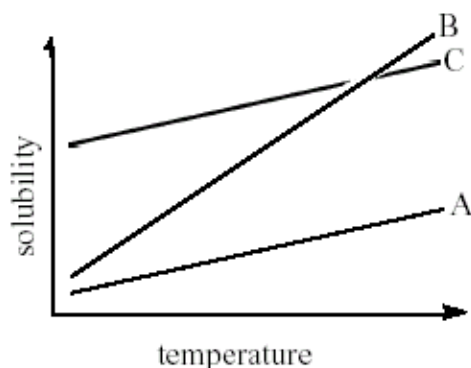


RECRISTALIZAÇÃO

Crystallization

Crystallization is a purification process. In essence, you exchange quantity for quality, since you can never recover 100% of your compound. However, it is important that you try to maximize your yield. In general, you will choose a solvent in which your compound is quite soluble when the solvent is hot, and very much less soluble when that solvent is cold. In other words, you want a solvent that has a steep solubility vs temperature curve for your compound (solvent B in the graph below).



For example, one gram of salicylic acid dissolves in 460 mL of room temperature water or 15 mL of boiling water, making water an excellent solvent for crystallization of this compound. If you don't know what solvent is appropriate for crystallization of your compound, it is sometimes possible to find this information using the *Merck Index* or the *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, but often it is necessary to go to the lab and figure it out by trial and error.

As stated above, it is not possible to recover all of your compound following a crystallization. This is because the compound will be at least slightly soluble, even in very cold solvent. Therefore, to maximize your yield, it is necessary to use a minimum of solvent for crystallization. Working question 1 in your prelab will illustrate these concepts.

The crystallization process usually consists of the following steps:

- Dissolving the impure solid in a hot solvent (or mixture of solvents).
- Adding a decolorizing agent, such as activated carbon, to remove colored impurities. You need to do this only if there are such impurities.
- Filtering to remove insoluble solid material. This is unnecessary if there are no undissolved solids.
- Cooling the hot solution slowly and undisturbed, to room temperature or below, allowing the pure solid to crystallize. Sometimes, it may be necessary to scratch the flask with a glass rod, or put in a "seed" crystal, to induce crystallization.
- Filtering the crystals by vacuum to separate them from the "mother liquor".
- Washing the crystals with the appropriate cold solvent to remove the mother liquor.
- Drying the crystals.

For this procedure to work, the impurities must either be insoluble in the chosen solvent so that they can be filtered away, or completely soluble in the solvent so that they remain in solution throughout the procedure.

Lista de Exercícios

RECRISTALIZAÇÃO

1. Explique, em poucas palavras, como se faz uma recristalização.
2. Quando se seleciona o solvente para ser utilizado em uma determinada recristalização, consideram-se vários fatores. Explícite dois desses fatores e explique sua importância para a definição do critério de seleção.
3. A cristalização, algumas vezes não é espontânea, mesmo que a solução esteja super-saturada. Nessas situações, que técnicas são frequentemente utilizadas para induzir a cristalização?
4. Imagine que você tenha iniciado a recristalização com 5,0 g de sólido e, ao final do processo, tenham sido recuperadas 3,5 g. Qual terá sido o rendimento percentual nessa operação?
5. Quando se permite que o material se cristalice lentamente de uma solução, as impurezas são excluídas do cristal que está crescendo porque:
 - (a) as moléculas do retículo cristalino estão mais frias do que as do solvente e as impurezas teriam que ter um ponto de fusão muito alto para poderem se juntar ao retículo;
 - (b) as moléculas do retículo cristalino estão em equilíbrio com as moléculas em solução e as moléculas inapropriadas para constituir o retículo (impurezas) tendem a permanecer em solução;
 - (c) as impurezas não podem pertencer ao retículo cristalino pois sempre são líquidas à temperatura ambiente;
 - (d) durante a cristalização lenta, devido às forças iônicas, as impurezas são impedidas de se juntarem à estrutura do cristal em crescimento.
6. Utiliza-se Norite para:
 - (a) remover impurezas coloridas;
 - (b) auxiliar no processo de cristalização;
 - (c) auxiliar no processo de filtração.
 - (d) reduzir o ponto de fusão dos compostos
7. O produto recristalizado é coletado mais eficientemente por:
 - (a) filtração à vácuo;
 - (b) filtração por gravidade;
 - (c) evaporação do solvente;
 - (d) extração.
8. O solvente ideal para a recristalização de um determinado composto é aquele que:
 - (a) dissolve uma quantidade moderadamente grande do composto quando quente
 - (b) não reage com o composto
 - (c) ferve a uma temperatura abaixo daquela em que o composto funde
 - (d) dissolve somente uma pequena quantidade do composto quando frio
 - (e) todas anteriores
9. Descreva, em poucas palavras, o efeito causado sobre o ponto de fusão determinado para uma substância orgânica, pelas condições apresentadas a seguir :
 - (a) aumentar a temperatura rapidamente.
 - (b) fundir uma amostra recristalizada recentemente, que ainda esteja umedecida pelo solvente de recristalização.
 - (c) purificar uma amostra que esteja 91% pura até 99% de pureza.
10. O início e o fim da faixa de um ponto de fusão são definidos, respectivamente, pela:
 - (a) temperatura em que se observa a primeira gota de líquido na amostra sólida e pela temperatura na qual a amostra se torna um líquido transparente;

- (b) temperatura em que se observa a primeira gota de líquido na amostra sólida e pela temperatura em que a amostra começa a ferver;
- (c) temperatura em que a amostra sólida se torna um líquido transparente e pela temperatura em que a amostra começa a ferver;
- (d) temperatura em que o sólido começa a se fundir e pela decomposição do sólido.

11. O composto 1 é um sólido pastoso que funde ligeiramente acima da temperatura ambiente. Uma amostra desse material não ferve quando colocada em um banho de óleo e aquecida até 200 °C. O composto é insolúvel em água e em soluções de NaHCO₃ ou HCl a 5%, mas é solúvel em solução de NaOH a 5%. O composto fornece um sólido quando tratado com isocianato de \square -naftila, em presença de piridina como catalisador. Esse derivado sólido obtido foi recristalizado de hexano, obtendo-se um material cristalino, pf. 144.5-146 °C. Qual dos compostos listados à Tabela 1 é consistente com os dados descritos acima?

Tabela 1: Constantes Físicas

Composto	pf / °C	pe / °C
2-metóxi-benzaldeído	38	245
benzofenona	48	305
ácido 4-oxopentanóico	33	246
2-metilfenol	34	202
4-bromofenol	64	238
4-metilnilina	43	200
2,6-dimetilanilina	11	216
3-fenil-2-propen-1-ol	34	250

Links interessantes para o tema:

http://www-structure.llnl.gov/CCW/Fundamentals_of_Crystallization.htm

http://www.xray.ncsu.edu/student_xtal.html

http://xray.chem.ufl.edu/html/crystal_growing_tips.htm#Crystal%20Growing%20Tips

<http://www.aphios.com/Press/050701.htm>