

Provinha e Colóquio da CCD

Amanhã 3ª feira 01/09/2015 8:00 h

sala 767

RECRISTALIZAÇÃO

Método de purificação de substâncias sólidas

Princípio:

Dissolver a substância em um solvente a quente e deixar a solução esfriar **lentamente.**

Cristalização

Precipitação

lento / seletivo

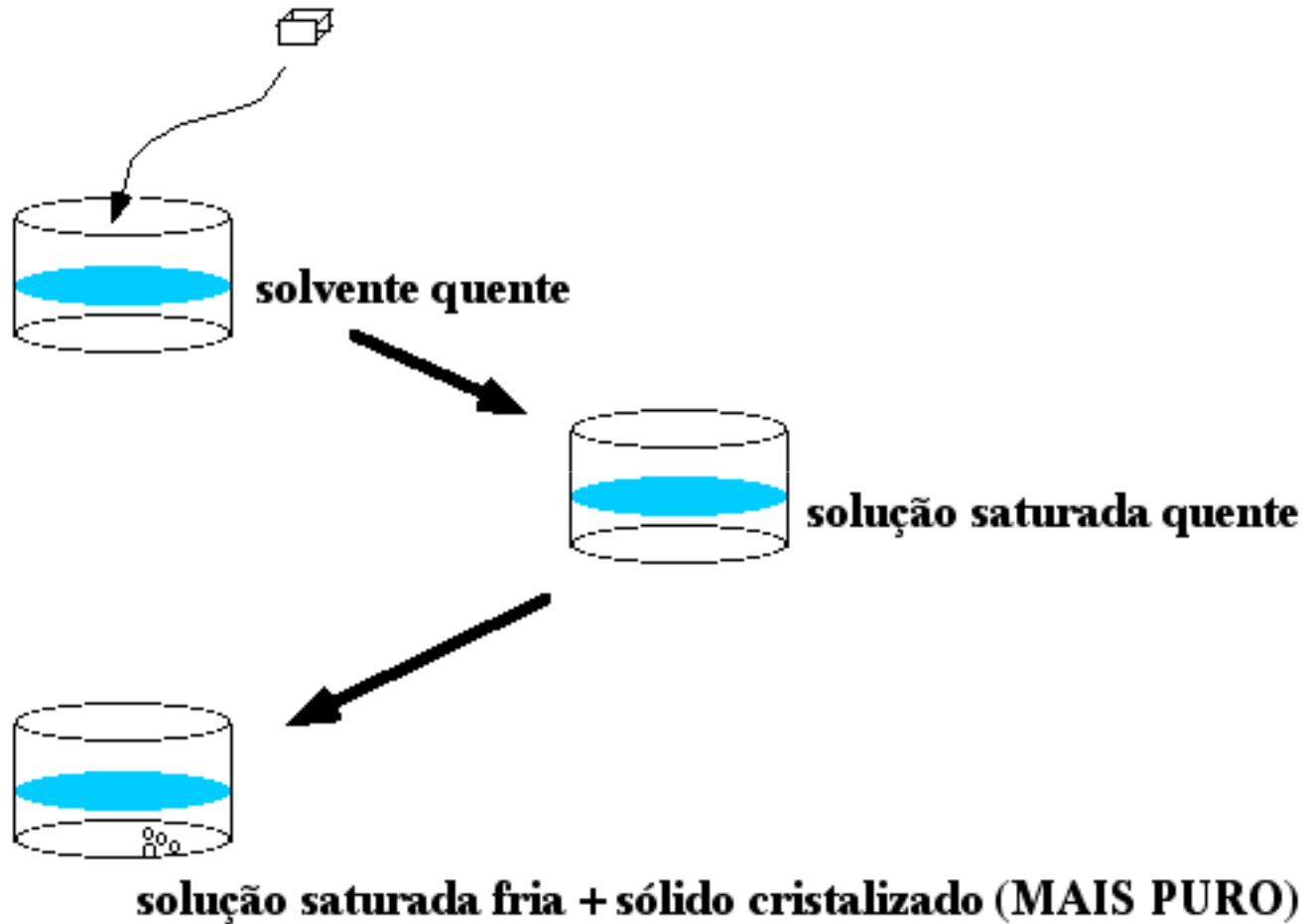
rápido / não seletivo

equilíbrio / reversível

irreversível / inclusão de impurezas

RECRISTALIZAÇÃO

sólido a ser purificado



como explicar que o cristalizado é mais puro que o sólido original?

Direct observation of crystal defects in an organic molecular crystals of copper hexachlorophthalocyanine by STEM-EELS

[Mitsutaka Haruta](#) and [Hiroki Kurata](#)

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3273783/>

o empacotamento da substância no cristal define distâncias e ângulos que se propagam até a superfície do sólido e são definidos pelas interações moleculares e simetria.

qualquer molécula que apresente um perfil similar de interações moleculares (~Energia e ~distribuição espacial) pode incorporar no cristal MAS as distâncias e ângulos serão modificados, deformando o cristal e sua simetria, diminuindo a $E_{\text{retículo}}$ e sua estabilidade => calor de fusão => ponto de fusão

Figure 1

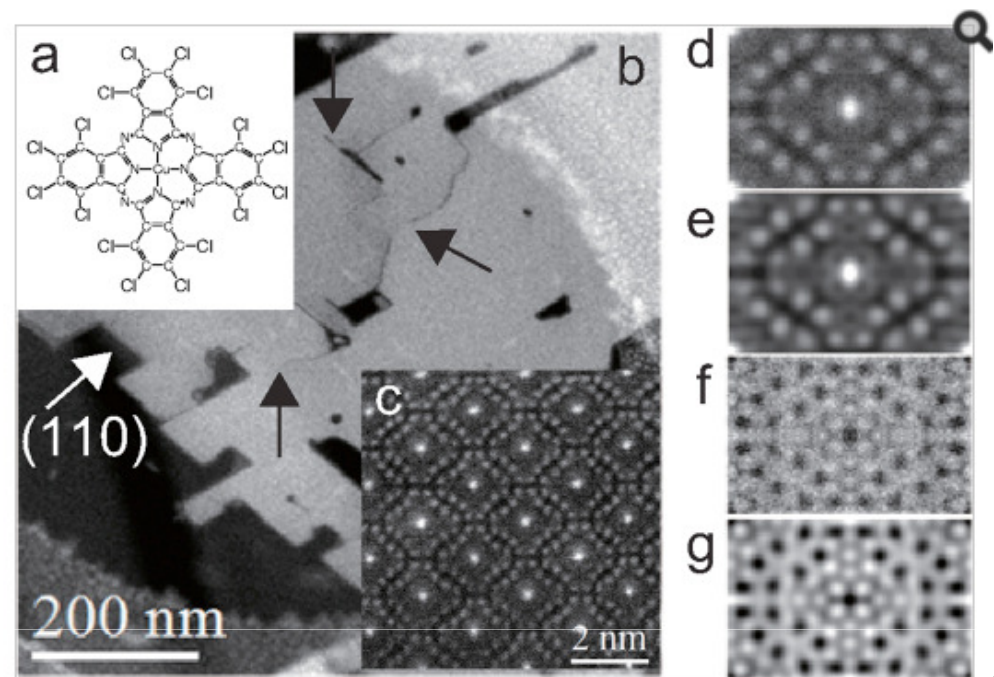
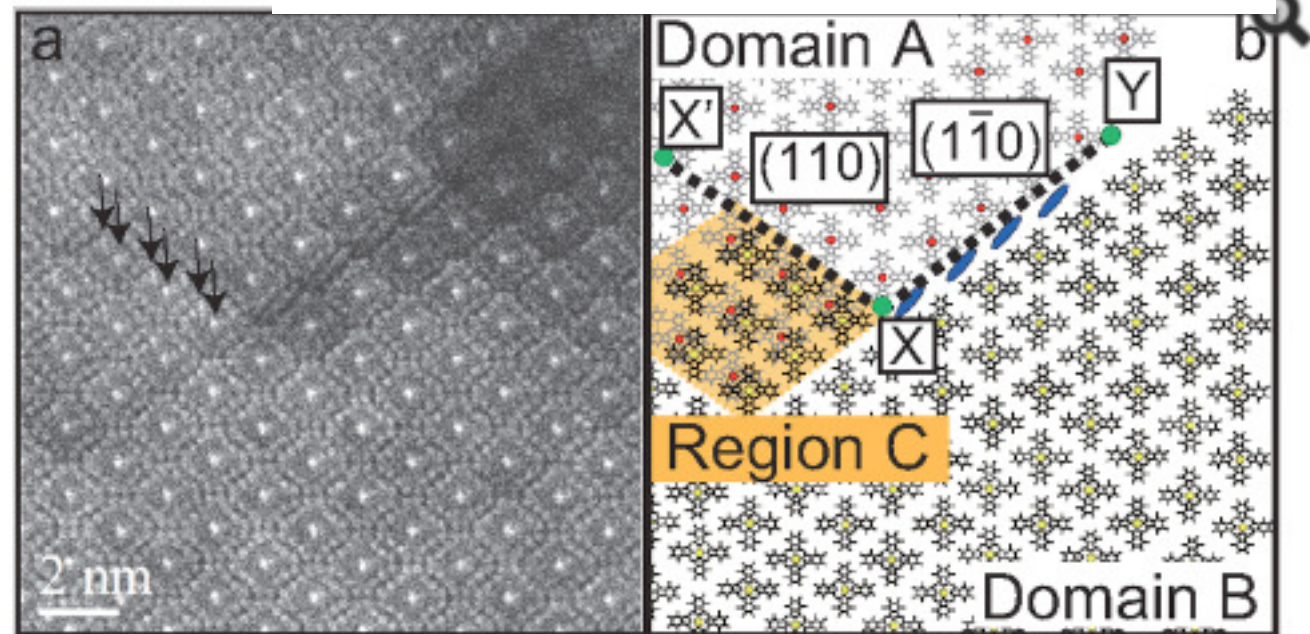
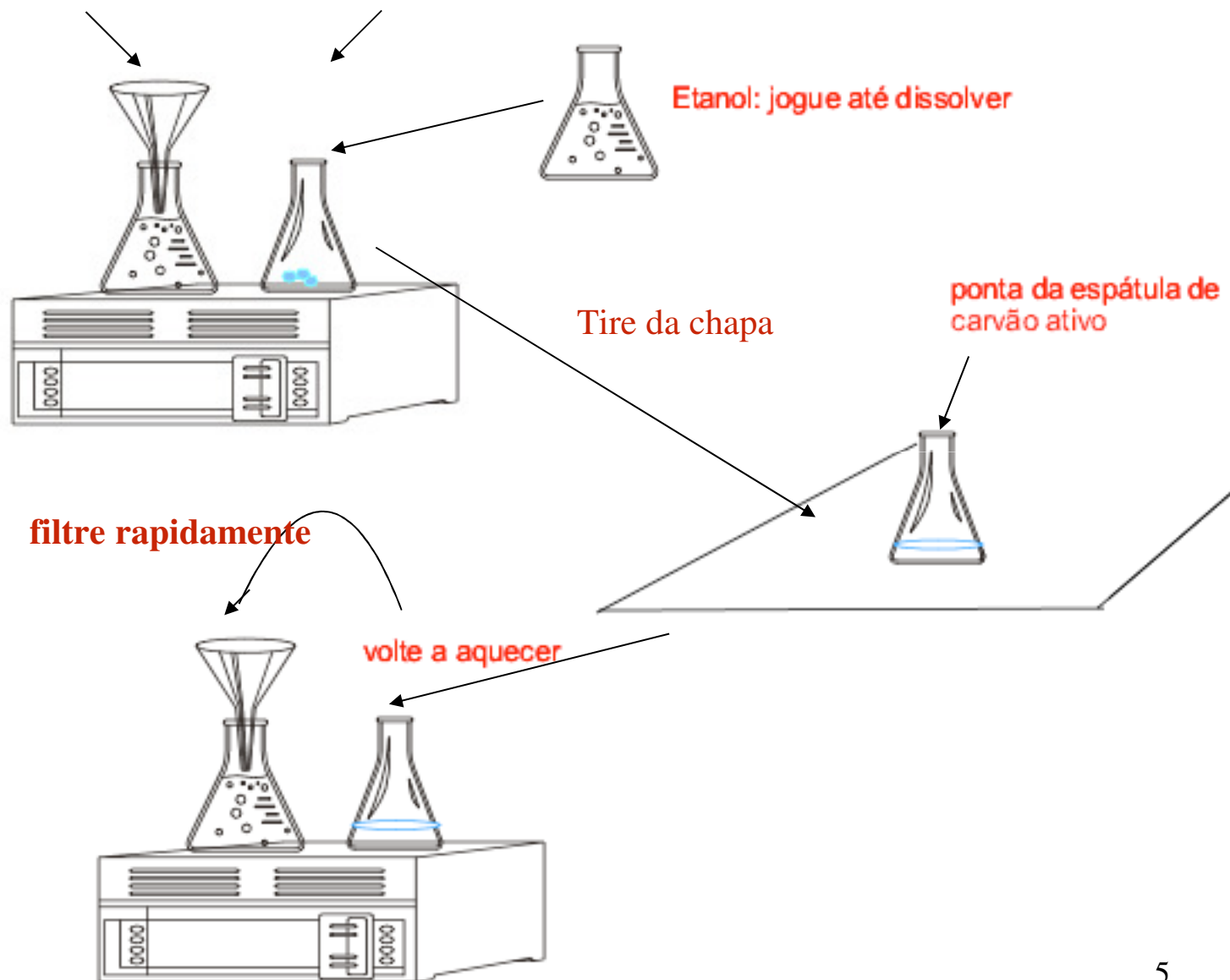


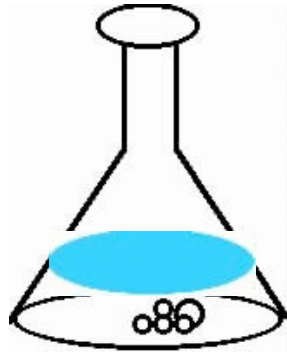
Figure 3



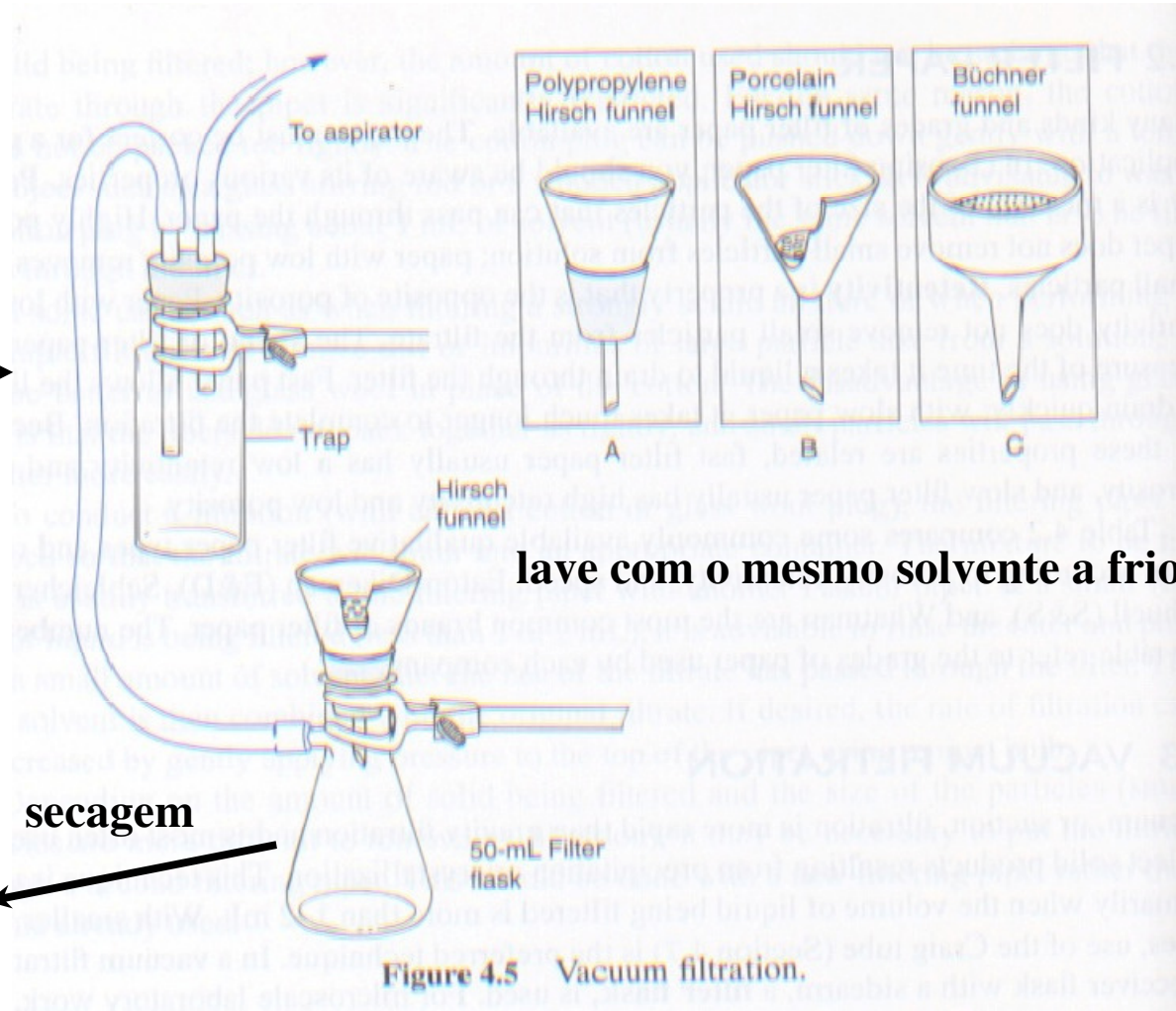
papel de filtro pregueado acetanilida pesada



deixe esfriar lentamente

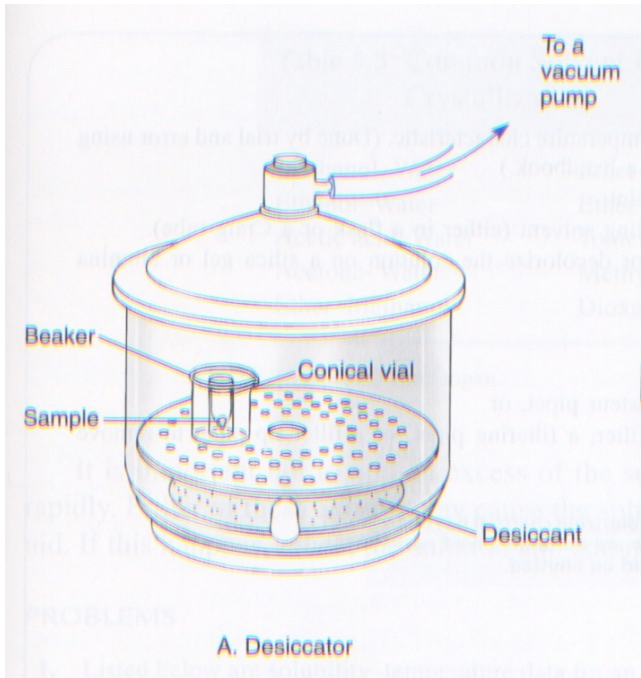


filtração



lave com o mesmo solvente a frio

secagem



o diâmetro do papel deve tapar todos os furinhos do Büchner, e não apresentar nenhuma dobra!

escolha do solvente (s)

A técnica se aproveita da diferença de solubilidade (da maioria) das substâncias a frio e a quente.

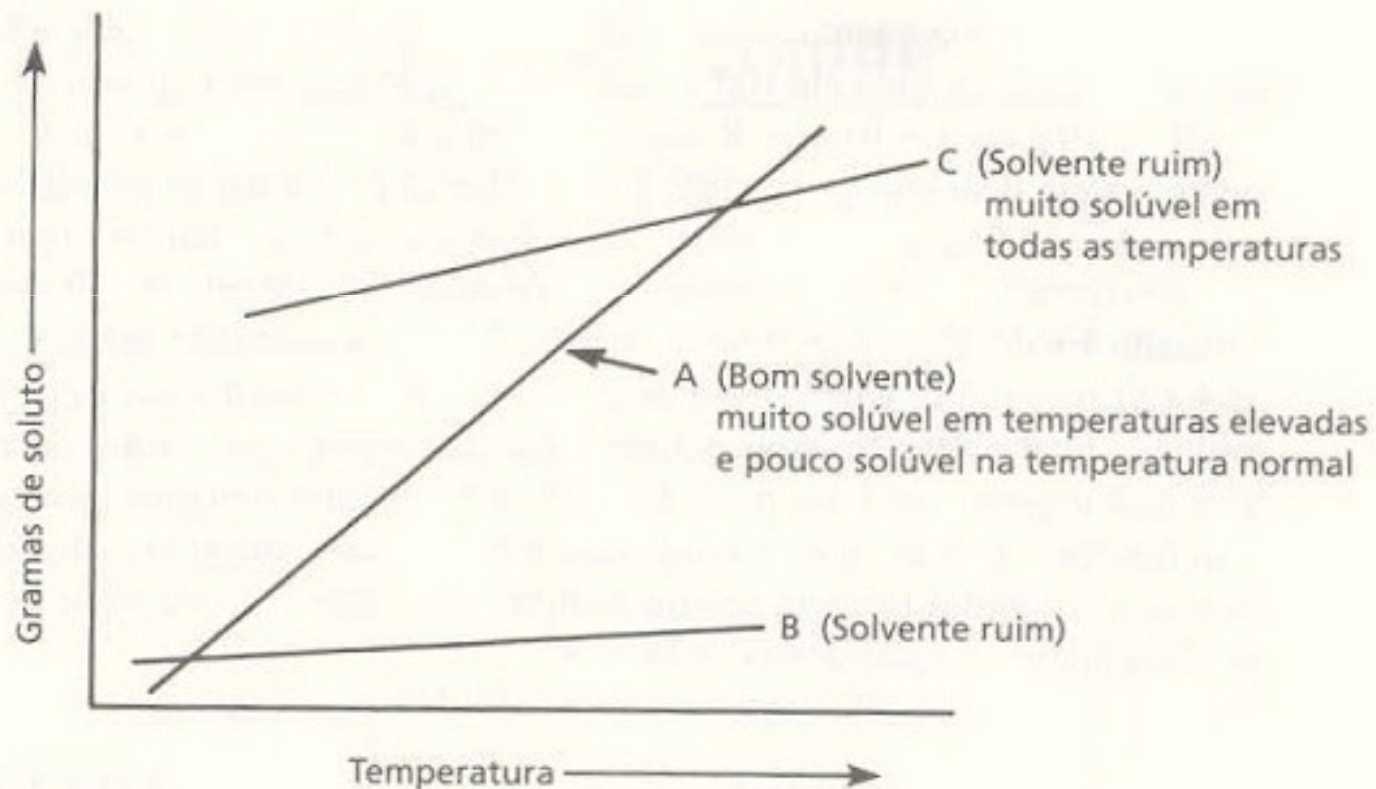


Figura 11.1 Gráfico de solubilidade *versus* temperatura.

Curva de solubilidade da sulfanilamida em álcool etílico

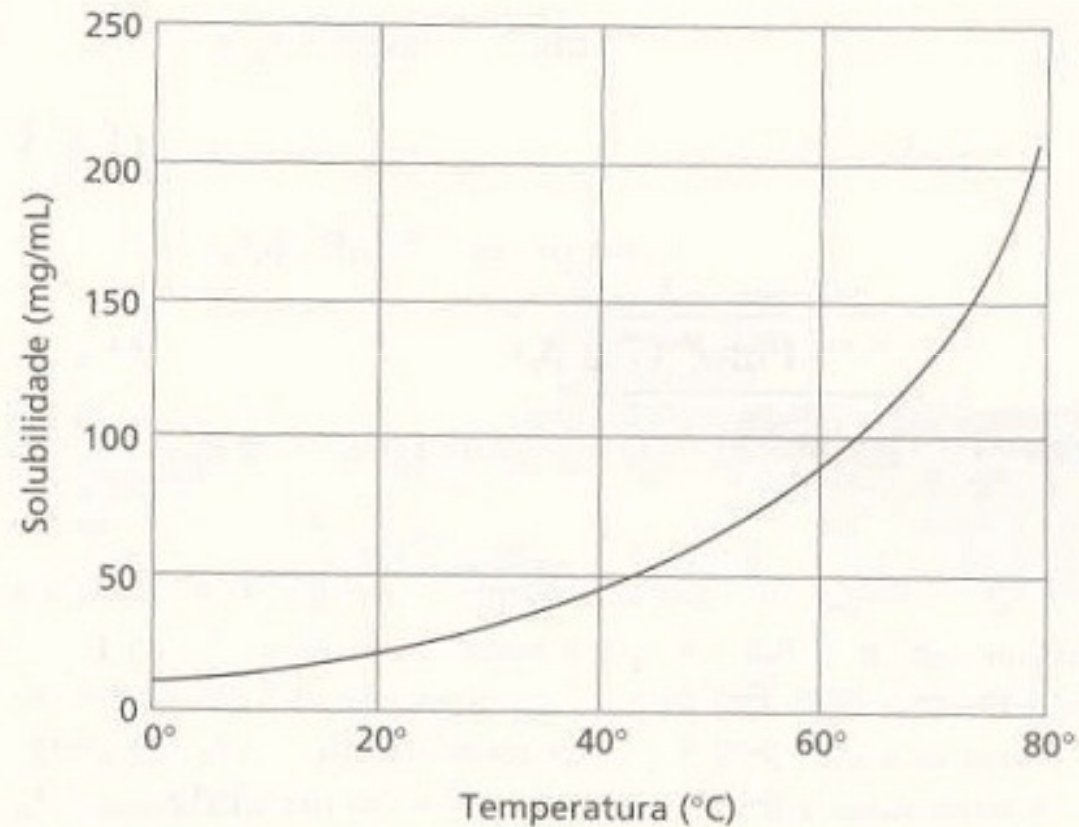


Figura 11.2 Solubilidade da sulfanilamida em álcool etílico a 95%.

ESCOLHA DO SOLVENTE

Características importantes:

Grande gradiente de solubilidade com a temperatura

É conveniente que o *p.e.* do solvente seja menor que o *p.f.* do composto (evita formação de óleo).

O *p.e.* deve ser relativamente baixo para fácil eliminação (não comprometendo a diferença de solubilidade)

Solvente não deve reagir com o composto, ter baixa toxidez e inflamabilidade além de ser “verde”.

p.e., *p.f.*, solubilidade em água e inflamabilidade

Table 5.2 Common Solvents for Crystallization

	Boils (°C)	Freezes (°C)	Soluble in H ₂ O	Flammability
Water	100	0	+	-
Methanol	65	*	+	+
95% Ethanol	78	*	+	+
Ligroin	60-90	*	-	+
Toluene	111	*	-	+
Chloroform [†]	61	*	-	-
Acetic acid	118	17	+	+
Dioxane [†]	101	11	+	+
Acetone	56	*	+	+
Diethyl ether	35	*	Slightly	++
Petroleum ether	30-60	*	-	++
Methylene chloride	41	*	-	-
Carbon tetrachloride [†]	77	*	-	-

*Lower than 0°C (ice temperature).

†Suspected carcinogen.

ESCOLHA DO SOLVENTE

“Igual dissolve igual”

Substâncias conhecidas: CRC Handbook (PF “de EtOH” ou tabela de solubilidade a frio e a quente), Merck Index, Reaxys (Elsevier); MSDS na WEB.

Utilização de SOLVENTES MISTOS:

Um solvente deve dissolver bem o composto a quente e o outro não deve dissolver bem o composto. Solventes devem ser miscíveis entre se.

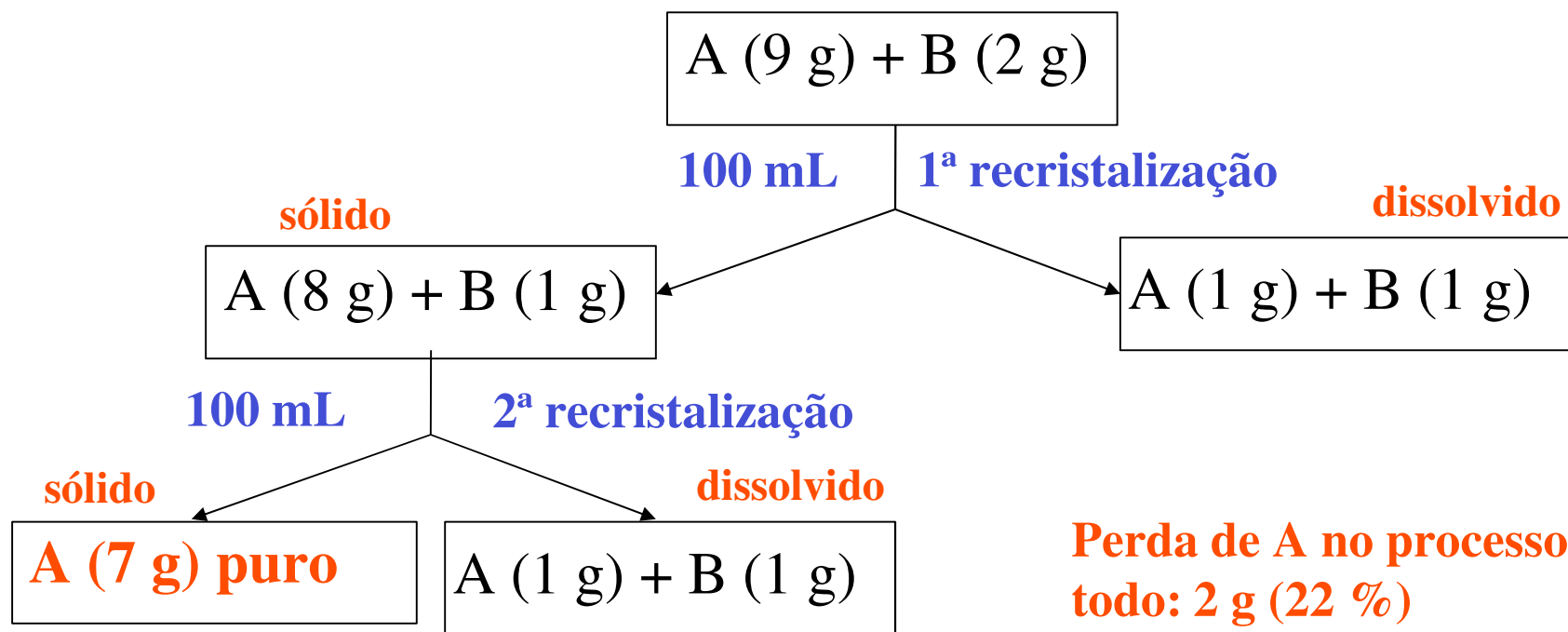
Exemplos:

- etanol (ou metanol) / água**
- ácido acético / água**
- éter / acetona**
- tolueno / éter de petróleo**

Princípio da Purificação por Recristalização

Quando as solubilidades são parecidas (substância e impureza), a recristalização só purifica se pequenas quantidades de impurezas estão presentes.(δ 10%).

Exemplo: Substância A (9 g) com impureza B (2 g); recristalização em solvente que dissolve a frio 10 g/L e a quente de 100 g /L de A e B. As 11 g A+B aquecidos em **100 mL** do solvente; dissolução total.



Prática da Recristalização

A. DISSOLUÇÃO E CRISTALIZAÇÃO

1. Escolha o solvente
2. Aqueça o solvente até ebulição
3. Dissolva o sólido no mínimo possível do solvente quente
4. Adicione carvão ativo (se necessário)
5. Filtre a solução quente usando papel em pregas e funil pré-aquecido
6. Deixe esfriar lentamente

A Prática da Recristalização

B. COLETA DOS CRISTAIS

1. Os cristais são coletados no funil de Büchner usando-se filtração à vácuo e kitassato.
2. Lavagem dos cristais com POUCO solvente GELADO (no caso de misturas se usa o solvente que dissolve menos o composto).

C. SECAGEM

Colocar os cristais em recipiente aberto para secagem no dessecador à vácuo contendo carga adequada.

Cargas do dessecador: CaCl_2 , parafina, ácido sulfúrico concentrado; KOH; silicagel.

D. Determinação da Pureza

Determinar o intervalo de fusão para verificar a pureza do composto obtido.

Ponto de Fusão

o ponto de fusão ou de congelamento é uma propriedade física característica de uma substância **pura**, é uma temperatura bem definida! (mpA e mpB na figura)

qq impureza diminui a temperatura de fusão (então quanto > o **p.f.** > a pureza)

a medida do p.f. é muito dependente do fato de se estar aquecendo um sólido (a suposição que todo o cristal está na mesma temperatura nem sempre é verificada, como nos estados líquido e gasoso, pela quase nenhuma liberdade translacional das moléculas no estado sólido)

numa mistura de duas substâncias cristalinas, assim que a de mais baixo p.f. funde, o líquido tem a **possibilidade** de dissolver a de mais alto p.f., o que modifica o p.f. da primeira!

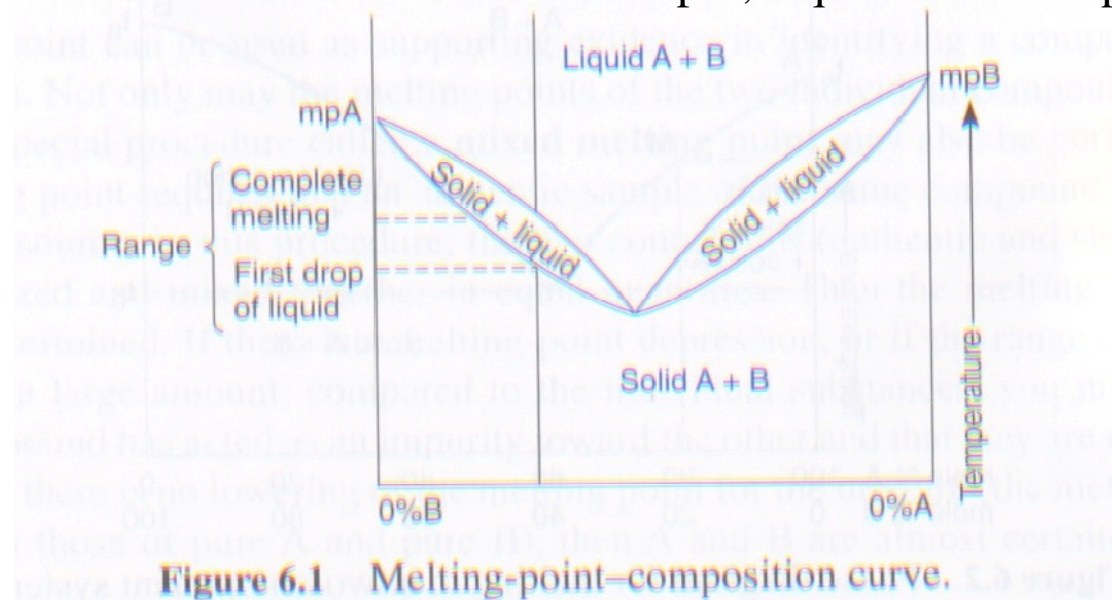
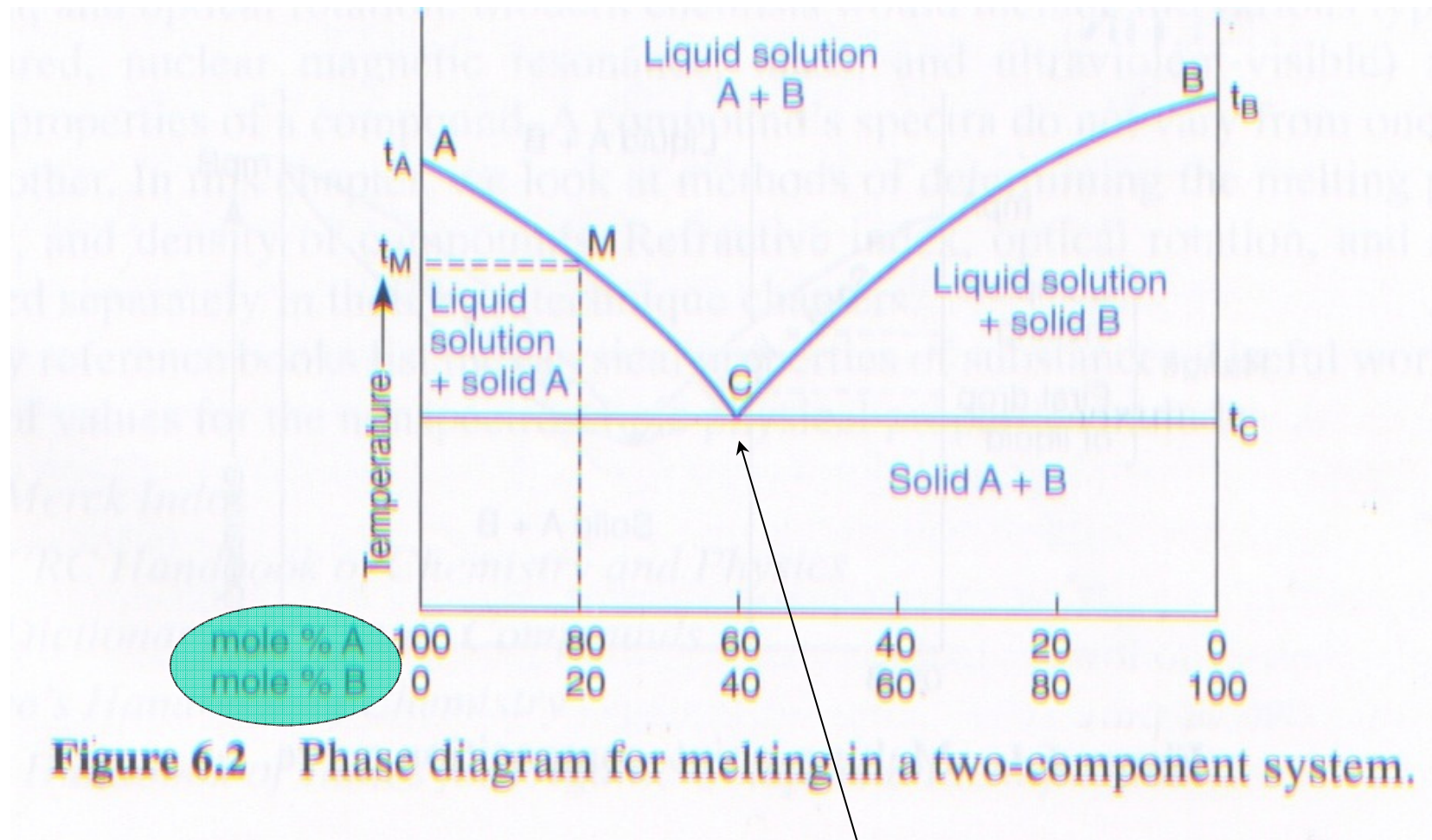


diagrama de fases



eutético => solução saturada!

- critério de pureza pela comparação de p.f. medido e dados de referência da substância pura
- mistura da substância com uma amostra autêntica e certificada: qq abaixamento ou aumento de faixa atesta impureza!

e possível medir
com grande
precisão através de
um controle
cuidadoso do
aquecimento.

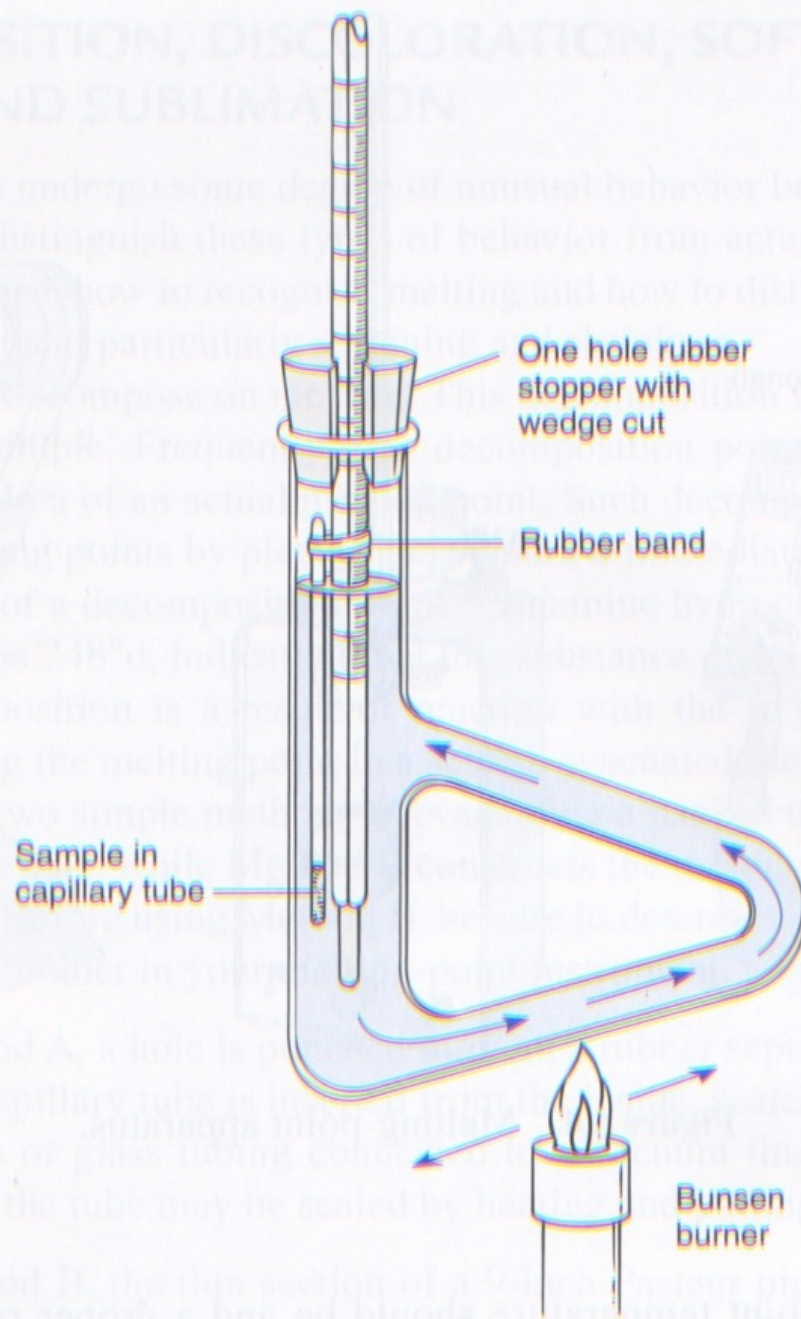


Figure 6.3 Thiele tube.

como medir com equipamento elétrico!

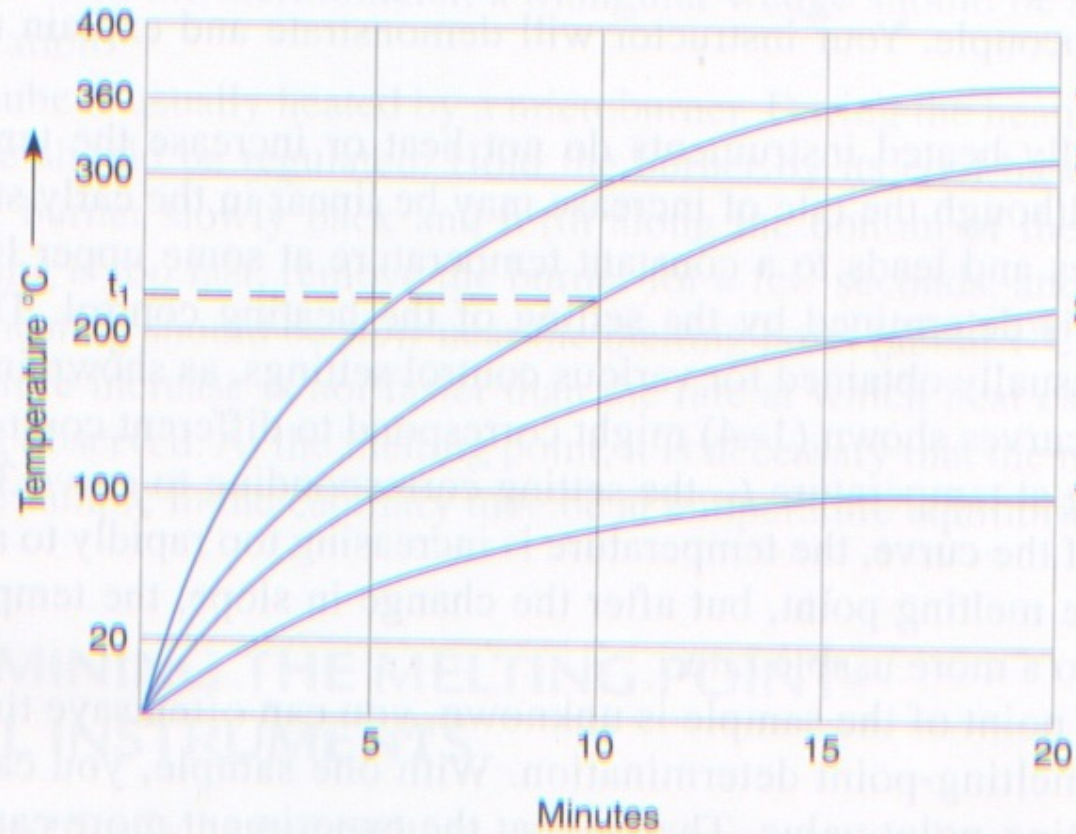
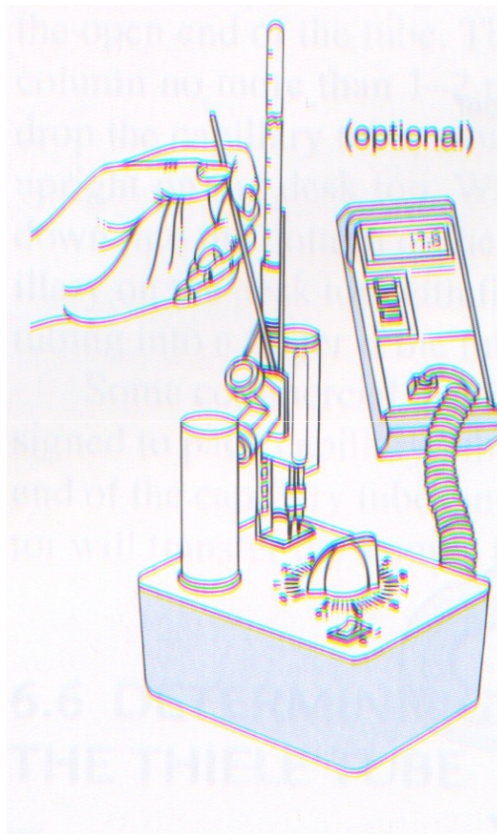


Figure 6.5 Heating-rate curves.

O Experimento da Aula

Objetivo:

Purificação de acetanilida (114.3°C) impuro por recristalização usando-se etanol 95 % (PE 78°C).

Solubilidade: cerca de 1 g em 3.4 mL a frio (0.6mL a 78°C)

Utilizar 3,0 g de acetanilida

Utilizar carvão ativo e filtração a quente.

Medir o PF (após secar os cristais no papel de filtro).

Pesar os cristais para determinar o rendimento após secagem à noite no dessecador.