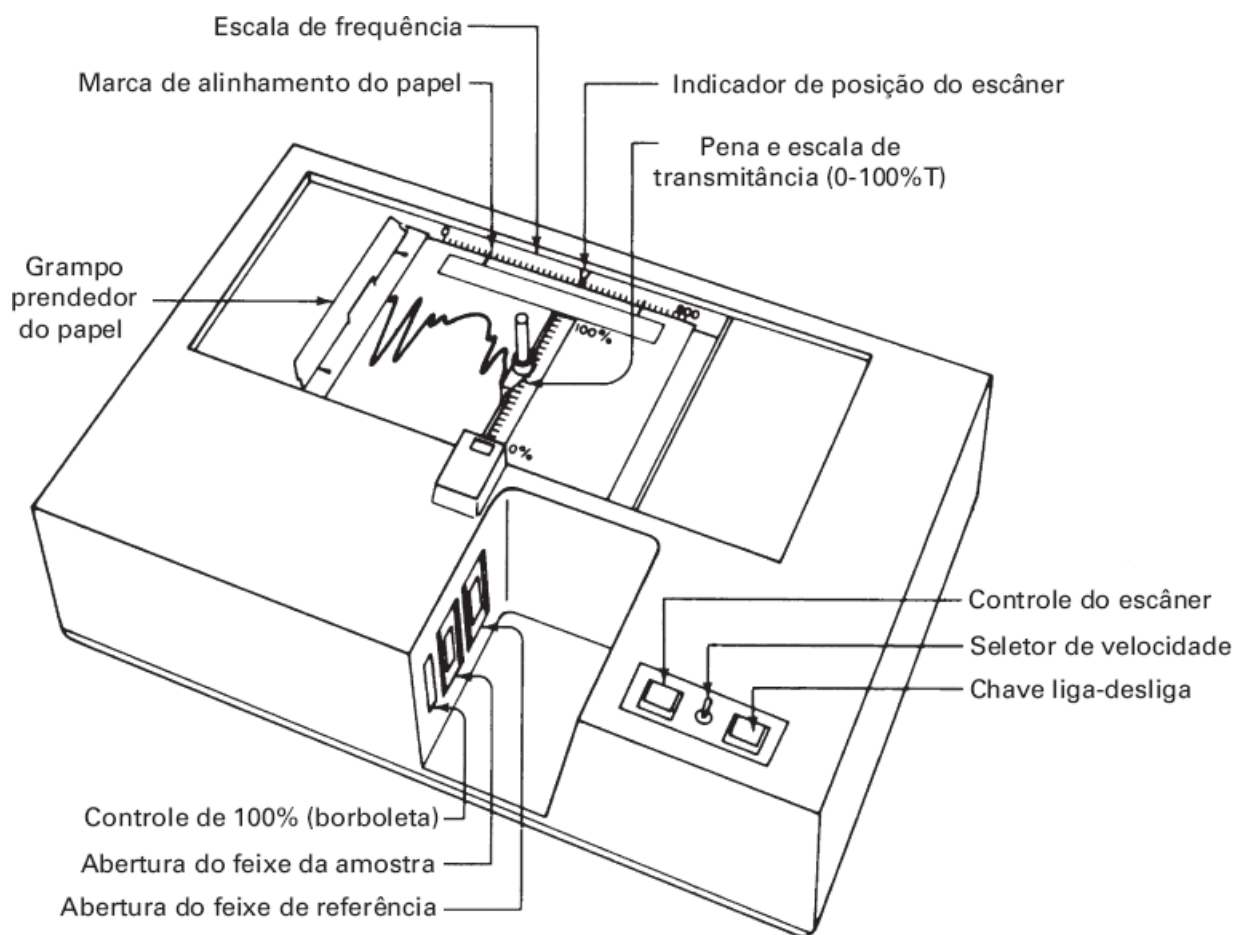


FIGURA 32.18 O IV 710B da Perkin-Elmer.

- Seletor de velocidade.** Seleciona a velocidade (normal ou rápida).
2. “Rápido” é mais rápido, mas mais lento dá *melhor resolução*, isto é, maior detalhe.
 3. **Controle do escâner.** Aperte-o para *iniciar uma varredura*. Quando o instrumento está escaneando, a parte óptica e o carreador de papel movem-se automaticamente, fazendo com que a *pena* desenhe o espectro de IV no *papel do registrador*.
 4. **Suporte do papel do registrador.** É onde o papel do registrador fica enquanto você executa um IV. Ele se parece com uma prancheta, porque é assim que funciona.
 5. **Grampo prendedor do papel do registrador.** Como uma prancheta, ele prende o papel no carreador.
 6. **Escala de frequência.** Essa escala é usada para ajudar a alinhar o papel do registrador e para informar onde o instrumento se encontra no espectro durante a varredura.
 7. **Indicador de posição do escâner.** Uma seta branca que aponta, grosseiramente, para onde o instrumento se encontra no espectro.
 8. **Marca de alinhamento.** Uma linha, aqui no número 4000, que você utiliza para combinar os números da escala de frequência do instrumento com os mesmos números no papel do registrador.
 9. **Pena e escala de transmitância.** É onde a pena traça seu espectro de IV. Aqui, os números significam porcentagem de IV transmitido através de sua amostra. Se você não tiver qualquer amostra no feixe de amostra, quanta luz está passando? Os que disseram 100% estão 100% corretos. Bloqueie o feixe com a mão e passa 0%. Você poderá ver por que esses números são chamados de escala de **% de transmissão**, ou **% T**.

- O controle de 100%.*** Ajusta a pena a 100%. Ou tenta fazê-lo. É um
10. controle bem sensível. Por isso, não o force.
 11. ***Fenda do feixe da amostra.*** É aqui que você coloca o suporte que contém sua amostra, seja ela uma emulsão ou uma pastilha de KBr. Você coloca o suporte na janela da fenda para fazer a análise.
 12. ***Fenda do feixe de referência.*** Aqui não vai nada. Ou, em casos extremos, você utiliza um **atenuador do feixe de referência** para diminuir a quantidade de luz que chega ao detector.

UTILIZANDO O PERKIN-ELMER 710B

1. Ligue o instrumento e deixe-o aquecendo por cerca de 3-5 minutos. Outros instrumentos podem levar mais tempo.
2. Pegue um pedaço de papel de IV e coloque no **carreador de papel**, como se fosse uma prancheta. Movimente o papel para alinhar a linha indicadora do papel com a linha indicadora do instrumento. Ela fica a 4000 cm^{-1} , sendo apenas uma referência grosseira. Mais tarde, vou dizer como você calibra o papel do registrador.
3. Certifique-se de que o carreador do papel do registrador esteja na extremidade alta do espectro, 4000 cm^{-1} .
4. Coloque sua amostra no feixe da amostra. Coloque o suporte de amostra, com sua amostra, na fenda do feixe da amostra (Fig. 32.16).

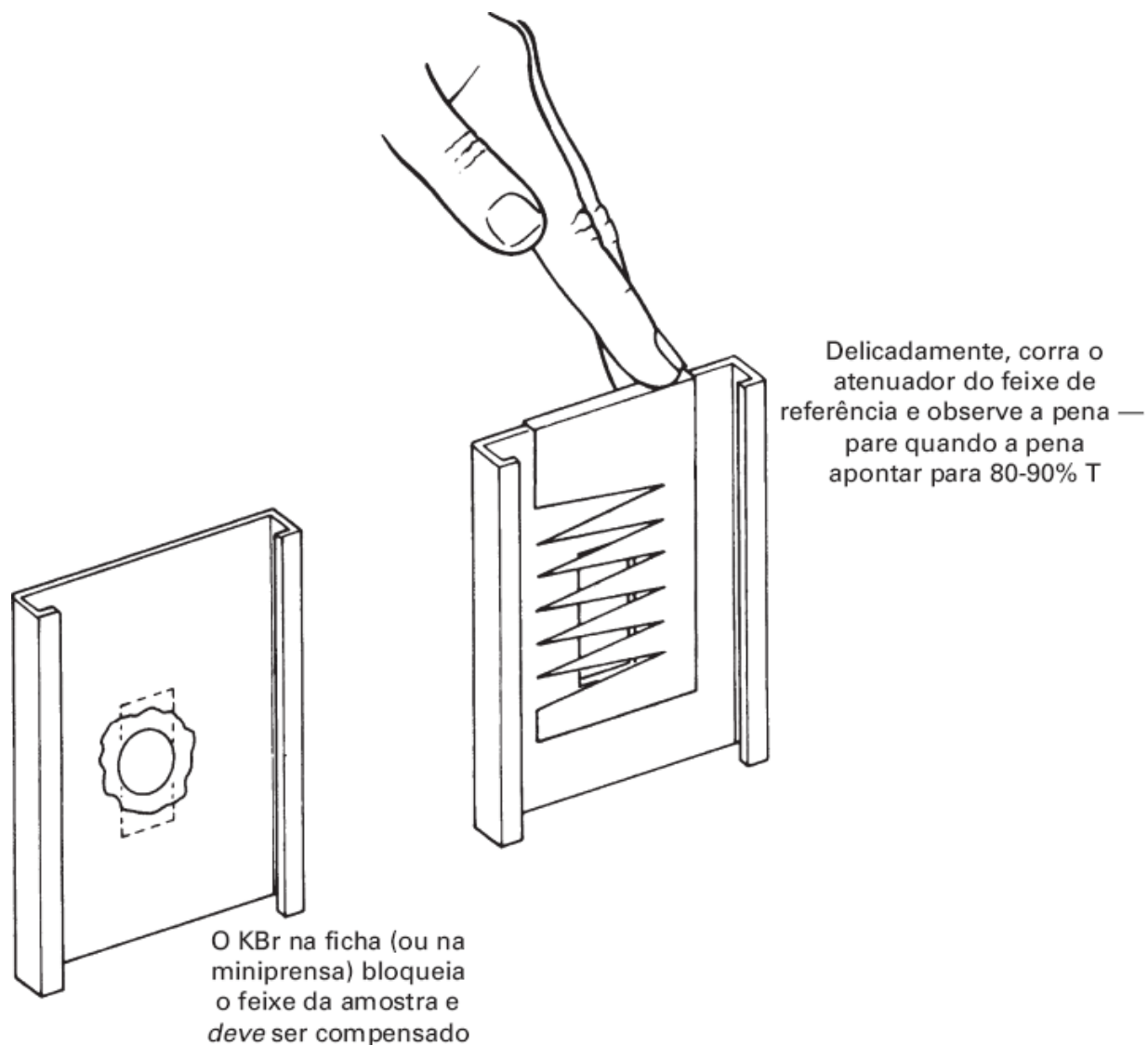


FIGURA 32.19 Utilizando um atenuador do feixe de referência com uma janela de KBr.

5. O que você vai fazer em seguida varia caso a caso — não muito, mas o bastante para causar confusão no ajuste das coisas.
6. Veja onde está a pena. *Cuidadosamente*, use o **controle de 100%** para colocar a pena na marca de aproximadamente 90% quando o papel (e o espectro) estiver na extremidade alta, 4000 cm^{-1} .

O Controle de 100%: um Aparte Importante

Normalmente, não há muito mais no ajuste do controle de 100% do que está mostrado nos itens 7 a 9, a menos que sua amostra, *apenas por seu tamanho*, reduza a quantidade de IV que chega ao detector. Isso realmente aparece se você tiver utilizado a miniprensa, que tem uma *abertura muito menor* do que a abertura no feixe de referência. Assim, você fica em desvantagem logo no início. Às vezes, o controle de 100% vagueia em muito menos que 40%. Isso é terrível, e você terá de usar um **atenuador do feixe de referência** (Fig. 32.19) para nivelar as quantidades de energia dos dois feixes. À medida que você bloqueia mais e mais a energia do feixe de referência, a %T volta à marca de 100%. Pare em cerca de 90%. Observe que, se você não teve esses problemas, é aqui que de alguma maneira você colocaria a pena com o controle de 100%. Utilize a *menor quantidade* de atenuação do feixe de referência com que puder trabalhar.

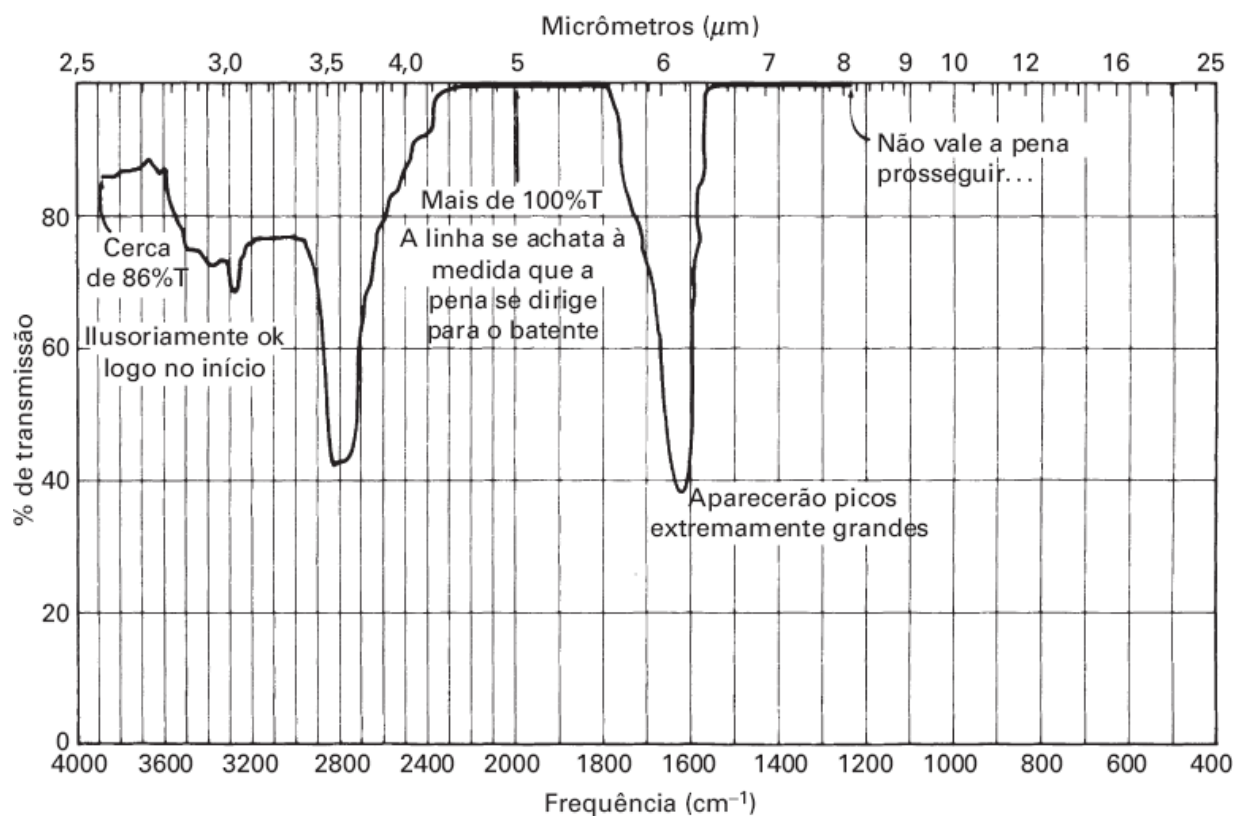


FIGURA 32.20 Um IV com uma linha-base rebelde.

7. Ok, em 4000 cm^{-1} a %T (a pena) está em 90%.

8. Agora, *lentamente, cuidadosamente*, mova o carrinho da pena manualmente de modo que o instrumento escaneie o espectro inteiro. *Observe a pena!* Se a **linha-base** se arrastar e sair do papel (Fig. 32.20), não é bom sinal. Reajuste o controle de 100% para manter a pena no papel. Agora, continue, *lentamente*, e se a pena oscilar novamente, reajuste-a de novo com o controle de 100% e leve a pena para o papel.
9. Agora, voltemos ao início (4000 cm^{-1}). Se você tiver ajustado o controle de 100% para retornar a pena sobre o papel em alguma outra parte do espectro, surpresa! A pena não estará em 90% quando você retornar. Isso não tem importância. O importante é que *a pena fique dentro dos limites entre as linhas de 0 e 100%T para todo o espectro*.
10. Em qualquer caso, se os picos forem grandes demais e a linha-base estiver no local apropriado, sua amostra está apenas *concentrada demais*. Você pode secar um pouco de sua amostra líquida ou fazer uma emulsão fora das placas de sal ou refazer a pastilha de KBr, utilizando menos composto ou mais KBr. Lamento.
11. Quando tiver feito todos os ajustes, aperte o botão para escanear e tudo correrá bem.

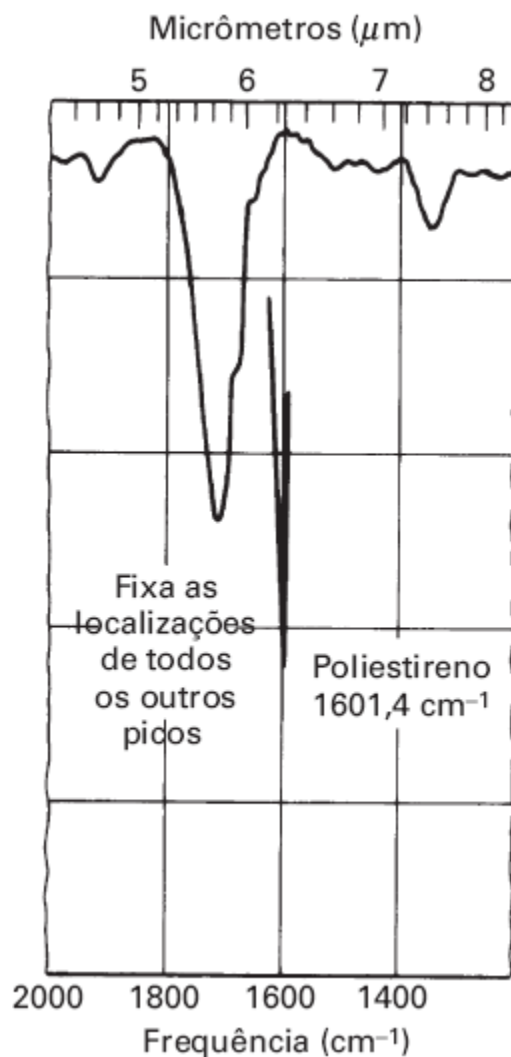


FIGURA 32.21 Um pico de calibração em um espectro de IV.

CALIBRAÇÃO DO ESPECTRO

Uma vez terminada a varredura, você tem outra coisa a fazer. Lembre-se de que a marca indicadora no papel não é exata. Você tem de **calibrar o papel** com um padrão, geralmente uma *película de poliestireno*. Alguns dos picos do poliestireno são bastante pronunciados, e muitos deles muito bem-caracterizados. Um que é popular é um pico extremamente estreito, muito pronunciado, em $1601,4 \text{ cm}^{-1}$ ($6,24 \mu\text{m}$).

1. *Não mova o papel do registrador, ou essa calibração não terá qualquer valor.*
2. Remova sua amostra e substitua-a pela película de poliestireno padrão. Você terá de remover qualquer atenuador do feixe de referência e girar o controle de 100% para ajustar a pena em cerca de 90% quando o papel estiver a 4000 cm^{-1} .
3. *Com a pena fora do papel, mova o carrinho de modo que ele fique logo antes do pico de calibração que você quer, no caso, $6,24\text{ }\mu\text{m}$.*
4. Agora, rapidamente inicie a varredura do espectro, *deixe a pena traçar apenas a ponta do pico de calibração* e rapidamente pare a varredura. Você não precisa desenhar mais do que isso (Fig. 32.21). Simplesmente certifique-se de poder escolher seu pico de calibração fora dos picos que aparecem no espectro. Se o espectro estiver muito congestionado a $1601,4\text{ cm}^{-1}$, utilize um pico de poliestireno diferente — $2850,7$ ou $1028,0\text{ cm}^{-1}$ ($3,51$ ou $9,73\text{ }\mu\text{m}$). Qualquer pico realmente conhecido e razoavelmente pronunciado vai funcionar (Fig. 32.22).
5. E aí está. Você conseguiu um bom espectro.

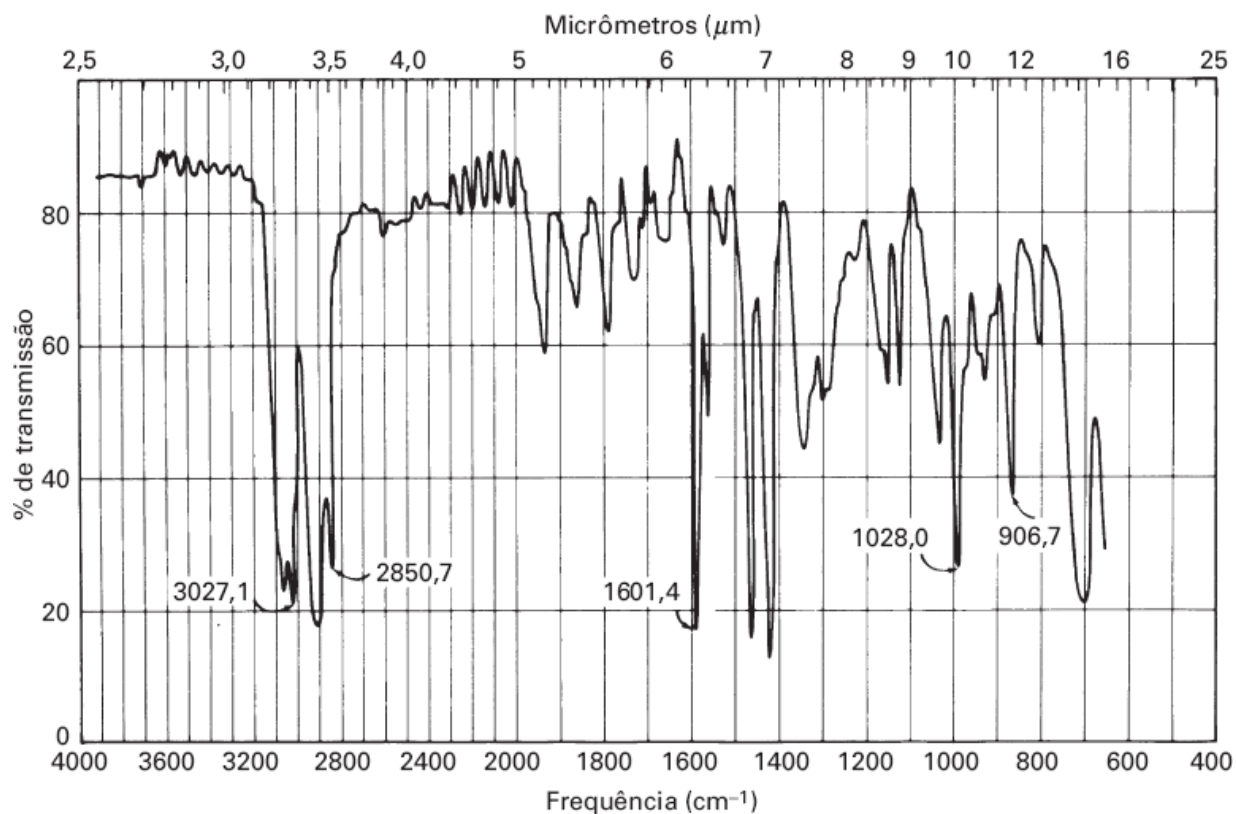


FIGURA 32.22 IV de película de poliestireno destacando muitos picos de calibração.

ESPECTROS DE IV: OS TOQUES FINAIS

(FIG. 32.23)

O IV contém espaços para todo tipo de informação. Seria bom se você pudesse colocar as seguintes informações:

1. **Operador.** A pessoa que executou o espectro. Normalmente, você.
2. **Amostra.** O nome do composto que você utilizou na corrida.

CONCENTRAÇÃO <u>Puro</u>	OPERADOR <u>J. W. Zubrick</u> DATA <u>30/11/10</u>	Nº DO ESPECTRO <u>6</u>
ESPESSURA <u>Película fina</u>		AMOSTRA <u>Ciclo-hexanona</u>
FASE <u>Líquida</u>		ORIGEM <u>Preparado pelo aluno</u>
OBSERVAÇÕES <u>Calibração em 1601,4 cm⁻¹</u>		

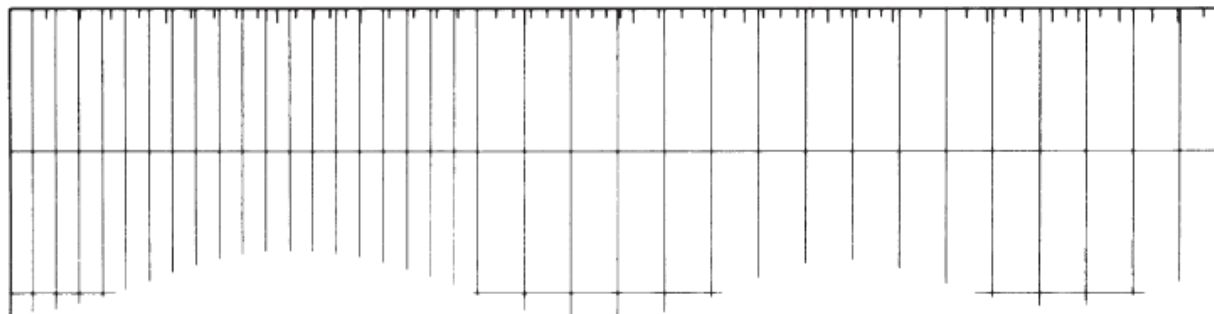


FIGURA 32.23 Os toques finais do IV.

3. **Data.** O dia que você fez a corrida da amostra.
4. **Fase.** Para KBr, diga “KBr sólido”. Uma emulsão de Nujol é “emulsão de Nujol”. Líquidos são soluções em solventes ou “líquidos puros”, isto é, sem qualquer solvente; então, chame-os de líquidos.
5. **Concentração.** Para KBr, uma solução sólida, liste os miligramas de amostra em 100 mg de KBr. Para líquidos, *puro* é usado para líquidos sem solventes.
6. **Espessura.** A menos que esteja utilizando células para solução, escreva **película fina** para **líquidos puros**. Deixe em branco para amostras de KBr (a menos que tenha medido a espessura da pastilha de KBr, o que você não deve ter feito).
7. **Observações.** Escreva onde você colocou seu pico de calibração, de onde veio a amostra e qualquer coisa incomum com a qual alguém em outro laboratório possa ter problema ao tentar duplicar o trabalho que você fez. Não postergue isso até o último dia do semestre, quando você não poderá mais se lembrar dos detalhes. Mantenha um registro do espectro *em seu caderno de laboratório*.

Você agora tem um IV perfeito, adequado para ajustar e interpretar.

INTERPRETANDO ESPECTROS DE IV—

TOQUES FINAIS

A **interpretação do IV—toques finais** pode ser tão simples ou tão complicada quanto você goste de torná-la. Você já viu como distinguir alcoóis de cetonas por **correlação** das posições e intensidades de vários picos em seu espectro com as posições enumeradas em **tabelas de IV** ou **tabelas de correlação**. Trata-se de um procedimento bem-padronizado e provavelmente muito bem-descrito em seu livro-texto. As coisas que não estão em seu livro-texto são as seguintes:

1. ***Não esqueça os picos de Nujol.*** O óleo mineral dá enormes absorções para todas as ligações C—H. Serão os maiores picos do espectro. E, de vez em quando, as pessoas confundem um desses com alguma coisa que pertence às amostras.
2. ***Detalhando um espectro.*** Não tente interpretar cada linha ondulada. Há muita informação em um IV, mas às vezes isso é confuso. Pense no que você está tentando mostrar e, então, mostre.
3. ***Resultados negativos.*** Resultados negativos podem ser muito úteis. Nenhum pico grande entre 1600 e 2000 cm^{-1} ? Sem carbonila. Ponto. Sem exceções.
4. ***Obstinação na interpretação.*** Geralmente, um caso de “Eu sei o que esse pico é, então não me confunda com fatos”. O infravermelho é uma técnica extremamente poderosa, mas há limitações. No entanto, você não tem de ficar entusiasmado com todo o seu IV. Conheço gente que decidiu que um pequeno pico era um estiramento N—H, e o composto *tinha* que ter nitrogênio nele. Os fatos de intensidade e posição do pico não serem bastante certos e nem um teste químico

nem estudos de solubilidade indicarem nitrogênio não importaram. Ah, bem.

O INFRAVERMELHO COM

TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IV)

Existem mais diferenças nos aspectos particulares entre os aparelhos de FT-IV do que entre os aparelhos de IV dispersivos (como o 710B mencionado anteriormente), porque não apenas o instrumento básico pode variar, mas pode ficar acoplado a qualquer série de diferentes computadores de diferentes configurações que operam qualquer série de diferentes programas de *software* que executam análise no infravermelho. Ufa! Assim, vou destacar apenas as grandes diferenças.

O Sistema Óptico

O sistema óptico baseia-se no interferômetro de Michelson (Fig. 32.24). A energia no infravermelho originária de uma fonte atravessa a amostra em um feixe único e atinge um divisor de feixes no interferômetro. Metade da luz é refletida em um espelho estacionário, e a outra metade passa pelo divisor de feixe para um espelho móvel. Ambos os espelhos refletem a luz de volta para o divisor de feixe, onde se recombina para formar um padrão de interferências construtivas e destrutivas conhecido como um **interferograma**. (Considere o padrão produzido quando conjuntos de ondas vindas de duas pedras atiradas em um lago interagem: o pico de uma e o pico da outra reforçam um ao outro, produzindo um pico maior; o pico de um e a depressão do outro podem destruir um ao outro completamente e não produzir qualquer deslocamento.) O padrão de interferência varia com

o deslocamento do espelho móvel, e esse padrão de variação é enviado até o detector.

Um computador programado com um algoritmo da transformada de Fourier converte o sinal medido de intensidade *versus* deslocamento do espelho (o interferograma) em uma curva de intensidade em função da frequência — nosso amigo espectro de infravermelho.

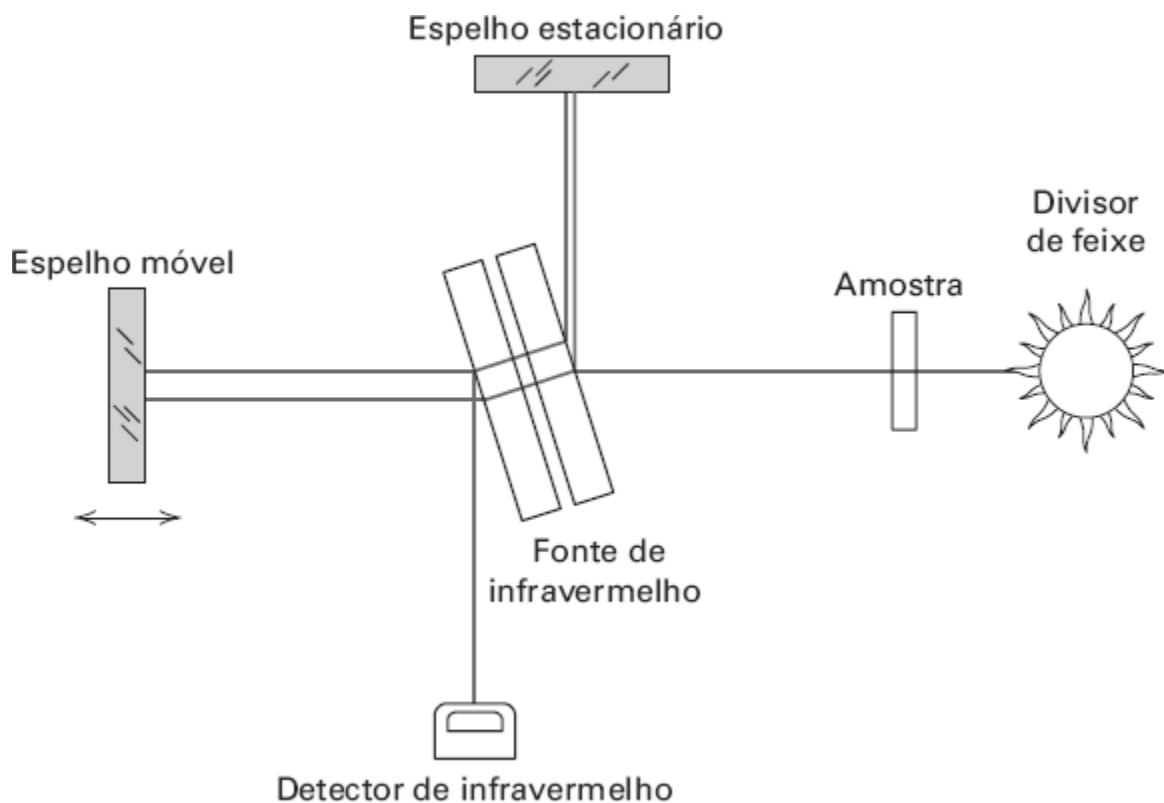


FIGURA 32.24 Sistema óptico do interferômetro de Michelson para FT-IV.

O FT-IV apresenta algumas vantagens:

1. ***Vantagem de Fellgett (vantagem multiplex).*** O interferômetro não separa luz em frequências individuais como um prisma ou rede, de modo que todo ponto do interferograma (espectro) contém informações de cada comprimento de onda de radiação no infravermelho proveniente da fonte.

2. ***Vantagem de Jacquinot (vantagem operacional).*** O instrumento dispersivo, com prisma ou rede, precisa de fendas e outras ópticas para que o máximo possível de energia em um único comprimento de onda chegue ao detector. Isso não ocorre com o interferômetro. Portanto, toda a energia da fonte chega zunindo através do sistema óptico do interferômetro até o detector, aumentando a razão sinal/ruído do espectro.
3. ***Vantagem de Conne (precisão da frequência).*** O instrumento dispersivo depende da calibração (poliestireno a 1601 cm^{-1}) e da capacidade das engrenagens e das alavancas moverem fendas e retículos de forma reprodutível. O FT-IV leva seu próprio padrão de frequência interna, geralmente um laser de gás He-Ne, que serve como relógio-mestre e rastreia o movimento do espelho e faz a calibração da frequência segundo uma precisão e exatidão melhor do que 0,01 números de onda (cm^{-1}).

Mas quais são suas vantagens e desvantagens?

1. ***O FT-IV é um instrumento de feixe único.*** Então, você tem de obter um espectro de fundo (Fig. 32.25) antes de varrer sua amostra. O programa de computador subtrairá o fundo do conjunto fundo mais amostra, produzindo o espectro de IV normal. O que há em um espectro de fundo? Tudo o que não é amostra. No caso de um espectro de disco de KBr, a prensa vazia (Fig. 32.14) ou uma ficha vazia (Fig. 32.15) estão incluídas no espectro de fundo. Para um espectro de placa de sal (Fig. 32.11), as placas de sal limpas no suporte são o fundo. E para um espectro de solução em uma célula, a célula com solvente puro é o fundo. Por quê? Para muitas células e combinações de suporte, a fenda é menor, ou as placas de sal absorvem um pouco, ou o solvente absorve muito, e estes têm de ser compensados.

2. ***O FT-IV é rápido.*** Consigo obter o espectro de um composto na tela do meu computador em cerca de 0,21 minuto, consideravelmente mais rápido do que qualquer instrumento dispersivo. Infelizmente, nossa impressora barata é um pouco lenta, e, como o *software* faz a impressora rotular os eixos com números e texto, ele leva um pouco mais do que 0,21 minuto. Em suma, ainda assim, ele é consideravelmente mais rápido.
3. ***O FT-IV é preciso.*** Então, você não tem de obter um espectro de poliestireno padrão. Infelizmente, nós imprimimos os espectros em papel barato de impressão, e se você não marca os picos relevantes na tela com o *software*, poderá jamais obter frequências realmente precisas até $0,01\text{ cm}^{-1}$.
4. ***Os programas de computador do FT-IV fazem a escala do espectro automaticamente.*** Então, você não tem de ajustar o zero e o 100%. Infelizmente, a escala é estúpida, e você pode ser enganado se não tiver cuidado. A Fig. 32.26 poderia possivelmente ser um ácido orgânico. Você vê o pico largo de OH ligado ao hidrogênio a cerca de 3400 cm^{-1} ? (As consequências de não marcar a frequência exata com o programa de computador deverão estar evidentes agora.) Mas o C=O a 1750 cm^{-1} não é tão forte quanto deveria ser e... Te peguei! Olhe a escala de transmitância no lado esquerdo. Ela só vai de 70% a 76%. Esse é o espectro de algumas placas de sal usadas pelos alunos, e esses grandes picos e faixas na verdade são pequenas ondulações (Fig. 32.27). O programa de computador descuidadamente considerou linhas onduladas máximas e mínimas do espectro e decidiu dá-las a você em altura tipo tela cheia.

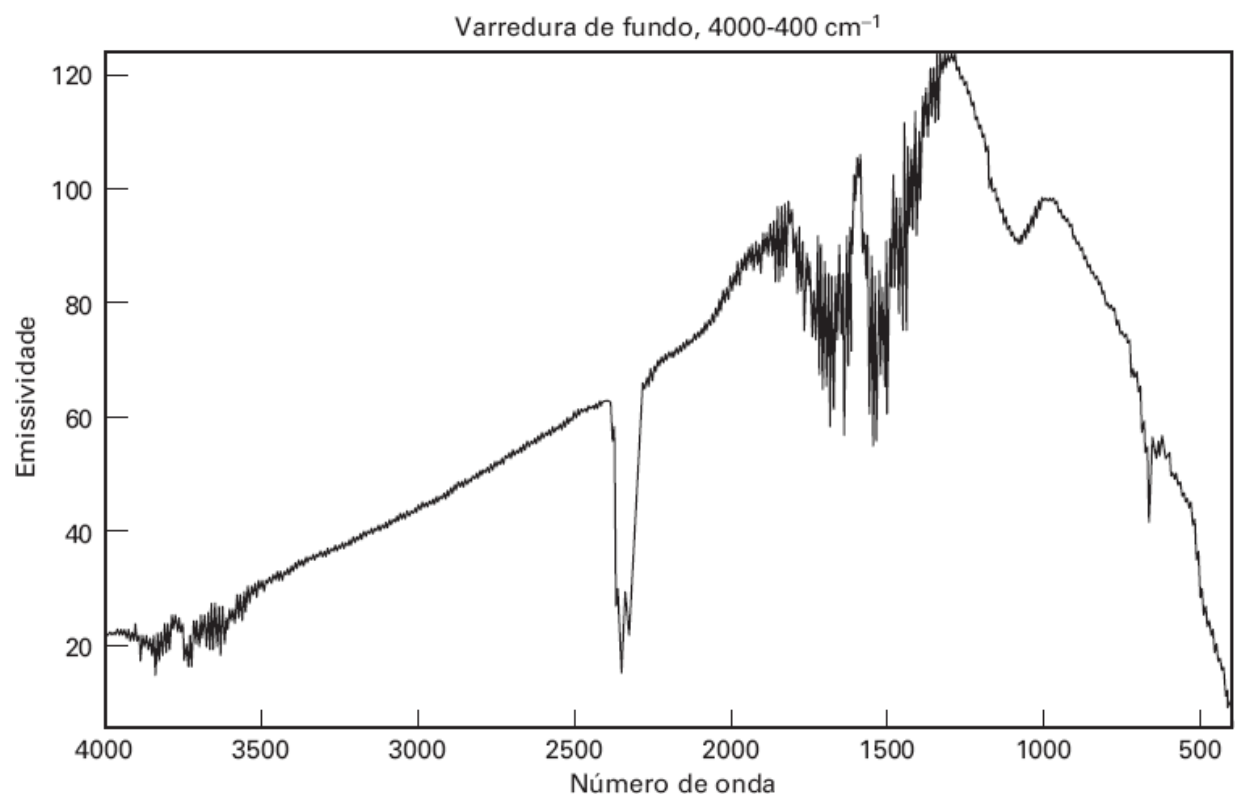


FIGURA 32.25 Espectro de fundo de FT-IV. Observe as faixas de H_2O e CO_2 .

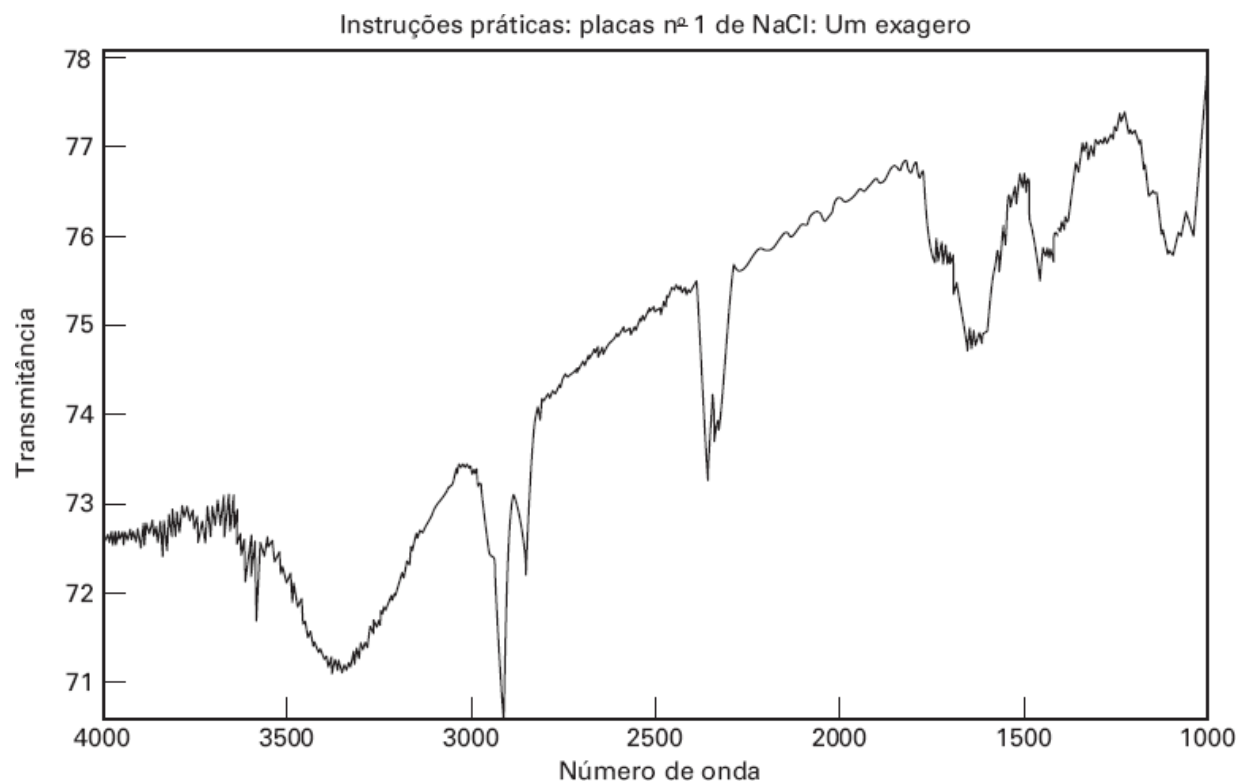


FIGURA 32.26 Truque da transmitância do espectro de placas de sal.

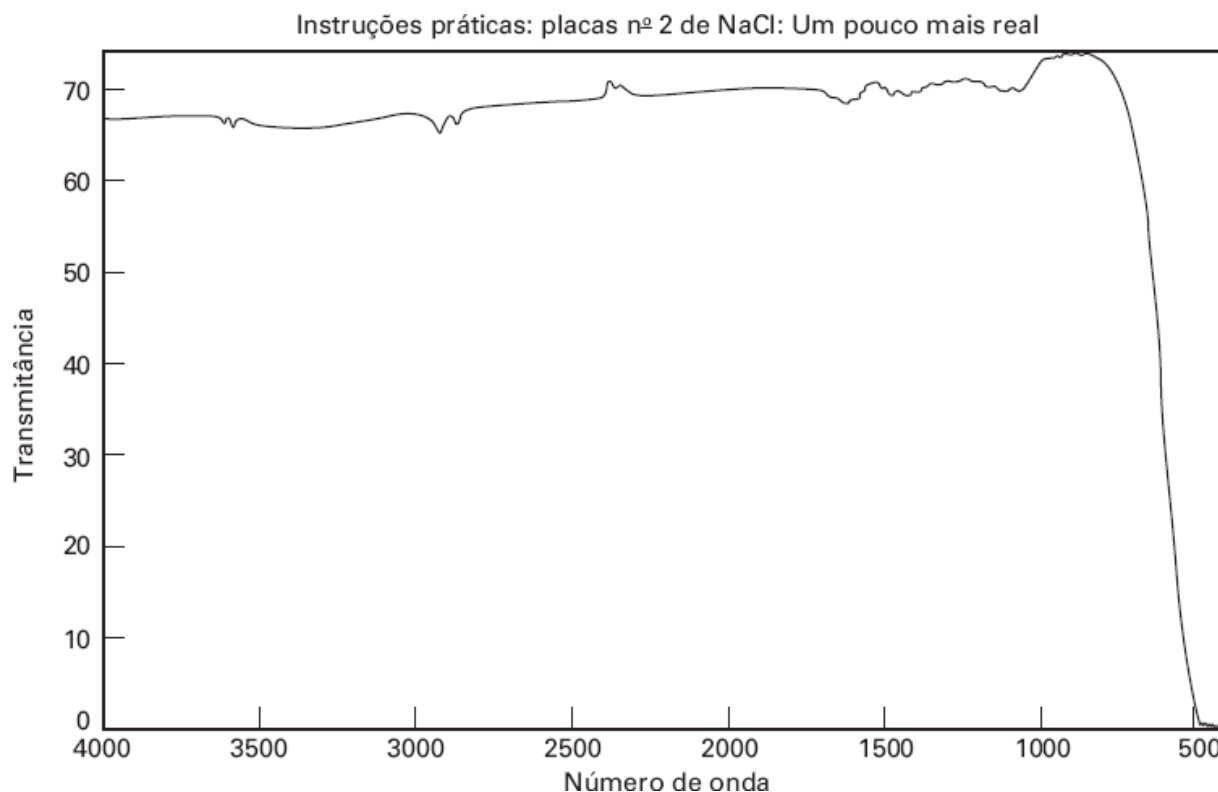


FIGURA 32.27 Espectro de placas de sal com restauração de certa sanidade.

Reconhecidamente, trata-se de um caso incomum. Como meu espectro de fundo foi tirado com um suporte de placas de sal vazio, minhas placas de sal tornaram-se o espectro. Se eu tivesse obtido o espectro de fundo com o suporte e as células, quaisquer absorções provenientes das placas de sal teriam sido canceladas. E para obter aquele espectro de 0% a 75% de transmitância, tive de ir para fora da faixa operacional normal de nosso instrumento. Normalmente, você não terá tais problemas. Mas se agora estiver atento, não terá esses problemas.

5. ***Os programas do FT-IV geralmente têm uma busca espectral em bibliotecas, então você poderá identificar seus compostos facilmente.*** Infelizmente, nem toda amostra que você vai varrer se encontra no banco de dados. Então, você poderia acabar com uma coleção de compostos normalmente tendo os mesmos grupos funcionais (e que podem ser úteis). Feche, mas sem charutos. Nesse

caso, você não deve sucumbir à síndrome de “se tirei do computador, deve estar correto”.

UM ACESSÓRIO DE REFLETÂNCIA:

ALGO A SE PENSAR

A refletância total atenuada (sigla em inglês, ATR, de *attenuated total reflectance*) permite que você obtenha o IV de sólidos opacos com pouca preparação da amostra. A amostra é pressionada fortemente contra um cristal de alto índice de refração (germânio, seleneto de zinco etc.) e o feixe incidente é totalmente refletido no interior do cristal, gerando uma onda de infravermelho evanescente (essa é a palavra) que penetra uns poucos microns no sólido a cada reflexão (Fig. 32.28). E, a não ser que a amostra seja algo como manteiga de amendoim em vez de um polímero flexível, você tem que exercer pressão sobre o sólido para mantê-lo em contato com o cristal. Quanta pressão? Bem, o suficiente para obter um espectro no infravermelho, mas não tanta que quebre o cristal.

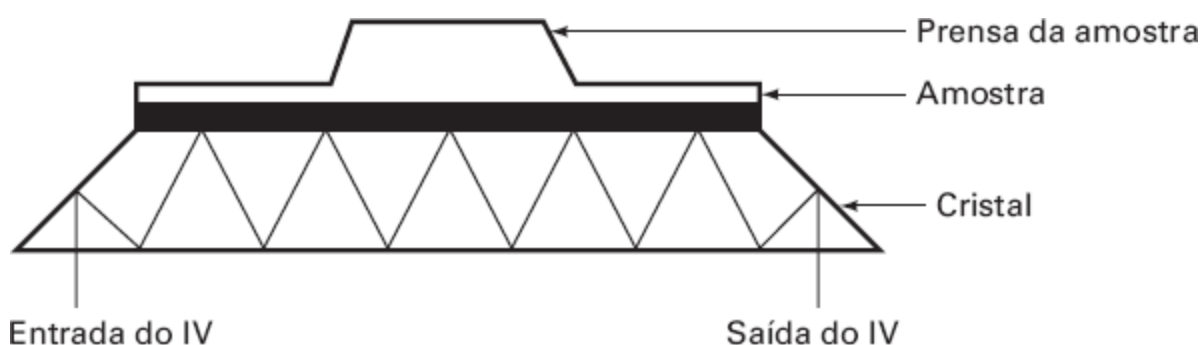


FIGURA 32.28 Como um cristal de refletância total atenuada (ATR) funciona.

Mais recentemente, os dispositivos de ATR usam um pequeno diamante como cristal, montado sob um micrômetro. Embora você possa

arranhar alguns cristais de ATR à medida que suas amostras são pressionadas contra eles, o diamante é um pouco mais resistente.

Em alguns casos você pode colocar o espectrômetro em um “modo de pesquisa prévia” e, à medida que pressiona o sólido contra o cristal, você pode ver o espectro; quando obtiver um resultado útil, mude para o “modo analítico” para obter um espectro de alta qualidade. Após remover a amostra e limpar o cristal, vá para o “modo de pesquisa prévia” para ver quão limpo está o seu cristal.

E UV-VIS TAMBÉM!

Esta seção está aqui somente, e eu tenho que enfatizar isso, *somente* porque a instrumentação e o manuseio da amostra são semelhantes. Por exemplo, muitos aparelhos de UV-VIS (é como falamos deles), tal como sua contraparte no infravermelho, são de feixe duplo, têm suporte para ambos, a célula da amostra e a da referência, e operam da mesma maneira. E porque os computadores, os CCD (dispositivos de carga acoplada, sigla em inglês) e os instrumentos de UV-VIS de feixe único também existem.

OS ELÉTRONS SALTAM

Na espectroscopia IV, é a deformação angular e o estiramento das ligações entre os átomos que dão origem ao espectro. No UV-VIS, os elétrons externos são diretamente excitados, e são essas transições eletrônicas que dão origem ao espectro (Fig. 32.29).

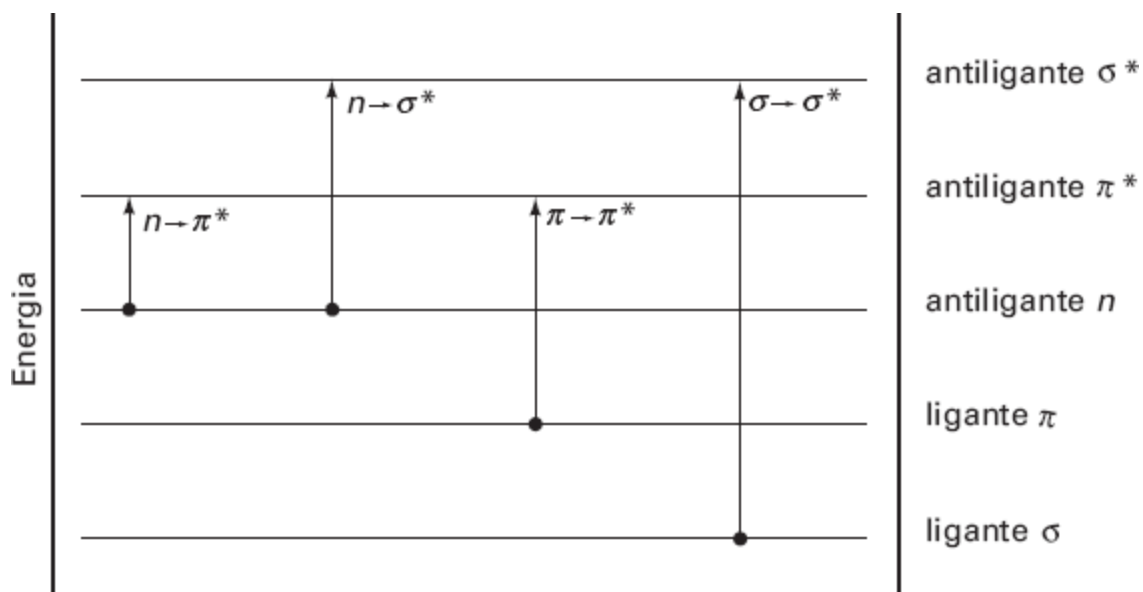


FIGURA 32.29 Transições eletrônicas possíveis.

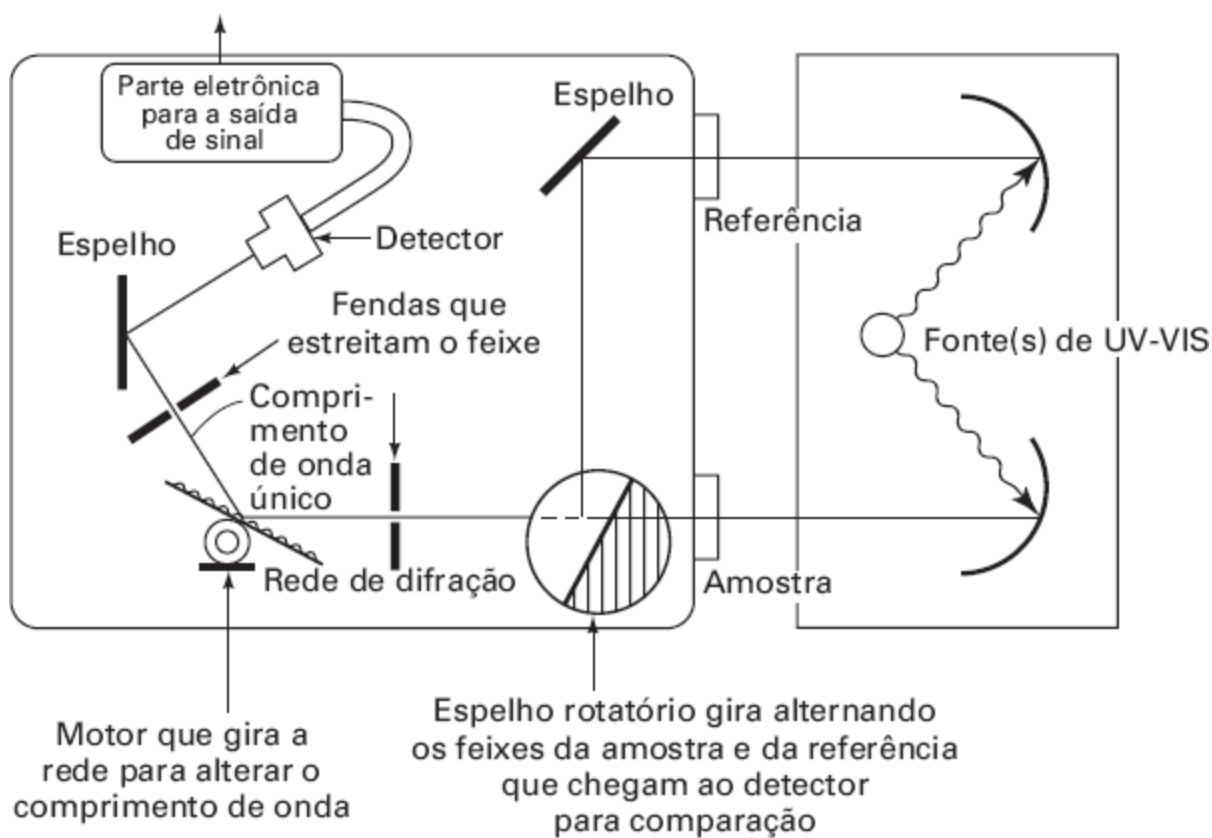


FIGURA 32.30 Um espectrômetro de feixe duplo.

Podem estar envolvidos elétrons em ligações p e s, bem como elétrons não ligantes (*n*).

A maior parte da espectroscopia UV-VIS de compostos orgânicos envolve transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ que caem na faixa de 200-700 nm dos espectrômetros de UV-VIS.

CONFIGURAÇÃO DO INSTRUMENTO

A configuração de feixe duplo da instrumentação de UV-VIS (Fig. 32.30) tem muitas similaridades com aquela do IV. Em um aparelho de feixe único moderno, um CCD ou um arranjo de detectores vê o espectro inteiro e envia essa informação ao computador (Fig. 32.31).

Fonte

Tradicionalmente, corresponde a uma lâmpada incandescente para produzir o espectro visível e uma lâmpada de hidrogênio a baixa pressão para produzir o espectro no UV. As lâmpadas de quartzo-halogênio podem, agora, fornecer uma única fonte para ambas as regiões. Em todos os casos, não deixe impressões digitais no vidro ou no quartzo quando substituir essas lâmpadas.

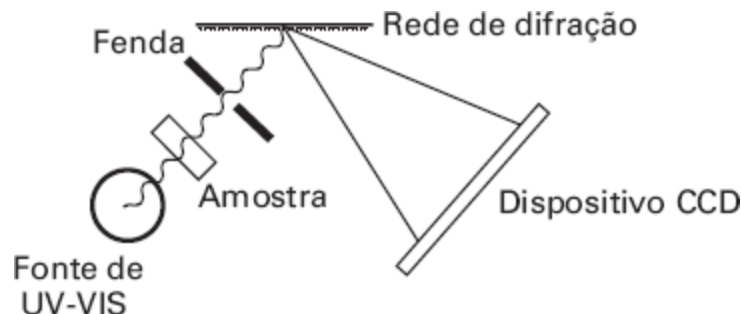


FIGURA 32.31 Um moderno espectrômetro de feixe único com dispositivo de carga acoplado.

Células da Amostra (e da Referência)

As células de UV-VIS são quadradas, com 1,0 cm de lado e podem ser feitas de vidro de quartzo, vidro flint ou plástico. Somente as células de plástico podem passar tanto a radiação UV como a visível, logo um único conjunto delas seria o mais prático. As células de plástico, embora baratas, não só impedem a passagem do UV como podem se dissolver em certos solventes.

Superficialmente, as células de quartzo e de vidro parecem ser as mesmas. Entretanto, se você segurá-las contra a luz e olhar no topo das células, as de quartzo são de um branco brilhante, enquanto as de vidro tendem a ser mais esverdeadas. Ajuste o espectrômetro para um comprimento de onda no UV (sugiro 254 nm, o mesmo comprimento de onda que você usaria para iluminar a substância fluorescente nas placas de CCF) e você vai obter muito pouco ou nenhum UV atravessando as células, se elas forem de vidro.

Em um espectrômetro de feixe duplo, pense sempre em ter pares de células equivalentes. Dessa forma, você elimina mais uma variável na obtenção do seu espectro. Como elas são quadradas, têm quatro lados, com dois lados opostos transparentes e dois translúcidos (vidro, quartzo) ou ondulados (plástico). Pode ser frustrante e potencialmente constrangedor que você esteja com problema de obter um bom espectro porque o feixe está atravessando os lados translúcidos. Gire as células a 90° e comece o processo novamente.

Solventes

Os solventes não devem ser opacos às regiões que você está examinando com o espectrômetro de UV-VIS. Você não pode necessariamente usar os onipresentes solventes do laboratório de orgânica empregados em reações, extrações e cristalizações. Eles podem conter traços de impurezas que têm suas próprias absorções e podem interferir no espectro de absorção de sua amostra. Você tem que usar solventes muito puros. Como a maioria das

unidades de CLAE tem detectores de ultravioleta, solventes para CLAE devem ser considerados para serem usados em seu trabalho.

EXERCÍCIOS

1. Se uma ligação se estira e o momento de dipolo não varia, há absorção?
2. Se você prepara uma pastilha de KBr e não pode ver através dela, o IV pode?
3. Uma amostra dá picos fortes em ambos, 3300 e 1750. Que tipo de composto pode ser? Faria diferença se o pico a 3300 fosse descrito como muito largo ou apenas largo?
4. Alguém disse que os IV de compostos aromáticos são “mais pontudos” que os correspondentes alifáticos. Refaça essa descrição usando com detalhes mais chatos, menos coloridos, porém talvez mais exatos.

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



A **ressonância magnética nuclear (RMN)** aproveita o fato de que os núcleos podem absorver energia e trocar de estados de spin, tal como os elétrons. Como e quando eles trocam, quando representados graficamente, pode dar muita informação sobre a natureza do composto em que os núcleos estão e pode levar à identificação daquele composto.

Os experimentos mais antigos de RMN eram feitos com átomos de hidrogênio nos compostos, e ainda hoje se alguém diz “Mostre sua RMN”, ou “Faça uma RMN de sua amostra”, está falando sobre a instrumentação e a obtenção de um espectro de RMN dos hidrogênios em seu composto, ainda que outros núcleos possam ser analisados dessa forma. O carbono-13 também pode trocar o spin e pode ser analisado por RMN, sendo sempre chamado de “RMN de C-13”. Para o fósforo-31 é “RMN de P-31”, para fluorina-19 é “RMN de F-19”, e assim por diante. Na linguagem de RMN, os hidrogênios são quase sempre chamados de prótons; logo, embora você possa dizer “RMN de hidrogênio-1”, ou mesmo “RMN de $1H$ ”, entenda que “RMN do próton” ou “RMNP”, todos se referem à mesma coisa. E que, pelo menos para um futuro previsível, o termo “RMN” estará associado com o espectro do próton.

Assim, após um pouco da teoria sobre o experimento de RMN, e um pouco sobre a instrumentação de **onda contínua** e da **transformada de Fourier**, vamos analisar a preparação da amostra e algumas interpretações básicas de RMN (do próton, é claro).

NÚCLEOS TAMBÉM TÊM SPIN

Na verdade, núcleos diferentes têm estados de spin diferentes: spin semi-inteiro (como os elétrons), spin inteiro e nenhum spin. A letra I representa esses números quânticos de momento angular total do spin nuclear.

Se o número de nêutrons e o de número de prótons são pares, o núcleo não tem spin. Ambos, o núcleo do carbono-12, com seis prótons e seis nêutrons, e o núcleo do oxigênio-16, com oito prótons e oito nêutrons, têm spin nulo e não são ativos em RMN.

Se o número de nêutrons mais o número de prótons é ímpar, o núcleo tem um número quântico do spin semi-inteiro ($1/2$, $3/2$, $5/2$, ...). Prótons (hidrogênio-1) têm spin $1/2$ e, da regra de seleção $2I + 1$, têm dois estados, $+1/2$ e $-1/2$. Mas há um segredo.

A INTERAÇÃO MAGNÉTICA

A menos que um campo magnético externo seja aplicado, dizemos que os dois estados do spin nuclear de prótons são **degenerados**. Isso significa que os dois estados têm a mesma energia. Com um campo magnético externo aplicado, os níveis de energia se separam, com um estado (α) de energia mais baixa e o outro (β) de energia mais alta. Em um experimento de RMN, o ponto é suprir energia de forma que os prótons possam absorvê-la e mudar, ou trocar, do estado de mais baixa para o de mais alta energia, e então retornar ao estado de mais baixa energia, um processo conhecido por **relaxação**.

TODOS SE ALINHAM, SACOLEJAM E RELAXAM

Assim, nesse campo magnético aplicado B_0 , os prótons são distribuídos entre esses dois estados de energia, ou a favor do campo ou contra o campo, como na Fig. 33.1. O núcleo girante descreve uma órbita precessional,

muito semelhante a um pião em rotação, a uma frequência (ν) chamada de frequência de Larmor, determinada por:

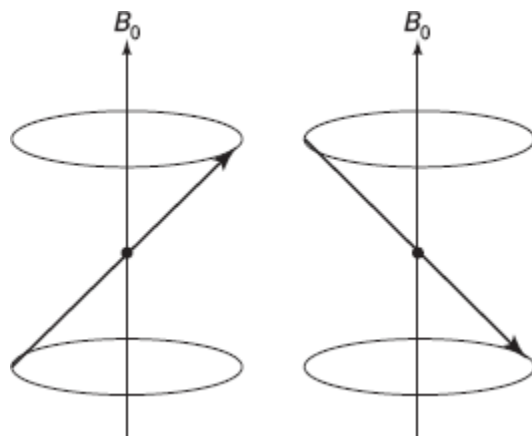


FIGURA 33.1 Precessão de prótons aproximadamente alinhados com o campo magnético externo no estado de baixa energia, e então, no de alta energia.

$$\nu = \gamma B_0$$

em que B_0 é a intensidade do campo magnético em tesla, e γ é a constante giromagnética (ou constante magnetogírica), que é diferente para cada núcleo. Para os prótons, $\gamma = 4,26 \times 10^7$ Hz/T, em que Hz é a frequência em hertz (anteriormente, ciclos por segundo, com unidades de s^{-1}) e T é tesla, a intensidade do campo magnético. O importante é observar que, quanto maior a intensidade do campo, maior é a frequência ressonante.

Os aparelhos de RMN antigos tinham uma frequência básica de 60 megahertz (MHz) usando um magneto com uma intensidade de campo de aproximadamente 1,4 T. Os instrumentos mais modernos, de 300 MHz, usam um magneto de 7,05 T para obter a ressonância dos prótons. Se é feita a varredura, ou da intensidade do campo magnético ou da energia de radiofrequência, de forma a atingirmos o ponto ótimo (no qual o campo magnético e a radiofrequência estão “exatamente corretos”), os prótons absorvem energia e fazem a transição para o estado de mais alta energia. Então, à medida que passamos desse ponto ótimo, os prótons perdem aquela

energia por um processo chamado relaxação. Em um instrumento de RMN há uma bobina que detecta as variações de energia envolvidas nesse processo, e é esse sinal que é amplificado e enviado a um computador para ser registrado.

UMA CONTAGEM MAIS SENSÍVEL

Uma das razões de usar ambas as frequências ressonantes (de Larmor) de 60 MHz e de 300 MHz é mostrar não apenas que há uma diferença de energia entre os estados α e β , mas também que a diferença nessas frequências faz uma diferença real em RMN.

Tendo as frequências, podemos obter as energias usando:

$$E = h\nu$$

Para prótons a 300 MHz, ΔE é aproximadamente 0,029 cal/mol; para prótons a 60 MHz, é cerca de 0,0058 cal/mol. Podemos agora obter a razão entre a população de prótons no estado β , N_β , em relação àquela no estado α , N_α , a partir da equação de Boltzmann:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/kT}$$

Usando os valores dados de ΔE , 19,85 cal/K mol para a constante de Boltzmann, k , e 300 K para a temperatura, a razão é 0,999999 a 60 MHz e 0,999995 a 300 MHz. Não é a maior das diferenças, porém como menos prótons estão no estado de maior energia a 300 MHz e 300 K, obtemos um sinal de saída mais forte. Assim, a técnica de RMN é mais sensível em frequências mais altas.

O DESLOCAMENTO QUÍMICO

Se todos os prótons tivessem a mesma frequência de Larmor — entrassem em ressonância à mesma frequência — haveria somente uma absorção em RMN para todos os compostos. Grande coisa. Porém, a frequência de ressonância é determinada pelo campo magnético **no núcleo**. Logo, se o campo magnético é diferente no núcleo, o ponto ótimo será diferente para núcleos em diferentes ambientes químicos, e eles entram em ressonância em frequências diferentes da frequência básica. Assim, quando você varre através de uma faixa de frequências de Larmor (ressonantes) com o instrumento, os prótons em diferentes ambientes químicos entrarão em ressonância nessas diferentes frequências e aparecerão em diferentes locais no espectro de RMN.

Quão pequenas são essas diferenças? Muito pequenas. As unidades de deslocamento químico são em delta (δ), dadas em partes por milhão. Partes por milhão de quê? Da frequência básica. Assim, se um sinal de RMN cai em 1,0 δ , ele está a uma frequência de somente 60 Hz da base em um instrumento de 60 MHz, ou a apenas 300 Hz da base em um instrumento de 300 MHz. Isso também deve dar a você alguma visão do porquê de, antigamente, com apenas os instrumentos de 60 MHz disponíveis, os espectroscopistas dizerem que o pico do clorofórmio estava a 432 Hz em vez de 7,1 δ . (Na verdade, eles diziam 432 cps.)

T PARA UM E DOIS

Durante a varredura do espectro, os prótons em diferentes ambientes magnéticos absorvem energia à medida que a varredura passa pelo ponto ótimo para vários prótons. Quando a varredura passa daquele ponto para um

próton, ele não pode mais absorver a energia de excitação e começa a perder aquela energia, para relaxar. Se os prótons não voltarem a partir de seus estados excitados emitindo radiação de radiofrequência, não haverá energia para ser captada pela bobina de detecção no RMN e não haverá nenhum sinal. Há dois processos de relaxação em RMN:

1. **Relaxação spin-rede.** Diz-se que a amostra de RMN contida no tubo está, como um todo, em uma rede. Todos os núcleos na rede estão em movimento de vibração e rotação, criando um campo magnético muito complexo. Alguns dos componentes da rede podem interagir com os prótons no estado de mais alta energia aumentando a energia de rotação e vibração da rede como um todo, levando a um pequeno aumento de temperatura da amostra. O tempo necessário para os núcleos retornarem ao estado de mais baixa energia é denominado T_1 .
2. **Relaxação spin-spin.** Nesse caso, um próton em um estado de mais alta energia interage com um próton vizinho em um estado de mais baixa energia e eles trocam de estado quântico. Assim, o próton recém-excitado e preterido perde sua energia à medida que um próton diferente ganha aquela energia. O tempo que leva para o próton perder aquela energia é denominado T_2 .

QUE ELE SEJA MAIS BEM RESOLVIDO...

Certamente, a 300 MHz, a diferença de energia entre α e β é maior que a 60 MHz. E, certamente, isso faz com que a diferença entre a população dos dois estados seja maior a 300 MHz e menor a 60 MHz. E, certamente, isso torna a técnica mais sensível a 300 MHz que a 60 MHz.

Operar à frequência básica mais alta aumenta a resolução, como também a sensibilidade. Por mais que queiramos nos livrar da utilização de

frequências (Hz) em RMN para usarmos δ (partes por milhão), Hz sempre estará presente. Digamos que há dois sinais de RMN, um a 3,0 δ e outro a 4,0 δ . *Eles estão separados por 1,0 δ , qualquer que seja a frequência do instrumento.* Logo, em um instrumento de 60 MHz, eles estão separados por 60 Hz e, em um instrumento de 300 MHz, sua separação é cinco vezes maior, porque há 300 Hz — e não 60 Hz — na separação. Esse fato poderia guiar a diferença entre descrever um multipletto não resolvido e descrever um padrão discernível e analisável de picos de RMN.

FT-RMN INCRIVELMENTE BÁSICO

Na versão FT da RMN você excita todos os prótons de uma só vez, cessa o pulso e grava o sinal de decaimento livre de indução (sigla em inglês, FID, de *free induction decay*). Nesse ponto, o computador assume o comando e transforma os dados do domínio de tempo para o domínio de frequência. Domínio nesse caso significa eixo x (lembre, é o domínio; o eixo y é chamado de faixa, ok?), logo, você finalmente obtém um tipo de espectro de RMN que você aprendeu a conhecer e adora.

Como você excita todos os prótons em sua faixa típica de 10 δ de uma só vez? Muitos e muitos minúsculos transmissores de RMN, talvez? Talvez seja melhor simplesmente detonar a amostra com um pulso. Nesse caso, se estiver prestando atenção às aulas de física ou lendo artigos sobre a resposta em frequência de amplificadores de áudio em edições antigas de *Popular Electronics* em vez de ir para a aula de física, você deve saber que uma onda quadrada é constituída de uma série de ondas senoidais de diferentes frequências. Logo, o pulso pode, por si mesmo, excitar uma gama de prótons de uma só vez. Então, à medida que os prótons relaxam, o FID é armazenado até surgir o próximo pulso. Esse outro FID também é armazenado, e o sinal é promediado. Quando FID suficientes forem

coletados, o computador transforma o sinal FID promediado no usual gráfico de amplitude contra frequência (em δ partes por milhão).

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA

RMN

Embora FT-RMN tenha dominado quase completamente em relação aos instrumentos de onda contínua (sigla em inglês, CW, de *continuous wave*), a preparação da amostra para ambos tem algumas coisas em comum. Onde houver diferença, incluí sinalizações e explicações para as diferenças na manipulação da amostra. Você precisa prestar atenção e não misturá-las, ok?

1. ***O tubo para amostras de RMN.*** Um tubo típico de RMN tem cerca de 180 mm de comprimento e 5 mm de largura, e o modelo mais barato, para o uso em RMN de 60 MHz, custa cerca de 5 dólares por unidade. Eles também têm tampas que combinam, organizadas por cor (Fig. 33.2). Não pegue e segure o tubo pela tampa organizada por cor. O tubo, talvez com sua amostra dentro dele, pode soltar da tampa e cair dentro do instrumento ou no chão. Segure os tubos de RMN *logo abaixo da tampa* e pelo próprio tubo.
2. ***Preparando a amostra.*** A forma de preparar a amostra depende não somente de ela ser um sólido ou um líquido, mas também de você ter um instrumento de transformada de Fourier (FT) IV de onda contínua (CW). Escolha cuidadosamente a sua situação:

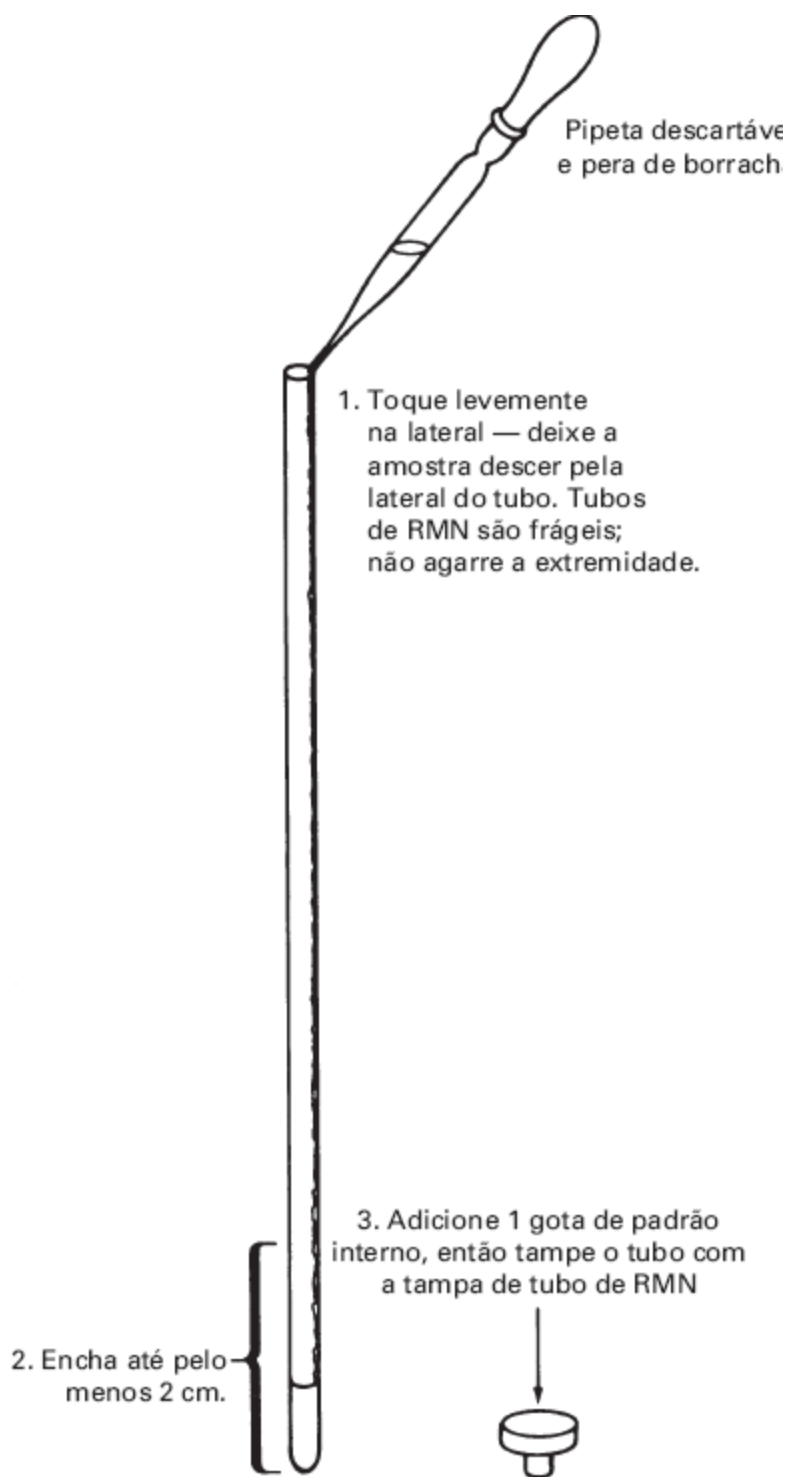


FIGURA 33.2 Enchendo um tubo típico de RMN.

Onda contínua; amostra líquida. Essa é fácil. Pegue uma **pipeta descartável** e uma pequena **pera** e construa um **conta-gotas estreito**. Use-o para transferir sua amostra para o tubo de RMN.

Não o encha mais do que cerca de 3-4 cm. Sem qualquer solvente, esta é chamada, é claro, de **amostra pura**.

Onda contínua; amostra sólida. Tenha pelo menos 100 mg de sua amostra sólida pronta para ser colocada em solução. Você tem de usar solventes sem prótons, como tetracloreto de carbono (CCl_4) ou **solventes deuterados**, de forma a não obter uma grande resposta distorcida devido aos prótons do solvente. Solventes deuterados comuns são clorofórmio deuterado (CDCl_3) e água deuterada (D_2O). Se você não sabe, não pode procurar ou não foi informado sobre em qual solvente dissolver o seu sólido, use alguns miligramas a mais e teste a solubilidade nas versões protonadas; as versões deuteradas são muito caras para meros testes de solventes. Uma vez encontrado o solvente, dissolva seu sólido e coloque a solução no tubo de RMN.

Amostra líquida para FT-RMN. Prepare uma solução a 5% de sua amostra líquida dissolvida em um solvente deuterado. Como você normalmente faz várias varreduras, precisa de um solvente deuterado para o instrumento conseguir obter o melhor espectro possível. Embora possa preparar sua solução a 5% pesando a amostra e o solvente, você pode usar as alturas de seu tubo de RMN como boa aproximação. Se a altura da solução no tubo de RMN deve ser de 40 mm (4 cm), então, se o solvente e a amostra têm massas específicas comparáveis, 38 mm de solvente e 2 mm da amostra líquida formam uma solução a 5%. A massa específica do CDCl_3 é 1,513 g/mL, logo, ainda que a razão 2 mm/38 mm dê sempre uma solução 5% v:v (volume:volume), as porcentagens são ponderais, a não ser que seja especificado de outra forma.

Amostra sólida para FT-RMN. Prepare uma solução a 5% de sua amostra líquida dissolvida em um solvente deuterado. Como você

normalmente faz várias varreduras, precisa de um solvente deuterado para o instrumento conseguir obter o melhor espectro possível. Leia também as observações para ***Onda contínua; amostra sólida*** (acima).

CUIDADO! O CCl_4 é tóxico e potencialmente carcinogênico. Manuseie-o com extremo cuidado.

Sobre a trava de deutério. A maioria dos instrumentos de RMN tem um segundo instrumento de RMN, completo, porém mais simples, em seu interior, feito especificamente para fixar o sinal de deutério no solvente em sua amostra. Os melhores espectros de FT-RMN são obtidos com varreduras múltiplas do espectro da amostra. As varreduras múltiplas são submetidas à promediação dos sinais e, sem destacar muito isso, o ruído, sendo aleatório, tende a ter média em zero, enquanto o sinal, sendo sinal, tende a somar. Assim, seu espectro melhora. A menos que... a menos que o campo magnético seja instável e oscile à medida que você coleta as varreduras, em cujo caso o sinal e o ruído trocam de varredura para varredura e você tem ruído somando-se ao sinal e sinal somando-se ao ruído e uma confusão. Esse **sinal da trava de deutério** é usado para compensar qualquer desvio no magneto ou na parte eletrônica à medida que seu espectro de prótons é varrido. Embora você possa coletar um espectro sem a trava, ele será de qualidade inferior. E se você trocar o seu solvente de clorofórmio deuterado para, digamos, acetona deuterada, você terá que ajustar essa segunda unidade para manter a trava de deutério.

3. ***Encha o tubo de RMN.*** Use uma pipeta descartável e uma pera de borracha para encher o seu tubo de RMN. Verifique e certifique-se que a amostra está na altura correta no tubo, normalmente algo em torno de 4 cm.

4. **Pergunte sobre um padrão interno.** Geralmente, é usado o **tetrametilsilano (TMS)**, pois em sua maioria os outros sinais de prótons de qualquer amostra que você possa ter caem em *frequências inferiores* às dos prótons do TMS, e o sinal do TMS é marcado como 0,0 δ (ppm). Às vezes é utilizado o **hexametildisiloxano (HMDS)**, pois ele não ferve no tubo de RMN como pode acontecer com o TMS. O TMS ferve a 26-28°C; o HMDS, a 101°C. Às vezes adiciona-se o padrão interno ao solvente de RMN de modo que todas as amostras que usarem aquele solvente tenham o marcador contido nelas, e não há mais necessidade de fazê-lo. De outra forma, adicione *apenas* uma — talvez duas — de padrão interno à sua amostra. A seguir, tampe o tubo.
5. **Limpe o tubo de RMN novamente.** Você pode usar *kimwipe* ou um pano limpo e macio.
6. **Coloque uma cobertura no tubo de RMN.** Coloque uma cobertura plástica no tubo e ajuste a altura da tampa a partir do fundo do tubo em um **medidor de altura** no magneto ou próximo dele. Se a tampa parecer apertada demais ou frouxa demais, ***você para imediatamente e pede ao instrutor para checar o ajuste.*** Se o tubo estiver frouxo demais na tampa, poderá escorregar no prendedor de amostras do magneto e ficará difícil remover sem quebrar algo ou separar alguma coisa. Se o tubo ficar apertado demais na tampa, além de possivelmente danificar a tampa ou quebrar o tubo, quando você tolamente continuar a forçá-lo, ele também pode não se adaptar ao prendedor de amostras do magneto e terminar quebrado ou ficar em alguma posição esquisita na câmara em torno do magneto, podendo ter de ser removido.

As amostras são cobertas para promediar desigualdades magnéticas que podem afetar o espectro.

7. ***Coloque o tubo com a cobertura no magneto.*** A maioria dos instrumentos usa um amortecedor de ar para colocar e remover o tubo de RMN e a cobertura do interior do magneto. Embora haja diferenças, você começa movendo uma válvula de ar para a posição de carga/descarga, e pousa o tubo com a cobertura sobre um amortecedor de ar no topo do magneto. Então, movendo l-e-n-t-a-m-e-n-t-e a válvula para a posição de ar giratório, à medida que o fluxo de ar muda de carga/descarga para girar, o tubo com a cobertura desce flutuando para o interior do magneto. Quando ele fica em repouso, começa a girar, e você obtém seu espectro de RMN.

Às vezes, quando o tubo e a cobertura chegam ao fundo do magneto, o tubo se recusa a girar. Você pode mover a válvula de ar para a posição de descarga, elevando um pouco o tubo, e baixar mais lentamente o tubo de volta para a posição de rotação. E pode ser difícil olhar por dentro dos magnetos para checar se os tubos estão girando ou não; logo, seja cuidadoso.

Também pode haver uma válvula de agulha de velocidade do ar para controlar o fluxo de ar no magneto. Nunca confunda a válvula de carga/descarga com a válvula de agulha de velocidade do ar. Movimentando esta última, pode-se alterar a velocidade de rotação e, se a velocidade de rotação fica muito lenta, o tubo para de girar; se a velocidade fica muito alta, haverá formação de um vórtice no tubo (no mínimo), e seu espectro e sua reputação sofrerão bastante.

8. ***Obtenha o espectro de RMN com seu instrumento.***
9. ***Levante (remova) o tubo e a cobertura do magneto.*** Quando terminar, mude a válvula de carga/descarga para a posição de descarga e o tubo e a cobertura flutuarão de volta para fora do magneto, onde você vai removê-los. *Não agarre o tubo de RMN pela*

tampa; segure o tubo pelo vidro logo abaixo da tampa. Você sabe por quê.

Os tubos de RMN podem ser limpos com um limpador de tubos de RMN apropriado, ou com limpadores de canos. É isso, limpadores de canos. Agora, parece que me recordo que você poderia ter um rolo dessa coisa — talvez seja aquele material torcido que as pessoas usam para amarrar os tomateiros — mas, se não tiver, pode torcer cuidadosamente dois limpadores de cano juntos nas extremidades para fazer um limpador grande o suficiente para fazer o trabalho. Você tem de tomar um pouco de cuidado ao colocar a parte torcida dentro do tubo, mas funciona. Deixe o tubo aberto para secar... e nem sequer imagine secá-lo soprando ar não filtrado dentro do tubo, cheio de poeira e óleo, proveniente dos tubos de ar comprimido do laboratório.

ALGUNS TERMOS E INTERPRETAÇÕES

DE RMN

Foram incluídos alguns espectros de RMN para dar uma ideia de como ler e começar a interpretação dos espectros de RMN. Obviamente, você vai precisar de mais do que isso. Para mais informações, consulte seu professor ou qualquer bom livro de química orgânica.

A menos que seja especificado de outra forma, os espectros aqui apresentados são do site da internet organizado pelo National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japão (<http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>).

O Deslocamento Químico e o Zero do TMS

O espectro na parte superior da Fig. 33.3 é o de uma mistura de clorofórmio (CHCl_3), bromofórmio (CHBr_3) e iodofórmio (CHI_3), cada um deles um **simpleto** (sinal de uma única linha) a 7,256, 6,827 e 4,9 δ (letra grega delta; ppm, partes por milhão), respectivamente. O único próton em cada um desses compostos está em um ambiente químico diferente — eles têm descrições diferentes. Para o clorofórmio (CHCl_3), o próton está em um carbono com três cloros, para o bromofórmio (CHBr_3), o próton está em um carbono com três cloros... você pegou a ideia. E como cloro, bromo e iodo têm diferentes eletronegatividades, a nuvem eletrônica que circunda aquele pequeno próton é um tanto afastada no CHI_3 , algo mais no CHBr_3 e ao máximo no CHCl_3 . Logo, o próton no clorofórmio tem pouca densidade eletrônica para protegê-lo do grande e mau campo magnético, e dizemos que ele está **desblindado**, aparecendo deslocado à esquerda (**em campo baixo**) ao máximo.

Lembre que o experimento de RMN é um experimento de ajuste ótimo, onde tudo deve estar exatamente correto para absorver energia e atingir a ressonância, e lembre que há um tipo de relação entre eletricidade e magnetismo. Os elétrons em uma molécula blindam os prótons do campo magnético externo, logo prótons desblindados, praticamente nus, precisam de pouca energia — desblindado; campo baixo; baixa energia — para ser trocado, enquanto prótons blindados precisam ser sujeitados a altas energias — blindados; campo alto; alta energia — para ser trocado. Como os três sinais estão em diferentes lugares no espectro, dizemos que cada próton (ou, nesse caso, composto) tem um **deslocamento químico** diferente.

Veja a extrema direita do espectro de RMN. Aquele pico simples e pronunciado vem dos prótons do **padrão interno**, o **tetrametilsilano (TMS)**. Esse sinal é *definido como zero*, e todos os outros valores para o **deslocamento químico** são tirados desse ponto. Novamente, as unidades são partes por milhão (ppm) e utilizam a letra grega delta, δ : δ 0,0. Os prótons de quase todos os outros componentes, você verá, darão sinais à

esquerda do zero: valores positivos de δ , **deslocamento à esquerda** do TMS. [Existem compostos que dão sinais de RMN com **deslocamento à direita** do TMS: valores negativos de δ .] Os termos **deslocamento à esquerda** e **deslocamento à direita** são direções relativas a onde você aponta seu dedo sobre o espectro de RMN: os sinais à *direita* de onde você está são **deslocamento à direita**; os sinais à *esquerda* de onde você está são **deslocamento à esquerda**.

Observe agora o eixo do deslocamento químico (δ ou ppm) mais uma vez. O lado esquerdo termina um pouco depois de 8 ppm, e o lado direito termina logo após a entrada no território de δ negativo. Isso quer dizer que o lado esquerdo mostra um dígito completo e sinal #, e o lado direito mostra um pico de TMS completo, incluindo a oscilação. Configurando o computador em exatamente 8,0 e 0,0 ainda dará as três linhas exatamente nos mesmos deslocamentos químicos, mas apenas a metade de um pico de TMS, e, provavelmente, cortar o dígito 8,0 vai parecer esquisito na tela, e ainda mais esquisito quando impresso. Se você quiser selecionar ou dispensar uma parte de seu espectro de RMN, faça-o. Mas se você estiver incluindo o zero do TMS em seu espectro, não imprima metade de um pico. É deselegante.

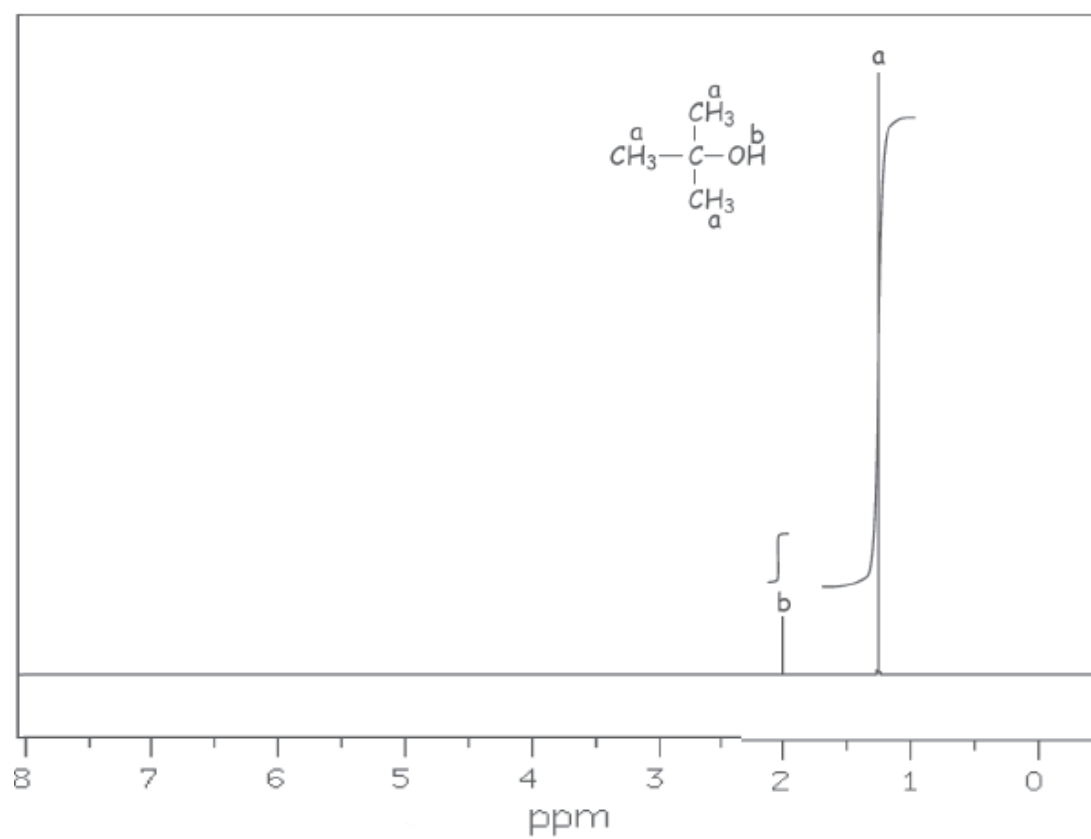
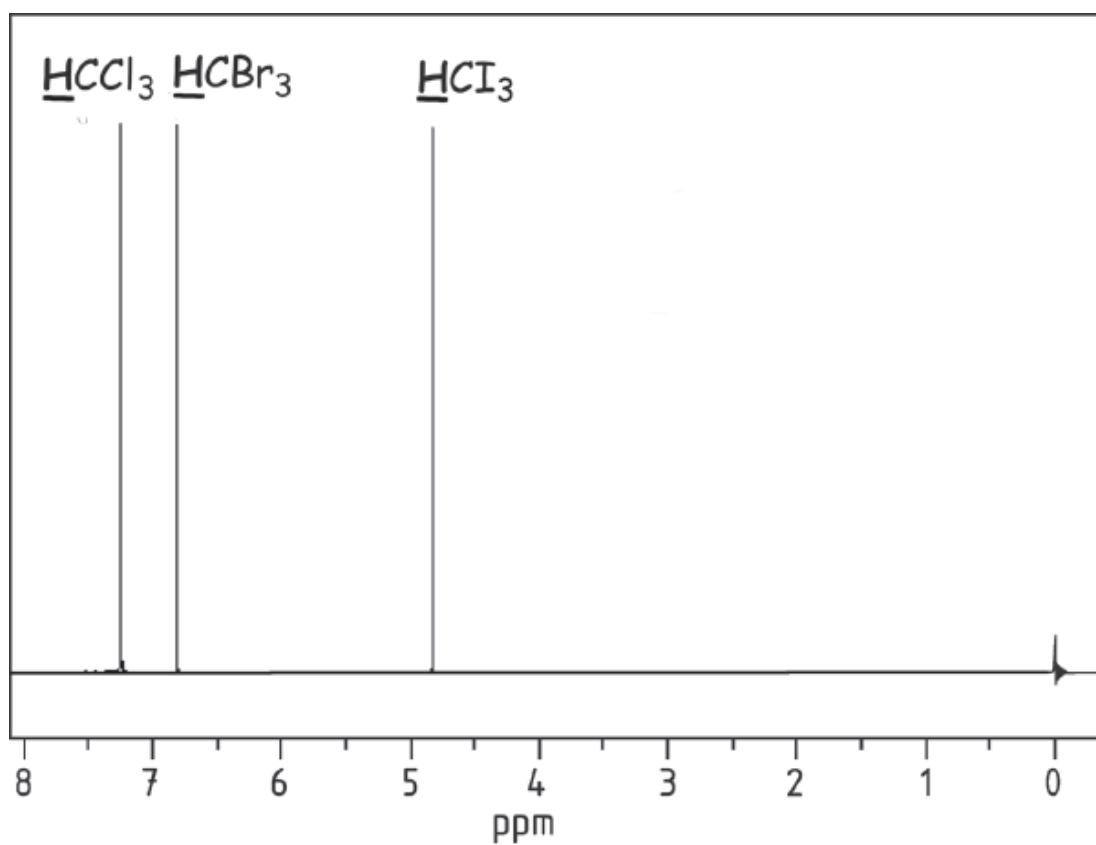


FIGURA 33.3 RMN de uma mistura de clorofórmio, bromofórmio e iodofórmio (na parte de cima); RMN do álcool *terc*-butílico — espectro #1 (na parte de baixo).

Integração e Marcação

O espectro inferior na Fig. 33.3 é o do álcool *terc*-butílico (2-metil-2-propanol). Diferente da figura na parte superior, que era uma mistura de três compostos diferentes, esse é apenas um composto; no entanto, ele tem dois sinais (picos) simpletos. Da esquerda para direita, o simpleto pequeno vem do único H presente no -OH , e o simpleto maior vem de todos os outros prótons nos CH_3 . Acima dos picos, há letras minúsculas assinalando: **b** ao H no -OH e **a** a todos os outros. Por que *b* vem antes de *a*? Na representação usual do álcool *terc*-butílico, tendo o -OH à direita, assinalamos os -H dos CH_3 com a letra *a* e o -H do -OH com a letra *b*. Como o oxigênio é o centro eletronegativo, o sinal para aquele -H será mais à esquerda — aquele H é mais desblindado — em relação aos H nos C dos CH_3 . Isso acontece muito, pois as representações usuais de compostos orgânicos têm frequentemente o elemento mais eletronegativo à direita, tornando o sinal de RMN para prótons próximos daquele centro o mais à esquerda.

Todos os sinais dos H nos três CH_3 são “de um tipo” porque cada próton individual tem exatamente a mesma descrição. O termo “tem a mesma descrição” pode se tornar um pouco complicado, mas será suficiente para a maioria dos compostos.

Como esse é o espectro de RMN de um único composto, a razão entre as áreas dos sinais (picos) é diretamente proporcional ao número de hidrogênios. Voltando, os espectros foram traçados com uma pena sobre um papel de gráfico grosso, logo, você poderia cortar os picos, pesá-los e usar as massas para obter a razão de prótons. Essa é a definição do tédio. Você já pensou sobre aquelas curvas engraçadas traçadas sobre os picos de RMN? São as **integrações eletrônicas**, podendo lhe dizer quantos prótons existem em cada deslocamento químico. Meça as distâncias entre as linhas

horizontais logo antes e logo depois de cada grupo, divida todos os valores pelo menor, e, pronto! Normalmente o maior — não o menor — pico é normalizado a 1000, e todos os outros picos são menores que ele, o que é o inverso do que eu fiz com minha regra.

Guia de Interpretações: Espectro #1 (álcool *terc*-butílico)

Para cada espectro de RMN, vou listar algumas coisas que podem ajudá-lo a interpretar seus próprios espectros. Como pode haver elementos em comum, vou repeti-los para cada um, porém vou discutir os aspectos novos em cada um deles. Logo, para juntar todos eles, você terá que seguir essa linha de interpretação de espectro para espectro.

A integração para o álcool *terc*-butílico apresenta uma razão de 9H para 1H. Nove H é bastante, e, melhor ainda, é um múltiplo de 3. Veja 3H e pense em uma metila. Veja 6H e pense em duas metilas. Veja 9H e pense em três metilas. Veja marcos de cascos e pense em cavalos. Esse número para prótons poderiam não ser de metilas, mas, então, as marcas de cascos poderiam ser de zebras? E se 6H **iguais** querem dizer duas metilas **iguais**, considere que as duas metilas estão ambas ligadas a um único carbono, como em um fragmento isopropila. Se você tem a **fórmula empírica**, você pode subtrair um carbono extra da contagem. Para 9H; três metilas podemos usar o mesmo tratamento. Considere que as três metilas estão todas ligadas ao mesmo carbono, formando o grupo *terc*-butila e, se você tem a fórmula empírica, deve subtrair quatro carbonos, não apenas três, juntamente com os 9H.

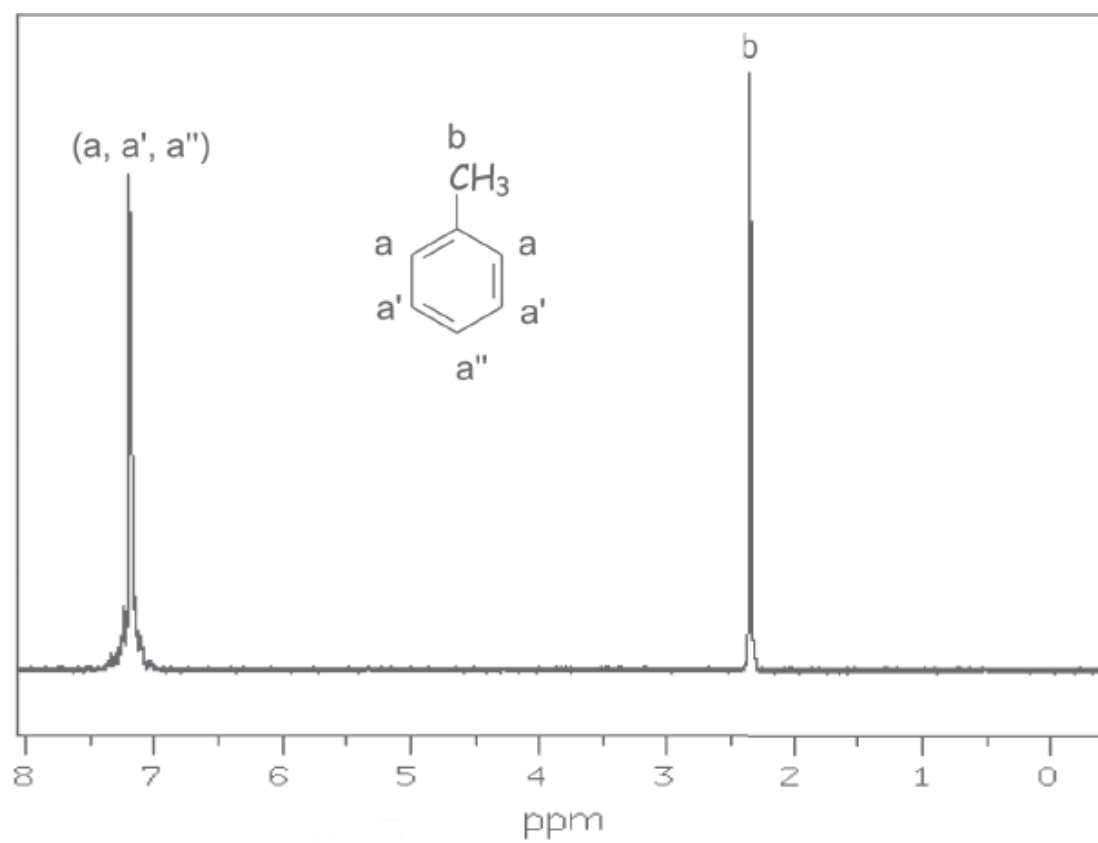


FIGURA 33.4 RMN do tolueno — espectro #2 (na parte de cima); RMN do *p*-diclorobenzeno — espectro #3 (na parte de baixo).

Guia de Interpretações: Espectro #2 (Tolueno) e Espectro #3 (*p*-Diclorobenzeno) (Fig. 33.4)

Primeiro a figura na parte superior. RMN: tolueno (5H, 7,2 δ , 3H, 2,34 δ). Bem, 3H deve ser uma metila — e é. O outro sinal é razoavelmente largo, centrado em 7,2 δ . 7,2! Nossa! O último próton que estava tão afastado precisou de três — conte-os —, três cloros altamente eletronegativos para puxar densidade eletrônica suficiente do próton para desblindá-lo o bastante para levá-lo tanto à esquerda. O que está acontecendo nesse caso?

Os elétrons em ligações π interagem fortemente com o campo magnético externo e *geram seu próprio pequeno campo magnético local*. Esse campo local não é *esfericamente simétrico*; ele pode blindar ou desproteger prótons, dependendo de onde se encontram os prótons — é um **campo anisotrópico**. A Fig. 33.5 mostra alguns grupos funcionais comuns — grupos aromáticos, carbonila, alquenila e alquinila — com suas regiões de blindagem com sinais positivos nelas, e regiões de desblindagem com sinais negativos.

Observe novamente o sinal dos cinco prótons sobre o anel, a 7,2 δ . Usando as indicações a, a' e a'', estou dizendo a você que as descrições para cada um deles NÃO são as mesmas. Ambos os a estão próximos do CH₃, os hidrogênios a'' estão mais afastados e a' também é diferente. O banco de dados SDBS (e todo mundo) pode chamar todos os cinco prótons sobre o anel de “tipo a”. É uma notação simplificada. “Aqui estão todos os prótons... Eles estão todos no mesmo anel... Eles são todos do mesmo tipo... tipo a.” Compare isso como o sinal de 7,25 δ no espectro do *p*-diclorobenzeno (#3), em que as descrições de todos os prótons são realmente as mesmas, e eles também são todos chamados de “tipo a”.

Voltando ao espectro de RMN do tolueno. Assim como para 3H, 6H e 9H e os grupos metila, você pode considerar 5H, 10H e 15H ali à esquerda em torno de 7,2 δ como um, dois e três anéis de benzeno isoladamente ligados, chamados de **grupos fenila**. A difenil cetona teria uma integração que somaria 10 H aromáticos, e o trifenilmetanol, com três grupos fenila ligados ao carbono, daria 15 H.

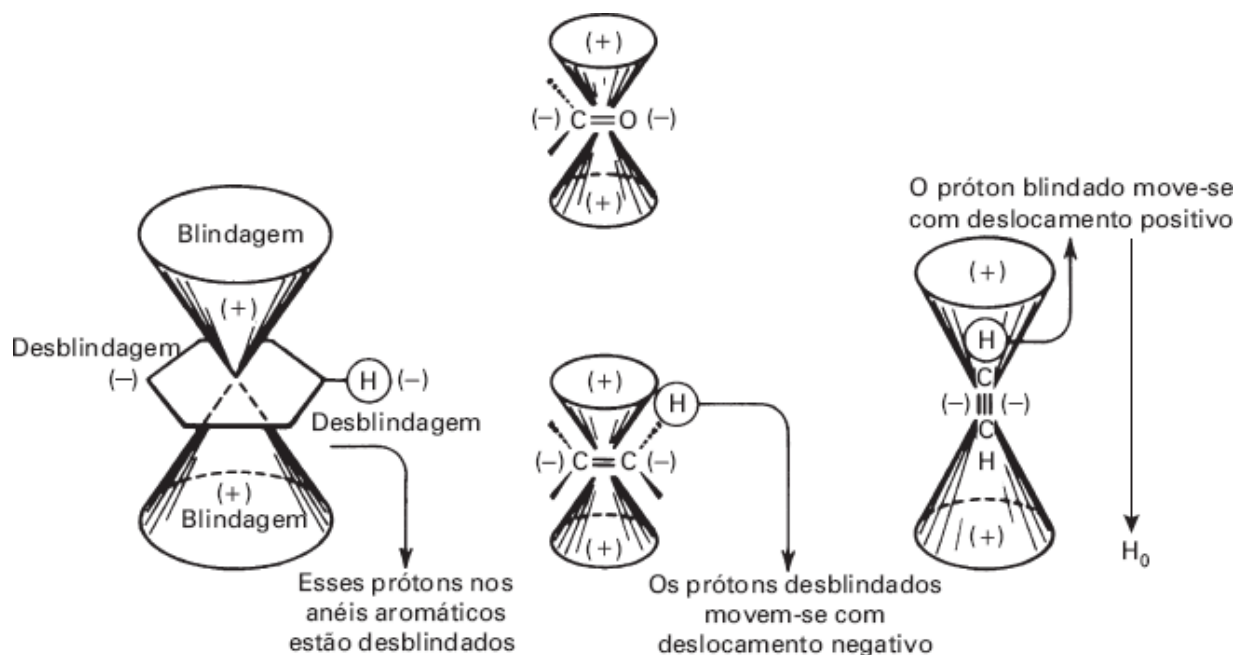


FIGURA 33.5 Visualização de campos magnéticos locais anisotrópicos.

Guia de Interpretações: Espectro #4 (Etilbenzeno) e Espectro #5 (Um Experimento de Dupla Ressonância) (Fig. 33.6)

Embora os prótons aromáticos — do “tipo a” — no etilbenzeno pareçam comuns, os prótons do $-CH_2-$ e $-CH_3$ não são linhas únicas; elas são *desdobradas*. **Acoplamento spin-spin** é o nome fantasia. Lembre que os prótons têm um *spin* de $+1/2$ ou $-1/2$. Se estou sentado sobre o grupo metila, posso ver dois prótons no carbono adjacente ($-CH_2-$). (**Carbono adjacente**, lembre-se.) Eles giram produzindo, assim, um campo

magnético. Em que direção eles giram? Esse é o ponto crucial. Ambos podem girar em uma direção, *mais*. Ambos podem girar em uma direção, *menos*. Ou cada um pode ir por um caminho diferente; um *mais*, um *menos*. No grupo metila (**carbono adjacente**, certo?), você pode sentir esses campos. Eles adicionam um pouco, subtraem um pouco e anulam um pouco. Então, seu grupo metila se desdobra em três picos! É desdobrado pelos *dois prótons no carbono adjacente*. ***Não confunda isso com o fato de que existem três prótons no grupo metila! Isso não tem nada a ver com aquilo! É mera coincidência.***

O grupo metila apresenta-se como um **triplete**, porque é desdobrado *por dois prótons no carbono adjacente*. Agora, e quanto às intensidades? Por que o pico do meio é maior? Pegue um marcador e trace no grupo $-\text{CH}_2-$ um A em um próton e um B no outro (Fig. 33.7). OK. Só há um jeito para A e B girarem na mesma direção: *A e B são ambos mais, ou A e B são ambos menos*. Porém, há *duas maneiras* para eles girarem um oposto ao outro: *A mais com B menos; B mais com A menos*. Essa condição ocorre *duas vezes*. A e B *mais* ocorre apenas *uma vez*. A e B *menos* ocorre apenas *uma vez*. E então? Então, a razão das intensidades é 1:2:1. Ah! Você entendeu — um **triplete**. Faça tudo isso sentado sobre o grupo $-\text{CH}_2-$. Você obtém um **quarteto** — *quatro linhas* — *porque os prótons $-\text{CH}_2-$ são adjacentes a um grupo metila*. Eles são divididos por **TRÊS** para produzir **QUATRO** linhas (Fig. 33.7). Não, isso não é tudo. Você pode dizer que os prótons de $-\text{CH}_2-$ e os prótons de $-\text{CH}_3$ desdobram-se uns aos outros por sua **constante de acoplamento**, a distância entre os picos desdobrados de um único grupo. As constantes de acoplamento são chamadas de valores ***J*** e geralmente expressas em hertz (Hz). Você costumava poder lê-las direto da tabela, que tinha uma bonita grade. Talvez você tenha sorte. Senão, o computador pode ser configurado para fornecer as constantes de acoplamento para você. Se encontrar prótons com deslocamentos químicos

diferentes e suas constantes de acoplamento forem as mesmas, eles estão se desdobrando e acoplando uns com os outros.

Se você pensar a respeito disso, o padrão quarteto:triplete será mais provavelmente o de um grupo etila, e grupos etila são comuns, logo, saber isso pode ser útil. Não só os valores de J para o quarteto e triplete são os mesmos, os picos que se desdobram ou se acoplam tendem a se inclinar na direção um do outro, como é mostrado claramente no RMN do etilbenzeno. Mas se você realmente quer ter certeza sobre conjuntos de prótons que se acoplam uns com os outros, pode fazer um experimento de dupla ressonância.

Lembre que há apenas uma pequena diferença nas populações dos dois estados de spin que tornam possível o experimento de RMN, e se essas populações fossem iguais, não haveria nenhum salto visível. Assim, se você irradiar um conjunto de prótons com um campo de energia na região de RF, iguala aquela população, impede esses prótons de participar de um experimento de RMN e **desacopla esses prótons de outros prótons**.

O RMN na parte inferior na Fig. 33.6 mostra isso. Um segundo transmissor de energia RF é sintonizado para a ressonância de um conjunto particular de prótons, e o conjunto com o qual eles estão acoplados colapsa em uma única linha. Esse espectro é uma reconstrução do que um experimento de dupla ressonância parece ser em um instrumento CW, e mostra a mistura do zero da energia de RF com os “prótons c” como um sinal muito largo. Na prática, você nunca configura o instrumento para varrer em nenhum lugar próximo da segunda irradiação de RF, e apenas observa para ver se outros picos fundem-se ou variam de uma forma que mostra que eles não estão mais sendo desdobrados por seus vizinhos.

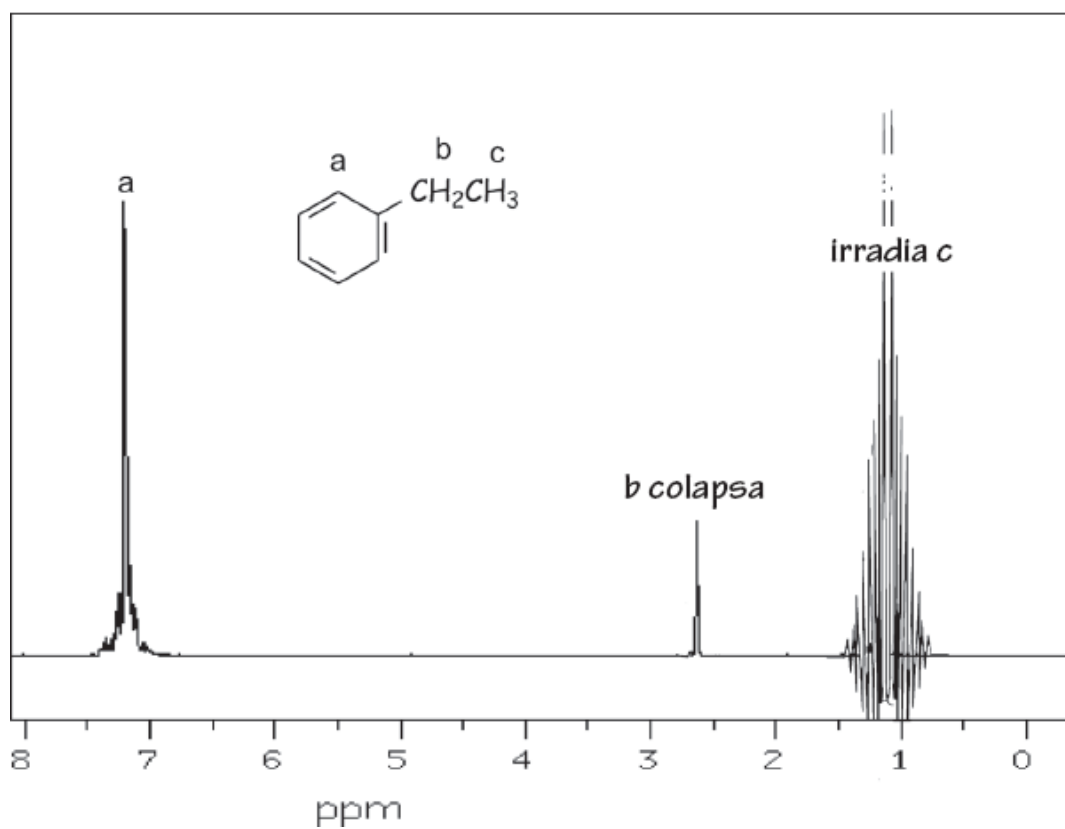
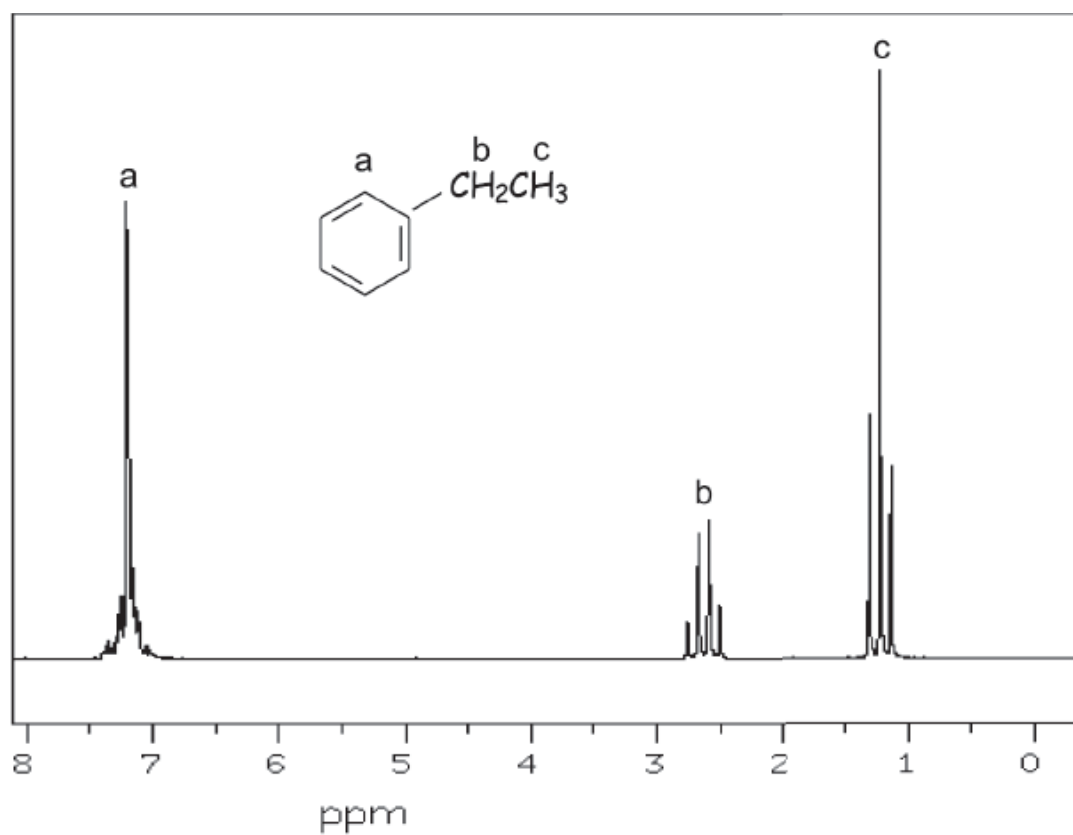


FIGURA 33.6 RMN do etilbenzeno — espectro #4 (na parte de cima); desacoplamento em dupla ressonância no etilbenzeno (na parte de baixo).

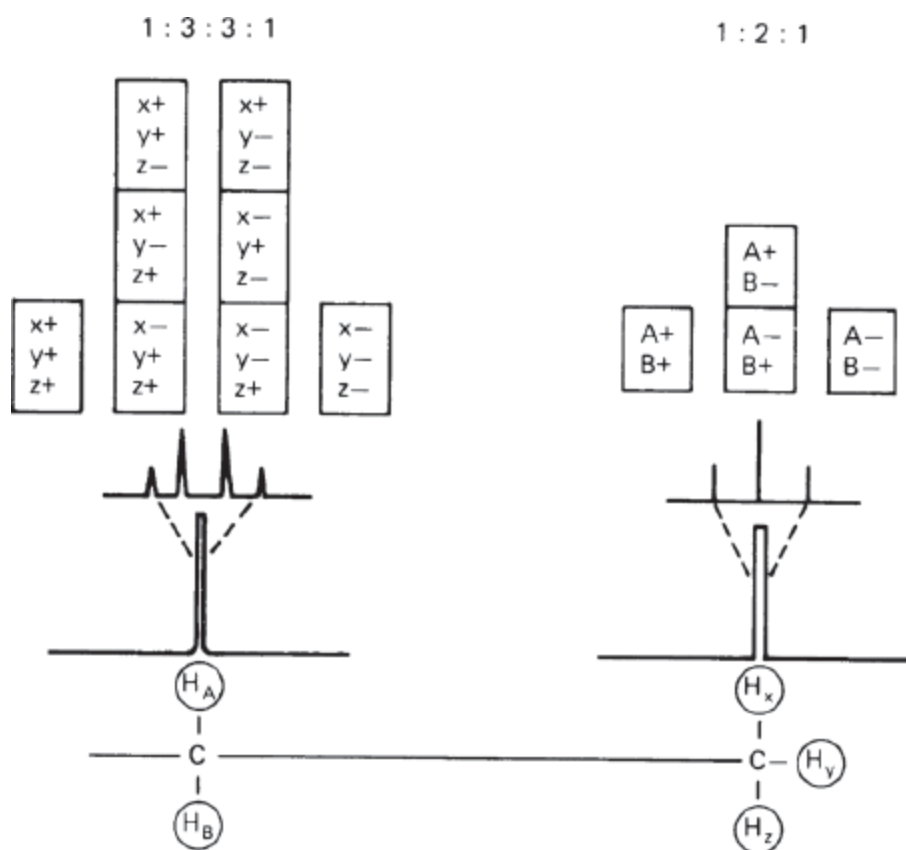


FIGURA 33.7 Alinhamentos de *spin* para o grupo etila.

Use uma Tabela de Correlação (Fig. 33.8)

Você precisará de uma **tabela de correlação** ou um **mapa de correlação** para ajudar na interpretação do seu espectro. Vou considerar o espectro do etilbenzeno mais demoradamente para mostrar como eles funcionam. Você obtém os deslocamentos químicos dos sinais de seu espectro e os correlaciona em uma tabela ou mapa de grupos funcionais e deslocamentos químicos.

No etilbenzeno, o grupo $-CH_3$ está aproximadamente no lugar certo ($\delta = 1,23$). O sinal de $\delta = 7,34$ é do anel aromático, e, com certeza, é onde caem os sinais dos anéis aromáticos. O sinal de $\delta = 2,75$ do $-CH_2-$ é um

pouco complicado para interpretar. A tabela mostra um $-\text{CH}_3$ em um anel de benzeno nessa área. Não seja literal e argumente que *você não tem um $-\text{CH}_3$* , você tem um $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Tudo bem, eles são diferentes. Porém, o grupo $-\text{CH}_2-$ *está em um anel de benzeno e fixado a um $-\text{CH}_3$* . É por isso que os prótons do $-\text{CH}_2-$ têm um deslocamento químico mais alto; é por isso que você não os classifica com prótons comuns de $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$. Use razão e julgamento.

Eliminei os grupos relacionados nas tabelas de correlação na Fig. 33.8. Observe o conjunto de δ 3,1 a δ 4,0. Essa é a área onde prótons em carbonos ligados a halogênios caem. Leia isso novamente. Prótons em carbonos ligados a halogênios. Quanto mais eletronegativo o halogênio ligado ao carbono, mais negativo o deslocamento químico daqueles prótons. O halogênio eletronegativo puxa elétrons para si, desblindando quaisquer prótons e fazendo o seu sinal se mover para a esquerda.

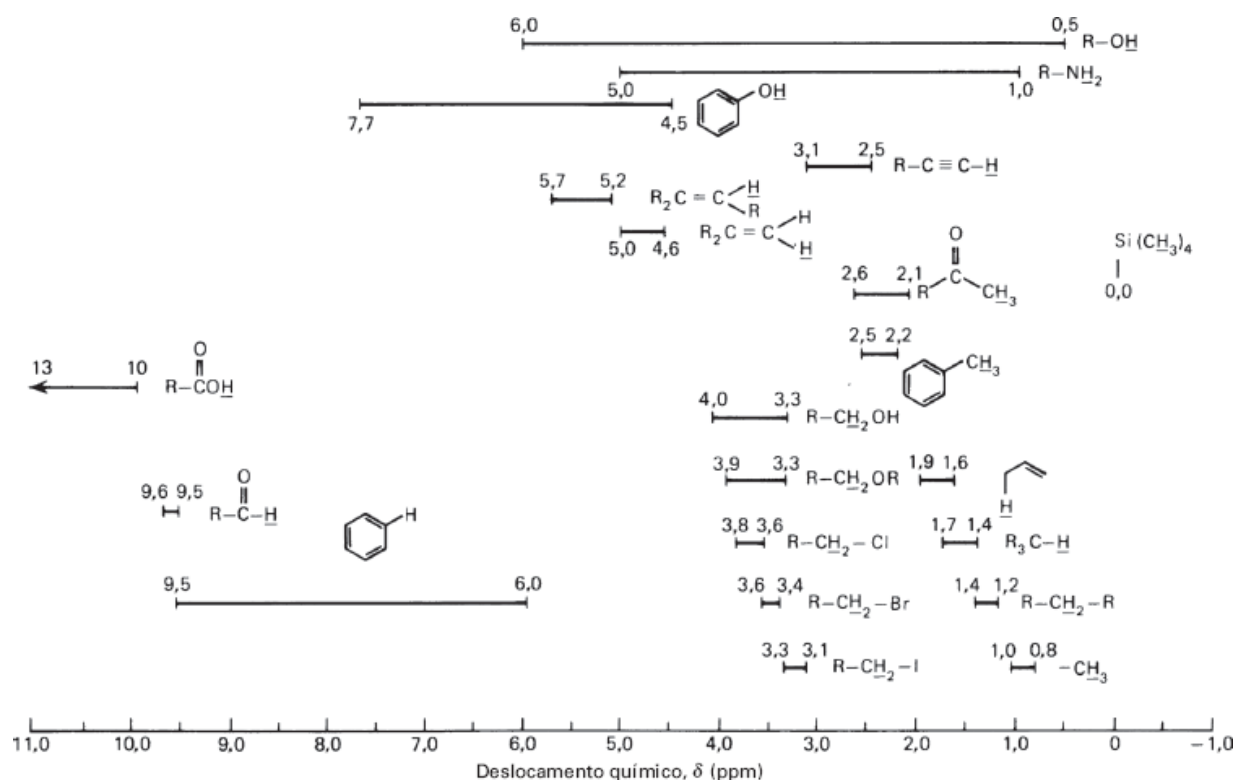


FIGURA 33.8 Uma tabela de correlação comum de RMN.

Os prótons ligados por ligações de hidrogênio vagueiam por todo o conjunto. Onde você os encontra e quão proeminente é o seu sinal depende, pelo menos, do solvente, da concentração e da temperatura. Se você sair e obtiver diversos espectros diferentes do álcool *terc*-butílico (um dos quais está na Fig. 33.3), vai observar que o sinal que vem do H em ligação de hidrogênio varia no valor do deslocamento químico. Então, que “banco de dados” de laboratório está correto? É claro que todos. Você só precisa saber qual é o solvente, a concentração do álcool e a temperatura em que os espectros foram obtidos. E se isso for realmente importante, você deve registrar essas informações para o seu espectro de RMN em seu caderno de laboratório.

Enfim, observe detalhadamente o RMN do álcool benzílico (Fig. 33.9). O -H em ligação de hidrogênio está em δ 2,33, e certamente ele parece o chifre torto de rinoceronte, mas **ele não está desdobrado**. Deveria estar desdobrado em um tripleto pelos dois prótons no carbono adjacente. E o CH₂ como um simpleto? Com um próton no átomo adjacente? Esses picos deveriam ser desdobrados em um duplete (um próton adjacente). A única forma pela qual os “prótons b” e os “prótons c” possam ser simpletos é se eles não estiverem acoplados. Bem, eles são simpletos, logo estão desacoplados. Hidrogênios em ligações de hidrogênio não se acoplam, portanto não são desdobrados e não desdobram outros hidrogênios. O mesmo vale para hidrogênio em nitrogênio. H em O, H em N e H em F são hidrogênios em ligação de hidrogênio.

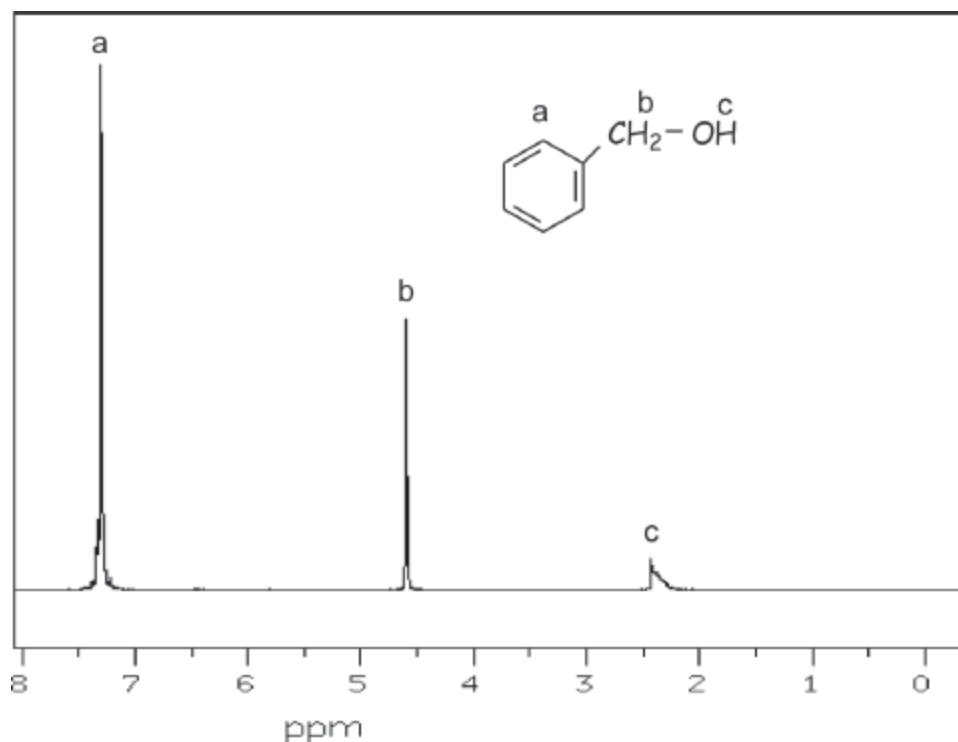


FIGURA 33.9 RMN do álcool benzílico (mostra o desacoplamento entre os prótons b e c).

EXERCÍCIOS

1. Alguns fornecem a razão giromagnética para o próton como $26,75 \times 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ em vez de $4,26 \times 10^7 \text{ Hz/T}$, embora ambos terminem com as mesmas energias para os mesmos sistemas. Como isso é feito?
2. Quais são as diferenças — se existem — entre a preparação da amostra de RMN para um instrumento CW (de onda contínua) e para um instrumento FT?
3. Você correria uma amostra em clorofórmio usando o pico de clorofórmio como sua referência? Que problemas você encontraria?
4. Sua cobertura para RMN é um cilindro com cerca de um quarto de seu tamanho de dimensão maior que o resto. Quando você coloca essa cobertura no tubo de RMN, qual extremidade está mais próxima

da tampa? Se você soubesse que o tubo e a cobertura ficariam presos na sonda de RMN se os colocasse de forma incorreta, a quem pediria uma orientação adequada: outro estudante ou seu professor? Comente sobre a eficácia de cada abordagem.

5. Foi dito que instrumentos de alta frequência (300 MHz ou mais) eram um magneto cercado por hélio líquido, cercado por nitrogênio líquido, cercado por um pós-doc. O que é um pósdoc? Compare o cuidado de um RMN supercontrolado com as vacas em uma fazenda, no contexto de serem capazes de tirar férias.

TEORIA DA DESTILAÇÃO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



Destilação é uma das operações mais importantes que você vai executar no laboratório de química orgânica. É importante que você entenda alguns dos princípios físicos que operam durante uma destilação. Diferentes sistemas requerem diferentes tratamentos; as explicações a seguir correm em paralelo às classificações de destilações dadas anteriormente nos Capítulos 19 e 20.

CLASSE 1: DESTILAÇÃO SIMPLES

Em uma destilação simples, lembre-se, você separa líquidos que fervem ABAIXO de 150°C a 1 atm, de

1. Impurezas não voláteis.
2. Outro líquido que ferve a, pelo menos, 25°C acima do primeiro. Os líquidos devem se dissolver um no outro. Caso contrário, então você deverá tratar o sistema como uma destilação por arraste a vapor, e se vai destilar por arraste, tenha certeza de ler a discussão posterior relativa à “Classe 4: Destilação por arraste a vapor”. Os pontos de ebulição deverão diferir em 25°C, pois você pode supor que o componente com ponto de ebulição superior não faz nada além de permanecer lá durante a destilação. Caso contrário, você poderá ter um sistema de dois componentes, e precisa dar uma olhada na discussão relativa à “Classe 3: Destilação fracionada”, bem como a presente discussão.

Dito isso, prossigamos com nossa discussão dos sistemas de um único componente.

Suponha que você preparou álcool isobutílico por algum método e, ao final da reação, terminou com um belo líquido castanho amarelado. Verificando seu manual, você descobre que o álcool isobutílico é um líquido incolor que ferve a $108,1^{\circ}\text{C}$ a 760 torr. Em um dia em que a pressão atmosférica (P) é 760 torr, o ponto de ebulição é o **ponto de ebulição normal**. Nesse ponto, o único no qual a pressão de vapor do líquido é a mesma que a da atmosfera, o líquido ferve.

Com pouca preocupação você monta uma destilação simples da Classe 1 e começa a aquecer a mistura. Se acompanhasse a temperatura do líquido (e não o faz; o bulbo do termômetro está *acima* do balão) e sua *pressão de vapor*, teria obtido os dados de temperatura-pressão de vapor nas colunas 1 e 2 da Tabela 34.1.

A $82,3^{\circ}\text{C}$ a pressão de vapor do líquido é de 290,43 torr — muito *inferior* à pressão atmosférica. O líquido não ferve. Aqueça-o até, digamos, $103,4^{\circ}\text{C}$, e a pressão de vapor é de 644,16 torr. Próxima da pressão atmosférica, mas sem nenhuma vantagem. Finalmente, a $108,1^{\circ}\text{C}$, temos 760,04 torr. *A pressão de vapor do líquido iguala-se à da atmosfera, e o líquido ferve.*

Agora, você vê uma entrada na tabela para sujeira acastanhada? Claro que não. A sujeira acastanhada *deve* ter uma pressão de vapor muito baixa (ou nenhuma) em qualquer temperatura que você possa atingir durante sua destilação. Sem uma pressão de vapor, não se pode ter qualquer vapor. Sem vapor, não há nada a condensar. Nada a condensar, e não há destilação. Então, o álcool isobutílico aparece limpo e puro, e a sujeira acastanhada fica lá atrás.

Se traçar um gráfico dos dados de temperatura e pressão de vapor mostrados na Tabela 34.1, você vai reconstruir a **curva de equilíbrio líquido-vapor** no **diagrama de fase** desse líquido (Fig. 34.1). A equação dessa curva, e você pode lembrar-se disso quando era calouro de química, é a equação de *Clausius-Clapeyron*.

TABELA 34.1 Dados de Temperatura-Pressão de Vapor para Álcool Isobutílico e Álcool Isopropílico

Temperatura (°C)	Pressão de vapor (torr)	
	Álcool isobutílico	Álcool isopropílico
82,3	290,43	760,00
83,2	301,05	786,31
85,4	328,41	853,90
86,9	348,27	902,76
88,7	373,46	964,52
90,0	406,34	1044,83
95,8	488,59	1244,30
99,9	567,96	1435,11
103,4	644,16	1616,99
106,2	711,23	1776,15
108,1	760,04	1891,49

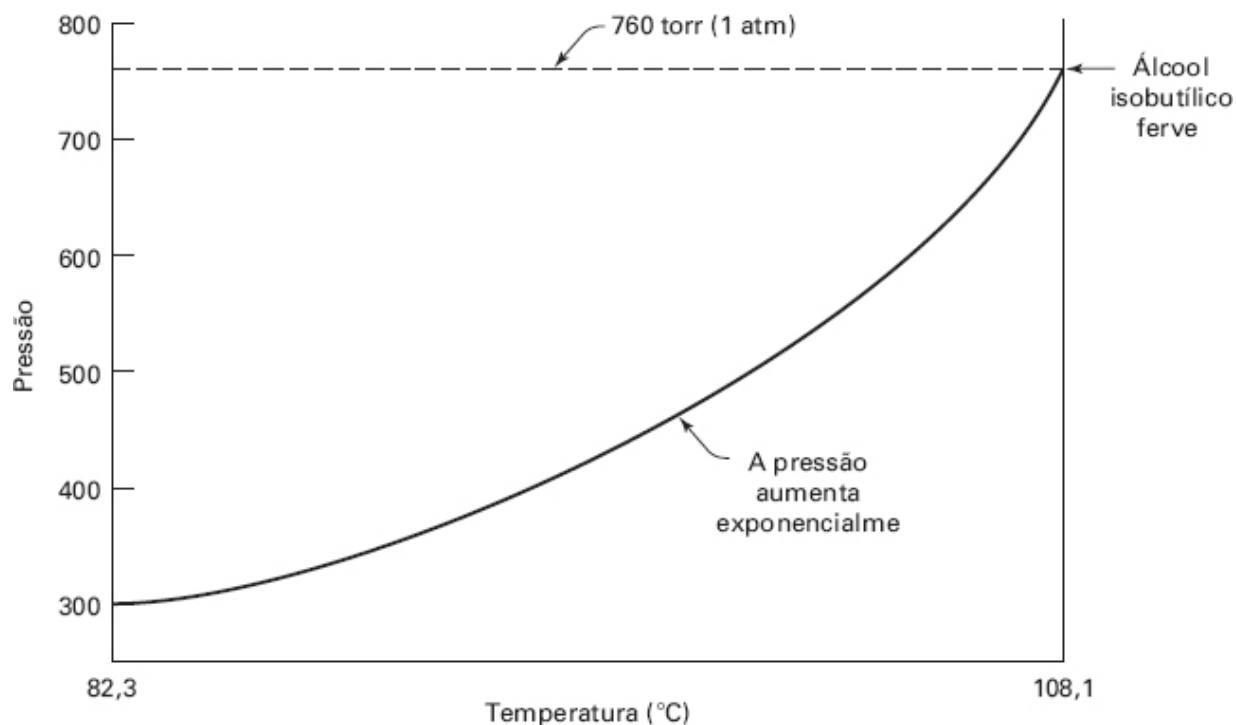


FIGURA 34.1 Curva de pressão de vapor em função da temperatura para o álcool isobutílico.

Equação de Clausius-Clapeyron

Se você quiser saber como a pressão de vapor de uma substância vai variar com a temperatura, poderá utilizar a equação de *Clausius-Clapeyron*:

$$p = p^{\circ} \exp \left[\frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}} \right) \right]$$

em que

p° é uma pressão de vapor conhecida

T° é a temperatura conhecida (em K, *não* em °C)

ΔH é o calor de vaporização do líquido

R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K)

T é a temperatura para a qual você deseja a pressão de vapor

p é a pressão de vapor que você calcula para a temperatura T que deseja

Os valores de p° e T° geralmente são obtidos no ponto de ebulição normal. Coloquei essa fórmula para dois usos:

1. A partir do ponto de ebulição normal do álcool isobutílico ($T^\circ = 108,1^\circ\text{C}$ ou $381,2\text{ K}$, $p^\circ = 760\text{ torr}$) e outra medição de pressão de vapor que encontrei, enquanto pesquisava para esta seção ($T = 100^\circ\text{C}$ ou 373 K , $p = 570\text{ torr}$), obtive o **calor de vaporização (ΔH)**. Esse é o calor necessário para evaporar um mol de álcool isobutílico puro. Utilizando os valores de T° , p° , T e p na equação de Clausius-Clapeyron, vi que o ΔH para o álcool isobutílico é $10.039,70\text{ cal/mol}$.
2. Agora, com o ΔH para álcool isobutílico, calculei a faixa de pressões que você vê na Tabela 34.1 a partir de temperaturas de $82,3^\circ\text{C}$ até $108,1^\circ\text{C}$. *Eis por que a última pressão, em 108,1, é 760,04, e não 760,00. O valor de 760,04 foi calculado de volta utilizando o ΔH que calculamos a partir dos pontos superiores de pressão-temperatura que aparecem em primeiro lugar.*

Fiz também uma lista de dados de pressão de vapor para o álcool isopropílico na coluna 3 da Tabela 34.1. Mais uma vez, foram necessárias duas etapas para gerar os dados:

1. Dois pontos de pressão de vapor-temperatura conhecidos ($T^\circ = 82,3^\circ\text{C}$ ou $355,4\text{ K}$, $p^\circ = 760\text{ torr}$; $T = 100^\circ\text{C}$ ou 373 K , $p = 1440\text{ torr}$) foram empregados no cálculo de ΔH : $9515,73\text{ cal/mol}$.
2. O ΔH para o álcool isopropílico e as temperaturas de $82,3^\circ\text{C}$ até $108,1^\circ\text{C}$ foram utilizados para calcular uma faixa de pressões de vapor para o álcool isopropílico. Encontram-se na coluna 3 da Tabela 34.1.

Fiz esses cálculos por diversas boas razões:

1. Para mostrar como utilizar a equação de Clausius-Clapeyron e demonstrar quão bem a equação se encaixa em pequenas faixas de

temperatura. A pressão do ponto de ebulição calculada para o álcool isobutílico (760,04 torr) não é muito diferente da pressão do ponto de ebulição normal de 760,00 torr (são 0,005% diferentes, se você quiser saber).

2. Para mostrar que compostos com *valores de ΔH maiores têm pressões de vapor inferiores*. Isso quer dizer que mais energia é necessária para evaporá-los.
3. Para mostrar que você pode calcular pressões de vapor que estejam *acima* do ponto de ebulição do líquido. Todavia, elas têm um significado ligeiramente diferente. Não existe álcool isopropílico a 100°C e 760 torr. A pressão de vapor a 100°C é 1440 torr, quase duas vezes a pressão atmosférica. Porém, se aumentássemos artificialmente a pressão sobre uma amostra de álcool isopropílico (bombeando ar comprimido sobre o balão?) até 1440 torr e, então, aquecêssemos o balão, o álcool não mais ferveria a 82,3°C. Você teria de ir tão alto quanto — alguém disse 100°C? —, antes da pressão de vapor do líquido combinar com a pressão atmosférica ora bombeada, e o líquido ferveria.
4. Para demonstrar a teoria do tópico seguinte, “Classe 3: Destilação fracionada”.

CLASSE 3: DESTILAÇÃO FRACIONADA

Em uma destilação fracionada, lembre-se, você normalmente separa misturas líquidas, solúveis uma na outra, que fervem a menos de 25°C uma da outra a uma pressão de 1 atmosfera.

Agora, não discuti álcool isopropílico e isobutílico na última seção prezando minha saúde. Suponha que você recebe uma mistura desses dois

para separar. Eles são miscíveis um no outro, e seus pontos de ebulição estão separados por apenas cerca de 25°C. É um caso de livro-texto, não é?

Uma Dica de Dalton

Então, você monta uma destilação fracionada e começa a aquecer a mistura líquida. Daí a pouco, ela ferve. E o que isso significa? A pressão de vapor da *solução* (não apenas de um componente) agora é igual à pressão atmosférica, 760 torr. (Temos muita sorte que a terra do livro-texto tenha tantos dias na pressão-padrão.) Cada componente exerce sua própria pressão de vapor, e quando a pressão *total* chega a 760 torr, a solução ferve.

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B$$

Essa é a **lei das pressões parciais de Dalton**. A pressão total do conjunto é igual à soma de seus esforços individuais. Aqui, A poderia ser o álcool isopropílico e B, o álcool isobutílico (não importa), mas P_{total} tem que ser a *pressão atmosférica*, P_{atm} . Assim, uma versão especial da lei de pressões parciais de Dalton para uso em destilação fracionada será

$$P_{\text{atm}} = P_A + P_B$$

Leis de Dalton e de Raoult

Se fosse só isso, estaríamos falando da “Classe 4: Destilação por arraste a vapor” e correlatos, onde os componentes não são solúveis, e poderíamos parar. Aqui, *os dois são solúveis um no outro*. As pressões de vapor individuais de cada componente (P_A , P_B) dependem não somente da temperatura, mas também de sua **fração molar**.

Realmente, faz sentido. Moléculas escapam da solução durante a ebulição, e se os dois líquidos se dissolvem perfeitamente um no outro, quanto mais moléculas (mols) de um componente você tem, mais a solução

se comporta como aquele componente, até conseguir ser o mesmo que um líquido de componente único. Essa é a Lei de Raoult

$$P_A = X_A P_A^\circ$$

em que

P_A é a pressão de vapor de A da mistura

X_A é a fração molar do líquido A

P_A° é a pressão de vapor do líquido puro A

Se trocarmos os As por Bs, você ainda consegue me acompanhar? É a mesma coisa, só que agora com o líquido B. Se combinarmos o caso especial da Lei de Dalton com a Lei de Raoult, obtemos

$$P_{\text{atm}} = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Olhe isso. Se não há QUALQUER B, então a fração de A é 1, e o líquido puro A ferve quando sua pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica. Eu não disse? De forma semelhante, para B sem A, a fração molar de B é 1, e ele também ferve quando sua pressão de vapor se iguala à pressão atmosférica.

Nesse ponto, normalmente lhe fornecem o diagrama de temperatura em função da fração molar para dois líquidos miscíveis (Fig. 34.2), e lhe dizem que é uma consequência da Lei de Raoult. Bem, sim. Mas não diretamente. A Lei de Raoult é uma relação de *pressão*, não de temperatura, em função da fração molar, e essa lei é quase uma reta. Você não precisa ser tão esperto para ver que lhe foi apresentado um diagrama de *temperatura em função da fração molar*, há *duas curvas* (não uma), e nenhuma delas é muito parecida com uma reta.

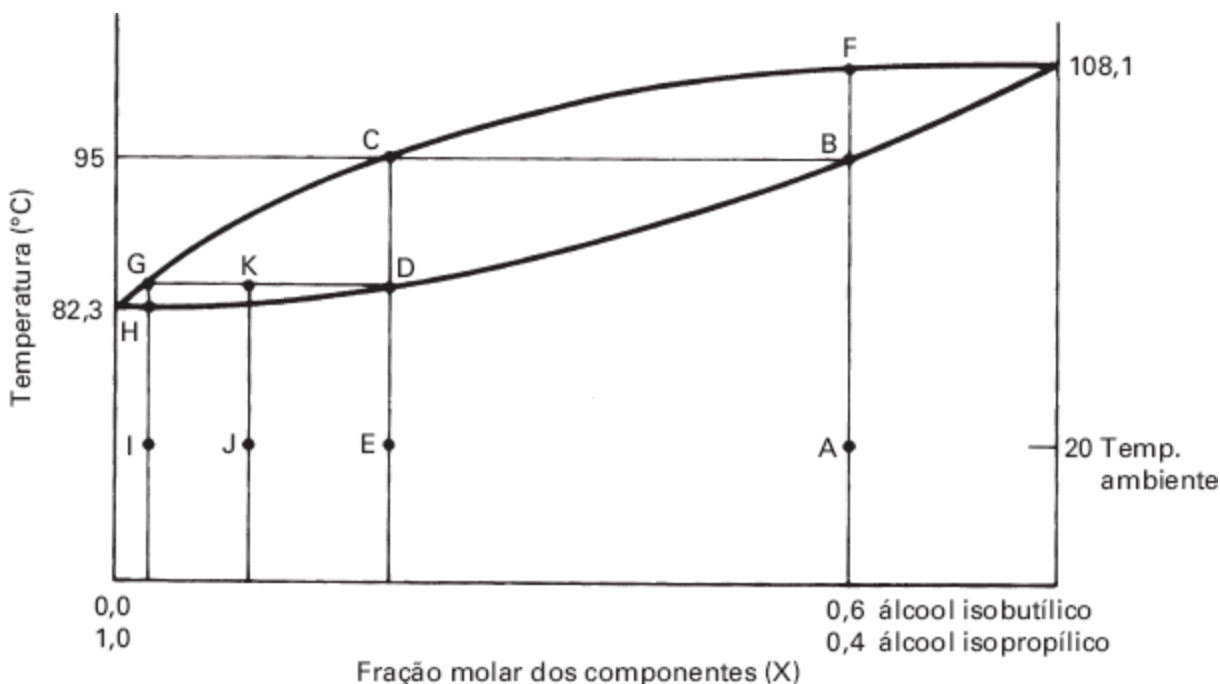


FIGURA 34.2 Diagrama de temperatura-fração molar para o sistema álcool isobutílico-álcool isopropílico.

Um Pouco de Álgebra

Quero converter as leis combinadas de Dalton e Raoult para poder mostrar a variação em fração molar explicitamente. Primeiramente, você vai concordar que as frações molares de A e B *devem* somar 1 (ou não seriam frações), então

$$X_A + X_B = 1$$

Agora, de volta a Dalton e Raoult,

$$P_{\text{atm}} = X_A P_A^{\circ} + X_B P_B^{\circ}$$

e vendo que $X_B = 1 - X_A$, substituo para obter

$$P_{\text{atm}} = X_A P_A^{\circ} + (1 - X_A) P_B^{\circ}$$

Expando essa expressão com uma multiplicação:

$$P_{\text{atm}} = X_A P_A^\circ + P_B^\circ - X_A P_B^\circ$$

Agrupo os termos que têm fração molar:

$$P_{\text{atm}} = X_A P_A^\circ - X_A P_B^\circ + P_B^\circ$$

e faço a fatoração em termos da fração molar para chegar a

$$P_{\text{atm}} = X_A (P_A^\circ - P_B^\circ) + P_B^\circ$$

Para isolar a fração molar X_A , subtraio P_B° de ambos os lados:

$$P_{\text{atm}} - P_B^\circ = X_A (P_A^\circ - P_B^\circ)$$

e divido por $(P_A^\circ - P_B^\circ)$ para obter

$$X_A = \frac{P_{\text{atm}} - P_B^\circ}{(P_A^\circ - P_B^\circ)}$$

Clausius e Clapeyron Encontram Dalton e Raoult

Ainda temos uma fórmula que relaciona fração molar com pressão. No entanto, observe que, com exceção da pressão atmosférica (P_{atm}), *todas* as outras pressões são de líquidos puros ($P_A^\circ - P_B^\circ$). Agora, como a pressão de vapor de um líquido puro varia com a temperatura? Bata na testa e diga “A equação de *Clausius-Clapeyron*”:

$$p = p^\circ \exp \left[\frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right) \right]$$

Os P° de Dalton-Raoult são pressões de vapor obtidas em temperaturas fixas. São os p da equação de Clausius-Clapeyron encontrados com uma variação na temperatura. Não acredita? Escolha um par de valores de pressão de vapor e temperatura da Tabela 34.1 para um dos líquidos, e considere-os como p° e T° (e não se esqueça de usar K em vez de $^\circ\text{C}$). Agora, o que acontece quando a temperatura (T) “desconhecida” é a mesma que T° ? O $(1/T - 1/T^\circ)$ torna-se zero, todo o expoente torna-se zero, p° é

multiplicado por 1 (qualquer coisa elevado a potência zero é 1, não é?), e, assim, $p = p^\circ$.

O passo seguinte é confuso, mas alguém teve de fazê-lo. Vou utilizar os dados de pressão de vapor-temperatura para os pontos de ebulição normais de ambos os líquidos na equação de Clausius-Clapeyron. Por quê? São pontos de pressão de vapor-temperatura convenientes e *conhecidos*. Quando faço isso, no entanto, exerço meu direito de empregar diferentes sobrescritos para *convencê-lo de que esses pontos são os pontos de ebulição normais*. Assim, para o líquido A, temos P_A° e T_A° ; se A é o álcool isobutílico, $P_A^\circ = 760$ torr e $T_A^\circ = 101,8^\circ\text{C}$ (374,9 K). Para o líquido B, temos P_B° e T_B° ; se B é o álcool isopropílico, $P_B^\circ = 760$ torr e $T_B^\circ = 82,3^\circ\text{C}$ (355,5 K).

Usando os novos símbolos e substituindo a equação de Clausius-Clapeyron para cada P° , você obtém

$$X_A = \frac{P_{\text{atm}} - P_B^\circ \exp[(-\Delta H_B/R)(1/T - 1/T_B^\circ)]}{P_A^\circ \exp[(\Delta H_A/R)(1/T - 1/T_A^\circ)] - P_B^\circ \exp[(-\Delta H_B/R)(1/T - 1/T_B^\circ)]}$$

Ufa!

As únicas variáveis nessa expressão são a fração molar (X_A) e a temperatura (T). Todos os outros símbolos são constantes. Finalmente, temos a equação para a curva inferior do diagrama de temperatura-fração molar (Fig. 34.2), algo que nos escapou à atenção durante anos.

Dalton Outra Vez

O que há na curva superior da Fig. 34.2? Fico feliz que tenha perguntado (suspiro). A composição do vapor também está relacionada com a lei de pressões parciais de Dalton. Para um gás ideal, $PV = nRT$ (e você achando que nunca veria isso de novo!), e para os vapores acima do líquido,

$$P_A = n_A \frac{RT}{V}$$

e

$$P_B = n_B \frac{RT}{V}$$

Entretanto, sabemos que a pressão total, segundo Dalton, é a soma de pressões individuais:

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B$$

Então,

$$P_{\text{total}} = n_{\text{total}} \left(\frac{RT}{V} \right)$$

Agora, veja como divido a pressão de A pela pressão total:

$$P_A/P_{\text{total}} = n_A/n_{\text{total}} \left(\frac{RT/V}{RT/V} \right)$$

Os termos RT/V se anulam, dando

$$P_A/P_{\text{total}} = n_A/n_{\text{total}}$$

A razão entre o número de mols de A e o número *total* de mols é a **fração molar do componente A no vapor**:

$$X_A^{\text{vapor}} = P_A/P_{\text{total}}$$

P_{total} para a destilação ordinária é a pressão atmosférica, 760 torr. P_A é a pressão de vapor de A, e de novo pela Lei de Raoult, $P_A = X_A P_A^\circ$. Juntando as duas, temos

$$X_A^{\text{vapor}} = X_A^{\text{líquido}} P_A/760$$

Podemos fazer o mesmo tipo de substituição de Clausius-Clapeyron aqui, e obtemos uma função semelhante para a curva superior do diagrama de temperatura-fração molar.

Para mostrar-lhe que tudo isso realmente funciona, listei os dados de composição experimental para o sistema álcool isopropílico/isobutílico a

partir de Landolt-Bornstein (Landolt-Bornstein está para a físico-química assim como Beilstein está para a química orgânica), junto com meus dados calculados (Tabela 34.2). (Isso explica minha escolha de temperaturas para a Tabela 34.1.) Também mostro as diferenças, absoluta e percentual, entre os dados experimentais e o que calculei. Essas diferenças são da ordem de 1% ou menos, um acordo realmente muito bom.

Então agora, para quaisquer dois líquidos, se você tem seus pontos de ebulição normais e pressões de vapor em qualquer outra temperatura, pode gerar o diagrama de temperatura-fração molar.

O que Significa Tudo Isso?

Voltando ao diagrama de temperatura-fração molar (Fig. 34.2), suponha que você inicia com uma mistura tal que as frações molares são as seguintes: álcool isobutílico, 0,60; álcool isopropílico, 0,40. No diagrama, essa composição é dada pelo ponto *A* à temperatura ambiente de 20°C. Agora, você aquece a mistura e caminha do ponto *A* para o ponto *B*. O líquido tem a mesma composição; só está mais quente.

A 95°C, ponto *B*, a mistura ferve. Vapor, com a composição no ponto *C*, sai do líquido (a linha horizontal que liga a composição do vapor à composição do líquido é a **linha de amarração líquido-vapor**), e esse vapor condensa (ponto *C* para ponto *D*), digamos, em algum lugar do caminho subindo na sua coluna de destilação.

Olhe a composição desse *novo líquido* (ponto *E*). É *mais rico no componente de ebulição inferior*. O ciclo de etapas *B-C-D* representa uma destilação.

Se você aquecer esse novo líquido, mais rico em álcool isopropílico (ponto *D*), obterá vapor (composição no ponto *G* ao longo de uma linha de amarração horizontal) que condensa no líquido *H*. Assim, o ciclo de etapas *D-G-H* é outra destilação. As duas etapas representam duas destilações.

TABELA 34.2 Dados Experimentais e Calculados^a

Cálculos de Temperatura em Função da Fração Molar			
Composto	P.eb. normal	Pressão de vapor a	
		100°C (Moore)	ΔH (vap) calculado
2-Propanol	82,3	1.440 torr	9.515,73 cal/mol
2-Metil-1-propanol	108,2	570 torr	10.039,70 cal/mol

Comparação Entre os Dados de Moore e Dados Calculados ($T = 100^{\circ}\text{C}$)			
Parâmetro	Composto	Moore	Calc.
Pressão de vapor	2-Propanol	1.440	1.440,05
	2-Metil-1-propanol	570	570,02
Fração molar (no líquido)	2-Propanol	0,219	0,2184
	2-Metil-1-propanol	0,781	0,7861
Fração molar (no vapor)	2-Propanol	0,415	0,4137
	2-Metil-1-propanol	0,585	0,5863

Dados de Fração Molar do 2-Propanol Líquido					
#	$T(^{\circ}\text{C})$	X Calc.	X Lit.	Dif.	Dif. %

1	83,2	0,9458	0,9485	−0,0027	−0,286
2	85,4	0,8213	0,8275	−0,0062	−0,748
3	86,9	0,7425	0,7450	−0,0025	−0,331
4	88,7	0,6540	0,6380	0,0160	2,505
5	90,9	0,5539	0,5455	0,0084	1,540
6	95,8	0,3591	0,3455	0,0136	3,949
7	99,9	0,2215	0,2185	0,0030	1,357
8	103,4	0,1191	0,1155	0,0036	3,096
9	106,2	0,0458	0,0465	−0,0007	−1,507

Dados de Fração Molar do 2-Propanol Vapor

#	$T(^{\circ}\text{C})$	$X_{\text{Calc.}}$	$X_{\text{Lit.}}$	Dif.	Dif. %
1	83,2	0,9785	0,9805	−0,0020	−0,201
2	85,4	0,9228	0,9295	−0,0067	−0,723
3	86,9	0,8820	0,8875	−0,0055	−0,618
4	88,7	0,8300	0,8245	0,0055	0,663
5	90,9	0,7615	0,7580	0,0035	0,460

6	95,8	0,5880	0,5845	0,0035	0,600
7	99,9	0,4182	0,4270	-0,0088	-2,063
8	103,4	0,2533	0,2510	0,0023	0,936
9	106,2	0,1070	0,1120	-0,0050	-4,433

^aDados de literatura provenientes de Moore, 3.ed.

Muito desse trabalho foi realizado utilizando-se uma coluna de destilação especial, chamada **coluna de pratos** (Fig. 34.3). Cada *prato* realmente atua como um balão de destilação com uma coluna efficientíssima, e uma destilação é realmente realizada em um prato físico. Para calcular o número de pratos (etapas de separação ou destilação) para uma coluna de pratos, você simplesmente os conta!

Infelizmente, a coluna de fracionamento que você normalmente tem não é desse tipo. Há um tubo aberto que enche com empacotamento de coluna (veja “Classe 3: Destilação fracionada” no Capítulo 19) e *nenhum prato*. As destilações nesse tipo de coluna não são discretas, e a pergunta onde um prato começa e outro termina não tem sentido. Entretanto, se você utiliza esse tipo de coluna, realmente obtém uma separação melhor do que se não utilizasse coluna alguma. É *como se* você tivesse uma coluna com alguns pratos. E se sua coluna de destilação separa uma mistura tão bem quanto uma coluna de pratos com dois pratos reais, você deve ter uma coluna com dois **pratos teóricos**.

É possível calcular o número de pratos teóricos na sua coluna se você destila uma mistura líquida de dois componentes de composição conhecida (álcool isobutílico e isopropílico, talvez?) e recolhe algumas gotas do líquido condensado do vapor no topo da coluna. Você precisa determinar a composição desse vapor condensado, geralmente com uma curva de

calibração de composições conhecidas contra seus índices de refração (veja o Capítulo 29, “Refratometria”), e você deve ter o diagrama de temperatura-fração molar (Fig. 34.2).

Suponha que você fracionou o líquido de composição A, recolheu algumas gotas do vapor condensado no topo da coluna, analisou-o medindo seu índice de refração e viu que esse líquido tinha uma composição correspondente ao ponto *J* em seu diagrama. Você seguiria o mesmo caminho de antes (*B-C-D*, uma destilação; *D-G-H*, outra destilação) e veria que à composição falta o ciclo inteiro para a destilação número 2.

Bem, tudo o que você pode fazer é estimar que ela caia em, digamos, um pouco mais da metade ao longo dessa segunda linha de amarração (ponto *K*)? OK, então, essa coluna foi oficialmente declarada como tendo 1,6 pratos teóricos. Você pode ter décimos de pratos? Não com uma coluna de pratos, mas certamente com qualquer coluna que não tenha estágios de separação distintos.

Agora, você tem uma coluna com 1,6 pratos teóricos. “É bom?” você pergunta. “Em relação a quê?” eu pergunto. Se essa coluna tem 1,6 m de altura, é terrível. A altura equivalente a um prato teórico (AEPT) é 1 m/prato. Suponha que outra coluna também tivesse 1,6 pratos teóricos, mas apenas 1,6 cm (0,16 m) de altura. A AEPT dessa coluna é 1 cm/prato, e se tivesse 1,6 m de altura, teria 160 pratos. Quanto *menor* a AEPT, mais eficiente é a coluna. Há mais pratos para o mesmo comprimento.

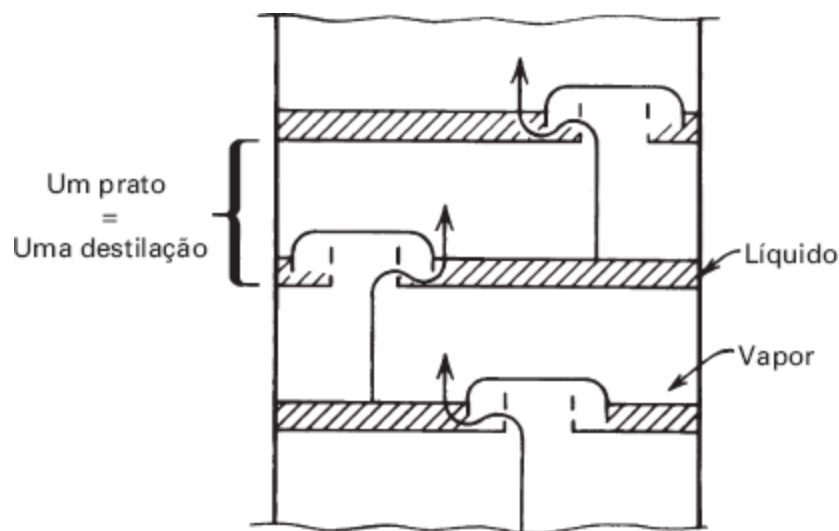


FIGURA 34.3 Uma coluna de fracionamento constituída de pratos.

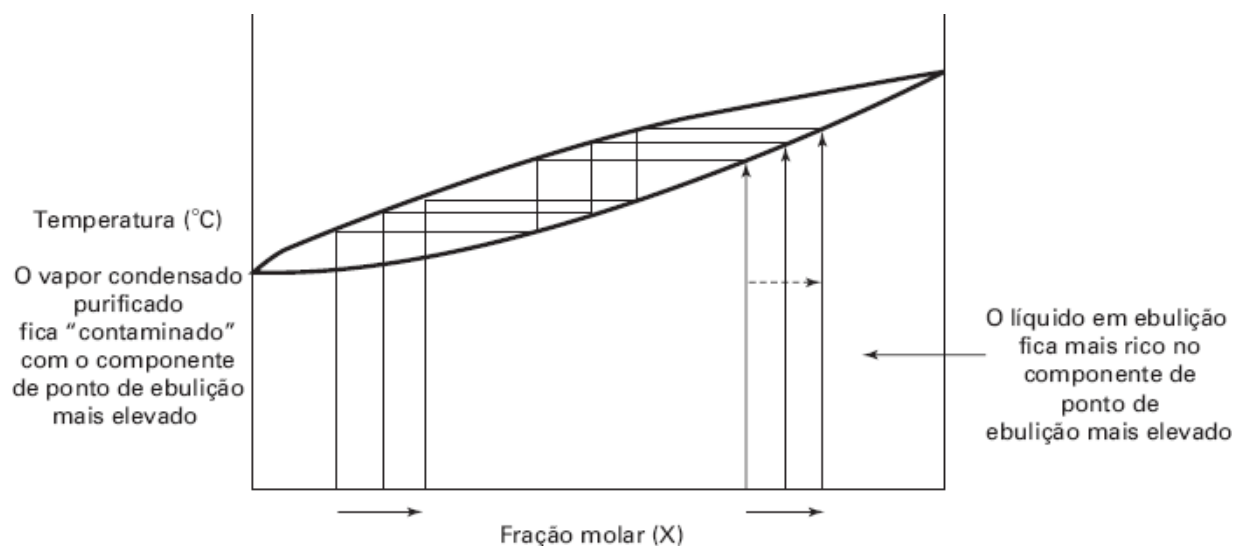


FIGURA 34.4 Mudando a composição à medida que prossegue a destilação.

Uma última coisa. Existe um ponto F no diagrama de temperatura-fração molar na Fig. 34.2 com o qual não nos preocupamos. F é o conceito que você obterá quando estender a linha $A-B$ acima para cortar a curva superior e você, então, tentar fazer algo com esse ponto. Encontrei uma tendência interessante em algumas pessoas de estender essa linha até o ponto F . Por quê? Eleve a temperatura de A para B , e a amostra ferve. Quando a amostra ferve, a temperatura para de subir. Aquecer e passar para a destilação está sendo utilizado para evaporar o líquido (calor de

vaporização, certo?), e tudo o que você vai ter é vapor, enriquecido no componente de ebulição inferior, com a composição encontrada ao final da linha de amarração *horizontal*.

A Realidade se Apresenta I: Mudando a Composição

Para obter o número de pratos teóricos, fizemos destilação fracionada de uma mistura conhecida e recolhemos uma pequena quantidade para análise, de modo a não desarrumar muito a coisa. No entanto, você tem de fazer destilação fracionada de uma mistura e recolher uma boa quantidade do produto, e fazê-lo dentro dos limites de tempo do laboratório.

Assim, quando você faz uma destilação fracionada de um líquido, retira *continuamente* a fração de mais baixo ponto de ebulição da *parte superior* da coluna. E de onde veio esse líquido? Do fluido em ebulição no *fundo* da coluna. Agora, se o destilado é mais rico no componente com ponto de ebulição mais baixo, o que aconteceu com a composição do líquido em ebulição? Seria melhor eu ouvir você dizer que o líquido em ebulição fica mais rico no componente *de mais alto ponto de ebulição* (Fig. 34.4).

Então, à medida que você faz uma destilação fracionada, não apenas seu líquido em ebulição fica mais rico no componente de ponto de ebulição mais alto, mas também seu destilado, seu vapor condensado. Não se preocupe muito com esse efeito. Ele acontece à medida que se tem de coletar um produto para avaliação. Deixe seu termômetro guiar você, e mantenha a faixa de temperatura menor que 2°C para qualquer produto que recolher.

A Realidade se Apresenta II: Condições de Não Equilíbrio

Não apenas fomos forçados a remover uma pequena quantidade de líquido para determinar exatamente a eficiência de nossa coluna, como também tivemos de fazê-lo *muito lentamente*. Isso permitiu que a destilação ficasse *em equilíbrio*. A **produtividade**, a velocidade com que retiramos material da coluna, foi *muito lenta*. De todas as moléculas de vapor que condensaram no topo da coluna, *a maioria caiu de volta para dentro da coluna; poucas foram removidas* — uma **proporção de refluxo** altíssima. Com uma proporção de refluxo infinita (sem produtividade), o vapor condensado no topo da coluna é tão rico no componente de temperatura de ebulição mais baixa quanto é possível em sua montagem. Assim que você remove esse vapor condensado, o equilíbrio é perturbado, pois mais moléculas correm para ocupar o lugar das que faltam. Quanto mais rápido você destilar, menos tempo existe para restabelecimento do equilíbrio, e menos tempo existe para os componentes mais voláteis se separarem e se deslocarem para o topo da coluna. Assim, você começa a remover frações de temperatura de ebulição mais elevada, e não consegue obter uma boa separação. No limite, você poderia remover vapor tão rapidamente que não teria nem de se preocupar em usar uma coluna.

A Realidade se Apresenta III: Azeótropos

Eventualmente, você vai encontrar misturas líquidas que não podem ser separadas por destilação fracionada. Isso acontece porque a composição do vapor que deixa o líquido é a *mesma* do próprio líquido. Você tem um **azeótropo**, uma mistura líquida com ponto de ebulição constante.

Volte ao diagrama de temperatura-fração molar para o sistema álcool isopropílico-álcool isobutílico (Fig. 34.2). A composição do vapor é *sempre diferente* do líquido, e conseguimos separar os dois compostos. Se a composição do vapor é a mesma do líquido, essa separação é impossível. Como vimos utilizando as noções de um gás ideal na derivação de nossas equações para as composições de líquido e vapor (Clausius-Clapeyron,

Dalton e Raoult), diz-se que esse comportamento azeotrópico resulta do *desvio da idealidade*, especificamente *desvios da Lei de Raoult*. Embora você possa invocar certas forças interativas para explicar comportamento não ideal, não se consegue prever a formação de azeótropos *a priori*. Materiais muito semelhantes formam azeótropos (etanol-água). Materiais muito diferentes formam azeótropos (tolueno-água). E eles podem ser ou **azeótropos de mínimo** ou **azeótropos de máximo**.

Azeótropos de Mínimo O azeótropo etanol-água (95,6% de etanol-4,4% de água) é um exemplo de um azeótropo de mínimo. Seu ponto de ebulição é inferior ao dos componentes puros (Fig. 34.5). Se você já fermentou alguma coisa e destilou o produto na esperança de obter álcool puro (100%), teria de se contentar em obter, em lugar disso, a mistura azeotrópica costumeira. A fermentação normalmente cessa quando a levedura morre em sua própria solução a 15% de etanol. À temperatura ambiente, esse é o ponto *A* do nosso diagrama de fase. Quando você aquece a solução, muda do ponto *A* para o ponto *B*, e (anseia para ir ao ponto *F*, apesar de tudo) você passa pelos ciclos de destilação *B-C-D* e *D-E-G*. E, bem, imagine o que sai do líquido? Sim, o azeótropo. Assim que o azeótropo surge, a composição do líquido em ebulição muda para a direita (fica mais rico em água), e finalmente não há etanol o bastante para manter a composição azeotrópica. Nesse ponto, você está simplesmente destilando água. O processo é espelhado se você começa com um líquido que seja 95,6% de etanol e água. O azeótropo sai primeiro.

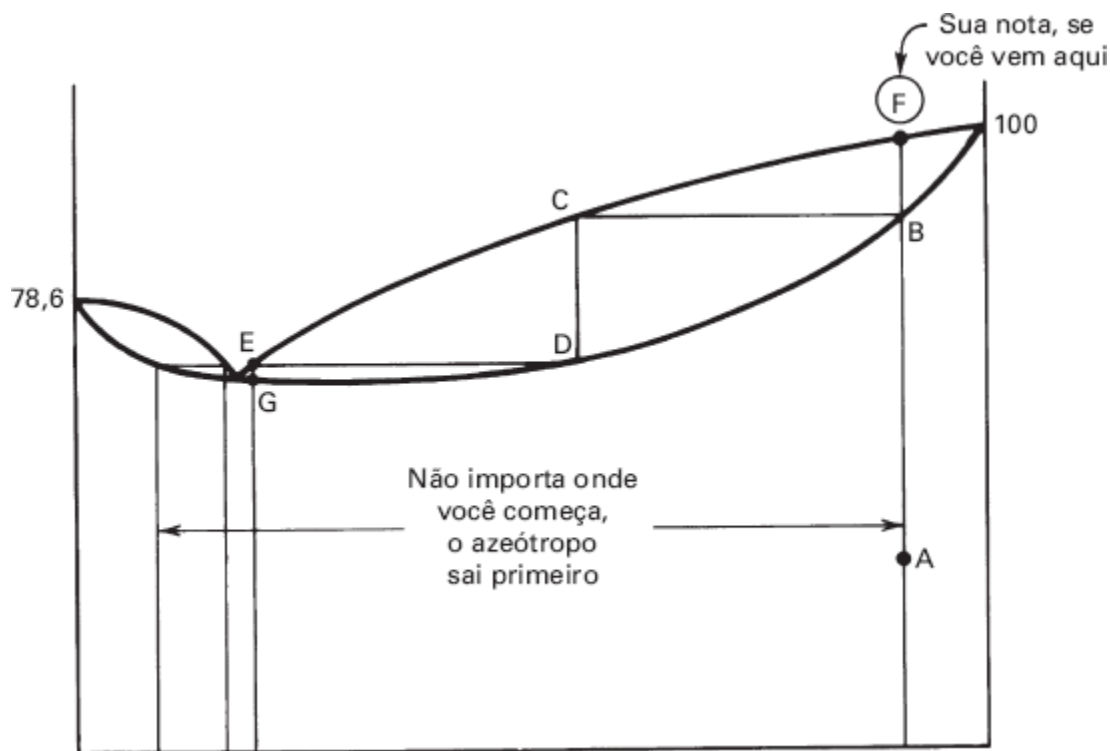


FIGURA 34.5 Azeótropo de mínimo etanol-água.

Azeótropos de Máximo O azeótropo clorofórmio-acetona (52% de clorofórmio–48% de acetona) é um exemplo do azeótropo de máximo, muito mais raro. Seu ponto de ebulição é maior que o dos componentes (Fig. 34.6). Em composições fora do azeótropo, você faz destilações $A-B-C$ ou $D-E-F$ (e assim por diante), até a composição do líquido em ebulição atingir a composição azeotrópica. Então, é tudo o que vem. Assim, inicialmente, um dos componentes sai primeiro.

Azeótropos Propositais Você poderia pensar que a formação de azeótropos é um genuíno estorvo, mas eles podem ser úteis. Tolueno e água formam um azeótropo de mínimo (20,2% de água; 85°C). Se, por alguma razão, você precisar de tolueno *muito seco*, tudo o que tem a fazer é destilar um pouco dele. O azeótropo água-tolueno sai primeiro e, com ele, vai toda a água. É removida por **destilação azeotrópica**. A técnica ainda pode ser empregada em certas reações, inclusive na preparação de amidas a partir de

ácidos de ponto ebulição muito elevado e aminas. (Elas podem até ser sólidos.) Você dissolve os reagentes em tolueno, monta um condensador de refluxo preso a um **trap de Dean-Stark** (Fig. 34.7) e deixa a mistura em refluxo. Assim que a amida se forma, é liberada a água, e a água é constantemente removida por destilação azeotrópica com o tolueno. O azeótropo esfria, condensa, e é recolhido no *trap* de Dean-Stark. À temperatura ambiente, diz-se que o azeótropo “se quebra”, e a água forma uma camada no fundo do *trap*. Meça a quantidade de água, e terá uma ideia do progresso da reação.

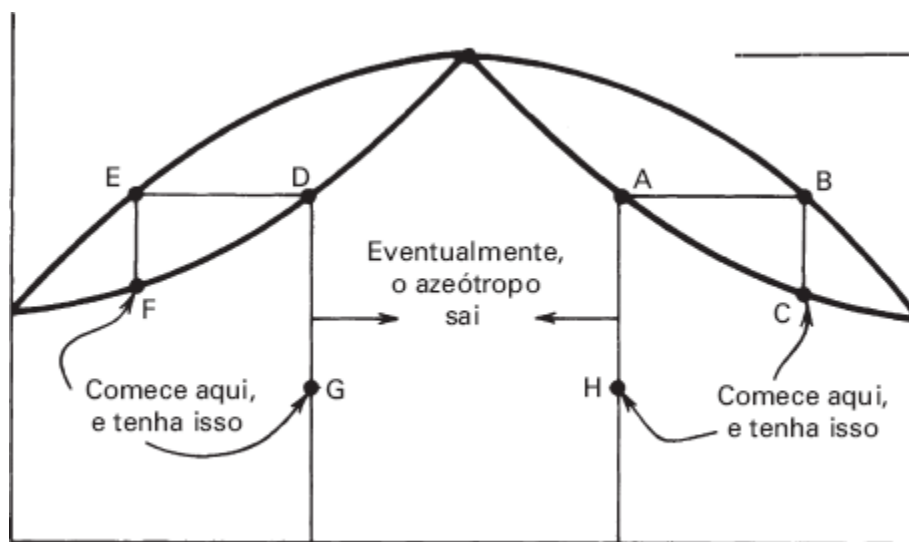


FIGURA 34.6 Azeótropo de máximo clorofórmio-acetona.

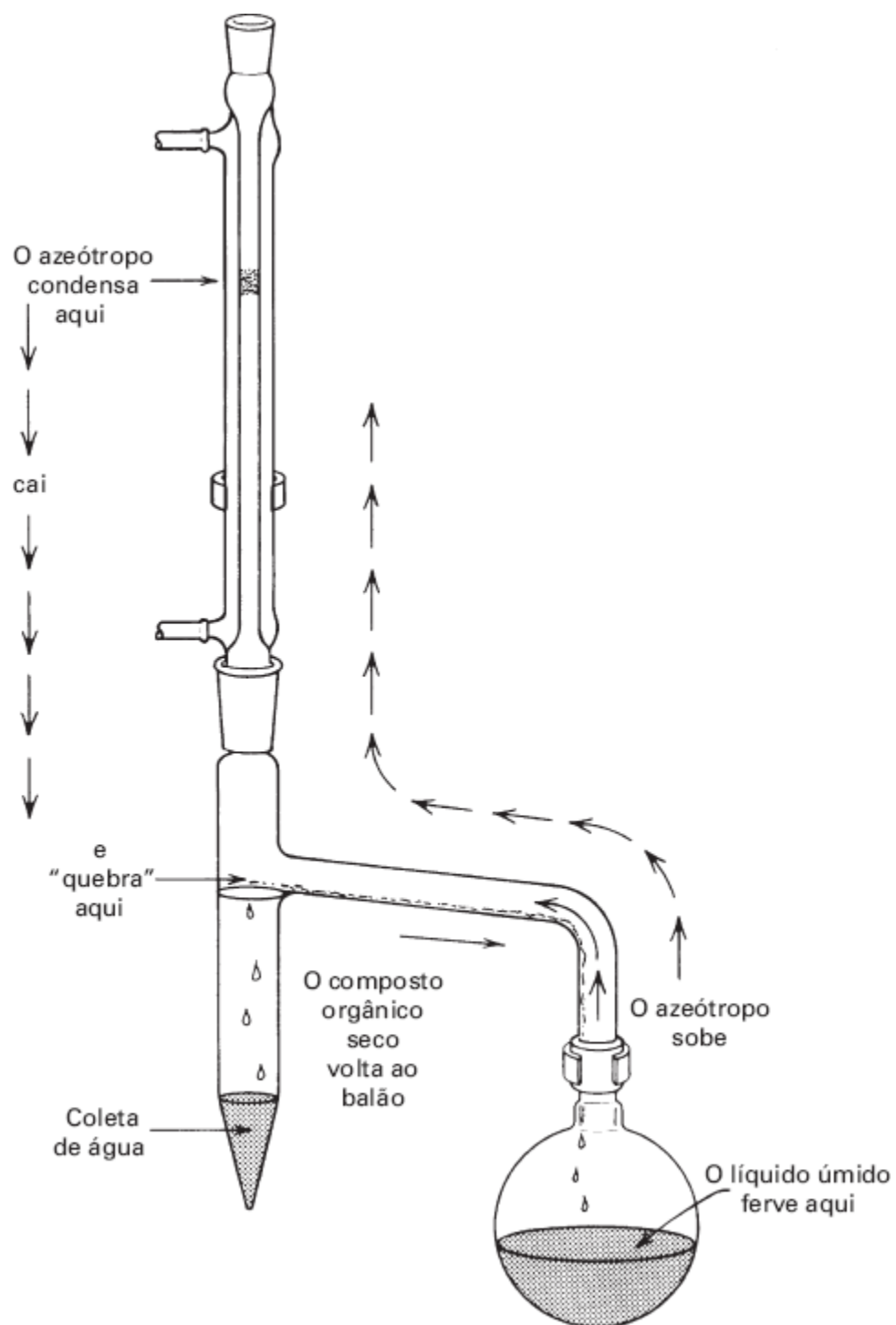


FIGURA 34.7 Removendo água por destilação azeotrópica.

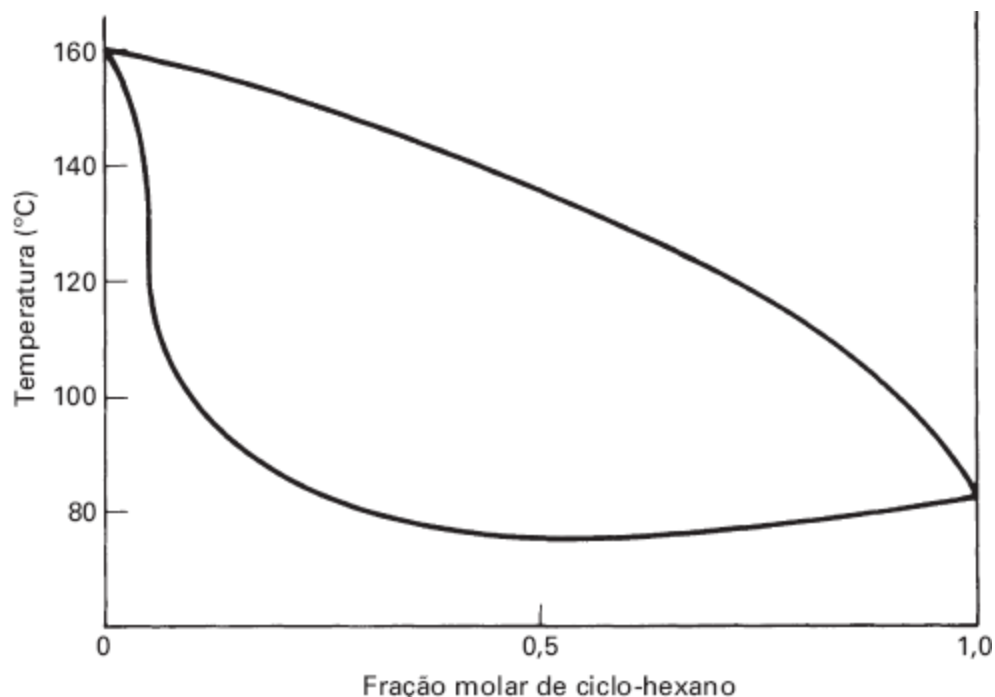


FIGURA 34.8 Outro exemplo de desvio do comportamento ideal (sem formação de azeótropo), exibido pelo sistema furfural-ciclo-hexano.

O etanol absoluto (100%) muitas vezes é obtido pela adição de benzeno ao **azeótropo binário** (dois componentes) de etanol-água, para formar um **azeótropo ternário** (três componentes). Esse azeótropo ternário álcool-água-benzeno (18,5:7,4:74,1) sai até a água ter ido embora, sendo seguido por uma mistura de benzeno-etanol. Finalmente, o etanol absoluto tem sua chance de aparecer, apenas levemente contaminado por traços de benzeno.

Outros Desvios

O diagrama de fase do furfural-ciclo-hexano (Fig. 34.8) mostra como você consegue ter misturas que apresentam comportamento não ideal sem ter de formar um azeótropo. Resumindo, sem o diagrama de fase à sua frente, você não deverá tomar por certo o comportamento da destilação de qualquer mistura líquida.

CLASSE 4: DESTILAÇÃO POR ARRASTE

A VAPOR

Destilação por arraste a vapor destina-se a separar misturas de alcatrões e óleos, e eles não devem se dissolver muito em água. Se você pensar um pouco, isso poderia ser considerado uma destilação fracionada de uma mistura binária com um desvio *extremo* da Lei de Raoult. A água e os óleos orgânicos não têm nada a ver um com o outro. Tanto é que você pode considerá-los não misturados em compartimentos separados do balão de destilação. Como tal, eles agem de forma completamente independente um do outro. A fração molar de cada componente em seus próprios compartimentos é 1. Então, a Lei de Raoult torna-se

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B$$

Isso é apenas a lei de pressões parciais de Dalton. P_{total} é P_{atm} para uma destilação por arraste de vapor. Assim, a pressão de vapor do óleo orgânico agora é menor que a da atmosfera e da água, e o óleo codestila a uma temperatura muito mais baixa.

Como exemplo, suponha que você fosse tentar destilar quinolina diretamente. A quinolina tem ponto de ebulição de 237°C a 1 atm. Aquecer moléculas orgânicas até essa temperatura pode frequentemente ser uma maneira de decompô-las. Felizmente, a quinolina é insolúvel em água, e tem alguma pressão de vapor em torno do ponto de ebulição da água (10 torr, a 99,6°C). Se tivesse uma pressão de vapor *muito mais baixa* em torno do ponto de ebulição da água (digamos, 0,1 torr), não poderia haver bastante quinolina evaporando para fazer a destilação por arraste a vapor valer a pena.

A 99,6°C, a quinolina contribui com 10 torr para o total da pressão de vapor, e a água deve compor a diferença (750 torr) para satisfazer à lei de pressões parciais de Dalton, ou seja, para fazer P_{total} igual a 760 torr. Empregando as relações para a composição do vapor *sobre um líquido*, podemos calcular a proporção de saída de quinolina/água.

Se considerarmos que cada um é um gás ideal, então

$$PV = nRT \text{ (sim, novamente)}$$

O número de mols (n) de qualquer coisa é simplesmente a massa em gramas (g) dividida pela *massa molecular* (MM) daquela substância, e assim

$$PV = (gPM)(RT)$$

A multiplicação pela MM dá

$$(PM)PV = g(RT)$$

isolando a massa de material e dividindo por RT , obtemos

$$(PM)PV/RT = g$$

Agora, para *dois* vapores, A e B, construirei uma proporção, em que

$$\frac{(PM)_A P_A V/RT = g_A}{(PM)_B P_B V/RT = g_B}$$

Com A e B no mesmo balão, R , T e V devem ser as mesmas para cada um, e podemos anular esses termos para chegarmos a

$$\frac{(PM)_A P_A = g_A}{(PM)_B P_B = g_B}$$

Se colocarmos valores para as massas moleculares e pressões de vapor da quinolina e água, teremos

$$\frac{(129)(10)}{(18)(750)} = \frac{0,0956}{1}$$

Assim, como uma aproximação, para cada 10 g de destilado que recolhermos, 1 g será nossa quinolina destilada por arraste a vapor.

OceanofPDF.com

TEORIA DA EXTRAÇÃO

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

CAPÍTULO



“Diversas extrações pequenas são melhores do que uma extração grande.” Indubitavelmente, você já ouviu isso muitas vezes, mas agora vou tentar mostrar que se trata de uma verdade.

Como exemplo, digamos que você tem uma solução *aquosa* de ácido oxálico e precisa isolá-la da água fazendo uma extração. Em seu manual, você vê algumas solubilidades do ácido oxálico: 9,5 g/100 g em água; 23,7 g/100 g em etanol; 16,9 g/100 g em éter dietílico. Com base nas solubilidades, você decide extrair em etanol o ácido contido na água, esquecendo-se por um momento de que o etanol é *solúvel em água* e que você *deve ter dois líquidos insolúveis* para realizar uma extração. Aborrecido, você se esquece do etanol e escolhe o éter dietílico.

A partir dos dados de solubilidade anteriores podemos calcular o **coeficiente de distribuição**, também chamado de **coeficiente de partição**, do ácido oxálico na extração água-éter. Esse coeficiente (um número) é simplesmente a razão entre as solubilidades do composto que você deseja extrair nas duas camadas. Nesse caso,

$$K_p = \frac{\text{solubilidade do ácido oxálico em éter}}{\text{solubilidade do ácido oxálico em água}}$$

que leva a 16,9/9,5, ou 1,779.

Imagine que você tenha 40 g de ácido oxálico em 1000 mL de água e coloca essa solução em contato com 1000 mL de éter. O ácido oxálico *distribui-se entre as duas camadas*. Quanto fica em cada camada? Bem, se fizermos x g igual à quantidade que fica na água, $1,779x$ do ácido tem de se deslocar para o éter. E assim

$$\text{Massa do ácido oxálico em éter} = (1000 \text{ mL})(1,779x \text{ /mL}) = 1779x \text{ g}$$

$$\text{Massa do ácido oxálico em água} = (1000 \text{ mL})(x \text{ g/mL}) = 1000x \text{ g}$$

A massa total do ácido é 40 g (particionados entre as duas camadas) e

$$2779x \text{ g} = 40 \text{ g}$$

$$x = 0,0144$$

e

$$\text{Massa do ácido oxálico em éter} = 1779(0,0144) \text{ g} = 25,6 \text{ g}$$

$$\text{Massa do ácido oxálico em água} = 1000(0,0144) = 14,4 \text{ g}$$

Agora, vamos iniciar com os mesmos 40 g de ácido oxálico em 1000 mL de água, mas dessa vez *faremos três extrações com 300 mL de éter*. A primeira parcela de 300 mL é adicionada, e

$$\text{Massa do ácido oxálico em éter} = (300 \text{ mL})(1,779x \text{ g/mL}) = 533,7x \text{ g}$$

$$\text{Massa do ácido oxálico em água} = (1000 \text{ mL})(x \text{ g/mL}) = 1000x \text{ g}$$

A massa total do ácido é 40 g (agora particionados entre as duas camadas) e

$$1533,7x \text{ g} = 40 \text{ g}$$

$$x = 0,0261$$

assim,

$$\text{Massa do ácido oxálico em éter} = 533,7(0,0261) \text{ g} = 13,9 \text{ g}$$

$$\text{Massa do ácido oxálico em água} = 1000(0,0261) \text{ g} = 26,1 \text{ g}$$

A camada de éter é removida, e a *segunda porção* de 300 mL de éter fresco é adicionada, e

$$\text{Massa do ácido oxálico em éter} = (300 \text{ mL})(1,779x \text{ g/mL}) = 533,7x \text{ g}$$

$$\text{Massa do ácido oxálico em água} = (1000 \text{ mL})(x \text{ g/mL}) = 1000x \text{ g}$$

Porém, agora, começamos com 26,1 g do ácido em água (particionados entre as duas camadas) e

$$1533,7x \text{ g} = 26,1 \text{ g}$$

$$x = 0,0170$$

assim,

$$\text{Massa do ácido oxálico em éter} = 533,7(0,0170) \text{ g} = 9,1 \text{ g}$$

$$\text{Massa do ácido oxálico em água} = 1000(0,0170) \text{ g} = 17,0 \text{ g}$$

Novamente, *a camada de éter é removida, e a terceira porção de 300 mL de éter fresco é adicionada, e*

$$\text{Massa do ácido oxálico em éter} = (300 \text{ mL})(1,779x \text{ g/mL}) = 533,7x \text{ g}$$

$$\text{Massa do ácido oxálico em água} = (1000 \text{ mL})(x \text{ g/mL}) = 1000x \text{ g}$$

Mas agora começamos com 17,0 g de ácido em água (particionados entre as duas camadas), e

$$1533,7x \text{ g} = 17,0 \text{ g}$$

$$x = 0,011$$

assim,

$$\text{Massa do ácido oxálico em éter} = 533,7(0,011) \text{ g} = 5,87 \text{ g}$$

$$\text{Massa do ácido oxálico em água} = 1000(0,011) \text{ g} = 11,0 \text{ g}$$

(A soma não é igual a 17,0 g, pois os números foram arredondados um pouquinho.)

Vamos consolidar o que temos. Primeiramente, 13,9 g, então 9,1 g, e finalmente 5,87 g de ácido oxálico, para um total de 28,9 g (72,3%) de ácido extraídos em 900 mL de éter. OK, não está longe dos 25,6 g (64%) extraídos *de uma vez* em 1000 mL de éter. Isso é porque o coeficiente de distribuição é muito baixo. Mas *é mais*. Isso é porque *diversas pequenas extrações são melhores que uma extração grande*.

OceanofPDF.com