



QFL1423 – Química Orgânica Experimental

Aula 2 – Técnicas Básicas em Química Orgânica

Prof. Dr. Leandro H. Andrade (Sala 11 – Bloco zero) – leandroh@iq.usp.br

Prof. Dr. Reinaldo C. Bazito (Sala 811 – B8I) – bazito@iq.usp.br

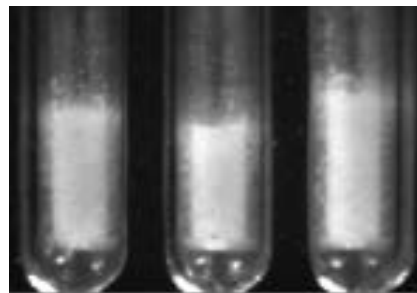


Tópicos da Aula

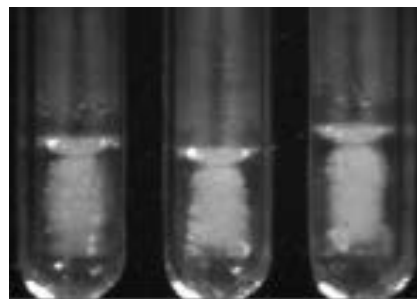
- Propriedades físicas - ponto de fusão
 - ponto de ebulição
- Destilação - simples
 - fracionada
 - a pressão reduzida
 - arraste a vapor
 - misturas azeotrópicas
- Extração - líquido-líquido
 - quimicamente ativa
 - sólido-líquido
- Uso de secantes
- Recristalização



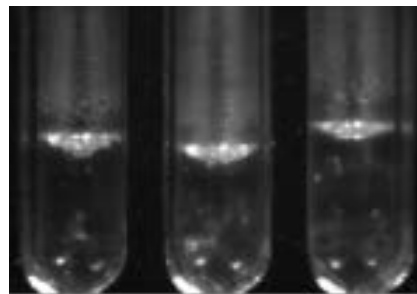
Ponto de Fusão



Início (T1)



Durante



Fim (T2)

<http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Catalog/MPA100c.pdf>

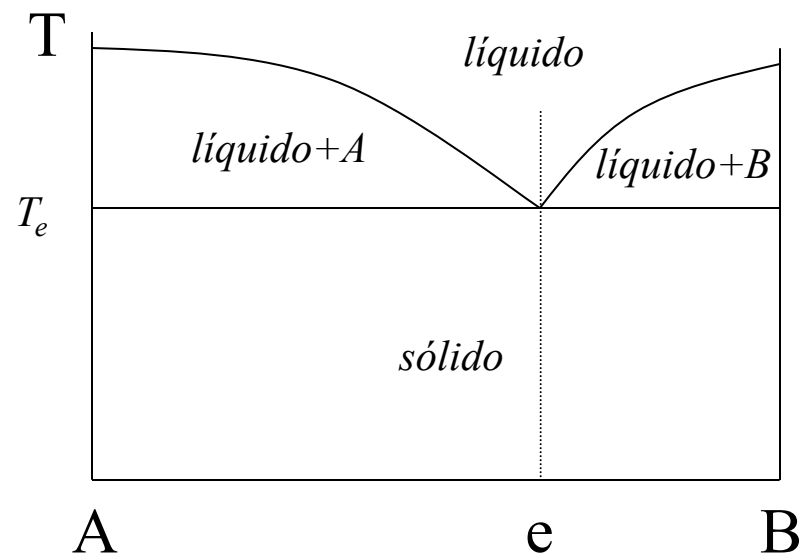
http://www.microquimica.com.br/imgs_novo/fusao.JPG

Faixa de fusão = T1-T2



Ponto de Fusão

- Um composto cristalino puro tem uma faixa de temperatura de fusão bem definida e estreita (aprox. 0,5°C)
- Pequenas quantidades de impurezas (miscíveis ou parcialmente miscíveis) causam um abaixamento do início e alargamento da faixa de fusão
- Ponto de fusão pode ser utilizado como medida de pureza e identidade do composto cristalino
- Exceções (raras) são as misturas eutéticas





Ponto de Ebulição

Normalmente associado a uma destilação

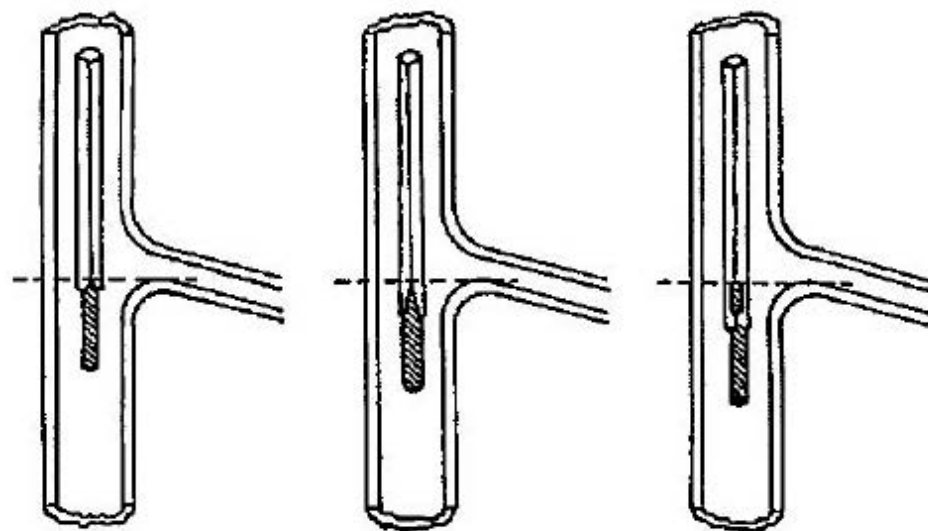
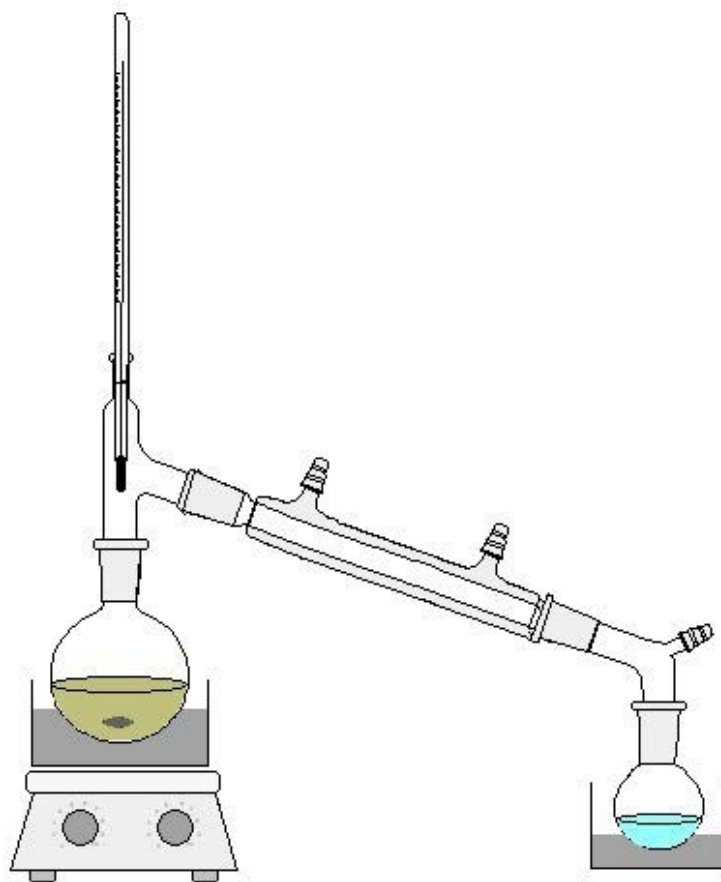


FIG. 5 Position of Thermometer in Distillation Flask

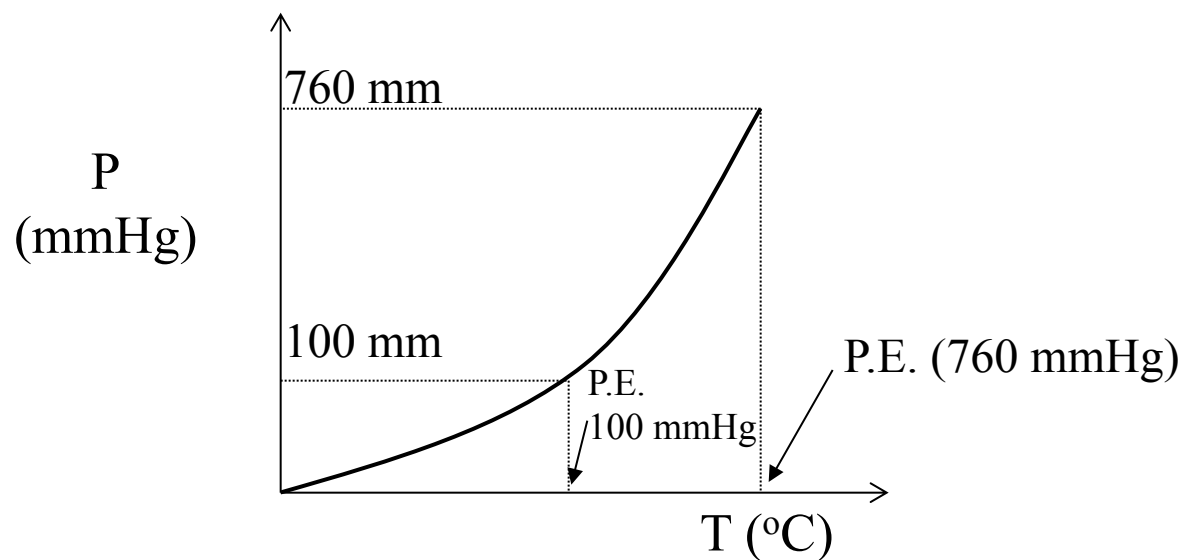
<https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/003/astm.d86.2007.html>

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/7/7d/Simple_distillation_apparatus.jpg



Ponto de Ebulição

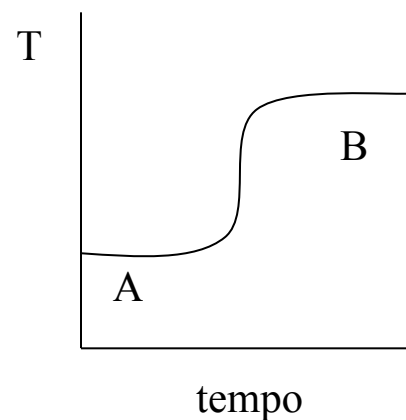
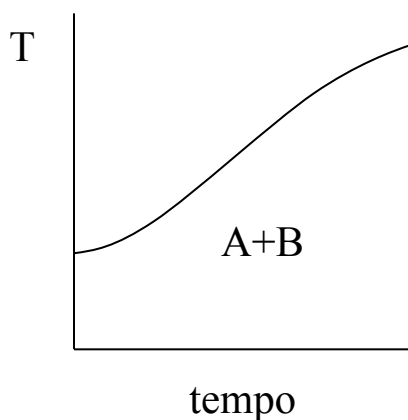
- O ponto de ebulição é uma característica física que depende da pressão em que é medido
- Não é utilizado como medida de pureza devido a incertezas em sua determinação
- Porém, tende a ser utilizado como suporte de identidade





Destilação Simples

- Um líquido puro destila a uma temperatura única → seu ponto de ebulição
- Uma mistura destila a temperaturas variáveis (a uma pressão constante) que dependem da composição da mistura ao longo do processo
- Se a diferença de temperatura dos componentes da mistura for grande ($>100^{\circ}\text{C}$), uma destilação cuidadosa poderá gerar frações puras
- Caso contrário, não é possível separá-los → todas as frações, iniciais e finais, conterão ambos os componentes da mistura

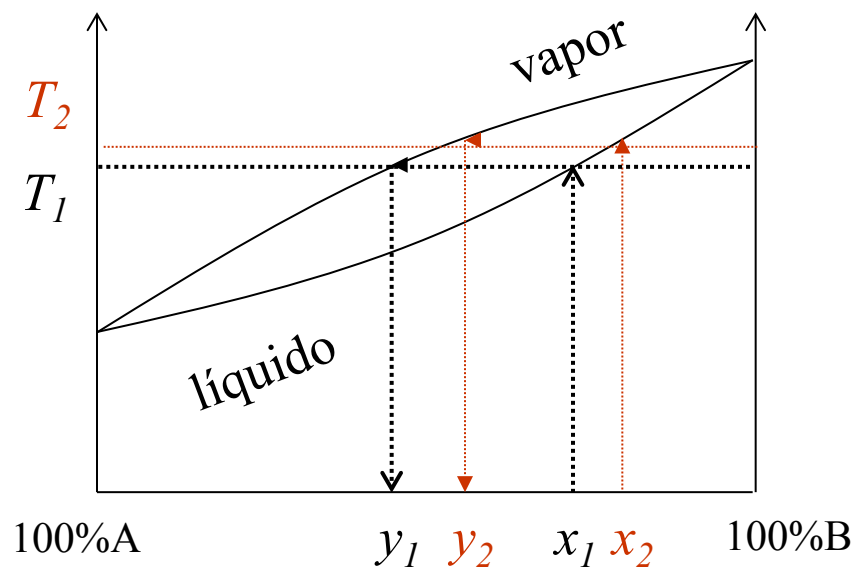




Destilação Simples

Lei de Raoult (misturas ideais): a pressão de vapor total da mistura é a somatória das pressões parciais e depende das frações molares de seus componentes

$$P_{tot} = P_A + P_B = p_A^0 N_A + p_B^0 N_B$$



- Uma mistura A+B de composição x_1 (rico em B), que destila a uma temperatura inicial T_1 , produz um destilado de composição y_1
- Ao perder mais de A, passa a ter composição x_2 , que passa a destilar em T_2 , produzindo um destilado de composição y_2



Destilação a pressão reduzida

- A destilação à pressão reduzida é usada para líquidos de alto ponto de ebulição ou susceptíveis à decomposição térmica
- Utiliza-se bomba de vácuo para gerar pressões entre 0,01 e 100 mmHg
- A destilação à pressão reduzida com frasco rotatório (roto-evaporação) é utilizada para remoção de solventes de baixo ponto de ebulição

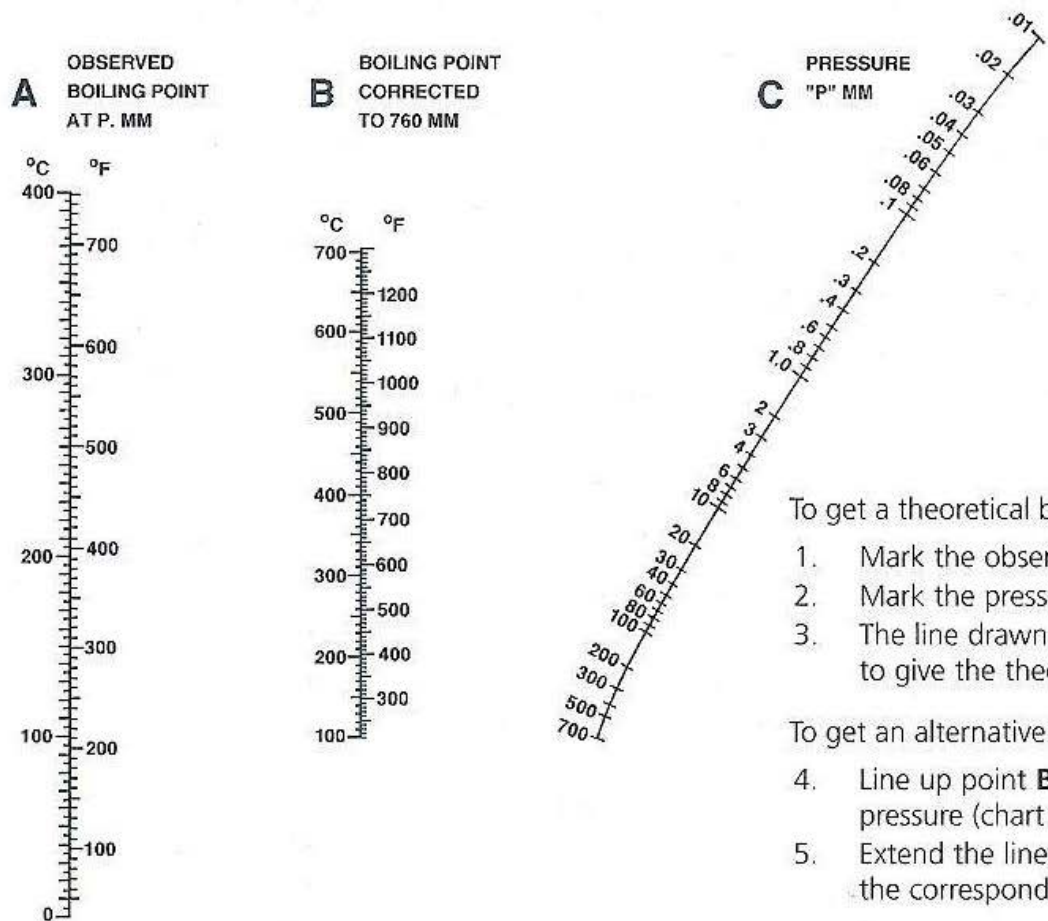
Pressão mmHg	p.e. Água	p.e. clorobenzeno	p.e. benzaldeído	p.e. salicilato de etila
760	100	132	179	234
50	38	54	95	139
30	30	43	84	127
25	26	39	79	124
20	22	34,5	75	119
15	17,5	29	69	113
10	11	22	62	105
5	1	10	50	95



Destilação a pressão reduzida

Nomograph, Wire Gauge, Metric Conversion

Pressure–Temperature Nomograph



To get a theoretical bp @ 760 mm:

1. Mark the observed boiling point on chart **A**.
2. Mark the pressure on chart **C**.
3. The line drawn from point **A** to **C** intersects chart **B** to give the theoretical bp at 760 mm.

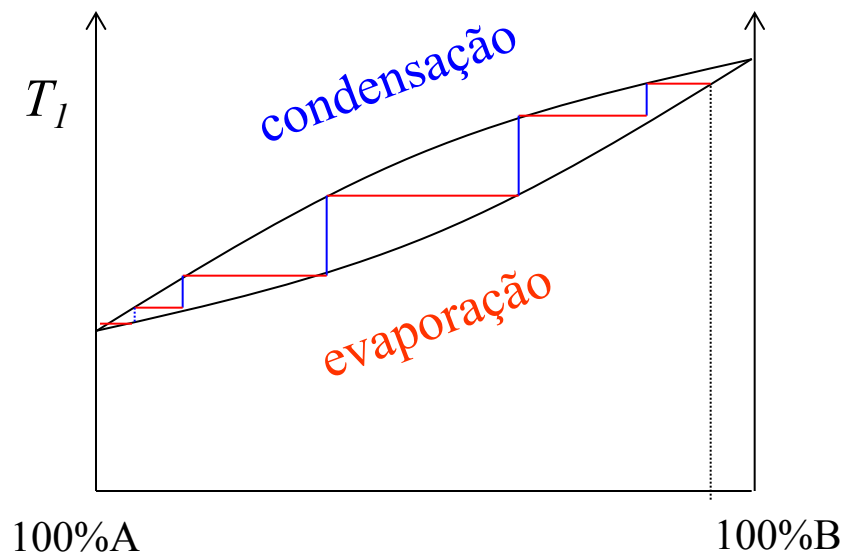
To get an alternative bp/pressure:

4. Line up point **B** figured in step 3 with another pressure (chart **C**).
5. Extend the line **BC** through chart **A** to approximate the corresponding bp.



Destilação fracionada

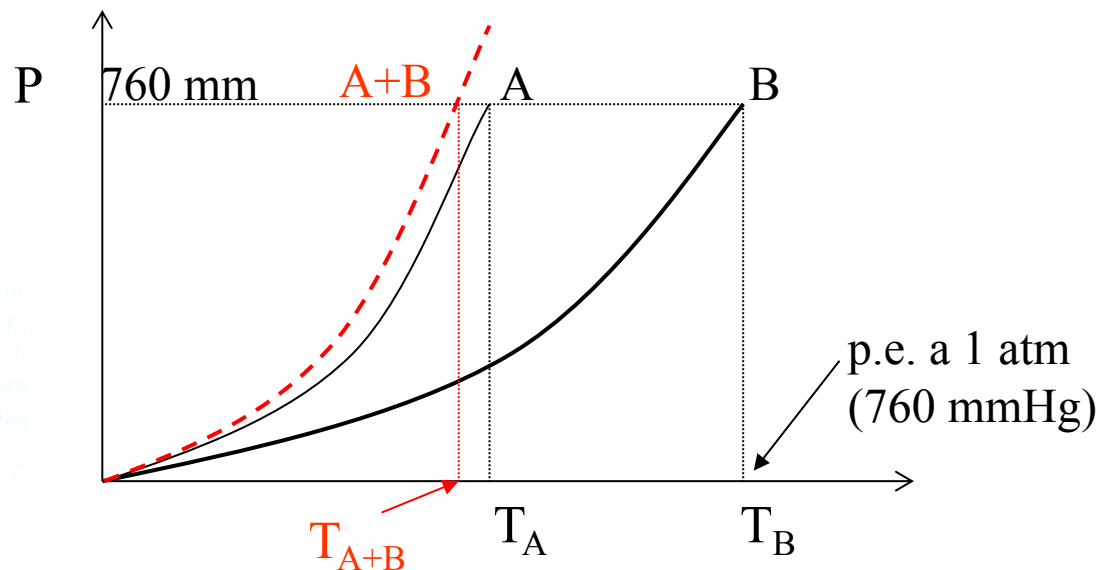
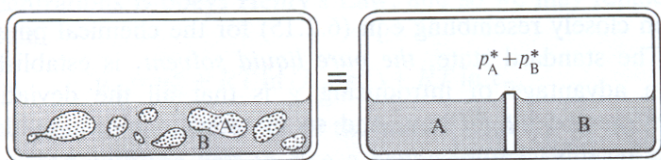
- Um prato teórico é definido como o comprimento da coluna de destilação tal que o vapor saindo do prato tem a mesma composição de vapor que teria com o líquido em um equilíbrio estacionário naquela temperatura
- Deriva o conceito de HEPT (*height equivalent per theoretical plate*)
- Colunas mais utilizadas: Vigreux (espinhos), Dufton (espiral), Hempel (com anéis de Rashing, circulares, ou Fenske, hélice)



Destilação por arraste a vapor

- Método importante de purificação de líquidos de alto PE
- Pode ser feita direta ou indiretamente

$$P_{tot} = p_A^0 + p_B^0$$



Destilação de misturas azeotrópicas

- Do Grego: ebulição sem mudança
- Não é possível separar por destilação
- Destilação de azeotrópico de mínimo é utilizado como método secante

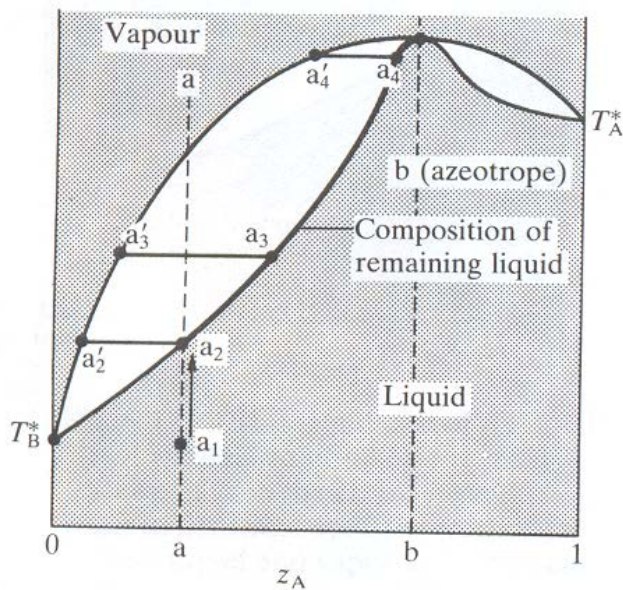


Fig. 8.19. A high-boiling azeotrope. When the mixture at a_1 is distilled, the composition of the remaining liquid changes towards b but no further.

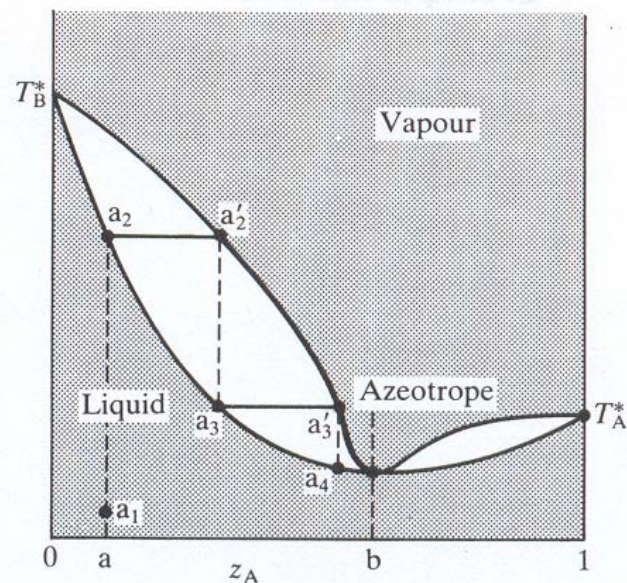


Fig. 8.20. A low-boiling azeotrope. When the mixture at a is fractionated, the vapour in equilibrium in the fractionating column moves towards b .



Extração Líquido-Líquido

- Extração: transferência de um soluto de um solvente para outro

$$K = \frac{C_2}{C_1} \quad \text{onde } K \text{ é o coeficiente de partição}$$

- A extração a partir de várias pequenas porções do solvente 2 é sempre melhor do que uma única a partir de volume equivalente

Solventes típicos	Densidade
Éter de petróleo	0,67-0,69
Éter sulfúrico	0,713
Tolueno	0,867
Brine (salmoura)	1,198
Diclorometano	1,335
Clorofórmio	1,498



Extração quimicamente ativa

- Utiliza-se as propriedades de acidez ou basicidade do soluto a ser extraído;
- Baseia-se na diferença de solubilidade em água do ácido vs. base conjugada;
- Tipicamente, utiliza-se uma solução básica ou ácida diluída para extração do ácido ou base conjugada, respectivamente;

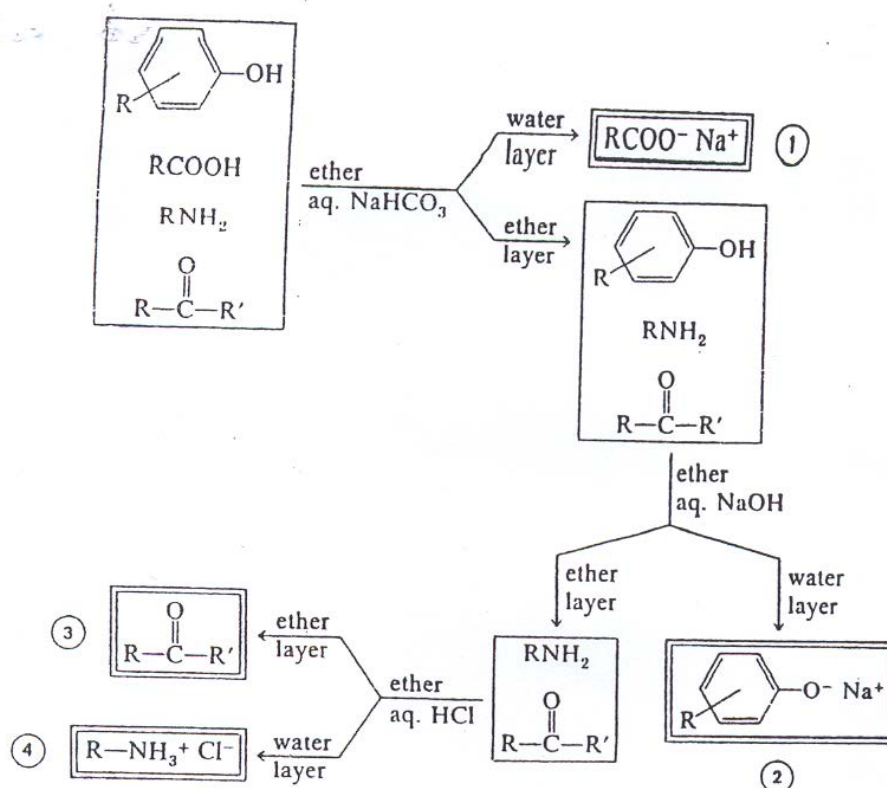


FIGURE 5-2. Separating a four-component mixture by extraction



Extração Sólido-Líquido

- A utilização com um bom solvente pode ser feita pelo método em *batch* (batelada) ou com equipamento de extração Soxlet

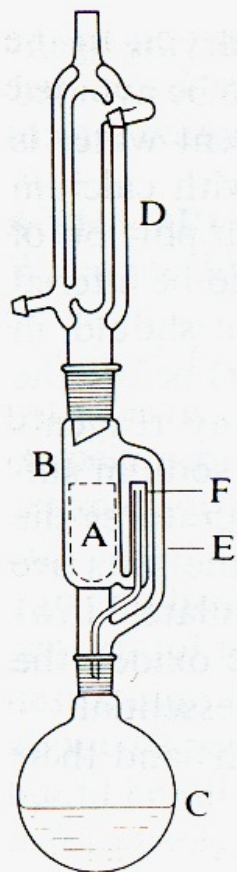


Fig. 2.96

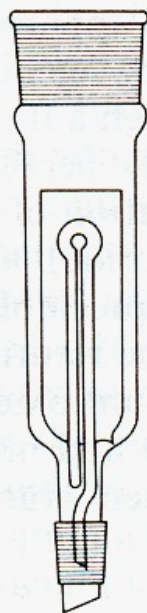
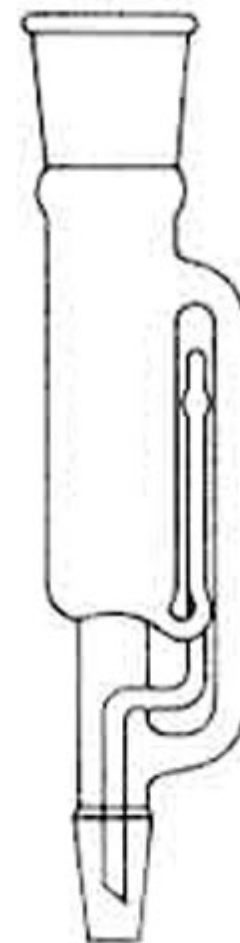


Fig. 2.97





Uso de agentes secantes

- Características desejáveis: (i) não combinar quimicamente com o soluto; (ii) deve ter ação rápida; (iii) ter alta capacidade de absorção de água; (iv) não dissolver no solvente; (v) ser econômico e (vi) não catalisar outras reações (polimerização, autoxidação, condensação, solvólise, etc)
- Secantes por tipo de líquido:
 - Alcoóis: K_2CO_3 , $CaSO_4$, $MgSO_4$, CaO
 - Haletos de alquila e arila: $CaCl_2$, Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $MgSO_4$, P_2O_5
 - Hidrocarbonetos, éteres: $CaCl_2$, Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $MgSO_4$, P_2O_5
 - Aldeídos: Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $MgSO_4$
 - Cetonas: Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $MgSO_4$, K_2CO_3
 - Ácidos orgânicos: Na_2SO_4 , $CaSO_4$, $MgSO_4$
 - Bases orgânicas: $NaOH$, KOH , CaO , BaO

Uso de agentes secantes

TABLE 5-2. Solid Drying Agents Removable by Filtration

	ACIDITY	HYDRATED	CAPACITY*	COMPLETE-NESS†	RATE‡	USE
Magnesium sulfate	Neutral	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	High	Medium	Rapid	General
Sodium sulfate	Neutral	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	High	Low	Medium	General
Calcium chloride	Neutral	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Low	High	Rapid	Hydrocarbons Halides
Calcium sulfate (Drierite)	Neutral	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Low	High	Rapid	General
Potassium carbonate	Basic	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Medium	Medium	Medium	Amines, esters Bases, ketones
Potassium hydroxide	Basic	Rapid	Amines only
Molecular sieves (3 Å or 4 Å)	Neutral	...	High	Extremely high	...	General

*Amount of water removed per given weight of drying agent.

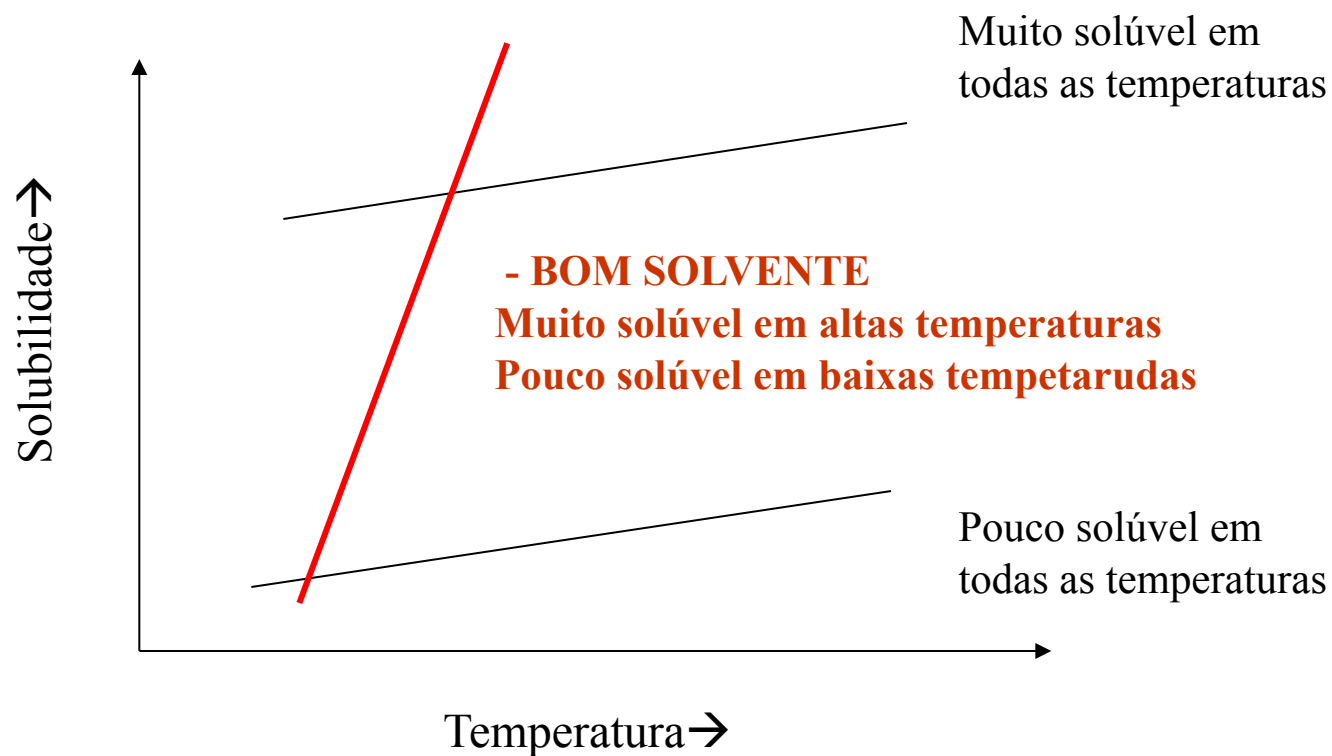
†Refers to amount of H_2O still in solution at equilibrium with drying agent.

‡Refers to rate of action (drying).



Purificação por recristalização

- Purificação se baseia em diferenças de solubilidade entre soluto e impurezas
- O solvente (ou mistura de solventes) ideal é aquele que é um bom solvente a quente (ebulição) e um mau solvente a frio





Purificação por recristalização

- Impurezas insolúveis no solvente a quente são eliminadas na filtração a quente
- Impurezas solúveis no solvente a frio são eliminadas na água-mãe da última filtração
- Impurezas com mesma característica de solubilidade do soluto serão eliminadas pela cristalização (lenta) e, portanto, não-inclusão das mesmas no produto final (cristais)

Escolha do solvente

- Solubilidade é função de polaridade – solvente polar dissolve soluto polar e solvente apolar dissolve soluto apolar (em geral)
- O ponto de ebulição do solvente não deve ser maior do que o ponto de fusão do soluto
- Solvente deve ter pressão de vapor razoavelmente alta para permitir a evaporação (secagem) após filtração dos cristais, na última etapa