EXPERIMENTO 3

SUBSTÂNCIAS E MISTURAS

OBJETIVOS

- Observar a diferença entre uma substância e uma mistura de substâncias;
- Aprender algumas formas de separação e purificação de misturas;
- Determinar a pureza de compostos utilizando pontos de fusão.

INTRODUÇÃO

Mistura e combinação não é a mesma coisa, embora a simples observação a olho nu por vezes não permita dizer quando se trata de uma ou de outra. Entretanto, fundamentais diferenças distinguem mistura de combinação. Em uma mistura, os componentes não reagiram quimicamente, estão apenas juntos. Ao contrário, em uma combinação houve uma reação química, resultando em uma terceira substância com características físico-químicas diferentes de cada uma das substâncias que lhe deram origem.

Quando duas ou mais fases distintas se unem, conservando suas características próprias, o resultado é uma mistura heterogênea, cujas propriedades são a soma das propriedades das fases individuais.

Uma mistura homogênea é, ao contrário, formada por uma única fase, apresentando propriedades diferentes daquelas de cada um dos componentes. Pode ser gasosa, líquida ou sólida, recebe geralmente o nome de solução, e é sempre resultante da dissolução de um soluto em um solvente.

Uma das tarefas muito comuns em química é a separação de misturas nas substâncias puras que a compõem, geralmente utilizando as diferenças nas propriedades físicas dessas substâncias. Existem várias técnicas de separação; no presente experimento, serão consideradas três delas: EVAPORAÇÃO, FILTRAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO.

A primeira delas, a EVAPORAÇÃO, pode ser exemplificada pela remoção de cloreto de sódio, NaCl, dissolvido em água. Considerando que o ponto de ebulição da água (100 ºC a 1 atm) é muito menor que o do cloreto de sódio (1.413 ºC), é possível utilizar o processo de evaporação para isolar o NaCl de uma solução aquosa. Conhecendo a massa da solução antes da evaporação e a massa do resíduo é possível calcular a concentração da solução de NaCl:

$$\frac{\text{gramas de resíduo de NaCl}}{\text{gramas de solução}} \text{ x } 100\% = \%\text{ (em massa) de NaCl}$$

A segunda técnica, FILTRAÇÃO, pode ser utilizada para remover o carbonato de cálcio, $CaCO_3$, de uma solução aquosa. Quando são misturadas soluções aquosas homogêneas de carbonato de sódio, Na_2CO_3, e cloreto de cálcio, $CaCl_2$, forma-se o $CaCO_3$, que é insolúvel em água:

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow 2\ NaCl + CaCO_3$$

O precipitado que se forma pode ser separado da solução mãe, a qual contém, além do solvente (água), os íons cloreto e sódio (NaCl dissociado), por filtração gravimétrica. Para verificar a identidade do precipitado (carbonato de cálcio), e de uma forma geral de qualquer carbonato, basta adicionar ácido. Esta adição, se o precipitado é carbonato, causa efervescência e segue a seguinte reação:

$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

A terceira técnica a ser utilizada é chamada de RECRISTALIZAÇÃO, a qual se recorre quando se necessita de substâncias sólidas puras. Sua aplicação envolve a observação de que a solubilidade de sólidos em líquidos usualmente aumenta significativamente com o aumento da temperatura do solvente. Esse processo tem início com um sólido, A, que precisa ser purificado. Ele contém uma quantidade relativamente pequena de impureza, B. A mistura deve ser dissolvida em um mínimo de solvente quente, geralmente água quente. A solução é então resfriada até a temperatura ambiente ou menos. Se a diferença de solubilidade entre A e B é grande, o sólido que é separado no resfriamento é o componente A puro. Este então é filtrado e seco. A solução que sobra (o filtrado) conterá toda a impureza e também uma pequena porção de A. O filtrado é geralmente descartado.

Para obter um sólido puro por esta técnica, duas condições devem ser aplicáveis:

1. O COMPONENTE MAJORITÁRIO, A, deve ser muito mais solúvel a altas do que a baixas temperaturas. Caso contrário, muito dele será perdido, ou seja, uma grande quantidade permanecerá no filtrado. Como exemplo pode ser mencionado o caso do NaCl e do nitrato de potássio, KNO_3. A solubilidade do primeiro praticamente independe da temperatura enquanto que a do segundo aumenta quase oito vezes quando a temperatura do solvente (água) passa de 20 para 100 ºC;
2. A QUANTIDADE DE IMPUREZA, B, deve ser relativamente pequena. Caso contrário, ela recristalizar-se-á com o resfriamento, contaminando o

produto desejado. Isto é o que ocorre com uma mistura contendo de 10 a 20% B; nesse caso, várias recristalizações são requeridas para obter a substância A pura. COM UMA MISTURA 50% A – 50% B ESTA TÉCNICA É COMPLETAMENTE INÚTIL.

As etapas envolvidas no processo de recristalização são:

a) SELEÇÃO DO SOLVENTE: A solubilidade do sólido tem que ser testada até que um solvente com propriedades adequadas seja encontrado (como foi mencionado anteriormente, o sólido deve apresentar uma diferença de solubilidade apreciável com a temperatura do solvente);

b) DISSOLUÇÃO DO SÓLIDO: O sólido é dissolvido em um mínimo de solvente a quente, de forma a resultar em uma solução saturada;

c) FILTRAÇÃO A QUENTE: Se impurezas insolúveis estão presentes, uma filtração gravimétrica a quente deve ser realizada de forma a separar estas impurezas;

d) RESFRIAMENTO DA SOLUÇÃO: A solução é deixada resfriar e a cristalização deverá ocorrer. Algumas vezes é necessário o uso de sementes (pequenos cristais da própria substância) ou raspar as paredes do recipiente de vidro (com um bastão de vidro);

e) RESFRIAMENTO COM BANHO DE GELO: A solução pode ser resfriada com um banho de gelo para diminuir ainda mais a solubilidade do sólido;

f) FILTRAÇÃO A VÁCUO: Para este tipo de filtração é necessário um funil de Büchner, um kitassato e uma trompa de vácuo. Este tipo de filtração é utilizado quando o sólido cristaliza na forma de partículas muito pequenas ou quando a solubilidade decresce muito com a diminuição da temperatura;

g) LAVAGEM DOS CRISTAIS: Enquanto os cristais ainda estão no funil de Büchner, eles são geralmente lavados com solvente resfriado;

h) SECAGEM: Os cristais são secos ao ar ou em uma estufa, para a remoção do solvente;

i) CÁLCULO DO RENDIMENTO: A massa da amostra recristalizada é dividida pela massa do sólido de partida e multiplicada por 100 para a obtenção do rendimento percentual;

j) DETERMINAÇÃO DE PUREZA: A pureza da amostra é geralmente determinada por uma medida física simples como, por exemplo, o ponto de fusão.

Toda vez que um composto é obtido de uma fonte natural ou sintética, sua identidade deve ser determinada ou verificada. As propriedades físicas tais como densidade e ponto de fusão são extremamente úteis para o

propósito de verificação, porque elas requerem procedimentos simples e rápidos. Estas propriedades também fornecem um método simples de obter uma indicação razoável de pureza. Por exemplo, uma diferença de 5 ºC entre o ponto de fusão experimental e o esperado indica que a amostra está com uma pureza aproximada de 95%. De uma forma grosseira, cada 1% de impureza diminui o ponto de fusão em 1 ºC. Contudo, as impurezas não só diminuem o ponto de fusão, mas também o "alargam". Por exemplo, se um composto supostamente funde a 65 ºC, mas experimentalmente é observado que o aquecimento causa um início de amolecimento a 57 ºC e a total liquefação ocorre a 62 ºC, diz-se que a amostra tem um intervalo de fusão de 57~ 62 ºC e é consideravelmente impura.

O fato de que contaminantes tendem a abaixar pontos de fusão impede a distinção entre dois compostos com o mesmo ponto de fusão ou pontos de fusão muito próximos. Um exemplo pode ajudar a ilustrar esta questão: supondo três frascos, um contendo um composto A, o segundo contendo um composto B e o terceiro contendo um composto desconhecido. Todos os três compostos têm o mesmo ponto de fusão, 65 ºC. Agora, se o composto desconhecido é misturado com A o intervalo de fusão é de 64 ~ 65 ºC; se é misturado com o composto B, o intervalo de fusão passa a ser 53 ~ 57 ºC. Esta observação dos intervalos de fusão é uma forte indicação que o composto desconhecido é o A. POR QUÊ?

Dois métodos de determinação do intervalo de fusão serão abordados no presente experimento. O primeiro é o mais rotineiro e consiste em colocar uma pequena quantidade da amostra em um tubo capilar que é aquecido. Observa-se, então, o primeiro instante de aparecimento da fase líquida da amostra e o instante no qual ocorre a total liquefação desta. As temperaturas dessas duas mudanças estabelecem o intervalo de fusão.

Uma outra técnica para a determinação do ponto de fusão é a de construir um gráfico da curva de resfriamento de uma amostra. Esta técnica toma mais tempo e requer uma amostra maior, mas potencialmente provê mais informação. O procedimento envolve o aquecimento de uma amostra sólida até aproximadamente 10 ºC acima do ponto de fusão. A amostra é então deixada resfriar vagarosamente, solidificar e resfriar mais um pouco. Os valores de temperatura são obtidos em intervalos pequenos de tempo e representados graficamente.

O princípio da técnica pode ser mais bem entendido tomando como exemplo a fusão do gelo. Imagine a conversão de certa quantidade de gelo a - 10 ºC em água a 10 ºC. A velocidade de aquecimento nem sempre é controlável, enquanto o resfriamento dá-se de forma mais lenta - sendo possível a construção de um gráfico como o mostrado na **FIGURA 1**.

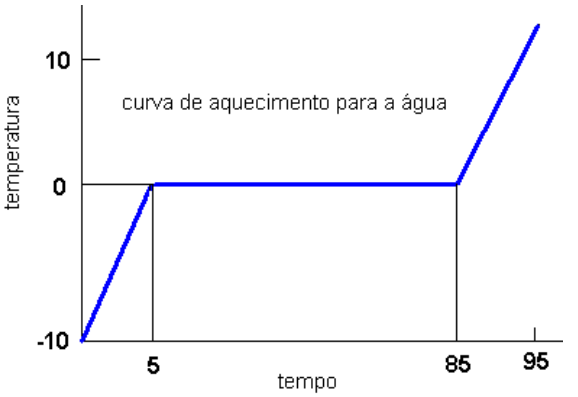


FIGURA 1. Rampa de aquecimento da água.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS NECESSÁRIOS:

Suporte universal; Anel metálico; Tela de amianto; Béquer de 100, 250 e 500 mL; Erlenmeyer de 125 mL; Kitassato; Trompa de vácuo; Cápsula de porcelana; Bico de Bunsen; Pinça metálica; Funil de vidro; Funil de Büchner; Papel de filtro; Termômetro de precisão; Tubo de ensaio; Tubo capilar; Elástico de borracha.

REAGENTES:

Solução saturada de cloreto de sódio (NaCl); Solução 1 mol L^{-1} de carbonato de sódio (Na_2CO_3); Solução 1 mol L^{-1} de cloreto de cálcio ($CaCl_2$); HCl 6 mol L^{-1}.

OBSERVAÇÕES:

- A solução de cloreto de sódio está em um frasco com uma parte sólida no fundo. Retire o necessário, SEM AGITAR O FRASCO, causando o mínimo distúrbio possível na parte sólida;
- Cuidado ao retirar a cápsula de evaporação – ESTARÁ QUENTE! A pinça metálica deve ser utilizada cuidadosamente;
- Atenção especial deve ser dada à colocação da trompa de vácuo. HÁ UMA FLECHA GRAVADA INDICANDO O SENTIDO DO FLUXO DE ÁGUA;
- Cuidado ao manipular o termômetro – lembrar que este É FRÁGIL;

PARTE A: EVAPORAÇÃO, FILTRAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO

A1. EVAPORAÇÃO

Nesta etapa do experimento será observada a solubilidade de cloreto de sódio em água. Para tanto, estarão disponíveis no laboratório alguns frascos contendo solução saturada desse sal. O que vai ser determinado é a quantidade do sal dissolvido nesta solução saturada pela simples evaporação de uma quantidade conhecida da solução saturada até a secagem total. A secagem será confirmada repetidamente por diversos ciclos de aquecimento e pesagem até que seja conseguida uma massa constante (usualmente dois ou três ciclos são suficientes).

1. Pesar uma cápsula de evaporação limpa e seca, com precisão mínima de 0,01 g. Anotar o valor na folha de relatório;
2. Pipetar, COM CUIDADO, aproximadamente 6 mL de solução saturada de cloreto de sódio com uma pipeta graduada (cuidado ao manusear o frasco contendo a solução saturada);
3. Transferir a solução da pipeta para a cápsula de evaporação e pesar o conjunto. Anotar o valor na folha de relatório;
4. Colocar um béquer de 500 mL com metade de seu volume preenchido com água sobre uma tela de amianto apoiada em um anel metálico, tendo abaixo um bico de Bunsen (vide montagem representada na **FIGURA 2**);
5. Colocar a cápsula com a solução saturada sobre o béquer;
6. Ferver a água, TENDO O CUIDADO DE ADICIONAR PREVIAMENTE ALGUMAS PÉROLAS DE VIDRO A ÁGUA, até que a cápsula de evaporação esteja aparentemente seca;
7. Retirar a cápsula de evaporação e o béquer do aquecimento;
8. Utilizando a pinça metálica para a transferência, aquecer somente a cápsula de evaporação sobre a tela de amianto por 2 ou 3 minutos;
9. Deixar resfriar a cápsula de evaporação colocando-a sobre um suporte;
10. Pesar a cápsula de evaporação quando sua temperatura chegar à temperatura ambiente. Anotar este valor na folha de relatório;
11. Repetir o aquecimento com a chama por mais 2 ou 3 minutos, deixar resfriar e pesar mais uma vez, anotando o valor determinado na folha de relatório;

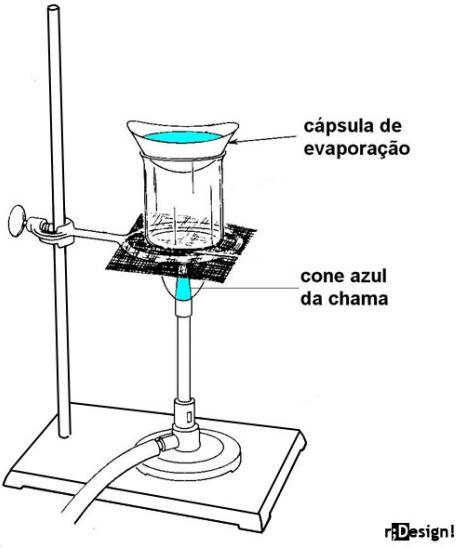


FIGURA 2. Montagem para realizar o procedimento de evaporação.

12. Repetir este procedimento quantas vezes for necessário até chegar a um valor de massa constante (diferença entre pesagens menor que 0,03 g).

A2. FILTRAÇÃO

Em uma filtração é utilizado o papel de filtro. Quando este é usado em um funil de Büchner o diâmetro do papel deve ser ligeiramente menor que o diâmetro interno do funil. Contudo, quando utilizado com um funil de vidro tradicional (funil analítico), faz-se necessário um procedimento prévio de dobradura como o ilustrado na **FIGURA 3**.

1. Dobrar uma folha de papel de filtro na metade e em seguida voltar a dobrá-la em um quarto;
2. Abrir uma das “bolsas” de maneira a formar um cone;
3. Colocar este cone dentro do funil de vidro e molhar o papel levemente com água destilada em toda sua extensão, PARA QUE ESTE TENHA ADERÊNCIA SOBRE AS PAREDES INTERNAS DO FUNIL;
4. Colocar 10 mL da solução 1,0 mol L^{-1} de carbonato de sódio em um béquer de 100 mL;
5. Adicionar 10 mL da solução 1,0 mol L^{-1} de cloreto de cálcio;

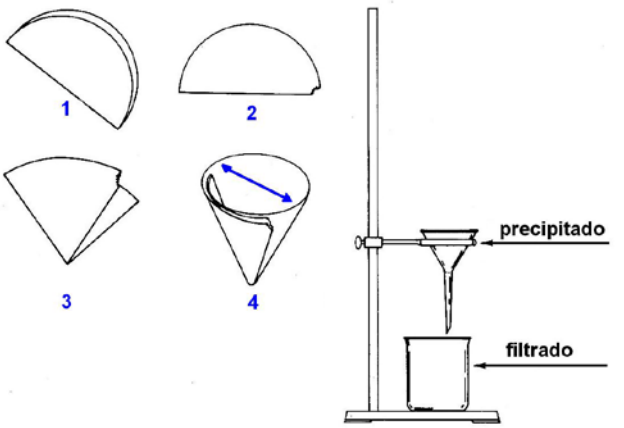


FIGURA 3. Preparação do papel de filtro e montagem do sistema de filtração gravimétrica.

6. Registrar o que ocorre na folha de relatório;
7. Agitar a mistura resultante por alguns segundos e proceder a filtração;
8. Quando toda a fase aquosa houver sido drenada, retirar o papel de filtro cuidadosamente;
9. Abrir o papel de filtro e, com o auxílio de um bastão de vidro ou uma espátula, transferir o precipitado para um vidro de relógio;
10. Utilizando um conta-gotas, adicionar rapidamente 10 gotas de solução de HCl 6 M ao precipitado. Descrever na folha de relatório as observações sobre este procedimento.

A3. RECRISTALIZAÇÃO DE VANILINA (4-HIDROXI-3-METOXI-BENZALDEÍDO)

Esta parte do experimento envolve a purificação da vanilina pelo processo de recristalização. Será também determinado o rendimento deste procedimento; portanto, É PRECISO TOMAR MUITO CUIDADO NAS PESAGENS, BEM COMO, NA SECAGEM DA AMOSTRA RECRISTALIZADA.

1. Pesar, em um béquer de 100 mL, aproximadamente 2 g de vanilina;
2. Adicionar cerca de 30 mL de água destilada no frasco e agitar a solução com um bastão de vidro para dissolver;

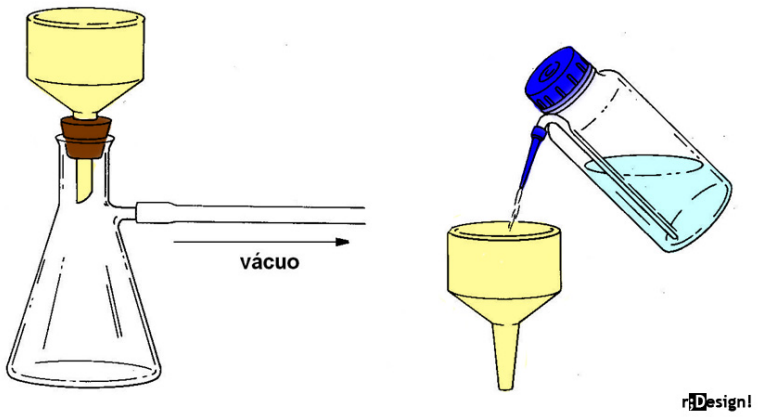


FIGURA 4. Filtração a vácuo e limpeza do precipitado.

3. Utilizando um bico de Bunsen, aquecer a solução até próximo ao ponto de ebulição (~ 85 ºC) e agitar com o bastão de vidro (não manter o aquecimento por muito tempo);
4. Tampar o béquer com um vidro de relógio e deixar a solução esfriar para o crescimento dos cristais;
5. Pesar uma folha de papel de filtro. Anotar o valor na folha de relatório;
6. Colocar uma folha de papel de filtro em um funil de Büchner (COM O TAMANHO APROPRIADO, PARA QUE TODOS OS BURACOS DO FUNIL FIQUEM COBERTOS COM O PAPEL);
7. Molhar o papel com água destilada, para o papel aderir ao funil;
8. Montar o sistema como descrito na **FIGURA 4**, TOMANDO O CUIDADO DE FIXAR O KITASSATO A UM SUPORTE UNIVERSAL COM UMA GARRA;
9. Fazer vácuo com o auxílio de uma trompa de vácuo, pressionando levemente o funil de Büchner para baixo para melhorar a vedação;
10. Após filtrar totalmente a solução, lavar os cristais com água destilada gelada com o auxílio de uma pisseta (**FIGURA 4**) ou um béquer. **ATENÇÃO**: UTILIZAR NO MÁXIMO 5 mL DE ÁGUA GELADA PARA ENXAGUAR O FRASCO E REMOVER O RESTANTE DOS CRISTAIS. DEVE-SE EVITAR PERDA DE MASSA PARA QUE O RENDIMENTO SEJA O MAIOR POSSÍVEL;
11. Retirar cuidadosamente o papel de filtro com os cristais com o auxílio de uma pinça ou espátula e colocá-lo sobre um vidro de relógio; (Marcar o nome do grupo embaixo do vidro de relógio).

12. Colocar todo o conjunto em uma estufa previamente aquecida para secagem;
13. Após aproximadamente 30 minutos, retirar o conjunto da estufa e colocar os cristais em um béquer de 50 mL previamente pesado (anotar a massa do béquer na folha de relatório);
14. Pesar o conjunto béquer + cristais. Anotar na folha de relatório o valor desta pesagem.

PARTE B: DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO

Os princípios da técnica de determinação de ponto de fusão já foram apresentados na introdução. Nesta parte do experimento serão determinados, por dois procedimentos diferentes, os pontos de fusão da vanilina impura e da recristalizada. O primeiro método, mais rápido e menos preciso, é o da determinação com o aumento de temperatura; o segundo, mais lento e mais preciso, é o da determinação de uma curva de resfriamento (temperatura em função do tempo) para determinar o ponto de fusão.

B1. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO POR AQUECIMENTO DA AMOSTRA

1. Colocar a amostra de vanilina impura (fornecida pelo técnico do laboratório) dentro de um tubo capilar;
2. Fixar, com o auxílio de um elástico de borracha, o tubo capilar junto ao termômetro (posicionamento ilustrado no lado direito da **FIGURA 5**);
3. Colocar o termômetro com o tubo capilar dentro de um béquer de 250 mL preenchido com água;
4. Montar o sistema (como mostrado no lado esquerdo da **FIGURA 5**);
5. Usando o bico de Bunsen, aquecer a água e observar a amostra dentro do capilar;
6. Quando a temperatura se aproximar do ponto de fusão (aproximadamente 5 ºC abaixo da temperatura de fusão esperada: 60 ºC) diminuir a chama, de forma que o aquecimento da água seja mais lento. Se o aquecimento for muito rápido, o erro na determinação será muito grande;
7. Quando os primeiros sinais de liquefação ocorrerem, registrar a temperatura na folha de relatório;
8. Continuar o aquecimento vagaroso até a amostra ficar completamente liquefeita. Registrar esta temperatura na folha de relatório;

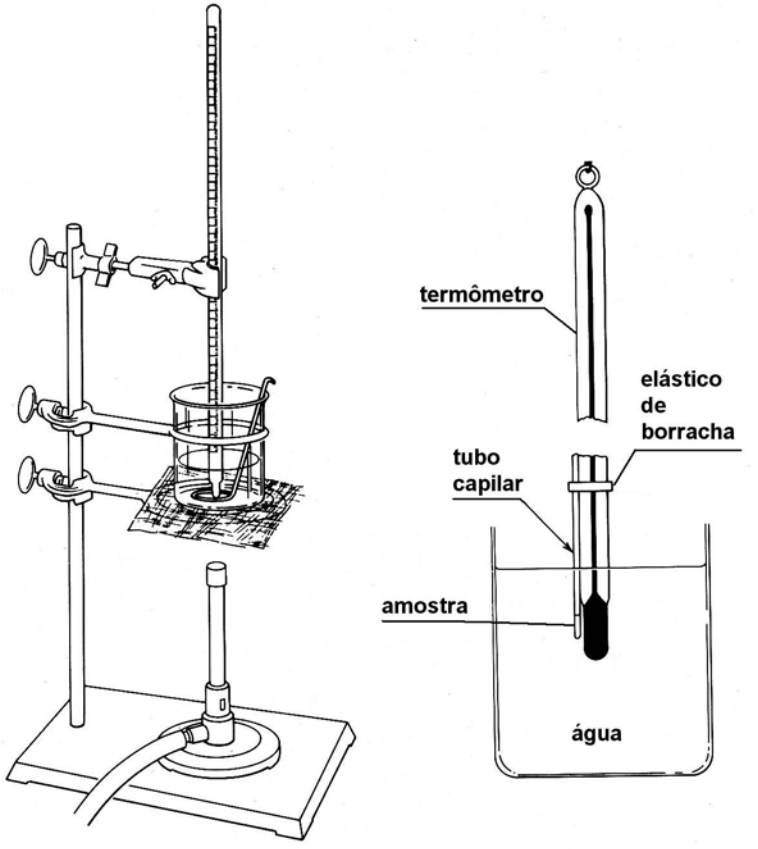


FIGURA 5. Montagem para determinação do ponto de fusão.

9. Repetir o mesmo procedimento com uma nova amostra de vanilina impura;
10. Repetir o mesmo procedimento com duas amostras de vanilina recristalizada.

B2. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE FUSÃO POR CURVA DE RESFRIAMENTO

1. Colocar um conjunto termômetro + tubo capilar contendo vanilina impura dentro de um tubo de ensaio contendo água (pode ser a água proveniente da torneira);

2. Inserir este conjunto dentro de um béquer de 250 mL com água e aquecer até a ebulição. Observar que toda a amostra dentro do tubo capilar ficará liquefeita;
3. Retirar a chama e elevar o conjunto (tubo de ensaio + termômetro + tubo capilar), deixando-o exposto ao ar;
4. Registrar a temperatura em intervalos de tempo de 30 segundos;
5. Após a solidificação total da amostra, continuar o registro tempo x temperatura por mais 3 minutos, em intervalos de tempo de 30 segundos;
6. Repetir o mesmo procedimento com uma nova amostra de vanilina impura;
7. Repetir o mesmo procedimento com duas amostras de vanilina recristalizada.