

Química Orgânica *Experimental I*

*Preparação e Purificação do Acetato de
Isopentila*

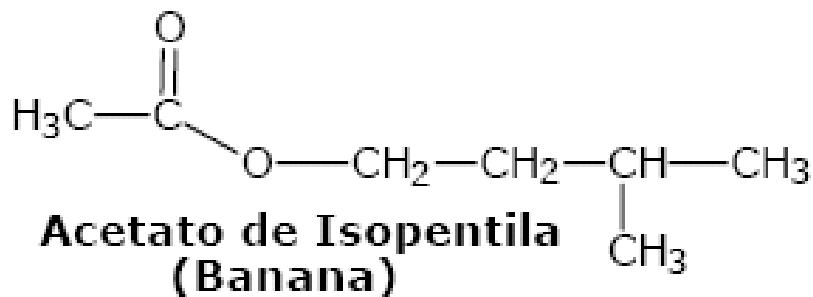
Bruna Rafaela de Oliveira

Juliana Oyan Roque

Leonardo Perez de Souza

Introdução

- Neste experimento, será preparado um éster, o Acetato de Isopentila que freqüentemente é chamado de *óleo de banana* devido ao odor semelhante ao da fruta, o acetato de isopentila, é também conhecido como acetato isoamílico. Esse éster é pouco solúvel em água e miscível com a maioria dos solventes orgânicos.



Aplicações

- Nas formulações de tintas, atua como um excelente solvente ativo, de média taxa de evaporação para a maioria das resinas (acrílicas, celulósicas), epóxis, poliésteres, poliuretânicas e sistemas híbridos.
- Apresenta alta resistividade elétrica, atuando como regulador de condutividade, contribuindo assim para a melhoria do rendimento e das características de deposição de tintas base solvente, aplicadas eletrostaticamente.
- É utilizado em formulações de adesivos e de produtos para limpeza.
- É utilizado também na preparação de aromas e fragrâncias como solvente e intermediário de síntese

Toxicidades

- **Ácido acético glacial:** Libera vapores de odor irritante. Manusear em capela. Evitar contato com pele, olhos e boca. Ingestão pode causar corrosão da boca e do trato gastro intestinal.
- **Ácido sulfúrico concentrado:** provoca sérias queimaduras. Exposição prolongada causa irritação da pele, olhos, nariz e garganta.
- **Acetato de isopentila:** os principais indícios de exposição prolongada são: irritação dos olhos, pele, nariz e garganta; dermatites.
- **Álcool isopentílico:** exposição prolongada causa irritações nos olhos, pele, nariz e garganta; dor de cabeça, tontura; tosse, dificuldade na respiração, náusea, vômito e diarreia; rachadura na pele.
- **Sulfato de magnésio:** em contato com os olhos causa vermelhidão e a ingestão causa câimbras e diarreia.
- **Bicarbonato de sódio:** baixíssima toxicidade.
- **Cloreto de sódio:** baixíssima toxicidade.

Primeiros Socorros

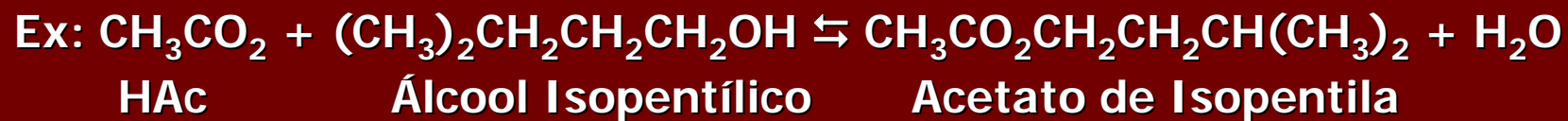
- **Em caso de contato acidental:**
 - Olhos: lavar abundantemente com água.
 - Pele: lavar as partes atingidas com água.
 - Ingestão: procurar auxílio médico.

Obtenção

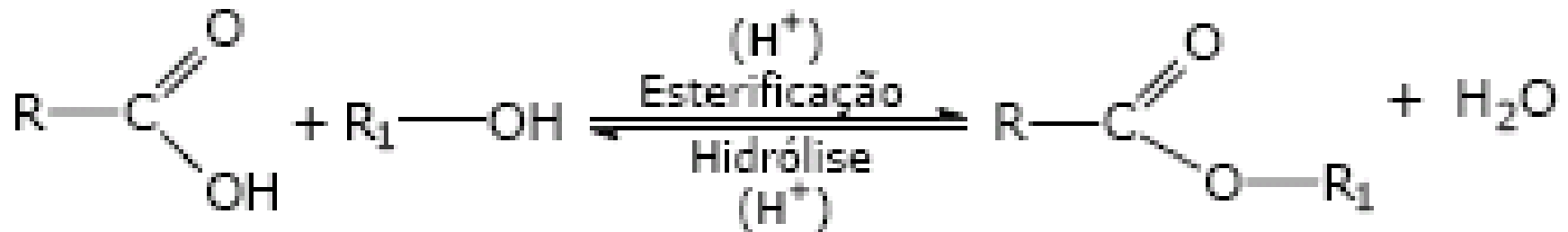
- O Acetato de Isopentila é obtido através da reação direta de esterificação entre o álcool isopentílico e o ácido acético.
- A reação ocorre muito lentamente na ausência de ácidos fortes, por isso acrescenta-se ácido sulfúrico ou ácido clorídrico concentrado no meio reacional. Sendo assim uma catálise ácida.
- Esse tipo de reação é chamada de esterificação de Fischer.

Esterificação

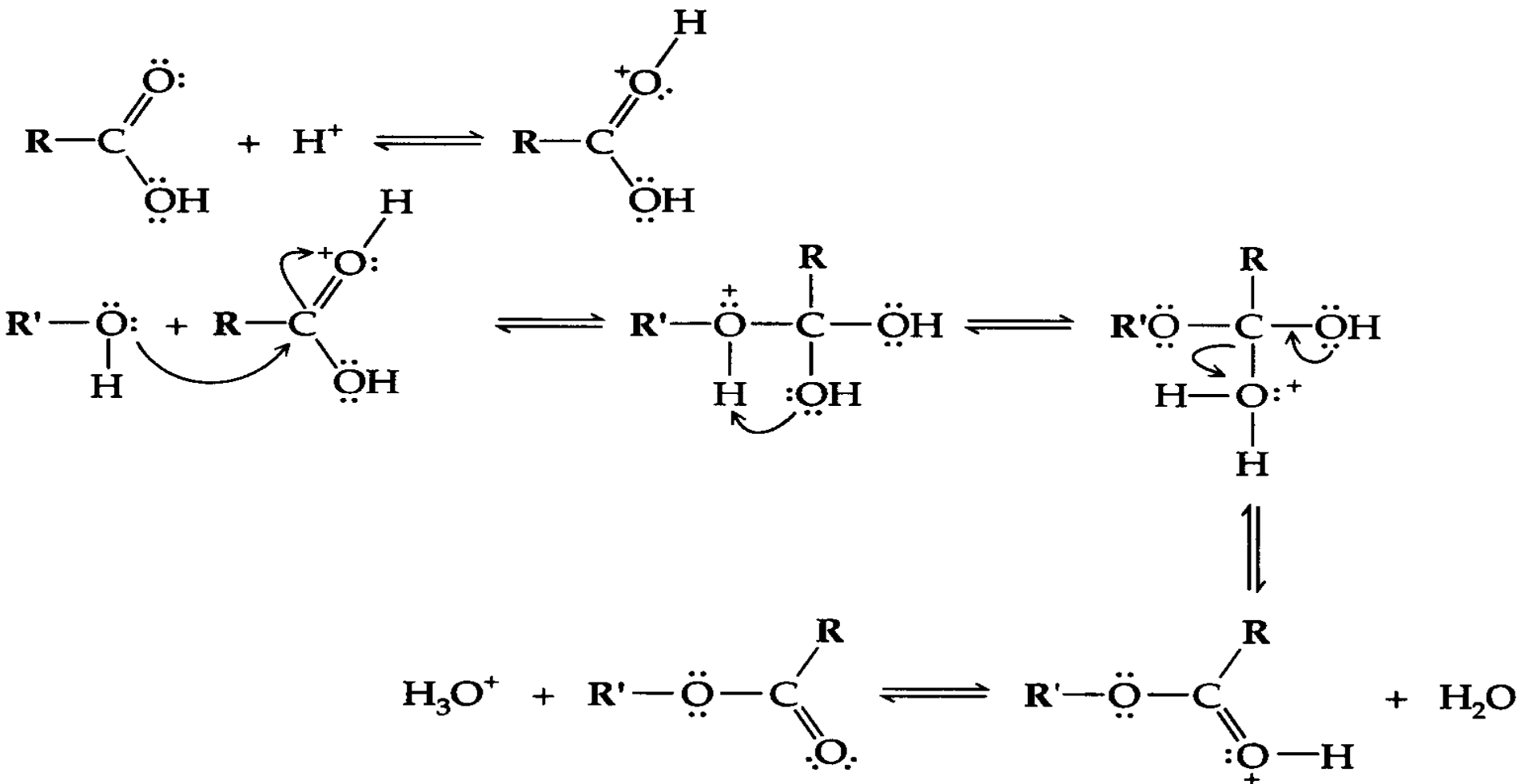
ácido carboxílico + álcool \rightleftharpoons éster + água



Esterificação de Fischer



Mecanismo da Esterificação de Fischer



Equilíbrio químico

- A esterificação é um exemplo de reação que entra em equilíbrio.
- Por se tratar de um equilíbrio o rendimento da reação nunca será de 100%.
- Uma vez que o equilíbrio não favorece a formação do produto, ele deve ser deslocado para a direita favorecendo à formação do éster utilizando-se excesso de um dos reagentes e aumentando o rendimento.
- O reagente que utiliza-se em excesso é o ácido acético, pois o ácido é de fácil obtenção, tem custo baixo em relação ao álcool isopentílico e é facilmente removido da mistura reacional. Sendo o álcool isopentílico o reagente limitante.
- Pode-se aumentar ainda mais o rendimento da reação removendo a água da mistura reacional.

Estequiometria da esterificação

- Concentração dos reagentes:
 - Com quantidades equimolares (1:1) de ácido e álcool, a esterificação pára, segundo sua cinética, quando $2/3$ do ácido é consumido. Analogamente, quantidades equimolares de éster e água, a hidrólise pára quando $1/3$ do éster reage. Variando a taxa ácido/álcool, isto é, trabalhando com excesso de um dos reagentes, é possível deslocar o equilíbrio, aumentando o rendimento.

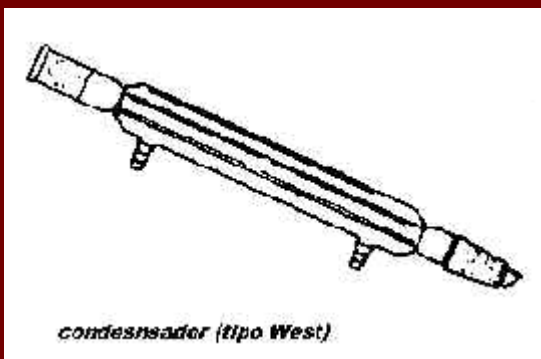
Técnicas Utilizadas

- Refluxo
- Extração com Solvente
- Extração Quimicamente ativa
- Efeito Salting-Out
- Secagem de Líquidos Orgânicos
- Destilação Simples

Refluxo

- Uma forma de aumentar a velocidade de uma reação é aquecendo o meio reacional.
- A técnica de refluxo permite que seja realizado o aquecimento sem a perda de compostos voláteis.
- Esse aquecimento é feito com o uso de manta elétrica, ou seja, uma resistência elétrica a qual se encontra envolvida por algodão de vidro.
- A velocidade do refluxo deve ser tal que a condensação de vapores se dê, no máximo, até $1/3$ da altura do condensador, isto evita que algum vapor consiga escapar através do condensador.

Aparelhagem do refluxo



Condensador



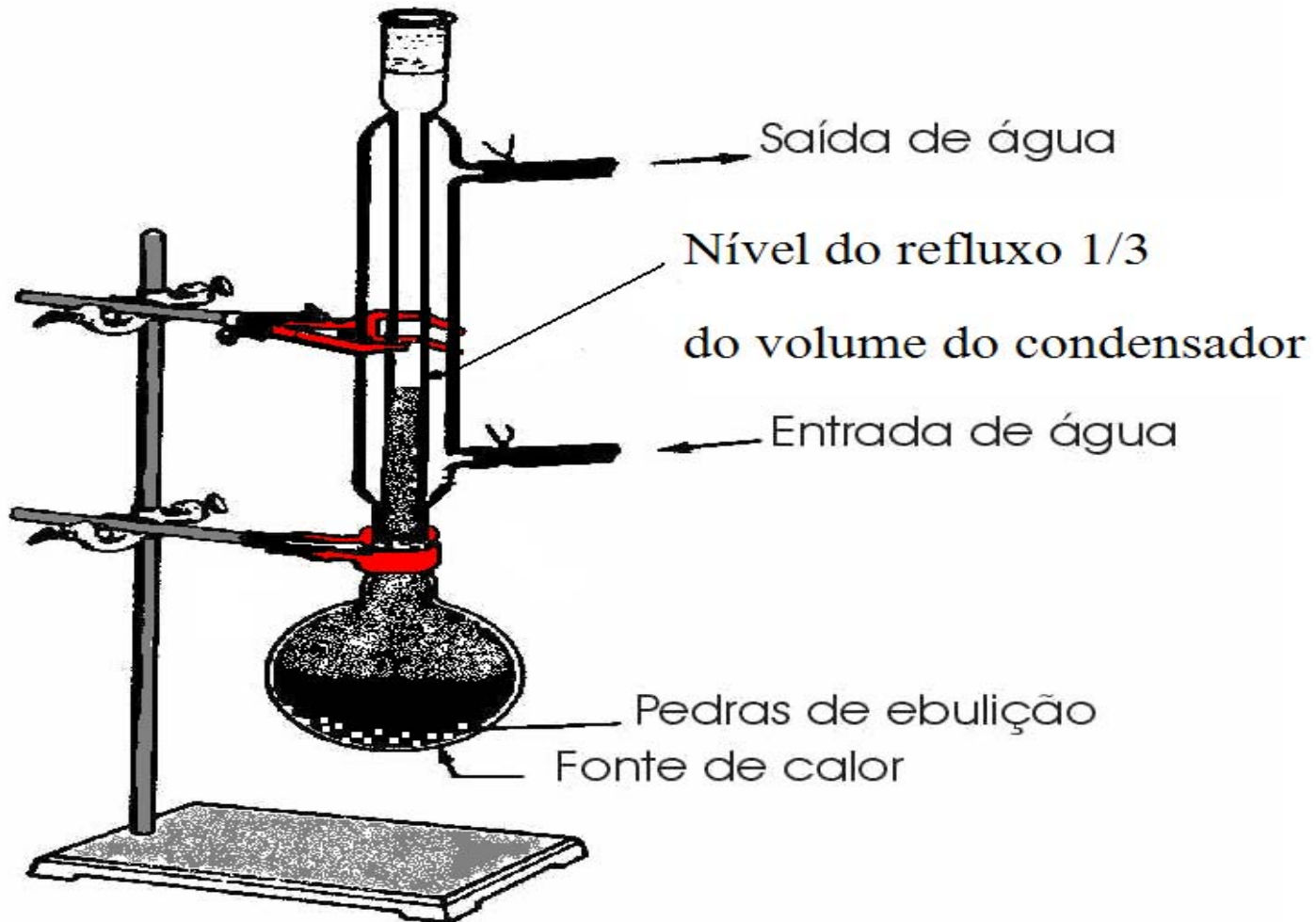
Frasco de ebulição



Manta de aquecimento

Refluxo

Montagem de um sistema de refluxo



Refluxo

Condensador de bolas: utiliza-se o condensador de bolas pois a sua forma proporciona uma maior superfície de contato entre o gás e as paredes do condensador, em relação ao condensador de Liebig.

Refluxo

Manta de Aquecimento: Proporciona um aquecimento constante e controlado, atingindo prontamente temperaturas de cerca de 400°C. Pode ser empregada com líquidos altamente inflamáveis, e o "tumulto" na ebulição é grandemente eliminado.



Por que o uso de pedras de ebulição?

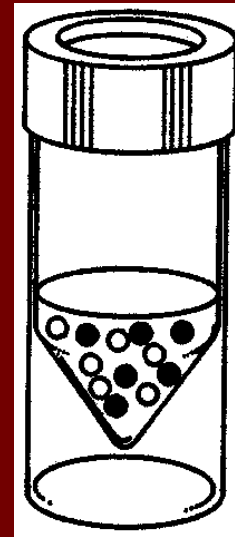
- Para evitar a ebulição tumultuosa do líquido durante o refluxo sob pressão atmosférica.
- Consiste em adicionar poucos fragmentos de porcelana porosa não vidrada ao balão. Esses liberam pequenas quantidades de ar que promovem o refluxo regular.
- Estes fragmentos são adicionados ao líquido frio, antes que se inicie o refluxo. A porcelana porosa jamais deve ser colocada em um líquido que já foi aquecido até a ebulição: o desprendimento de vapor pode resultar em arrasto e, às vezes, em uma grande porção do líquido ser projetada fora do balão.

Cuidados a serem tomados!!

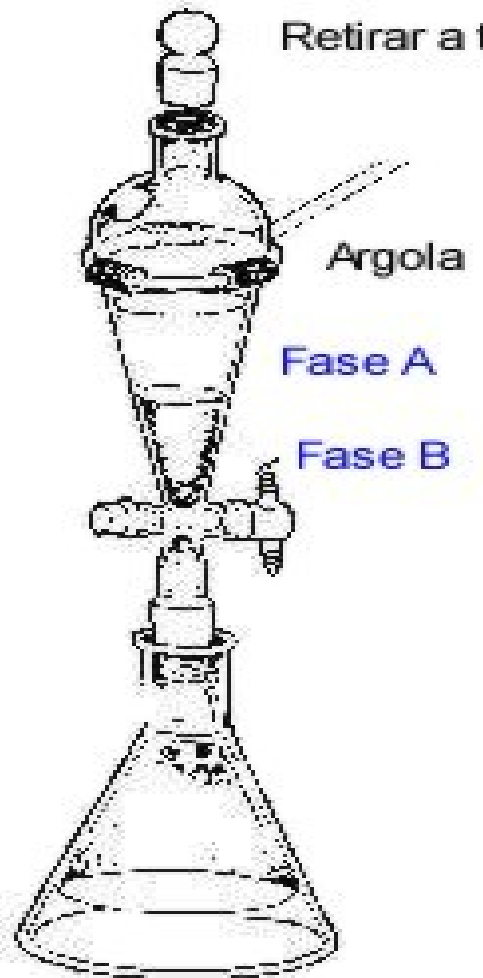
- Observar se o fluxo de água está correto, ou seja, de baixo para cima.
- Usar o modo de aquecimento correto. (manta elétrica)
- Utilizar pedras de ebulição.
- Deve-se controlar o aquecimento de maneira que o vapor alcance somente $1/3$ do comprimento do tubo interno do condensador, para evitar o escape de vapores.
- Fluxo de água constante para favorecer o resfriamento.
- A pressão do fluxo de água deve ser alta o suficiente para manter o fluxo, mas não excessivamente forçando a mangueira do condensador.

Extração simples

- A extração consiste na separação de um componente de uma mistura por meio de um solvente. Os solventes devem ser imiscíveis e formar duas fases ou camadas separadas.
- A substância de interesse deve ser mais solúvel no segundo solvente.

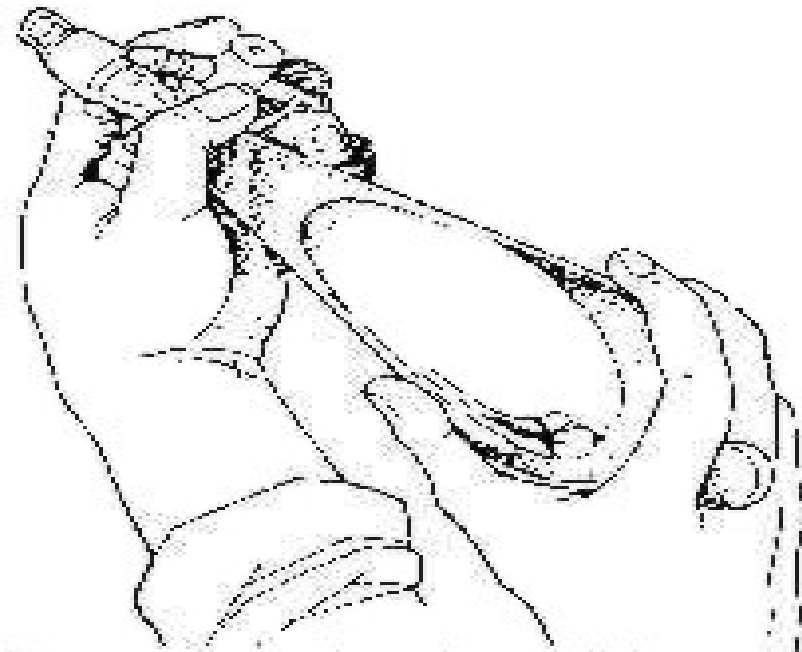


Extração



Funil de separação

Retirar a tampa durante o escoamento



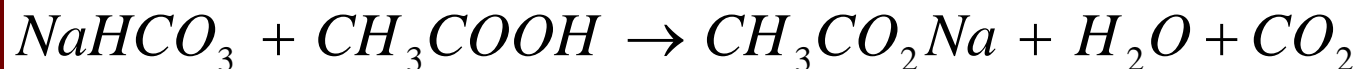
Forma correta de agitar e aliviar a pressão interna

Extração quimicamente ativa

- Nesta prática a mistura reacional não pode ser separada através de uma extração passiva.
- Na extração quimicamente ativa fazemos com que um dos compostos reaja de modo que suas características sejam alteradas, para assim podermos separá-los.

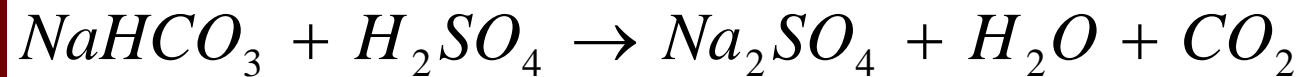
Extração quimicamente ativa

- Nesta prática, adiciona-se um reagente (solução de bicarbonato de sódio) que reage com a substância a ser retirada (ácido acético) da solução de interesse. O produto da reação (Acetato de sódio) deve ser mais solúvel em outro solvente (água) que na solução de interesse, extraindo então o sal formado da solução orgânica.



Extração quimicamente ativa

- O bicarbonato de sódio, também reage com o ácido sulfúrico presente, neutralizando-o e garantindo um meio básico.



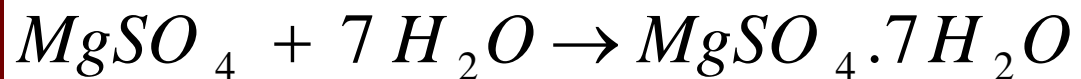
- Obs: nenhuma reação que libera gás pode ser realizada dentro de um funil de separação! Este corre o risco de estourar.

Efeito salting-out

- A adição de solução saturada de cloreto de sódio, irá diminuir a solubilidade do éster formado em água, fazendo com que esta possa ser removida, sem perda do produto desejado, garantindo um bom rendimento.

Secagem de Líquidos Orgânicos

- Utiliza-se agentes secantes inorgânicos e minerais. Seu objetivo é eliminar a água da mistura.
- SULFATO DE MAGNÉSIO ANIDRO: forma com a água um sal hepta- hidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). É um agente secante neutro, de ação rápida e quimicamente inerte. Pode ser utilizado em misturas contendo ésteres, aldeídos, aminas, amidas e cetonas.



- Para as misturas citadas acima, não se pode empregar o Cloreto de Cálcio como agente secante, em virtude de reagirem quimicamente com esses compostos.

Secagem de Líquidos Orgânicos

Uma substância dessecadora deve satisfazer as seguintes condições:

- não reagir quimicamente com nenhum dos componentes da mistura;
- não deve dissolver-se apreciavelmente no produto;
- não provocar, por catálise, reações do composto entre si: polimerização, condensação ou auto oxidação, nem com os demais componentes da mistura.
- Possuir a capacidade de secagem rápida e efetiva;
- Ser de fácil aquisição e por preço baixo.

Teoria de Destilação

Aplicações:

- Separar um líquido de impurezas não voláteis (em solução no líquido);
- Separar um líquido de um solvente usado numa extração;
- Separar líquidos de ponto de ebulição afastados.
- No caso deste experimento corresponderá à separação do acetato de isopentila (P.E. 142°C) do restante das impurezas.

Sistema de Destilação Simples



Cuidados na destilação

- Uso de manta de aquecimento
- Uso de pedras de ebulição
- Uso de vidraria seca
- Uso de banho de gelo
- Não descuidar da temperatura a ser usada
- Perda do produto obtido por evaporação

Propriedades físicas das substâncias

Nomenclatura	Ácido Acético $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	Álcool Isopentílico $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	Bicarbonato de sódio NaHCO_3	Ácido Sulfúrico H_2SO_4	Cloreto de Sódio NaCl	Sulfato de Magnésio MgSO_4	Acetato de Isopentila $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$
Densidade (g/mL)	1,0492	0,813	2,159	1,84	2,17	1,67	0,8670
M.M. (g/mol)	60,05	88,15	84,01	98,08	58,45	120,37	130,19
p.f (°C)	16,604	-117,2	_____	10	804	_____	-78,5
p.e (°C)	118	130,5	_____	290	1413	_____	142

Nomenclatura	Ácido Acético $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	Álcool Isopentílico $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	Bicarbonato de sódio NaHCO_3	Ácido Sulfúrico H_2SO_4	Cloreto de Sódio NaCl	Sulfato de Magnésio MgSO_4	Acetato de Isopentila $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$
Solubilidade	Excelente solvente para diversos compostos orgânicos, miscível em água, álcool glicérol e éter.	Fracamente solúvel em água, miscível em álcool, éter, benzeno, clorofórmio	Solúvel em 10 partes de água, insolúvel em álcool	Miscível em água e em álcool com liberação de muito calor e contração de volume.	Insolúvel em HCl concentrado	Solúvel em água, levemente solúvel em álcool.	Miscível em álcool, éter, acetato de etila.
Propriedades Físicas	Líquido, odor pungente	Líquido, odor desagradável característico	Cristais brancos ou granulados	Líquido incolor e volátil	Cristais brancos, grânulos ou pó, incolor	Cristais ou pó eflorescentes	Incolor e líquido neutro

Fluxograma

15 mL de álcool isopentílico em um balão de fundo redondo

*As pedras de ebulição auxiliam na formação de bolhas no líquido, diminuindo o risco de ebulição tumultuosa.

1. Adicionar 20mL de ácido acético glacial
2. Acrescentar 4mL de ácido sulfúrico concentrado com cuidado e agitando.
3. Adicionar pedras de ebulição*;
4. Conectar o balão a um condensador de refluxo;
5. Refluxar por 1 hora, utilizando manta como fonte de aquecimento
6. Deixar esfriar à temperatura ambiente;

Acetato de Isopentila + ácido acético
Traços: álcool isopentílico, água, ácido sulfúrico.

7. Transferir a mistura para um funil de separação;
8. Adicionar 55mL de água fria;
9. Lavar o balão com 10mL de água fria e transferir para o funil de separação;
10. Efetuar a extração simples;

Fase aquosa (inferior):
H₃O⁺, HSO₄⁻-
acetato, acetato de isopentila, álcool isopentílico

Fase Orgânica (superior): acetato de isopentila,
ácido acético
Traços: H₃O⁺, HSO₄⁻, SO₄²⁻, acetato, água e álcool isopentílico

10.a-Transferir a solução para um béquer

11. Adicionar 25mL de solução aquosa de bicarbonato de sódio 5%*;

* Há liberação de CO₂.

** Extração quimicamente ativa

12. Fazer extração**, removendo a fase aquosa;
13. Adicionar novamente 25mL de solução aquosa de bicarbonato de sódio 5%;
14. Repetir a extração, removendo a fase aquosa;

Fase aquosa (inferior): Na⁺, acetato, H₃O⁺, HSO₄⁻
Traços: acetato de isopentila, álcool isopentílico

Fase Orgânica (superior): acetato de isopentila
Traços: Na⁺, H₃O⁺, HSO₄⁻, SO₄²⁻, acetato, água e álcool isopentílico

15. Medir o pH da fase aquosa após a extração usando papel de tornassol;
16. Se esta não se apresentar básica, repetir a extração até obtê-la básica;

* *Efeito salting - out.*

Descartar

17. Adicionar 25mL de água e 5mL de solução saturada de cloreto de sódio*;
18. Agitar a mistura suavemente e extrair a fase aquosa;

Fase aquosa (inferior): Na⁺, acetato, Cl⁻.
Traços: acetato de isopentila, Na⁺, H₃O⁺, HSO₄⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, acetato, água e álcool isopentílico

Fase Orgânica (superior): acetato de isopentila
Traços: Na⁺, H₃O⁺, HSO₄⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, acetato, água e álcool isopentílico

Descartar

**Transferir o éster pela parte superior do funil.*

19. Transferir o éster* para um erlenmeyer de 250 ml e adicionar 2g de MgSO₄ anidro;
20. Tampar o frasco e agitar ocasionalmente até que o líquido apresente-se límpido;
21. Se necessário, decantar a solução e repetir o tratamento com 0,5g de MgSO₄;

Fase Orgânica: acetato de isopentila

Traços: Na^+ , H_3O^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , Cl^- , acetato, água e álcool isopentílico

* *Vidraria seca.*

22. Montar um sistema de destilação simples*;
23. Coletar a fração destilada entre 134 e 143°C, em um erlenmeyer previamente tarado e em banho de gelo;

Acetato de isopentila

24. Pesar o produto e calcular o rendimento;
25. Anotar a pressão e corrigir o ponto de ebulição;
26. Armazenar o produto obtido num frasco rotulado contendo faixa de destilação, volume, massa, data, componentes do grupo.

Cálculo do rendimento

Ácido Acético

Volume do ácido= 20.00 mL

Densidade do ácido= 1.045 g mL⁻¹

MM ácido= 60.05 g mol⁻¹

$$d=m/V \quad m=d.V$$

$$m=1,045 \times 20,00=20,90\text{g}$$

$$1\text{mol \acute{a}c. ac\acute{e}tico --- 60,05g}$$

$$n \quad \text{--- } 20,90\text{g}$$

$$n=0,348\text{mol de \acute{a}c. ac\acute{e}tico}$$

Álcool Isopentílico

Volume de álcool= 15.00 mL

Densidade do álcool= 0.813 g mL⁻¹

MM álcool= 88.15 g mol⁻¹

$$d=m/V \quad m=d.V$$

$$m=0,813 \times 15,00=12,20\text{g}$$

$$1\text{mol \acute{a}lcool --- 88,15g}$$

$$n \quad \text{--- } 12,20\text{g}$$

$$n=0,138\text{ mol de \acute{a}lcool}$$

Rendimento

Densidade do éster= 0.876 g mL⁻¹

MM éster= 130.18 g mol⁻¹



1 mol de éster = 1 mol de álcool

n mols de éster = 0,138 mols de álcool

1 mol de éster = 130,12g

0,138 mol de éster = x

x = 17,96g*

* Massa de éster equivalente a 100% de rendimento.

Rendimento (%) = (m de éster obtida x 100)/17,96

Bibliografia

- VOGEL, A. I. *Análise Orgânica Qualitativa*, vol. 1, 3ª edição, Livros Técnicos e Científicos, Editora Rio de Janeiro.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. *Introduction to Laboratory Techniques: a microscale approach*. 2nd ed. Philadelphia: Saunders College, 1995.
- <http://labjeduardo.iq.unesp.br>
- Solomons, G. *Química Orgânica*, vol2, 7ª edição. Editora LTC, 2002.