



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JATAÍ
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE CIÊNCIAS
EXATAS
CURSO DE BACHARELADO QUÍMICA

QUÍMICA ORGÂNICA EXPERIMENTAL

Júlio Cesar Jerônimo Barbosa
Sueli Maria da Silva
Karla da Silva Malaquias

Ficha catalográfica com número ISBN

SOBRE OS AUTORES

Foto e resumo

Júlio Cesar Jerônimo Barbosa

Sueli Maria da Silva

Karla da Silva Malaquias

APRESENTAÇÃO

A química é a área da ciência que estuda as propriedades e transformações da matéria. Nas universidades essa disciplina é muito útil para ajudar os discentes a adquirirem discernimento para compreender os problemas da sociedade. A química orgânica por sua vez é uma das áreas utilizadas da química para converter a visão popular em novos impulsos, a qual estuda os processos reacionais envolvendo moléculas orgânicas e análise das informações que cada uma destas moléculas carrega. A monitoria por sua vez, busca auxiliar os discentes das universidades que possuem dificuldades nestas e em outras áreas de ensino. Este trabalho, tem como objetivo a divulgação do relato de experiência do monitor bolsistas durante o vigor de suas atividades na monitoria (2018-1), e a confecção de uma apostila contendo práticas de química orgânica para auxiliar os docentes nas práticas laboratoriais.

ÍNDICE

	PRÁTICA	Página
1	Teste de solubilidade	6
2	Reações de formação de cristais	10
3	Reações de ácido-base quimicamente ativa	12
4	Classificação de compostos orgânicos através de reações químicas	17
5	Reações de substituição nucleofílica de primeira e segunda ordem	22
6	Reações de eliminação de primeira e segunda ordem	26
7	Reações de esterificação	30
8	Cromatografia em coluna	32
9	Síntese do AAS	35
10	Atividade enzimática da amilase salivar	38
	ANEXO 1: Modelo relatório	42

1. TESTE DE SOLUBILIDADE

1.1. Introdução

Um importante parâmetro utilizado para a caracterização química é a solubilidade de compostos orgânicos. Através da mesma, é permitido prever a presença ou ausência de grupos funcionais e reatividade em alguns casos. Os testes de solubilidade permitem em uma primeira análise classificar o composto em substância ácida, básica ou neutra. São realizados em água, solução de hidróxido de sódio, solução de bicarbonato de sódio, ácido clorídrico diluído, éter e ácido sulfúrico concentrado. A solubilidade dos compostos orgânicos podem ser divididas em duas categorias principais: a solubilidade decorrente da simples miscibilidade e, a solubilidade resultante de uma reação química (reação ácido-base), a qual estão inter-relacionadas. A primeira é para determinar os solventes apropriados para: recristalização, análises espectrais e reações químicas. Já a segunda é usada para identificar os grupos funcionais. Em geral, compostos com grupos polares e de baixa massa molecular terão solubilidade em água. A presença de grupos ácidos carboxílicos, por exemplo resultará em solubilização em meio básico devido à reação de formação de um sal (carboxilato de sódio). Por outro lado, compostos com grupos básicos (aminas, por exemplo) terão reação em meio ácido gerando um sal de amônio. Os testes de solubilidade estão descritos pelo Esquema 1 e a classificação é apresentado na Tabela 1. 3.

Segurança: O ácido clorídrico e o hidróxido de sódio são corrosivos. O ácido sulfúrico e o ácido fosfórico concentrado provocam queimaduras quando em contato com a pele.

1.2. Objetivo

Determinação da solubilidade de algumas amostras líquidas e sólidas (A, B, C, D e E) para identificação do tipo de grupo funcional que as mesmas devem conter e conseqüentemente determinar qual será o grupo pertencente para cada amostra.

1.3. Parte Experimental

3.1. Testar a solubilidade das amostras A, B, C, D e E seguindo o roteiro apresentado no Esquema 1, ou seja, realizar o primeiro teste com água, caso a substância seja solúvel em água, testar com éter etílico, caso seja insolúvel em água, testar com hidróxido de sódio 5% e assim por diante. Realizar os mesmos testes com as amostras B, C, D e E, separadamente.

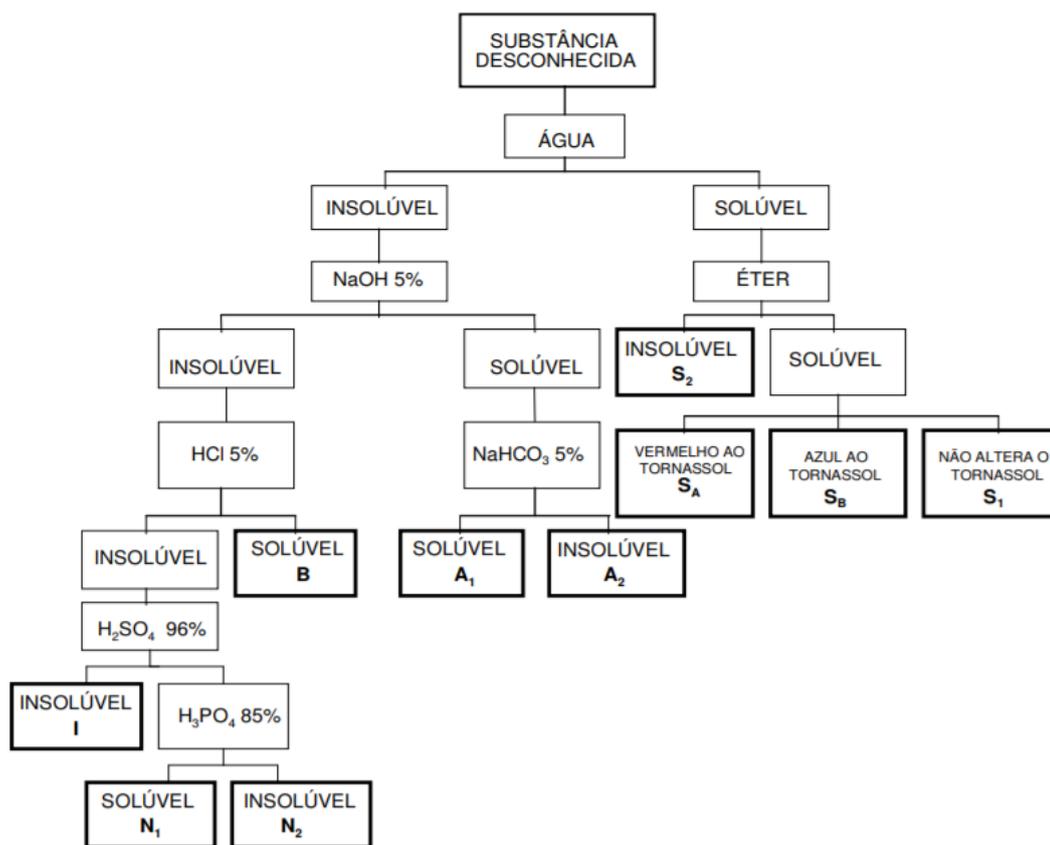
3.2. Inicialmente adicionar 2,0 mL do solvente em um tubo de ensaio. No caso dos ácidos adicionar apenas 1 mL (redução de resíduos).

3.3. Adicionar algumas gotas do líquido (ou alguns cristais do sólido) desconhecido, diretamente no solvente. (Atenção não adicionar grande quantidade de amostra porque a análise visual poderá ser comprometida).

3.4. Agitar cuidadosamente durante alguns minutos, acompanhando visualmente o comportamento do sistema.

3.5. Se houver dissolução completa da amostra, o composto será considerado solúvel no solvente de teste.

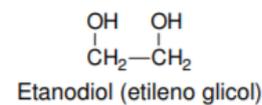
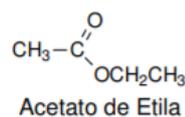
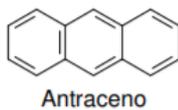
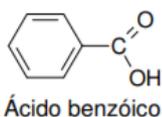
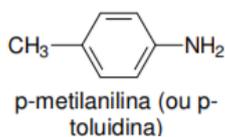
3.6. Se a amostra dissolver em água, o pH deverá ser medido com papel indicador.



Esquema 1: Classificação dos compostos orgânicos pela Solubilidade.

Observações

1. O ácido sulfúrico concentrado pode provocar uma mudança de coloração, indicando um teste positivo de solubilidade.
2. Sólidos desconhecidos que não dissolvem nos solventes citados acima podem ser substâncias inorgânicas.
3. Ao realizar a escrita do relatório, indiquem quais compostos abaixo correspondem às amostras A, B, C, D e E com base na Tabela 1 e nos resultados de solubilidade obtidos experimentalmente. JUSTIFIQUE SUAS RESPOSTAS.



OBS: Alguns destes compostos podem ser alterados antes da aula prática devido à disponibilidade no almoxarifado.

1.4. Tópicos a serem abordados nos relatórios

1. Definição de solubilidade e miscibilidade.
2. Por que determinados compostos orgânicos são solúveis em soluções ácidas e outros são solúveis em soluções básicas? Esta dissolução é devido à solubilidade ou miscibilidade?
3. Por que determinados compostos orgânicos são solúveis em água e éter etílico? Esta dissolução é devido à solubilidade ou miscibilidade?
4. Indique a reação que está ocorrendo, quando for o caso.

Tabela 1. Compostos orgânicos relacionados às classes de solubilidade.

S₂	Sais de ácidos orgânicos, hidrocloreto de amina, aminoácidos, compostos polifuncionais (carboidratos, poliálcoois, ácidos, etc.).
S_A	Ácidos monocarboxílicos, com cinco átomos de Carbono ou menos, ácidos arenossulfônicos.
S_B	Aminas monofuncionais com seis átomos de carbono ou menos.
S₁	Álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, nitrilas e amidas monofuncionais com cinco átomos de carbono ou menos.
A₁	Ácidos orgânicos fortes: ácidos carboxílicos, fenóis com grupos eletrofílicos em posições <i>orto</i> e <i>para</i> , β-dicetonas.
A₂	Ácidos orgânicos fracos: fenóis, enóis, oximas, imidas, sulfonamidas, tiofenóis com mais de cinco átomos de carbono, β-dicetonas, compostos nitro com hidrogênio em α, sulfonamidas.
B	Aminas aromáticas com oito ou mais carbonos, anilinas e alguns oxiéteres.
MN	Diversos compostos neutros de nitrogênio ou enxofre Contendo mais de cinco átomos de carbono.
N₁	Álcoois, aldeídos, metil cetonas, cetonas cíclicas e ésteres contendo somente um grupo funcional; éteres com menos de oito átomos de carbono; epóxidos.
N₂	Alcenos, alcinos, éteres, alguns compostos aromáticos (com grupos ativantes) e cetonas (além das citadas em N ₁).
I	Hidrocarbonetos saturados, alcanos halogenados, haletos de arila, éteres diarílicos, compostos aromáticos desativados.

Obs.: Os haletos e anidridos de ácido não foram incluídos devido à alta reatividade.

1.5 Referências Bibliográficas

1. VOGEL, A. I. Química orgânica: análise orgânica qualitativa. 3 ed. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, S.A. 1981, v. 3.
2. Solomons, T.W., Fryhle, C. B. Organic Chemistry, 8 ed. (2004).
3. Vogel, A., Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 4a Edição, Editora Longman Scientific & Technical, New York, 1987.

2. REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE CRISTAIS

2.1 Introdução

A primeira constatação de que a forma externa simétrica dos cristais poderia ser consequência do arranjo da matéria no interior dos cristais se deve ao dinamarquês Niels Stensen (latinizado Steno, 1638-1686) que percebeu a constância dos ângulos entre faces equivalentes em cristais de uma mesma substância. No século XVIII, René Hauy (1743-1822) propôs que os cristais pudessem ser compostos por partículas minúsculas organizadas de maneira regular, sendo as faces simétricas dos cristais expressões macroscópicas deste arranjo ordenado. Entretanto, apenas no início do século XX foi possível confirmar esta hipótese com os experimentos de difração de raios X em cristais, realizados por Max von Laue, em 1914, e posteriormente por William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, respectivamente pai e filho, em 1915. A quase totalidade dos sólidos naturais e artificiais se encontram no estado cristalino, mas, a nucleação e o crescimento cristalino não fazem parte de nossa observação cotidiana. Não obstante, cristais macroscópicos idiomórficos podem ser produzidos em laboratório através de experimentos simples (e.g. Wood, 1972), pela evaporação à temperatura ambiente de soluções aquosas supersaturadas.

2.2 Objetivo

A exploração dos processos cristalinos, bem como o processo de cristalização em aplicações didáticas

2.3 Parte Experimental

Para realização deste experimento, utilizou-se os seguintes materiais e reagentes: béqueres de vidro (250 ml), bastão de vidro, gaze, elástico, palitos de madeira, balança de precisão, termômetros e agitador magnético. Os compostos utilizados e suas respectivas solubilidades a 20 °C estão relacionados na Tabela 1.

As soluções serão preparadas por dissolução em 100 ml de água destilada à

temperatura ambiente, com 10 % em peso de excesso soluto além da saturação; o excesso de soluto é utilizado para supersaturar a solução e evitar que haja perda da semente de cristalização no momento em que esta é inserida na solução. Cobrir com gaze a solução para evitar a queda de partículas externas na solução. Deve-se ressaltar que os compostos usados nos experimentos são de baixo custo e têm aplicações diversas em nossa vida cotidiana, seja na farmacologia, culinária ou em indústrias de transformação. Na primeira fase dos experimentos irá obter-se sementes de cristalização, que são pequenos cristais que posteriormente serão imersos em solução para crescimento e obtenção dos cristais macroscópicos. Reservar as sementes obtidas a partir de solução supersaturada em repouso em recipiente aberto de vidro, com grande superfície livre para evaporação (20 x 30 cm). Por fim, imergir as sementes em soluções supersaturadas para observação do crescimento cristalino, presas por linha com um nó corrediço e suspensas na solução por um palito de madeira atravessado na abertura do béquer. As medidas das taxas de crescimento cristalino e de evaporação deveram ser efetuadas em intervalos de 48 horas, durante duas semanas..

2.4 Tópicos a serem abordados nos relatórios

i. Definição de nucleação e quais fatores podem influenciar no tamanho dos cristais.

ii. Qual importância da filtragem no processo experimental.

iii. Qual a aplicação industrial para os processos de cristalização.

2.5 Referências Bibliográficas

https://www.ige.unicamp.br/terraeducativa/v10_2/PDF10-2/Tdv10-101-2.pdf

3. REAÇÕES DE ÁCIDO-BASE QUIMICAMENTE ATIVA

3.1 Introdução

A extração, ou separação líquido-líquido, consiste transferência de um soluto solubilizado em um solvente para outro solvente. O soluto é extraído de um solvente para outro, porque este é mais solúvel no segundo solvente do que no primeiro. Os dois solventes não podem se misturar (miscíveis), e devem formar duas fases ou camadas separadas, para que esse procedimento funcione. Os solventes, imiscíveis em água, mais utilizados são: éter etílico, hexano, éter de petróleo e diclorometano. Por exemplo, a cafeína, um produto natural, pode ser extraída de uma solução aquosa agitando-a sucessivamente com várias porções de diclorometano.



A = O solvente 1 contém uma mistura de moléculas (brancas e pretas). Deseja-se separar as moléculas brancas por extração. Um segundo solvente (sombreado), que é imiscível com o primeiro e menos denso, é adicionado e ambos são agitados dentro do funil.

B = Após a separação das fases, a maioria das moléculas brancas, mas nem todas, foram extraídas para o novo solvente, indicando a necessidade de uma nova extração.

C = Com a separação das duas camadas, as moléculas brancas e pretas, foram parcialmente separadas. A maioria das extrações consiste de uma fase aquosa e uma fase orgânica. Para extrair uma substância de uma fase aquosa, deve ser usado um solvente orgânico e imiscível com água. O solvente que têm uma densidade menor do que a da água (1,00 g/mL) constituirá a camada superior na separação, quando forem misturados com a água. A seguir estão apresentados alguns solventes e suas respectivas densidades.

Tabela 1. Densidades de alguns solventes utilizados pra separação líquido-líquido.

Solvente	Densidade (g/mL)
Éter Etílico	0,71
Tolueno	0,87
Água	1,00
Diclorometano (cloreto de metileno)	1,33
Clorofórmio	1,48

Métodos de Separação Líquido-Líquido As extrações podem ser agrupadas em 3 categorias: ⇒ A primeira categoria: envolve extração ou "lavagem" numa mistura orgânica com água. As lavagens com água são utilizadas para remover materiais altamente polares como sais orgânicos, ácidos ou bases fortes. Muitos compostos orgânicos contendo menos que cinco carbonos são solúveis em água. ⇒ A segunda categoria: é feita com uma solução ácida diluída (ácido clorídrico 5%). As extrações ácidas pretendem remover compostos básicos, em particular, aminas orgânicas. A base é convertida em seu correspondente cátion e fica acompanhada do ânion do ácido usado na extração (Formação de um sal). Os sais de bases orgânicas são solúveis em solução aquosa, e são extraídos da fase orgânica. ⇒ A terceira categoria é a extração com uma solução básica diluída (hidróxido de sódio 5%). Nas extrações básicas, compostos ácidos são convertidas em seus respectivos ânions (Formação de um sal). O sal é solúvel na fase aquosa, sendo extraído da fase orgânica pela solução básica.

Para agitação do funil de separação, inicialmente, deve-se apoiar o funil de separação em um anel metálico preso em um suporte metálico e verificar a ausência de vazamentos na tampa e torneira do funil. Em seguida, fechar a torneira do funil antes de adicionar a solução a ser extraída e o solvente de extração. Tampar o funil de separação e agitar delicadamente segurando a tampa firmemente com uma das mãos e a outra próxima a torneira, pois os dois solventes imiscíveis fazem pressão quando misturados. Esta pressão pode forçar a tampa para fora do funil de separação. O funil de separação deve ser segurado com as duas mãos.

A pressão do funil deve ser liberada segurando-o de cabeça para baixo e abrindo vagarosamente a torneira. Geralmente o ruído dos vapores que sai pela

abertura pode ser ouvido. Deve-se continuar a agitar e abrir a torneira até que o ruído não seja mais ouvido. O funil é então colocado no anel metálico e a tampa é removida imediatamente. Após a separação de fases, deve-se abrir a torneira e drenar a maior parte da camada inferior.

Por fim, fechar a torneira quando a interface entre as fases superior e inferior já comece a entrar na torneira e, realizar o recolhimento da camada superior remanescente

3.2 Objetivo

Separar os componentes de uma mistura de três compostos orgânicos através da extração com solventes quimicamente ativos.

3.3 Parte Experimental

Pesar 1 g de ácido benzóico, 1 g de p-toluidina e 1 g de naftaleno em um béquer de 150 mL e adicionar 30 mL de clorofórmio ao mesmo e agitar até a completa solubilização. Esta solução vai se chamar fase orgânica. Em seguida, transferir a mistura para o funil de separação e adicionar 15 mL da solução básica (NaOH 5%).

Agitar a mistura por aproximadamente 30 segundo e esperar a completa separação de fases. Coletar a fase orgânica num erlenmeyer de 125 mL e recolher a fase aquosa para o Béquer A (Béquer de 150mL). Retornar a fase orgânica para o funil de separação. Adicionar mais 15 mL de solução NaOH 5% ao funil de separação, agitar, coletar a fase orgânica num erlenmeyer de 125 mL e recolher fase aquosa para o Béquer A. Retornar a fase orgânica para o funil de separação.

Adicionar 15 mL de água ao funil de separação, agitar, coletar a fase orgânica num erlenmeyer de 125 mL e recolher a fase aquosa para o Béquer A. Retornar a fase orgânica para o funil de separação. Adicionar 15 ml da solução ácida (HCl 5%). Agitar a mistura por aproximadamente 30 segundo e esperar a completa separação de fases. Coletar a fase orgânica num erlenmeyer de 125 mL e recolher a fase aquosa para o Béquer B (Béquer de 150mL). Retornar a fase

orgânica para o funil de separação. Adicionar mais 15 mL de solução HCl 5% ao funil de separação, agitar, coletar a fase orgânica num erlenmeyer de 125 mL e recolher fase aquosa para o Béquer B. Retornar a fase orgânica para o funil de separação. Adicionar 15 mL de água ao funil de separação, agitar, coletar a fase orgânica num erlenmeyer de 125 mL e recolher a fase aquosa para o Béquer B.

Adicionar cerca de 3 g de cloreto de cálcio ao erlenmeyer e agitar ocasionalmente por 15 minutos. Realizar uma filtração simples do conteúdo do erlenmeyer para um béquer previamente pesado e identificado (Béquer C). Este procedimento retira o agente secante por filtração. Deixar o béquer C na capela até a completa evaporação do clorofórmio. Pesar o béquer C seco e determinar a porcentagem do composto orgânico recuperado. Qual composto foi recuperado no béquer C?

Recuperar o composto do béquer A pela mudança do meio, de básico para ácido, ou seja, adicione HCl 15% até que não se observe um aumento no precipitado (pH ácido). Filtrar o conteúdo do béquer A em um Funil de Buchner (Filtração a Vácuo) contendo um papel filtro previamente pesado. Qual composto ficou retido no papel filtro e está sendo recuperado?

Esperar o papel filtro com o resíduo do béquer A secar por uma semana. Pesando este papel filtro e calcular a porcentagem do composto orgânico recuperado.

Recuperar o composto do béquer B pela mudança do meio, de ácido para básico, ou seja, adicione NaOH 15% até que não se observe um aumento no precipitado (pH básico). Filtrar o conteúdo do béquer B em um Funil de Buchner (Filtração a Vácuo) contendo um papel filtro previamente pesado. Qual composto ficou retido no papel filtro e está sendo recuperado?

Esperar o papel filtro com o resíduo do béquer B secar por uma semana.

Pesando este papel filtro e calcular a porcentagem do composto orgânico recuperado.

	Composto Extraído A	Composto Extraído B	Composto Extraído C
Composto			
Massa do béquer ou papel filtro vazio			
Massa do béquer ou papel filtro contendo o composto seco			
Rendimento (%)			

3.4 Tópicos a serem abordados nos relatórios

1 - Mostre as reações que estão envolvidas nas extrações de solventes quimicamente ativos. Inclusive nas reações de recuperação dos compostos.

2 - Quais as características de um bom solvente para que possa ser usado na extração de um composto orgânico em uma solução aquosa?

3 - Qual fase (superior ou inferior) será a orgânica se uma solução aquosa for tratada com: a) éter etílico b) clorofórmio c) acetona d) n-hexano e) benzeno

4 - Por que a água é geralmente usada como um dos solventes na extração líquido-líquido?

5 - Pode-se usar etanol para extrair uma substância que se encontra dissolvido em água?

3.5 Referências Bibliográficas

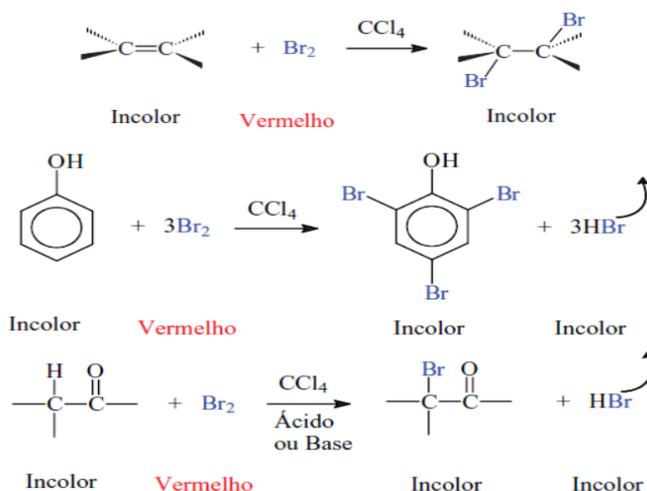
1. VOGEL, A. I., Química orgânica: Análise Orgânica Qualitativa. 3. ed, Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico SA, 1981. v. 1.

2. VOLLHARDT, K. P. C., SCHORE, E. N., Química Orgânica: Estrutura e Função. Bookman Companhia Editora. 4a ed. Porto Alegre-RS. 2004. 3. SOLOMONS, T.W.G. Química Orgânica, Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, 8ª. ed., Rio de Janeiro, 2006.

4. CLASSIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ATRAVÉS DE REAÇÕES QUÍMICAS

4.1 Introdução

Os testes para grupos funcionais envolvem reações orgânicas estudadas nas disciplinas anteriores, com a particularidade de serem selecionadas reações que apresentem um indício visível de sua ocorrência, como a mudança de cor, formação de um precipitado ou desprendimento de gás. Estes testes não devem ser analisados individualmente, mais sim em conjunto, para poder chegar a conclusões acertadas sobre qual ou quais os grupos funcionais presentes na substância analisada. O primeiro teste é o do descoloramento de uma solução de Br₂/CCl₄ 5%. Esta solução apresenta uma coloração avermelhada característica do Br₂ e seu descoloramento indica que o bromo foi incorporado à molécula. Esse descoloramento pode ocorrer por reação de adição ou por reação de substituição. A reação de adição ocorre sem desprendimento de gás e indica a presença de insaturação (alcenos ou alcinos). A reação de substituição ocorre devido à presença de hidrogênio ativo, presente em compostos aromáticos com grupos fortemente ativadores como fenóis e aminas, ou em compostos com hidrogênio α-carbônico como cetonas e ésteres. Neste caso o descoloramento é acompanhado pelo desprendimento de HBr, que pode ser ouvido se aproximarmos o tubo de ensaio do ouvido.



4.2 Objetivo

Realizar a determinação de grupos funcionais através do método de reações

químicas.

4.3 Parte Experimental

Teste com bromo em tetracloreto de carbono: dissolver, em um tubo de ensaio, cerca de 0,1g da amostra sólida ou 0,2 mL (5 gotas) da amostra líquida em 2 mL de tetracloreto de carbono e adicionar gota a gota, com agitação, uma solução a 5% de bromo em tetracloreto de carbono, até persistir a coloração do bromo. O descoloramento da solução de bromo, sem despreendimento de vapores de ácido bromídrico caracteriza a presença de insaturação (C=C), indicando reação de adição. O descoloramento da solução de bromo, acompanhado do despreendimento de ácido bromídrico, é evidência de uma reação de substituição e é característico de compostos contendo hidrogênio ativo.

Teste com permanganato de potássio (teste de Bayer): dissolver, em tubo de ensaio, cerca de 0,1g da amostra sólida ou 0,2 mL (5 gotas) da amostra líquida em 2 mL de água ou acetona e adicionar, gota a gota, uma solução aquosa 2% de permanganato de potássio, até persistir a coloração violeta do permanganato. A mudança de coloração do reagente é indicativo da presença de insaturação ou de grupamentos oxidáveis. em repouso durante 5 minutos, com agitação ocasional. Uma leve modificação de coloração poderá indicar a presença de impurezas.

Teste com anidrido crômico (teste de Jones): dissolver, em um tubo de ensaio, cerca de 10mg da amostra sólida ou 1 gota da amostra líquida em 1 mL de acetona e adicionar 1 gota de solução aquosa de anidrido crômico em ácido sulfúrico. Álcoois primários e secundários reagem imediatamente com formação de suspensão opaca de coloração azul-esverdeada. Os álcoois terciários não reagem, permanecendo a coloração alaranjada do reativo.

Teste com ácido clorídrico/cloreto de zinco (teste de Lucas): Colocar, em um tubo de ensaio seco, cerca de 1 mL da amostra e 10 mL do reagente ácido clorídrico/cloreto de zinco. Fechar o tubo, agitar e deixar em repouso. Álcoois terciários reagem imediatamente com aparecimento de emulsão seguida de separação de fases. Álcoois secundários apresentam uma turvação após 5 minutos e separação de fases após 10 minutos. Álcoois primários não reagem

nestas condições. Teste do cloreto férrico: Diluir cerca de 0,1g ou 1 gota da amostra em 10 mL de água ou etanol e adicionar 1 a 3 gotas da solução de cloreto férrico a 1%. O aparecimento imediato de coloração é característico da presença de fenóis ou enóis.

Teste com hidróxido de sódio a 5%: Em um tubo de ensaio colocar 0,1g da amostra sólida ou 0,2 mL (5 gotas) da amostra líquida e adicionar cerca de 1 mL da solução de NaOH 5%. A solubilização da amostra indica a presença de componentes ácidos.

Teste com bicarbonato de sódio: Em um tubo de ensaio colocar 0,1g da amostra sólida ou 0,2 mL (5 gotas) da amostra líquida e adicionar cerca de 1 mL da solução de NaHCO₃. A solubilização da amostra seguida de liberação de dióxido de carbono indica a presença de componentes ácidos. Teste com a 2,4-Dinitrofenil-hidrazina (2,4-DNPH): Dissolver 3g de 2,4-Dinitrofenil-hidrazina em 15 mL de H₂SO₄ concentrado. Esta solução é adicionada, com agitação, a 20 mL de água e 70 mL de etanol a 95%.

Deixar esfriar e filtrar. Em um tubo de ensaio dissolver 0,1g da amostra sólida ou 0,2 mL (5 gotas) da amostra líquida em 2 mL de etanol e adicionar cerca de 3 mL de uma solução de 2,4-DNPH, recentemente preparada. Agitar vigorosamente, e, se não houver o aparecimento de precipitado, deixar em repouso por 15 minutos. Aldeídos e cetonas formam um precipitado insolúvel. Distinção entre aldeídos e cetonas (teste de Tollens): Em um tubo de ensaio colocar 2 mL de uma solução de AgNO₃ 5% e adicionar 1 gota de uma solução diluída de NaOH 10%. Juntar gota a gota uma solução de NH₄OH 2%, agitando até o desaparecimento do precipitado de óxido de prata. Em um tubo de ensaio colocar 1 mL do reativo de Tollens (recentemente preparado) e duas gotas da amostra líquida ou 0,1 g do sólido. Não agitar. O aparecimento de um espelho de prata é característico de presença de aldeído. Havendo necessidade, poderá ajustar o pH do meio pela adição de 1 gota da solução de NaOH a 10% e/ou aquecer levemente o tubo de ensaio na chama de um bico de Bunsen.

4.4 Tópicos a serem abordados nos relatórios

1. O que é análise orgânica?

2. Quais as etapas da análise orgânica?
3. Para que serve a análise orgânica?
4. Como você procederia para identificar uma substância orgânica desconhecida?
5. Como saber se uma substância é orgânica ou inorgânica?
6. Como você testaria a presença de carbono e hidrogênio na estrutura?
Qual o sinal positivo?
7. Como você testaria a presença de N na estrutura?
8. Como você testaria a presença de S na estrutura?
9. Como você testaria a presença de halogênio na estrutura? Como diferenciar os halogênios?
10. Para que serve o teste de solubilidade?
11. Quais classes de substâncias são solúveis em HCl 10%
12. Quais classes de substâncias são solúveis em NaOH 5%
13. Quais classes de substâncias são solúveis em NaHCO₃ 5%
14. Quais classes de substâncias são solúveis em H₂SO₄ conc.
15. Quais classes de substâncias são solúveis em água mais insolúveis em éter?
16. Quais classes de substâncias são solúveis em água e em éter?
17. Quais propriedades físicas podemos medir facilmente no laboratório?

4.5 Referências Bibliográficas

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., ENGEL, R. G. Química Orgânica Experimental: Técnicas de escala pequena. 2^a. Ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.

EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic Chemistry. USA, McGraw-Hill, 1989.

FIESER, L. F., WILLIAMSON, K. L. Organic Experiments. 8th. Ed. USA, Houghton Miffl in, 1998.

5. REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM

5.1 Introdução

As reações de Substituição Nucleofílica (S_N) em átomo de carbono saturado constituem uma classe de grande importância na química orgânica. A partir delas, é possível a síntese de uma variada gama de compostos, um número elevado de diferentes processos, sendo assim, muito importantes do ponto de vista prático. Outra aplicabilidade é o papel no desenvolvimento das teorias dos mecanismos das reações orgânicas. São divididas em duas classes, mono e bimoleculares, S_N1 e S_N2 . Fatores como: tipo de substrato, força do nucleófilo, solvente e grupo abandonador, definirão qual processo é favorecido.

Uma reação do tipo S_N1 muito comum ocorre entre álcoois terciários na presença de um ácido halogenado. O ácido pode ser adicionado diretamente ao álcool, na presença ou não de um catalisador, sendo o derivado halogenado preparado "*in situ*".

Nesta prática será sintetizado o cloreto de t-butila via uma reação S_N1 . O produto será caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e pelo teste do nitrato de prata.

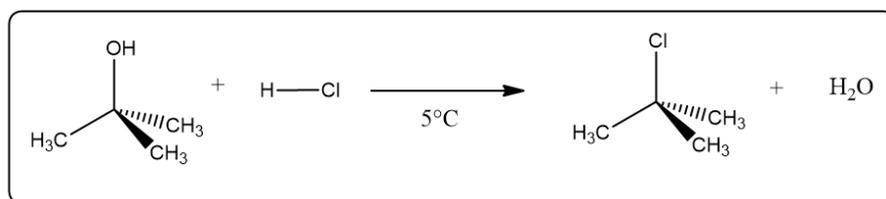


Figura 1. Processo de formação do cloreto de terc-butila

5.2 Objetivo

O objetivo deste experimento é a síntese de compostos através das reações de substituição nucleofílica de primeira ordem.

5.3 Parte Experimental

5.4 Materiais e reagentes

Agitador magnético, suporte universal, garras, manta de aquecimento, funil, balão de fundo chato de 250 mL, proveta de 100 mL, barra magnética, balão de fundo redondo de 100mL condensador de bolas, condensador reto e conexões para destilação simples, funil de separação, Erlenmeyer de 125 mL, sulfato de sódio anidro, álcool t-butílico, ácido clorídrico concentrado a 5°C.

Purificação do solvente: destilação do t-butanol

Solventes orgânicos de diferentes graus de pureza são comercialmente disponíveis com indicações da quantidade e da natureza das impurezas presentes. A seleção do grau de pureza de determinado solvente está condicionada à finalidade de seu emprego, à sua disponibilidade e à seu custo. Portanto, dependendo do caso, é possível empregar solventes com pequenas quantidades de água (substância largamente presente em todos os solventes orgânicos) ou de outras impurezas. Entretanto, quando os níveis de impurezas, incluindo umidade, são inaceitáveis para um objetivo particular, ou quando grandes volumes de solventes são necessários, é frequentemente mais econômico purificar solvente de grau comercial. Solventes de graus apropriados de pureza são usados nos processos de síntese, de isolamento (extração) e de purificação (recristalização).

Para a purificação do t-butanol será empregada a destilação simples; ponto de ebulição: 82 °C.

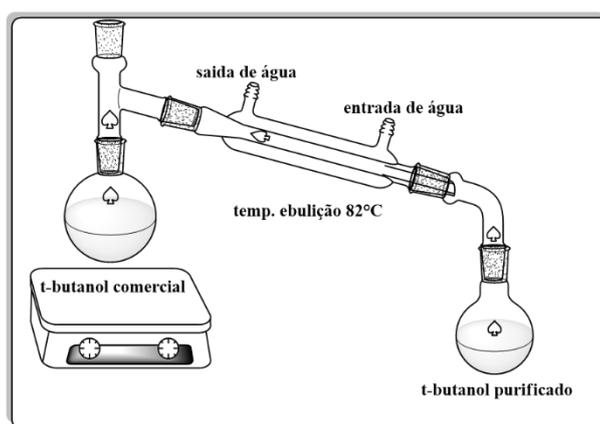


Figura 2. Sistema de destilação simples para o t-butanol

Síntese do cloreto de t-butila

Em um balão de fundo chato de 250 mL adicione 70 mL de HCl concentrado previamente **resfriado na geladeira a 5 °C**. Adicione, cautelosamente, 20 g de álcool t-butílico em pequenas porções e com leve agitação, **Figura 3(A)**. Após o término da adição, deixe o balão a temperatura ambiente e agite suavemente durante 20 minutos, **Figura 3(B)**. Transfira o conteúdo do balão para um funil de separação e aguarde a nítida separação de fases. Retire a fase ácida e lave a fase orgânica com 3 porções de 30 mL de solução de bicarbonato de sódio a 10%. Em seguida lave a fase orgânica com 3 porções de 30 mL de água gelada. Transfira a fase orgânica para um Erlenmeyer e adicione o agente secante sulfato de sódio anidro, **Figura 3(C)**. Deixe o sistema em repouso por 30min, filtre coletando o filtrado diretamente em um balão de destilação de 100 mL **pesado**, **Figura 3(D)**.

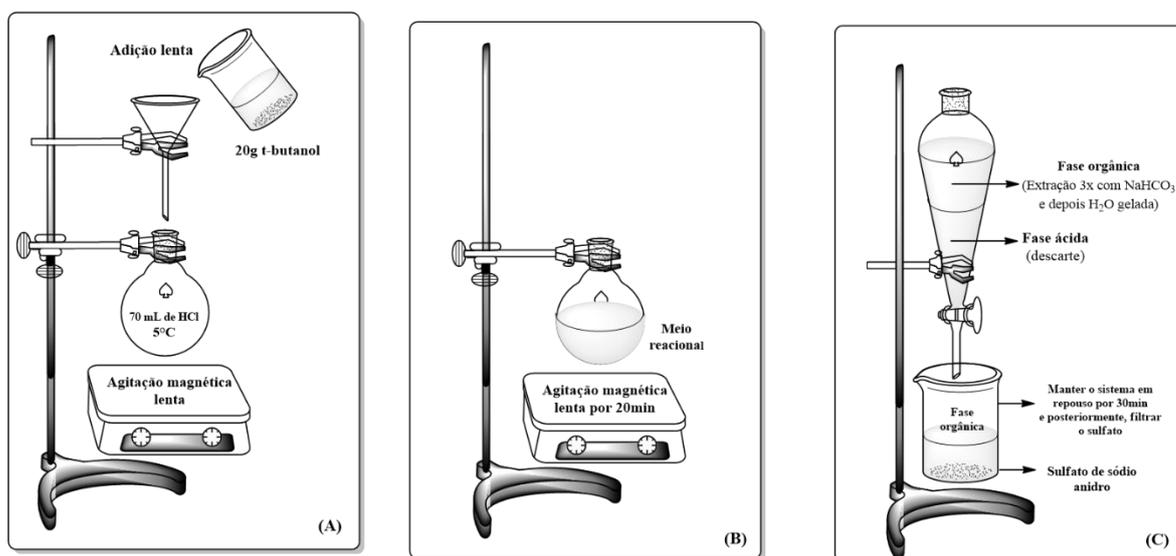


Figura 3. (A) Adição do t-butanol ao HCl concentrado. **(B)** meio reacional em agitação lenta por 20min. **(C)** extração líquido-líquido da fase orgânica e adição do sulfato de sódio anidro para secagem.

Destile o meio reacional com equipamento de destilação simples (temperatura da de ebulição do cloreto de t-butila 49-51°C) e recolha a fração um **Erlenmeyer de massa conhecida** imerso em gelo, **Figura 3(E)**.

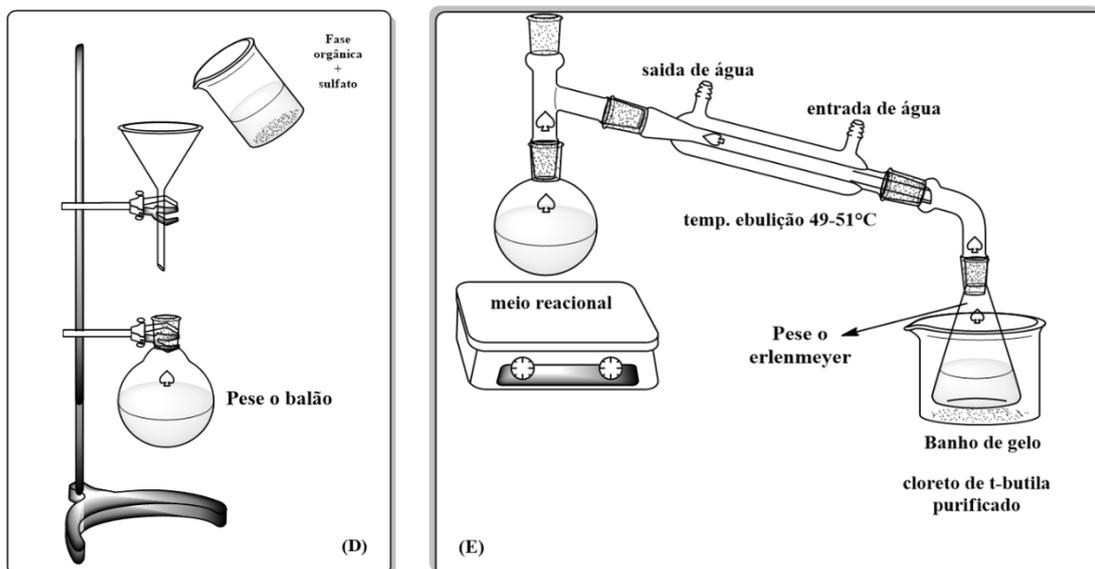


Figura 3. (D) Filtração do meio reacional. **(E)** Destilação do cloreto e t-butila.

5.4 Tópicos a serem abordados nos relatórios

- Discorrer sobre as reações de substituição nucleofílica, importância e aplicações.
- Discorrer sobre a importância da purificação dos solventes na síntese orgânica.
- Propor o mecanismo de formação do cloreto de t-butila.
- O HCl foi adicionado em excesso? Calcule o volume HCl necessário para reagir com 20 g t-butanol.
- Calcule o rendimento da reação.
- Quais sinais característicos no espectro de IV caracterizam a formação do produto.
- O teste com nitrato de prata mostrou-se eficiente?

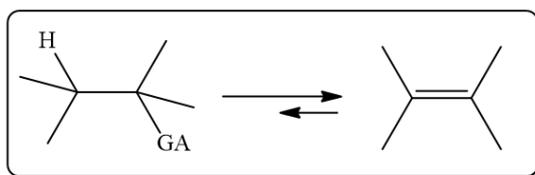
5.5 Referências Bibliográficas

Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*. 2ª Ed.; Oxford; 2012.

6. REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM

6.1 Introdução

Nas reações de eliminação há quebra de duas ligações sigma para a formação de uma ligação π . Assim como ocorre nas reações de substituição nucleofílica, há duas vias mais comuns para as reações de eliminação: E_1 e E_2 . No processo de primeira ordem, há formação de um carbocátion; nos processos de segunda ordem o mecanismo é concertado.



Quando álcoois são tratados com ácidos fortes, ocorre a eliminação de uma molécula de água, este tipo de reação é chamado de reação de desidratação. Dois pontos importantes devem ser destacados:

- Deve-se escolher um ácido que não gere uma base conjugada que possibilite uma reação de substituição, acarretando na formação de subprodutos.
- Escolher as condições que impossibilitem a reversibilidade da reação, deslocando-se assim, o equilíbrio para no sentido de formação dos produtos e não dos materiais de partida.

6.2 Objetivo

Realização da síntese de compostos através das reações de eliminação de primeira e segunda ordem.

6.3 Parte Experimental

6.3.1 Materiais e reagentes

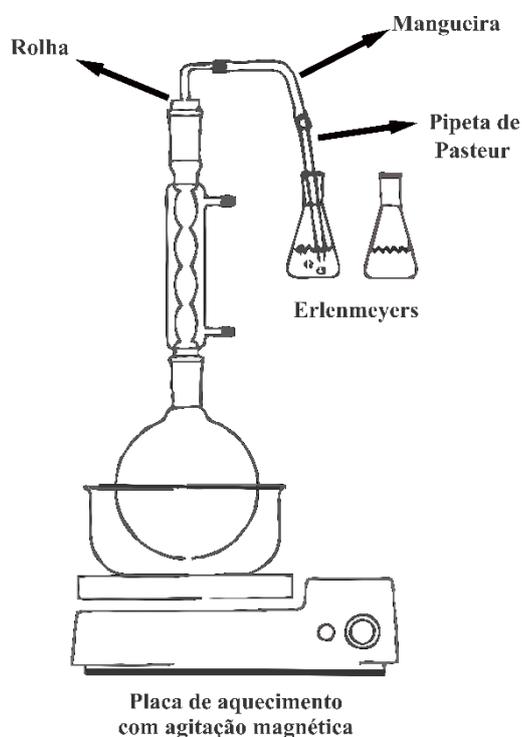
Agitador magnético, suporte universal, garras, placa de aquecimento, funil, proveta de 100 mL, barra magnética, balão de fundo redondo de 100mL, condensador de bolas, conexões para destilação simples, funil de separação,

Erlenmeyer de 125 mL, espátulas, béquer, tubos de ensaio, ácido Oxálico, de *terc*-butanol, KMnO_4 , HCl , H_2SO_4 , solução de bromo.

6.3.2 Métodos

Síntese e caracterização do gás isobutileno

Em um balão de fundo redondo de 100 mL contendo uma barra magnética coloque 5 g de ácido oxálico diidratado e 10 mL de *terc*-butanol. Conecte um condensador de refluxo e adapte uma rolha de borracha com tubo de vidro conectado a uma mangueira contendo uma pipeta de aproximadamente 15 cm na outra extremidade, de acordo com a Figura 2.



Ligue a circulação de água e aqueça o balão em banho de óleo ($\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$) mantendo uma taxa de refluxo de 1-2 gotas por segundo, sob forte agitação magnética. Mantenha a ponta da pipeta submersa em um tubo de ensaio contendo 2-3 mL de solução 0,0002M de KMnO_4 . **Durante o borbulhamento observar o que está acontecendo.**

Remova a pipeta, limpe-a com papel toalha e a introduza no outro tubo contendo uma solução de permanganato de potássio (KMnO_4) 0,001M e agite bem. Após a mudança de cor adicione 2 gotas de uma solução de ácido sulfúrico 1M. Agite com cuidado e observe a coloração da solução. Se a solução

“descolorar”, adicione mais algumas gotas da solução de KMnO_4 , **Agite e observe.**

Remova a pipeta, limpe-a com papel toalha e a introduza no outro tubo contendo água de bromo até o completo descoloramento.

Remova a pipeta, limpe-a com papel toalha e a introduza em outro tubo de ensaio contendo 3 mL de uma solução de bromo dissolvido em tetracloreto de carbono (Br_2/CCl_4). **Durante o borbulhamento observar o que está acontecendo. Observar se há desprendimento de gás bromídrico.**

Por fim adicione a pipeta em um erlenmeyer de 125 mL contendo 25 mL de HCl 1 M para reter parte do 2-metilpropeno.

6.3.3 Recuperação do ácido oxálico por meio da recristalização

Deixe o balão contendo o resíduo de ácido oxálico esfriar e, então, fragmente a massa sólida com o auxílio de um bastão de vidro. Adicione 5 mL de água, agite o balão e verta a mistura para um béquer de 100 mL. Repita esta operação mais 1 vez, somando um volume de 10 mL de água. Aqueça o bequer numa chapa de aquecimento até completa solubilização e efetue a filtração simples. Resfrie o filtrado em banho de gelo para a cristalização do ácido. Filtre o sólido em um funil de Buchner, contendo um papel filtro previamente pesado, e deixe secando ao ar durante dois dias. Pese o papel filtro e calcule a porcentagem de ácido oxálico recuperado.

6.3.4 Tópicos a serem abordados nos relatórios

- Discutir sobre a importância e aplicabilidade das reações de eliminação.
- Propor o mecanismo para a reação de obtenção do 2-metilpropeno a partir do *terc*-butano e um catalisador ácido.
- Quais seriam os produtos da reação de eliminação do 2-metil-2-butanol?
- O etanol pode sofrer eliminação de água em meio ácido com formação do etileno (eteno) ou substituição nucleofílica com formação de éter dietílico. Discutir as condições que favorecem cada um dos casos e escrever o mecanismo para a formação dos dois produtos.

- Por que os álcoois terciários eliminam água mais facilmente, quando comparados aos álcoois primários?
- Por que a reação do tipo E1 é favorecida por solventes polares?
- Quais produtos são obtidos durante os testes para identificação de alquenos.
- Qual a massa de ácido oxálico recristalizado?

6.4 Referências Bibliográficas

VOGEL, A., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 4a Ed., Editora Longman Scientific & Technical, New York, 1987.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S. ENGEL, R.G., "Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach", 4th Edition, Thomson Brooks/Cole, 2007. VOLLHARDT, K. P. C., SCHORE E. N., "Química Orgânica: Estrutura e Função". Bookman Companhia Editora. 4a ed. Porto Alegre-RS. 2004.

7. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO - BIODIESEL

7.1 Introdução

O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais “in natura”. É obtido através da reação de óleos vegetais com um intermediário ativo, formado pela reação de um álcool com um catalisador, processo conhecido como transesterificação. Os produtos da reação química são um éster (biodiesel) e glicerina. Esses ésteres têm características físicoquímicas muito semelhantes às do diesel, conforme demonstram as pesquisas realizadas em diversos países. Uma das grandes vantagens do biodiesel é sua adaptabilidade aos motores do ciclo diesel e sua viabilidade está relacionada à substituição das importações e às vantagens ambientais inerentes como a redução de emissão de materiais particulados e de enxofre, que evitará custos com saúde pública e de gases responsáveis pelo efeito estufa, que pode gerar recursos internacionais do mercado de carbono.

7.2 Objetivo

O objetivo deste experimento é a transesterificação de um óleo vegetal para formação de biodiesel.

7.3 Parte Experimental

A um erlenmeyer de 500 mL, contendo 5,0g de hidróxido de potássio adicione 100 mL de etanol e agite magneticamente à temperatura ambiente até o desaparecimento completo do catalisador básico. Em seguida, transfira 120 mL de óleo vegetal refinado para o erlenmeyer de 500mL e, submeta-se a agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. Após esse tempo, adicione ao meio reacional sob agitação 20 mL de ácido acético e 50 mL de água destilada. Interrompa a agitação e verifique o tempo necessário para separação de fases (biodiesel e glicerina). O biodiesel será isolado da glicerina através de um funil de separação. Anote o volume do biodiesel bruto obtido.

7.4 Tópicos a serem abordados nos relatórios

Escreva a equação química da obtenção de biodiesel. 2) Proponha um mecanismo reacional mostrando a formação do biodiesel através da reação de transesterificação de óleos vegetais. 3) Quais os tipos de óleos vegetais comercializados no Brasil ? 4) Qual a função do ácido acético na rota reacional ?

7.5 Referências Bibliográficas

VOGEL, A., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 4a Ed., Editora Longman Scientific & Technical, New York, 1987.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S. ENGEL, R.G., "Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach", 4th Edition, Thomson Brooks/Cole, 2007. VOLLHARDT, K. P. C., SCHORE E. N., "Química Orgânica: Estrutura e Função". Bookman Companhia Editora. 4a ed. Porto Alegre-RS. 2004.

8. CROMATOGRAFIA EM COLUNA

8.1 Introdução

A extração de produtos naturais e sua separação cromatográfica podem ser utilizadas para ilustrar vários fenômenos envolvendo interações moleculares ou forças intermoleculares. No entanto, a dificuldade em encontrar materiais baratos e acessíveis muitas vezes desestimulou experimentos com essas características nas escolas de Ensino Médio, e isso motivou a busca de soluções criativas (Oliveira *et al.*, 1998; Seleghini e Ferreira, 1998). Na extração e separação dos pigmentos do espinafre (Mackenzie, 1971), os materiais alternativos foram utilizados foram removedores de ceras doméstico (na extração e também como eluente do sistema cromatográfico) e açúcar comercial (como fase estacionária para cromatografia em coluna). Uma coluna cromatográfica clássica é constituída basicamente por uma *fase estacionária*, empacotada em um tubo, e uma *fase móvel* ou *eluente*, cujo eluente o decorrer da realização da separação muda-se sua polaridade gradativamente. A separação de uma mistura em um sistema cromatográfico depende das interações que ocorrem entre os componentes da mistura e as fases estacionária e móvel. Quando apresentam interações diferentes, os constituintes de uma amostra podem ser separados, em princípio, por cromatografia em coluna ou outro método cromatográfico (Collins *et al.*, 1997).

8.2 Objetivo

O objetivo deste experimento é a separação via cromatografia de coluna dos componentes contidos na folha do espinafre, a qual todos reagentes utilizados foram obtidos em comércios locais.

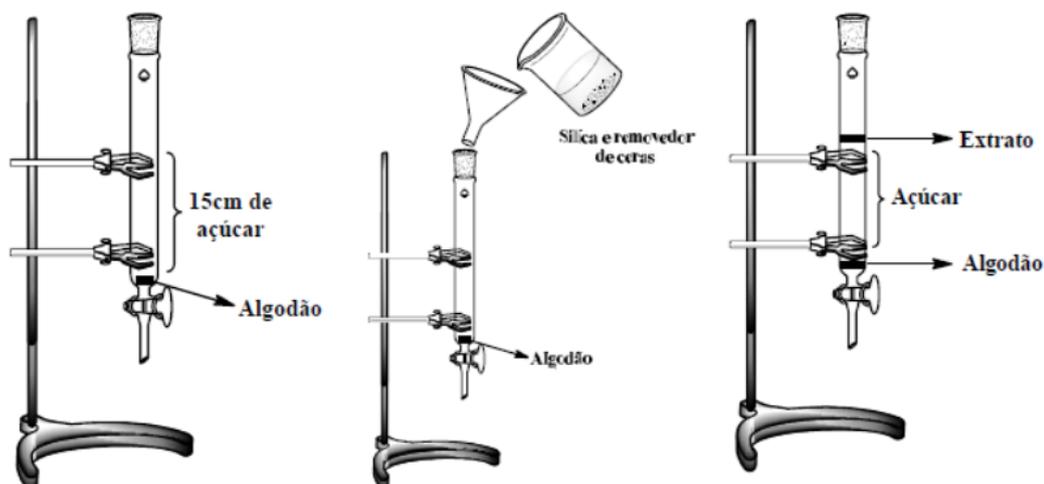
8.3 Parte Experimental

- Extrato

Pese 15 g de folhas de espinafre. Usando gral e pistilo, macere as folhas adicionando

5mL de acetona. Coloque o extrato em um béquer e acrescente sal para retirar o excesso de água.

- Empacotamento da coluna



Adicione açúcar na coluna de vidro até a marca de 15cm. Retire o açúcar e misture a ele 25mL do removedor de ceras.

Coloque uma pequena porção de algodão no final da coluna, se necessário use o bastão de vidro para auxiliar.

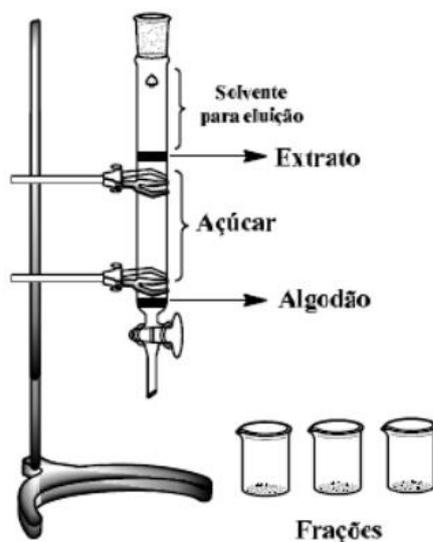
Verter a solução de açúcar e removedor na coluna.

Aguardar o açúcar assentar. Fique atento a presença de bolhas na coluna. Caso estejam presentes, usar o bastão de vidro para retirá-las.

Colocar o extrato na parte superior da coluna, usando uma pipeta de Pasteur.

- Desenvolvimento da coluna

Iniciar a coluna adicionando o removedor de cera como eluente. Será utilizado cerca de 200mL deste solvente, até o primeiro composto ser coletado. Posteriormente, aumentar a polaridade com acetato de etila: 20% e 35%, para coletar as manchas que sairão em seguida.



8.4 Tópicos a serem abordados nos relatórios

- No relatório aborde os processos de interações moleculares e forças intermoleculares envolvidos na cromatografia em coluna.
- Explique a ordem de coleta dos compostos presentes no extrato.
- Como o suporte da coluna foi o açúcar, quais solventes orgânicos poderiam ser usados para aumentar a polaridade do removedor de cera sem solubilizar o açúcar, permitindo assim a separação.

8.5 Referências Bibliográficas

ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; DE JONGH, D.C.; LEBEL, N.A. e STEVENS, C.L. *Química Orgânica*. Trad. R.B. de Alencastro. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976.

CAREY, F.A. *Organic chemistry*. Nova Iorque: Mc Graw-Hill, 1996.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L. e BONATO, P.S. *Introdução a métodos cromatográficos*. Campinas: Editora da Unicamp, 1997.

OLIVEIRA, A.R.M.; SIMONELLI, F. e MARQUES, F.A. Cromatografando com giz e espinafre: Um experimento de fácil reprodução nas escolas do Ensino Médio. *Química Nova na Escola*, n. 7, p. 37-38, 1998.

9. SÍNTESE DO AAS

9.1 Introdução

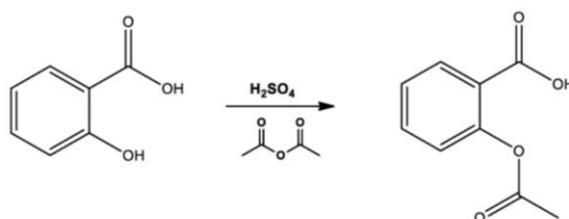
Ácido salicílico ($C_7H_6O_3$), pertencente ao grupo dos hidroxiácidos, no seu estado puro é sólido, apresenta forma de cristais brancos ou de pó cristalino, inodoro, pouco solúvel em água, mas solúvel em solventes polares e éter. Pode ser produzido a partir da biossíntese da fenilalanina, um tipo de aminoácido. O ácido acetilsalicílico é um princípio ativo dos medicamentos mais consumidos no mundo todo

9.2 Objetivo

O objetivo deste experimento foi a síntese do ácido acetilsalicílico através da reação de esterificação entre o ácido salicílico com anidrido acético.

9.3 Parte Experimental

Pesar 3,5 g de ácido salicílico para a montagem do sistema de refluxo (**Figura 1**). Em um balão de fundo redondo de 250mL contendo um agitador magnético adicionar: o áA mistura deve ser mantida em banho-maria à 50- 60 °C durante 20 minutos, com agitação constante. Observar se ocorre a precipitação de um sólido branco. Resfrie o meio reacional em banho frio e depois adicione 10 mL de água destilada gelada. Aguardar até a completa cristalização do produto. Filtre em funil de Büchner e lave o precipitado com pequena quantidade de água gelada.

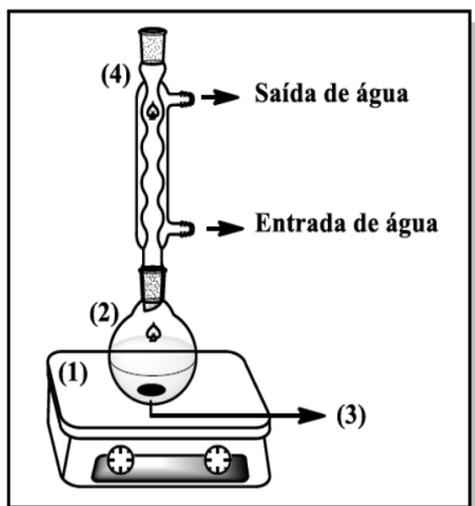


Reagente	Massa molecular	Gramas	mL	Mols	Densidade
Ác. salicílico		5			
Anidrido acético			10		
Ác. sulfúrico			5 gotas		
Água destilada (gelada)			15		

RECRISTALIZAÇÃO

Aquecer 15mL de água para dissolver o produto (se preciso usar banho-

maria). Após a completa solubilização, filtrar a solução. Resfriar a solução resultante em banho de gelo. Filtrar o precipitado à vácuo (**Não esqueça de pesar o papel filtro para calcular o rendimento**). Lave o precipitado com 10mL de água destilada gelada. Coloque o pael filtro com o AAS na capela para eliminar toda a água. **Faça a medida do ponto de fusão e calcule o rendimento da reação**ácido salicílico, 3 mL de anidrido acético e 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado.



(1) Placa de aquecimento (2) Balão
(3) Agitador magnético (4) Condensador

Figura 1. Sistema de refluxo

9.4 Tópicos a serem abordados nos relatórios

- I Qual a aplicação das reações de esterificação;
- ii Qual a importância do ácido acetilsalicílico;
- iii Porque a reação envolve a adição de ácido sulfúrico;
- iiii Porque utiliza-se anidrido acético nesta síntese;
- iiiii Porque o ácido aetilsalicílico não pode ser colocado em meio de hidróxido de sódio e pode em meio de bicarbonato de sódio?

9.5 Referências Bibliográficas

COSTA, T.S.; ORNELAS, D. L.; GUIMARÃES, P.I.C.; MERÇON, F. *Confirmando a Esterificação de Fisher por Meio dos Aromas*. Química Nova na Escola, No. 19, 2004.

MARUYAMA, S.A. *Benzoatos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Benzoato de Metila*. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, 2010.

OLIVEIRA, C.A.; SOUZA, A.C.J.; SANTOS, A.P.B.; SILVA, B.V.; LACHTER, E.R.; PINTO, A.C. *Síntese de Ésteres de Aromas de Frutas: Um Experimento para Cursos de Graduação dentro de um dos Princípios da Química Verde*. Revista Virtual de Química, V. 6, No. 1, p. 152-167, 2014.

10. ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA AMILASE SALIVAR

10.1 Introdução

A amilase é uma hidrolase que tem a função de degradar carboidratos. Ela é predominantemente produzida pelas glândulas parótidas e pâncreas. A digestão do amido tem início na boca por ação da enzima α -amilase salivar, conhecida também por ptialina, que hidrolisa as ligações $\alpha(1\rightarrow4)$ das cadeias do amido, produzindo glicose, maltose e oligossacarídeos.

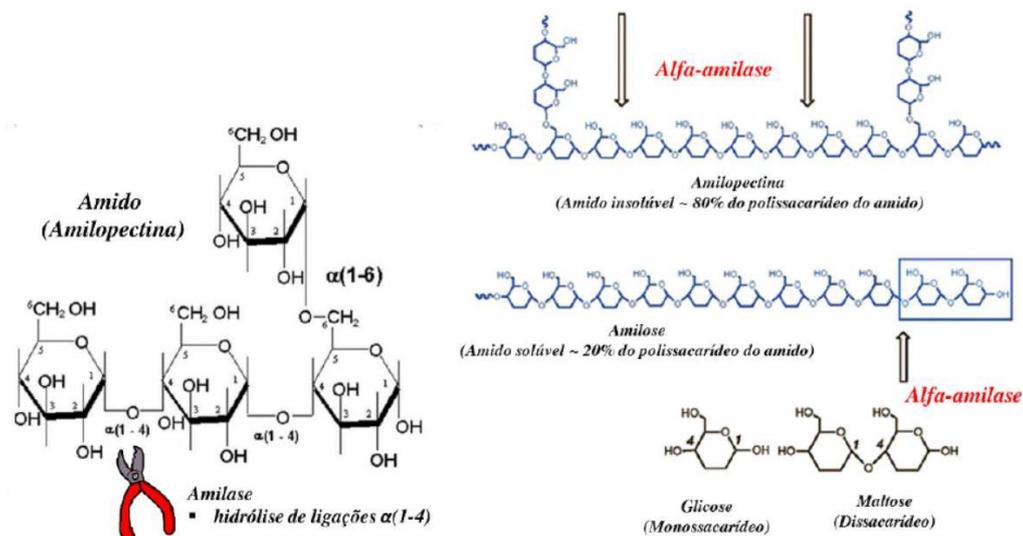


Figura 1. Hidrólise do amido pela enzima amilase.

A α -amilase salivar é uma enzima unida ao cálcio que inicia a digestão do amido na cavidade oral. Os genes da α -amilase estão localizados em um *cluster* no cromossomo que inclui os genes da amilase salivar (AMY1), dois genes da α -amilase pancreática (AMY2A e AMY2B) e um pseudogene relacionado. Os genes AMY1 demonstram extensa variação do número de cópias que é diretamente proporcional ao teor da α -amilase salivar na saliva. A quantidade de α -amilase é também influenciada por outros fatores, tais como estado de hidratação, nível de estresse psicossocial e hábitos alimentares de curto prazo (Santos et al., 2012).

A secreção da α -amilase salivar é influenciada pela regulação adrenérgica do sistema nervoso simpático e pelo eixo hipotálamo-pituitária-adrenal (Granger et al., 2007), por isso tem sido proposto como biomarcador de mudanças relacionadas ao estresse no corpo, o qual reflete atividade do sistema nervoso

simpático (Nater & Rohleder, 2009). Os níveis de α -amilase salivar também podem servir como um efetivo indicador para a avaliação não-invasiva do estresse físico (Koibuchi & Suzuki, 2014).

Para determinação da atividade da amilase salivar será utilizada o método colorimétrico modificado proposto por Caraway (Caraway, 1959), que consiste de uma análise cinética de tempo fixo. Nesta metodologia a amostra de saliva será incubada com o substrato amido. Pela dição do iodo, o amido não hidrolisado adquire coloração azul/preta que diminui proporcionalmente à atividade enzimática, sendo comparado com um controle.



Figura 2. Comprovação da presença de amido é feita utilizando-se lugol (coloração castanha), que contém iodo.

10.2 Objetivo

Constatar a ação enzimática da amilase salivar e realizar as correlações da mesma com o estado de saúde oral de pessoas.

10.3 Parte Experimental

Para realização deste experimento, fez-se a utilização dos seguinte materiais e reagentes: Luvas, Máscara, Óculos, tubos de ensaios, pipeta automática de 10 e 1000 μL , solução de NaCl 0,85% (m/v), reagente para determinação da amilase salivar, ponteiras 200 e 1000 μL , espectrofotômetro UV/Visível, cubetas de plástico, pisseta com água destilada, papel higiênico macio

1º Passo: Descongelar a saliva do paciente

A alíquota número 1 da saliva total não-estimulada e centrifugada do paciente deverá ser removida do freezer onde encontra-se armazenada à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. A amostra deverá ser mantida à temperatura ambiente até o seu completo degelo, quando então deverá retornar ao gelo, sendo mantida no mesmo durante todo a

aula prática. O respectivo tubo cônico contendo a saliva deverá ser marcado na tampa com canetinha. Esta marcação indicará que esta amostra já foi descongelada uma vez.

2º Passo: Diluição da saliva em tampão fostato

O tubo cônico contendo a saliva deverá ser agitado vigorosamente na intenção de deixar a amostra da saliva homogênea. A diluição deverá ser realizada no tubo de ensaio. Pipetar 2000 uL da solução de NaCl 0,85% e em seguida pipetar 10 µL da saliva. **AGITAR VIGOROSAMENTE PARA DEIXAR A AMOSTRA HOMOGÊNEA.** Após este passo considerar que a saliva foi diluída 201 vezes. Retornar o tubo de ensaio com a saliva diluída para o gelo.

3º Passo: Marcação dos tubos e pipetagem

A determinação da α-amilase na saliva será realizada em duplicata. Marcar 3 tubos de ensaio: 1 tubo C (controle) e 2 tubos S (saliva) e proceder como a seguir.:

	Controle	Saliva Diluída
Reagente N° 1	0,5 mL	0,5 mL
<i>Colocar em banho-maria à 37 °C por 2 minutos</i>		
Saliva Diluída	-----	10 µL
<i>Homogeneizar e incubar à 37 °C por exatamente 7 minutos e 30 segundos (cronometrados)</i>		
Reagente N° 2	0,5 mL	0,5 mL
Água destilada	4,0 mL	4,0 mL

Homogeneizar bem e determinar as absorbâncias do controle e da amostra em 660 nm, zerando o aparelho com água destilada ou deionizada obtida da pisseta. A cor é estável por 30 minutos.

10.4 Tópicos a serem abordados nos relatórios

I Cálculos

Ac = absorbância do controle / As = absorbância da saliva

Amilase = $Ac - As \times 8 \times 201$ Resultado 1= ____ (U/mL) Resultado 2= ____ (U/mL) Resultado Média= ____ (U/mL)

Ac

Uma unidade de enzima é a quantidade que hidrolisa totalmente 10 mg de amido em 30 minutos a 37 °C.

Valores de referências: Adultos 80 U/mL (Variação poderá ocorrer entre 4 – 400 U/mL).

II Fazer correlações com o estado de saúde oral do paciente.

10.5 Referências Bibliográficas

1. Castagnola M, Picciotti PM, Messana I, Fanali C, Fiorita A, Cabras T, Calò L, Pisano E, Passali GC, Iavarone F, Paludetti G, Scarano E. Potential applications of human saliva as diagnostic fluid. *Acta Otorhinolaryngol Ital.* 2011 Dec;31(6):347-57.

2. Granger DA, Kivlighan KT, el-Sheikh M, Gordis EB, Stroud LR. Salivary alpha-amylase in biobehavioral research: recent developments and applications. *Ann N Y Acad Sci.* 2007;1098:122–144.

3. Humphrey SP, Williamson RT. A review of saliva: normal composition, flow, and function. *J Prosthet Dent.* 2001;85:162–9.

4. Koibuchi E, Suzuki Y. Exercise upregulates salivary amylase in humans (Review). *Exp Ther Med.* 2014 Apr;7(4):773-777.

5. Nater UM, Rohleder N. Salivary alpha-amylase as a non-invasive biomarker for the sympathetic nervous system: current state of research. *Psychoneuroendocrinology.* 2009 May;34(4):486-96.

6. Santos JL, Saus E, Smalley SV, Cataldo LR, Alberti G, Parada J, Gratacòs M, Estivill X. Copy number polymorphism of the salivary amylase gene: implications in human nutrition research. *J Nutrigenet Nutrigenomics.* 2012;5(3):117-31.

7. Scannapieco FA, Torres G, Levine MJ. Salivary alpha-amylase: role in dental plaque and caries formation. *Crit Rev Oral Biol Med.* 1993;4(3-4):301-7.

8. CARAWAY WT. A stable starch substrate for the determination of amylase in serum and other body fluids. *Am J Clin Pathol.* 1959 Jul;32(1):97-9.

MODELO DE RELATÓRIO

SÍNTESE DO GÁS ISOBUTILENO

Júlio César Jerônimo Barbosa¹

¹ Unidade Acadêmica de Ciências Exatas – Curso de Química – Universidade Federal de Jataí.

*juliocesar_jeronimo@hotmail.com

Resumo: O processo manufaturado para síntese de gases foi originalmente baseado na gaseificação do coque frente a baixa temperatura por meio de ar e vapor. O isobutileno é considerado não tóxico e seu cheiro é menos penetrante e irritante que o do cicloexeno, isso faz com que seja uma alternativa mais agradável para obtenção de alcenos por meio da desidratação de álcoois. SPME é uma microtécnica, em que os processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem numa escala dimensional que não é das mais usuais. Este experimento visou a síntese do gás isobutileno através de uma reação E1, onde o substrato foi o álcool terc-butílico e o nucleófilo foi o ácido oxálico; cálculo do rendimento sintético, caracterização do produto formado e recristalização do ácido. A reação de eliminação ocorreu de forma satisfatória, mostrando um rendimento teórico de 3,09 g de gás isobutileno e um rendimento experimental de 1,6599 g. Com isso, obteve-se um rendimento percentual de 53,7%. A recristalização do ácido utilizada não foi concluída devido ao alto volume de água destilada utilizada. Por fim, tanto a caracterização de espectroscopia de infravermelho e de SPME acoplada ao GC-MS, mostraram a formação do alceno desejável.

Palavras-chave: gases; isobutileno; SPME; reação de eliminação

INTRODUÇÃO

O processo manufaturado para síntese de gases foi originalmente baseado na gaseificação do coque frente a baixa temperatura por meio de ar e vapor. Após a segunda guerra mundial, os combustíveis fósseis, tanto líquido, quanto gasosos fáceis de manusear foram utilizados como matéria prima. Onde seu valor estava no elevado teor de hidrogênio.¹

O contato com compostos gasosos limita-se, em geral, à observação do desprendimento de gás numa reação. Com isso, o aluno tende a incorporar a noção de que substâncias orgânicas gasosas não são muito utilizadas em síntese orgânica. Porém, há diversos exemplos de reações em que o substrato orgânico se encontra no estado gasoso no ambiente laboratorial, e também na síntese orgânica em indústrias na qual diversos gases orgânicos são utilizados.²

O isobutileno é considerado não tóxico e seu cheiro é bem menos penetrante e irritante que o do cicloexeno, isso faz com que seja uma alternativa mais agradável para obtenção de alcenos por meio da desidratação de álcoois.²

SPME é uma microtécnica, em que os processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem numa escala dimensional que não é das mais usuais. O dispositivo básico de SPME consiste de um bastão de fibra ótica, de sílica fundida (FS) de 100 mm de diâmetro, com 10 mm de uma extremidade recoberto

com um filme fino de um polímero (e.g., polidimetilsiloxano = PDMS, poliacrilato = PA ou Carbowax = Cwx) ou de um sólido adsorvente (e.g., carvão ativo microparticulado = Carboxen).³

As reações de eliminação de primeira ordem, ocorrem principalmente em substratos contendo haletos terciários e secundários. Além disso, nestas reações o tamanho da base utilizada deve ser levado em conta. Em uma reação E_1 a velocidade de reação depende apenas da concentração do haleto de alquila. Este mecanismo é dividido em duas partes, a primeira consistindo na formação do carbocátion partindo de uma quebra heterolítica do haleto de alquila. Já a segunda parte é a retirada de um próton adjacente a carga positiva dando origem a uma dupla ligação.⁴

Este experimento visou a síntese do gás isobutileno através de uma reação de eliminação, onde o substrato utilizado foi o álcool terc-butílico e o nucleófilo utilizado foi o ácido oxálico; cálculo do rendimento sintético, caracterização do produto formado e recristalização do ácido utilizado.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e reagentes

Para realização deste experimento, utilizou-se os seguintes materiais e reagentes: Agitador magnético, suporte universal, garras, placa de aquecimento, funil, proveta de 100 mL, barra magnética, balão de fundo redondo de 100mL

condensador de bolas, conexões para destilação simples, Erlenmeyer de 125 mL, espátulas, béquer, ácido Oxálico, de terc-butanol, KMnO_4 , HCl , H_2SO_4 concentrado .

Síntese do gás isobutileno

Em um balão de fundo chato de 100 mL, adicionou-se 4,9913g (0,055 mol) de ácido oxálico e 10 mL (0,105 mol) de terc-butanol. Feito isso, conectou-se um condensador de refluxo ao balão em um banho de óleo e conectou-se uma rolha com um tubo de vidro conectado a uma mangueira contendo uma pipeta na outra extremidade, de acordo com a

Figura 1.

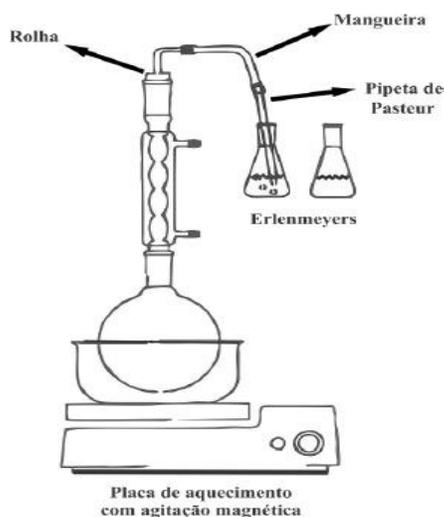


Figura 1. Sistema de refluxo para obtenção do isobutileno.

Com o sistema montado, ligou-se o aquecimento e o fluxo de água, mantendo o balão sob forte agitação. A ponta da pipeta acoplada a mangueira de saída do sistema de refluxo foi submersa em três Erlenmeyers, o primeiro contendo 2-3 mL de solução 0,001M

de KMnO_4 , o segundo contendo 2-3 mL de uma solução 0,0002M de KMnO_4 . Ao segundo Erlenmeyer, após a mudança na coloração da solução, adicionou-se 2 gotas de ácido sulfúrico 1M.

O terceiro e último Erlenmeyer, continha 25 mL (0,075 mol) de solução 3M de ácido clorídrico. Este foi utilizado para reter o produto formado. Em todas as etapas anotou-se os fenômenos ocorridos. Um dos grupos que realizavam a prática não se realizou estes testes, porém o mesmo acoplou-se um balão já pesado na ponta da mangueira de saída do sistema de refluxo para reter o gás formado para fim do cálculo do rendimento.

Recuperação do ácido oxálico

Ao fim do desprendimento do gás, deixou-se o balão contendo a mistura de terc-butanol e ácido oxálico esfriar e posteriormente, adicionou 10 mL (0,554 mol) de água destilada e agitou-se o mesmo sob aquecimento para total dissolução. Filtrou-se a solução a quente para um béquer que posteriormente foi levado para um banho de gelo para recristalização do ácido. Por fim, filtrou-se o sólido em um funil de Buchen, contendo um papel filtro previamente pesado. Após secagem do mesmo pesou-se para calcular a porcentagem de ácido recuperado.

Caracterização do gás isobutileno

Para caracterização do produto formado utilizou-se duas técnicas: a técnica de SPME

acoplada ao GC-MS e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Para a primeira, pegou-se uma fibra de SPME e direcionou-se a ponta da pipeta de onde estava a saída do gás formado para a fibra exposta durante 2 minutos. Em seguida, levou-se a fibra para análise no GC-MS.

Já a caracterização via espectroscopia de infravermelho foi realizada pingando-se duas gotas do produto prendido em solução de HCl e com a solução de HCl como branco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese do gás isobutileno

O gás obtido neste experimento foi advindo de uma reação de eliminação de primeira ordem (E1), onde o substrato utilizado foi o álcool terc-butílico e o nucleófilo foi o ácido oxálico. A seguir está apresentada a reação de formação do gás isobutileno:

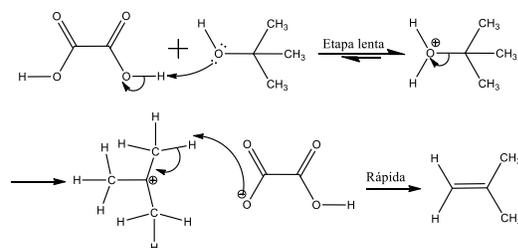


Figura 2. Mecanismo de Eliminação para formação do isobutileno.

Em uma reação genérica com o mesmo nucleófilo, utilizando-se um substrato diferente (2-metil-2-butanol) têm-se o seguinte mecanismo:

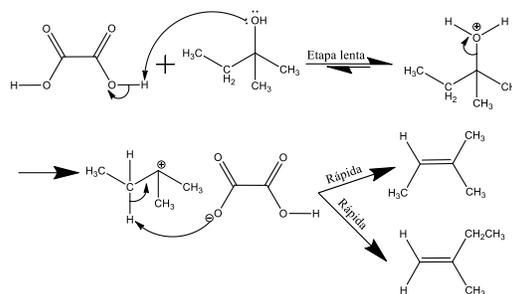


Figura 3. Mecanismo reacional partindo do 2-metil-2-butanol.

Comparando-se a reação realizada no experimento e a genérica, pode-se observar que, o problema da reação genérica seria a formação de mais de um produto, devido ao 2-metil-2-butanol possuir vizinhos diferentes com hidrogênios livres, sendo um mais e o outro menos substituído. O que proporciona a saída diferentes hidrogênios. Já o álcool terc-butílico forma um carbocátion terciário, a qual possui alta estabilidade, com isso o produto formado será apenas um.

Outro exemplo para mudança no substrato seria o etanol. Devido este formar um carbocátion primário, o qual gera maior competição entre S_N1 e $E1$, **Figura 4. (A) e (B).**

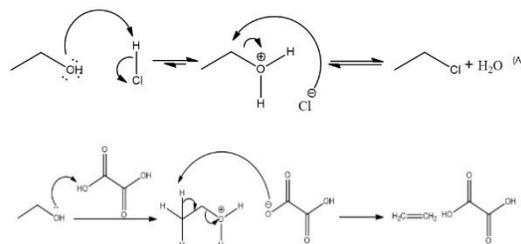


Figura 4. (A) Reação de S_N1 para o etanol. **(B)** Reação de $E1$ para o etanol

O substrato utilizado teve a formação de dois produtos diferentes, um advindo de uma S_N2 e outro de uma $E2$. Este substrato não sofre $E1$

devido a baixa estabilidade do carbocátion que iria se formar. Além da importância de demonstração dos diversos substratos utilizados, deve-se tomar base dos nucleófilos necessários para as reações de eliminação. Nucleófilos impedidos como o ácido oxálico favorecem as reações de eliminação em carbonos secundários e terciários, pois o mesmo não atacará diretamente o centro eletrodeficiente. Já a utilização de nucleófilos pequenos dificulta o processo de eliminação, pois o mesmo pode reagir com o carbono gerando assim um produto de substituição. Voltando para formação do gás isobutileno, pode-se calcular o rendimento teórico da síntese, tomando-se como partida o reagente limitante (ácido oxálico). Como a reação realizada é do tipo 1:1, logo a quantidade de matéria do reagente limitante é igual a quantidade de matéria de produto obtido (isobutileno).

$$n_{(C_2H_2O_4)} = n_{(C_4H_8)} = 0,055 \text{ mol} \quad (1)$$

Com isso, obteve-se a massa teórica de isobutileno para reação de eliminação realizada da seguinte maneira:

$$m_{(C_4H_8)} = 0,055 \text{ mol}_{(C_4H_8)} \left(\frac{56,11 \text{ g}_{(C_4H_8)}}{1 \text{ mol}_{(C_4H_8)}} \right)$$

$$m_{(C_4H_8)} = 3,09 \text{ g}_{(C_4H_8)} \quad (1)$$

A massa experimental de gás utilizada após o término da reação foi de 1,6599 g. Com isso pode-se calcular o rendimento percentual da síntese através da seguinte expressão:

$$R_{\%} = \left(\frac{\text{massa experimental}_{(C_4H_8)}}{\text{massa teórica}_{(C_4H_8)}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Substituindo os valores apresentados anteriormente obteve-se um rendimento percentual de 53,7%. O rendimento obtido não foi maior devido a perda de gás por conta da falta de vedação nas junções contidas no sistema de refluxo utilizado.

Os testes realizados no decorrer do desprendimento de gás, tanto com as soluções de 0,001M, quanto com a solução de 0,002M de permanganato de potássio foi de suma importância para confirmar a formação do alceno. A reação entre o permanganato de potássio e o alceno formado foi de oxidação da dupla contida no produto da síntese. Onde a oxidação do alceno gerou a mudança na coloração de ambas as soluções de permanganato de potássio, de um tom violeta para um tom marron, **Figura 5**.



Figura 5. (A) Teste com solução 0,001M de K_2MnO_4 . (B.1) Teste com solução 0,002M de K_2MnO_4 antes da adição de H_2SO_4 . (B.2) solução 0,002M de K_2MnO_4 após a adição de H_2SO_4 .

Pode-se observar que, durante a adição do ácido sulfúrico houve início de formação de um precipitado conforme apresentado na **Figura 5.(B.1)**, onde este precipitado seria um subproduto da oxidação do isobutileno:

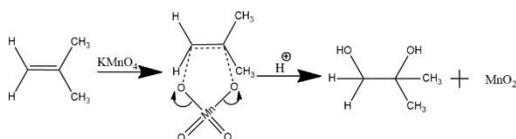


Figura 6. Mecanismo reacional de oxidação do isobutileno.

A oxidação deste alceno da origem a um dialcool, como consequência, há o consumo de permanganato. Esta diminuição causou a mudança na coloração das soluções.

Recuperação do ácido oxálico

A recristalização do ácido oxálico não foi concluída com êxito, pois houve um erro na adição de água destilada, onde no roteiro era necessário apenas 10 mL de água destilada. Porém no lugar desse volume foi adicionado um volume de 25 mL de água destilada. Isso fez com que o ácido oxálico ficasse muito diluído no meio, afetando assim sua recristalização.

Caracterização do isobutileno

A utilização da solução de ácido clorídrico na última parte do experimento durante o período de liberação de gás foi para prender o produto obtido para caracterização via espectroscopia de infravermelho. O espectro de infravermelho obtido experimentalmente não apresentou nitidez devido a alta concentração de água. No lugar do experimental, utilizou-se um espectro de infravermelho obtido na

biblioteca (NIST) do GC-MS utilizado, **Figura 7.**

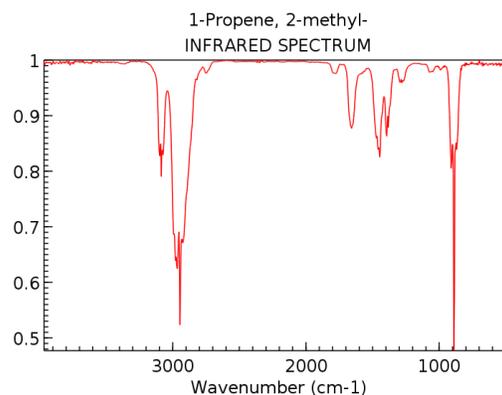


Figura 7. Espectro de infravermelho teórico do isobutileno.

Pode-se observar no espectro teórico picos em regiões que caracterizam a estrutura do isobutileno, como na região de 1680-1620 cm^{-1} correspondentes C=C e na região de 2900-3300 cm^{-1} correspondente a C-H de carbono sp^2 .

A análise do gás via SMPE acoplada ao GC-MS mostrou a formação do isobutileno através do perfil de fragmentação do alceno obtido, **Figura 8.**

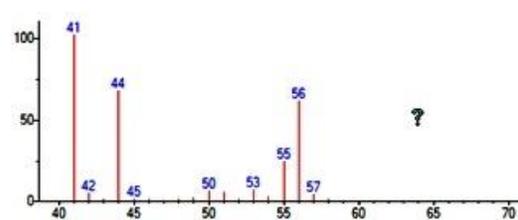


Figura 8. Espectro de massas experimental do isobutileno.

Através dos perfis de fragmentação, pode-se chegar na estrutura do isobutileno comparando-se o espectro experimental com o espectro de massa teórico do isobutileno, obtido

através da biblioteca do aparelho (NIST), Figura 9.

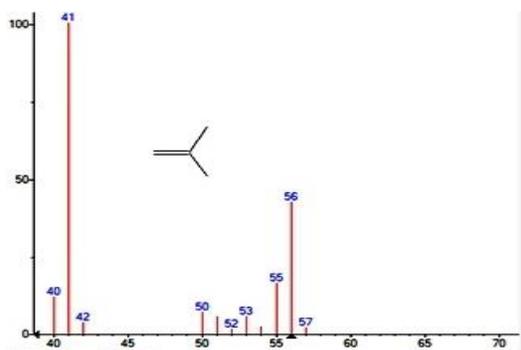


Figura 9. Espectro de massas teórico do isobutileno.

Ao comparar-se os espectros, pode-se concluir que o produto obtido no experimento foi o isobutileno

CONCLUSÃO

Com os dados apresentados, pode-se concluir que o experimento atingiu os objetivos desejados, exceto na recristalização do ácido oxálico. A reação de eliminação, onde o substrato foi o álcool terc-butilíco e o nucleófilo foi o ácido oxálico ocorreu de forma satisfatória, mostrando um rendimento teórico de 3,09 g de gás isobutileno e um rendimento experimental de 1,6599 g. Com isso, obteve-se um rendimento percentual de 53,7%. O rendimento não foi maior devido à perda de gás por conta da falta de vedação nas junções contidas no sistema de refluxo utilizado.

Os testes realizados com as soluções de 0,001M e 0,002M de K_2MnO_4 mostraram a formação de um alceno, pois a oxidação do

alceno gerou a mudança na coloração de ambas as soluções de permanganato de potássio, de um tom violeta para um tom marron conforme apresentados na **Figura 4. (A) e (B.1)**.

Por fim, tanto a caracterização via espectroscopia de infravermelho, quanto via SPME acoplada ao GC-MS, mostraram a formação do alceno desejável. O espectro de infravermelho mostrou bandas características do alceno como na região de $1680-1620\text{ cm}^{-1}$ correspondentes C=C, a região de $2900-3300\text{ cm}^{-1}$ correspondente a C-H de carbono sp^2 . Já o espectro de massa, mostrou os íons de razão m/z característicos do alceno formado.

REFERÊNCIAS

1. Weissermel, K.; Arpe, H.-J.; Industrial Organic Chemistry, 2nd. ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1993.
2. Cunha, S. et. al.; SÍNTESE DO ISOBUTILENO E SEU EMPREGO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO: PROPOSTAS DE AULAS PRÁTICAS DE QUÍMICA ORGÂNICA PARA A GRADUAÇÃO, Quim. Nova, Vol. 26, No. 3, 425-427, 2003.
3. Valente, A. L. P.; Augusto, P. MICROEXTRAÇÃO POR FASE SÓLIDA, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970, Campinas, SP.
4. Bruice, P. Y., Química Orgânica; 4ª ed., vol. 1, São Paulo: PEARSON Prentice Hall, 2006.