

## PRINCÍPIOS DE ANÁLISE ORGÂNICA

### META

Introduzir o aluno às técnicas de identificação de compostos orgânicos por via úmida.

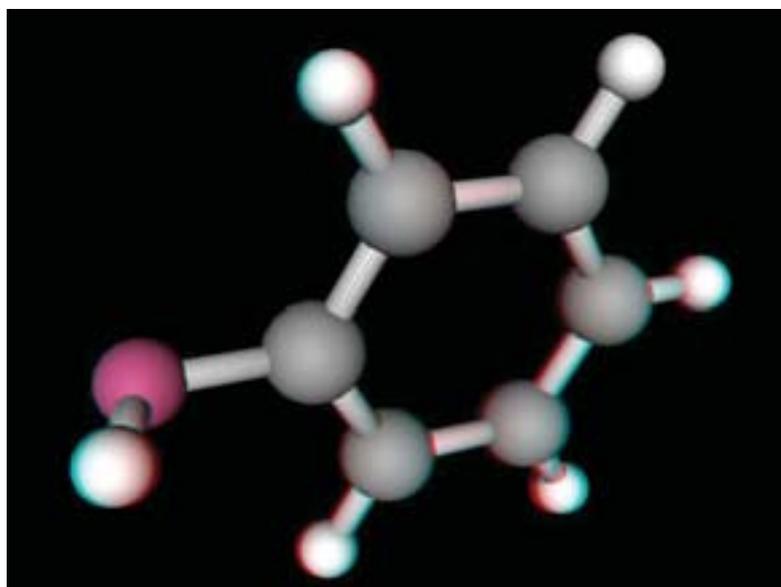
### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

identificar compostos orgânicos simples através de testes de solubilidade, determinação de propriedades físicas, análise elementar e testes para grupos funcionais.

### PRÉ-REQUISITOS

Nomenclatura dos compostos orgânicos, propriedades físicas, segurança em laboratório, soluções, ácidos e bases, forças intermoleculares e reações orgânicas.



(Fontes: <http://www.grupoescolar.com>)

### INTRODUÇÃO

Olá, Na aula de hoje vamos aprender como identificar um composto orgânico desconhecido. Imagine que você seja um analista orgânico com um problema a resolver: qual é o composto que você tem em mãos? Ou que você seja um químico de produtos naturais e acabou de isolar uma substância de uma planta. Como identificar este composto? Nos dias de hoje este problema é resolvido com o uso de técnicas espectrométricas sofisticadas como ressonância magnética nuclear (RMN), espectrometria de massas (EM), espectroscopia no infravermelho (IV) ou no ultravioleta/visível (UV/VIS). Entretanto, a maioria destes equipamentos é cara, e eles estão restritos aos grandes centros de pesquisa. As técnicas espectrométricas são muito úteis e têm a vantagem de não destruir a amostra, ou destruir uma quantidade ínfima dela. Mas como eram feitas essas análises antigamente? Elas eram todas feitas em tubos de ensaio, na chamada via úmida, ou seja, através de procedimentos e reações químicas. Muito mais trabalhosas, porém com a vantagem de serem baratas, podendo ser aplicadas mesmo em laboratórios de escolas. Mas a principal vantagem é que se aprende muito mais química interpretando os seus resultados do que numa simples e rápida análise espectrométrica. Por isso, vamos voltar aos anos de 1950 e aprender a identificar um composto desconhecido? Vamos ver como era feita uma análise orgânica e ver que excelente recurso didático e prático ela é? Mãos a obra!



Centro Nacional de Ressonância Magnética Nuclear (CNRMN), instalado na UFRJ em 1998, no Centro de Ciências da Saúde (CCS) sob responsabilidade do então Departamento de Bioquímica Médica, hoje IBqM.

(Fontes: <http://www.bioqmed.ufrj.br>)

Ao receber uma substância desconhecida existem alguns procedimentos que devem ser seguidos para facilitar a sua análise. São eles:

1. análise preliminar
2. testes preliminares
3. determinação de propriedades físicas
4. purificação (se necessário)
5. testes de solubilidade
6. análise elementar
7. testes para grupos funcionais

## ANÁLISE PRELIMINAR

Ao receber uma amostra desconhecida devem notar algumas coisas por simples inspeção. Primeiro, se a amostra é sólida ou líquida, e caso seja sólida, ela se encontra cristalina ou amorfa? Qual a forma do cristal? Isso é anotado como estado físico da amostra.

A cor da amostra também pode conter informações importantes, pois dentre os compostos orgânicos, apenas aqueles com alto grau de conjugação ou que se encontrem oxidados apresentam cor, os demais são brancos ou incolores. Por exemplo, compostos amarelos podem conter grupos nitro (-NO<sub>2</sub>) ou nitroso (-NO), quinonas, azo (-N=N-),  $\alpha$ -dicetonas, cetonas conjugadas com alcenos ou alcenos policonjugados. Compostos da cor laranja a vermelho podem ser também quinonas, alcenos ou cetonas poli-conjugados, ou azo compostos e compostos marrons ou violeta escuro podem ser fenóis ou aminas oxidadas.

O cheiro ou odor da substância também pode trazer informações valiosas, mas cuidado, nunca cheire diretamente uma amostra, pois esta pode ser extremamente tóxica. Primeiro abra o frasco onde ela esta contida, e com a mão arraste cuidadosamente um pouco do vapor por ela desprendido até o seu nariz. Nunca coloque o nariz na boca do frasco e cheire! As aminas têm algumas vezes cheiro de peixe, mas algumas podem ter odor de cadáver em decomposição ou de podre. Muitos ésteres têm aroma agradável de frutas ou flores. Ácidos carboxílicos têm odor picante ou pungente, semelhante a vinagre ou suor. Compostos de enxofre como mercaptanas (tióis) e sulfetos possuem odores desagradáveis como ovo podre ou fezes. Alcoóis, aldeídos, cetonas, alcanos, alcenos e compostos aromáticos também têm odores reconhecíveis, só que mais particulares. Por exemplo: benzaldeído tem cheiro de amêndoas, anisalaldeído de anis, vanilina de baunilha, o 1-pentanol de tuti-fruti, e assim por diante. Compostos de cadeia grande são menos voláteis, apresentando menos dor ou sendo inodoros.

Anote todas as informações obtidas pela análise preliminar.

### TESTES PRELIMINARES

Alguns testes simples podem auxiliar na identificação do composto desconhecido. Um deles é o teste de ignição. Ao tomar uma pequena quantidade da substância numa espátula e levar a chama do bico de bunsen podemos obter algumas informações valiosas. Se o composto queima com chama azulada significa que possui mais hidrogênio do que carbono em sua estrutura e contém átomos de oxigênio ou cadeia muito pequena. Se o composto queima com chama amarelada deve ter mais hidrogênio que carbono, mas deve ter uma cadeia maior ou sem átomos de oxigênio. Se um composto queima com chama amarela e fuliginosa a razão carbono/hidrogênio é alta, o que normalmente é encontrado em compostos aromáticos, mas não apenas neles, pois o acetileno  $C_2H_2$  também possui alta razão carbono/hidrogênio queimando com chama fuliginosa. Compostos com alta proporção de halogênios não entram em combustão, com é o caso do clorofórmio  $CHCl_3$ . Note que os compostos orgânicos entram em combustão, fundem, evaporam ou se decompõem abaixo de  $300^\circ C$ .

Se o composto permanecer intacto no bico de bunsen, provavelmente trata-se de um composto inorgânico. Se após o teste restar um resíduo sólido na espátula isso pode significar que o composto era um sal orgânico ou um composto organometálico. A dissolução do resíduo em ácido clorídrico 10% pode ajudar a identificar o metal presente pelo teste de chama. O teste de chama é feito com um fio de platina ou de outro metal inerte, no nosso caso podemos usar um clipe cuja ponta seja curvada com um alicate. Mergulhe a ponta em ácido clorídrico 10% e seque no bico de bunsen. Em seguida mergulhe na solução de ácido clorídrico contendo o resíduo e coloque novamente no bico de bunsen. A cor da chama indica o metal presente. Por exemplo: amarela intensa pra sódio, violeta para potássio, verde para cobre, vermelha para lítio e assim por diante. Anote a cor da chama.



### ATIVIDADES

#### 1. Análise e testes preliminares

##### Materiais

- Espátula
- Bico de Bunsen

##### Reagentes

- Substância orgânica

##### Procedimento

Observe a substância que recebeu. Qual o seu estado físico? Se for sólida ela é cristalina ou amorfa? Qual a sua cor? Abra o frasco e cuidadosa-

mente com a mão traga um pouco do vapor exalado até o seu nariz. Qual o cheiro da amostra? O cheiro lembra alguma coisa? Tome um pouco da amostra na ponta de uma espátula e coloque na chama do bico de bunsen. Remova da chama e observe. A amostra se incendiou? Se estiver pegando fogo qual a cor da chama? Azul, amarela ou amarela fuliginosa? Tome nota de todas as suas observações.

## DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas são muito úteis na identificação de um composto, pois compostos diferentes apresentam um conjunto de propriedades físicas diferentes. Para a análise orgânica são utilizadas apenas algumas delas como ponto de fusão para sólidos, ponto de ebulição, densidade e índice de refração para líquidos. A solubilidade será abordada no próximo tópico. As técnicas para a obtenção dessas propriedades físicas já foram estudadas na aula 01 e não serão repetidas aqui. Deve-se, contudo, lembrar que a quantidade de amostra que está disponível para análise é limitada, devendo sempre utilizar técnicas em microescala.

### ATIVIDADES

#### 1. Determinação de propriedades físicas

Seguindo os procedimentos para determinação de propriedades físicas da aula 01, determine o ponto de fusão da amostra se ela for sólida ou o ponto de ebulição se ela for líquida. Com base nos resultados, a substância encontra-se pura? Em caso negativo efetue a sua purificação. Para amostras líquidas determine também o índice de refração corrigido para 20°C e a densidade com procedimento para micro-escala.

### PURIFICAÇÃO

O ponto de fusão para sólidos e o ponto de ebulição para líquidos também são um indicativo da pureza da amostra. Amostras sólidas puras fundem com uma variação de cerca de 2°C. Variações maiores indicam a presença de impurezas. Da mesma forma, líquidos puros fervem com uma variação máxima de 5°C. Variações maiores indicam a presença de impurezas. Caso se constate que o material não se encontra puro, é necessário purificá-lo através de umas das técnicas aprendidas nas aulas 02 de extração, 03 de recristalização para sólidos, ou 05 de destilação para líquidos. Depois da purificação do composto devemos novamente obter suas propriedades físicas e só então seguir para a próxima etapa.



## TESTES DE SOLUBILIDADE

A solubilidade de um composto revela muito sobre a sua estrutura química. Um composto é considerado solúvel se 0,2 mL do líquido (5 gotas) ou 0,1g do sólido (ponta de espátula) dissolvem totalmente em 3,0 mL do solvente. O teste de solubilidade pretende localizar o composto numa determinada classe de substâncias, sem contudo identificá-lo. Para isto alguns sistemas são testados, são eles: água, éter, HCl 10%, NaOH 5% e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (conc.). Um refinamento maior pode ser conseguido utilizando papel de tornasol (vermelho em meio ácido e azul em meio básico) ou de pH e NaHCO<sub>3</sub> 5%.

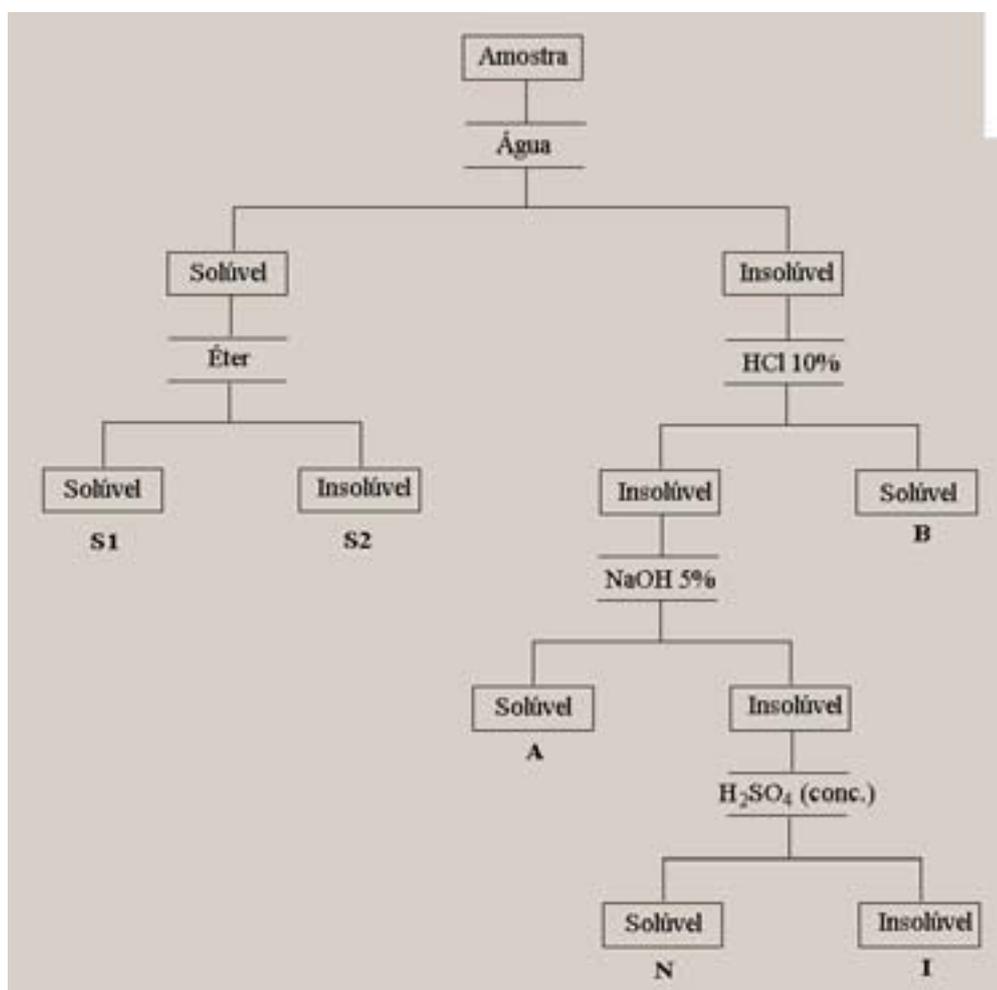


Diagrama do teste de solubilidade.  
(Fonte: Autoria própria).

O teste inicial é a solubilidade em água. Se um composto for solúvel em água não adianta fazer os testes para soluções aquosas de ácido ou de base, pois ele será positivo simplesmente por ser solúvel na água da solução. Mas se for solúvel em água é útil testar também a solubilidade em éter para determinar o quanto o composto é polar. Se for muito polar será solúvel em água, mas insolúvel em éter.

Um composto solúvel em água e solúvel em éter será classificado aqui como S1, classe que inclui compostos monofuncionais polares de até cerca de cinco ou seis átomos de carbono, como ácidos carboxílicos, alcoóis, aldeídos, aminas, anidridos, éteres, cetonas, nitrilas, fenóis, amidas, cloretos de ácido etc. Mais informação pode ser obtida testando a solução aquosa com papel de tornasol ou papel de pH, pois o caráter ácido, básico ou neutro reduz mais as possibilidades. Para decidir se o composto é um ácido carboxílico pode-se testar a sua solubilidade em NaHCO<sub>3</sub> 5%, pois o desprendimento de gás (CO<sub>2</sub>) confirma a presença do ácido.

Um composto solúvel em água mais insolúvel em éter será classificado como S2, classe dos compostos muito polares. Se o pH for ácido trata-se de ácidos policarboxílicos, ou ácidos poliídrosi-carboxílicos, ou ainda sais de amina. Se o pH for neutro podem ser sais de ácidos carboxílicos, ou compostos polifuncionais como açúcares, aminoácidos, polialcoóis, etc.

Um composto insolúvel em água deve ser testado quanto à sua solubilidade em ácidos e bases. Se um composto é solúvel em HCl 10% ele é classificado como B, de básico. Em geral significa que se trata de uma amina primária, secundária ou terciária.

Se o composto é solúvel em NaOH 5% ele pertence à classe A, de ácidos. Um maior refinamento pode ser conseguido testando então a solubilidade em NaHCO<sub>3</sub> 5%. Se for ácido o bastante para se dissolver no bicarbonato com liberação de CO<sub>2</sub> será encaixado na classe A1, ácidos mais fortes, que inclui ácidos carboxílicos, fenóis com substituintes retiradores de elétrons a exemplo do ácido pícrico (trinitrofenol), ou ácidos sulfônicos. Caso seja insolúvel em NaHCO<sub>3</sub> 5% será um ácido mais fraco A2, como fenóis, enóis, nitro-compostos, sulfonamidas, β-dicetonas, β-diésteres, β-ceto-ésteres ou imidas.

Caso o composto não seja solúvel em nenhum dos sistemas acima, deve-se testar a sua solubilidade em ácido sulfúrico concentrado. O ácido sulfúrico é capaz de dissolver compostos que contenham N ou O, ou que contenham insaturação. Essa dissolução ocorre por reação do composto que é uma base de Lewis com o ácido sulfúrico que é um ácido de Lewis. Compostos solúveis em ácido sulfúrico concentrado são classificados como N, de neutros. Podem ser amidas, nitrilas, sulfonamidas, álcoois, aldeídos, anidridos, ésteres, éteres, cetonas, e hidrocarbonetos insaturados como alcenos e alcinos.

Se o composto não for solúvel nem em ácido sulfúrico concentrado, ele pertence à classe I, de insolúvel. Neste caso temos haletos de alquila ou arila, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos saturados e diaril-éteres.

### ATIVIDADES

#### 1. Teste de solubilidade

Materiais	Reagentes
- Tubos de ensaio	- Substância orgânica
- Suporte para tubos de ensaio	- Água destilada
- Espátula	- Éter etílico
- Pipetas Pasteur	- HCl 10%
- Pipetas graduadas de 5 mL	- NaOH 5%
- Pêra	- NaHCO <sub>3</sub> 5%
- Papel de pH	- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.

#### Procedimento

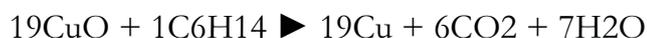
Transfira para o tubo de ensaio 0,2 mL do líquido (5 gotas) ou 0,1g do sólido (ponta de espátula). Adicione ao tubo 3 mL de água destilada, agite e observe. A substância se dissolveu? Em caso afirmativo meça o pH no tubo com o auxílio de papel de pH. A substância é ácida, básica ou neutra? Repita o teste de solubilidade substituindo a água por éter. A substância é solúvel em éter? Se o pH foi ácido teste também a solubilidade em NaHCO<sub>3</sub> 5%. Houve liberação de gás? Caso a substância seja insolúvel em água teste a sua solubilidade em HCl 10%. A substância dissolveu? Em caso negativo teste a solubilidade em NaOH 5%. A substância dissolveu? Se dissolveu teste a solubilidade em NaHCO<sub>3</sub> 5%. Houve desprendimento de gás? Se a substância não dissolveu no NaOH 5% teste a sua solubilidade em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. A substância dissolveu? Anote todas as suas observações e localize a substância em uma das classes de solubilidade acima.

### ANÁLISE ELEMENTAR

Uma análise elementar qualitativa determina quais elementos estão presentes no composto orgânico. Todo composto orgânico possui carbono e hidrogênio, mas além destes podem conter oxigênio, nitrogênio, halogênios e enxofre. Outros elementos são raros em compostos orgânicos e não serão testados aqui.

O primeiro teste, portanto, serve para confirmar que o composto é realmente orgânico. Tomamos 0,1g de um composto orgânico e misturamos com 1,0g de óxido de cobre II finamente pulverizado, em um tubo de ensaio com rolha e um tubo recurvado mergulhado numa solução de água de cal. Ao aquecer o tubo o cobre é reduzido e qualquer carbono presente é oxidado a CO<sub>2</sub>, enquanto que o hidrogênio se transforma em água. As

gotículas de água podem ser vistas condensadas na parede do tubo, o CO<sub>2</sub> ao borbulhar na solução de água de cal turva a solução formando inicialmente carbonato de cálcio e em seguida volta a ficar transparente ao formar bicarbonato de cálcio solúvel. Não existe teste específico para oxigênio.



Após confirmar que o composto é orgânico, podemos testar os outros elementos mais comuns com o ensaio de Lassaigne, que consiste em fundir o composto orgânico com sódio metálico. Nesta reação os elementos são todos reduzidos e podem ser detectados por reações inorgânicas. O nitrogênio é convertido em cianeto de sódio, o enxofre em sulfeto de sódio, o oxigênio em hidróxido de sódio e os halogênios em haletos de sódio.



É necessário utilizar excesso de sódio, pois caso estejam presentes nitrogênio e enxofre ao mesmo tempo pode-se formar NaSCN (tiocianato de sódio), que no teste para nitrogênio não irá produzir o azul de Prússia, e sim um vermelho sangue com os íons férricos. Para evitar esse inconveniente o excesso de sódio metálico converte todo tiocianato em cianeto de sódio e sulfeto de sódio.



O teste para nitrogênio pode então ser efetuado. O produto da fusão do sódio com a substância orgânica é inicialmente tratado com metanol para reagir o restante do sódio e em seguida dissolvido com água. A solução básica restante é então filtrada e dividida em três tubos de ensaio. A adição de sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr) ao tubo 1 produz ferrocianeto de sódio. Levando a solução alcalina a ebulição são produzidos alguns íons férricos (Fe<sup>+3</sup>) pela oxidação com o ar. A adição de ácido sulfúrico dissolve os hidróxidos ferroso Fe(OH)<sub>2</sub> e férrico Fe(OH)<sub>3</sub>, o ferrocianeto reage com o sulfato férrico produzindo o ferrocianeto férrico (azul da Prússia). Uma cor azul intensa, semelhante a tinta de caneta. O surgimento do azul de Prússia é confirmação para a presença de nitrogênio.



O teste para enxofre é mais simples e pode ser feito por duas metodologias. A primeira consiste em acidificar o tubo 2 com ácido acético e em

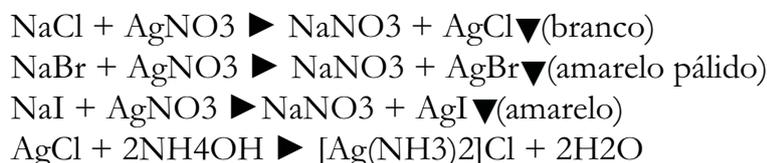
seguida adicionar algumas gotas de solução de acetato de chumbo a 1%. O surgimento de um precipitado preto de sulfeto de chumbo confirma a presença de enxofre. A segunda metodologia consiste em adicionar ao tubo 2 1 a 3 gotas de solução de nitroprussiato de sódio 1%  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , o surgimento de uma coloração violeta indica a presença de enxofre. Esta coloração desaparece aos poucos se deixada em repouso.



O teste para halogênios consiste em reagir a solução do tubo 3 com nitrato de prata. Antes é necessário acidificar o maio com ácido nítrico, e é seguida ferver o tubo de ensaio por alguns minutos para eliminar qualquer vestígio de enxofre ou nitrogênio.



Após ferver, deixe resfriar e adicione algumas gotas de solução de nitrato de prata. O surgimento de um precipitado confirma a presença de halogênio, sendo branco para cloreto de prata, amarelo pálido para brometo de prata e amarelo para iodeto de prata. A adição de algumas gotas de hidróxido de amônio ao cloreto de prata dissolve o precipitado, formando o complexo cloreto de diamin prata.



Um teste alternativo para halogênios é o teste de Beilstein. Consiste em fazer uma mola com a ponta de um fio de cobre e aquecer no bico de Bunsen até que não haja mais chama verde. Em seguida mergulhe a ponta da mola no composto sólido ou líquido e aqueça novamente na chama. Uma chama verde indica a presença de halogênio. Na verdade o que ocorre é que o fio de cobre esta recoberto com óxido, e os íons  $\text{Cu}^{+2}$  no teste de chama apresentam transição eletrônica com emissão no comprimento de onda do verde. Ao aquecer o fio até remover o  $\text{Cu}^{+2}$  passamos a ter Cu metálico apenas, que aquecido reage com os haletos formando haleto de cobre  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$  ou  $\text{CuI}_2$ . Este sal, novamente irá apresentar transição eletrônica na chama, devido à presença do  $\text{Cu}^{+2}$ .

## ATIVIDADES



## 1. Análise Elementar para carbono e hidrogênio

## Materiais

- 3 tubos de ensaio
- Suporte para tubos de ensaio
- Espátula
- Rolha furada
- Tubo de vidro recurvado
- Pegador para tubo de ensaio
- Bico de Bunsen
- Funil
- Papel de filtro

## Reagentes

- Substância orgânica
- Óxido de cobre II
- Solução de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$
- Solução de  $\text{HCl}$  1M

## Procedimento

A pesquisa da presença de carbono e hidrogênio, em uma substância orgânica, é feita conjuntamente. Em um tubo de ensaio, colocar uma mistura da substância orgânica (0,2g) com óxido cúprico (1g) (óxido de cobre II). Fechar o tubo de ensaio com uma rolha perfurada e atravessada por um tubo recurvado, estando a outra extremidade deste tubo imersa em uma solução de hidróxido de bário. Aquecer a mistura contida no tubo de ensaio e observar o resultado. O que foi observado? Escrever as equações químicas envolvidas, sabendo que: o dióxido de carbono gasoso produzido irá reagir com o hidróxido de bário formando carbonato de bário, insolúvel; o vapor d'água formado irá condensar nas paredes frias da parte superior do tubo de ensaio, em forma de gotículas. Filtrar o precipitado branco formado, transferir para um tubo de ensaio, adicionar ácido clorídrico diluído e observar a efervescência produzida. Qual reação ocorreu?

## 2. Análise elementar para Nitrogênio, Enxofre e Halogênios

## Materiais

- Tubos de ensaio
- Suporte para tubos de ensaio
- Espátula
- Béquer de 50 mL
- Bico de Bunsen
- Pegador para tubo de ensaio
- Funil

## Reagentes

- Substância orgânica
- Sódio metálico
- Etanol
- Água destilada
- $\text{HNO}_3$  6 mol/L
- Solução de  $\text{AgNO}_3$  5%
- Solução Sat. de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$

- Papel de filtro
- Papel de pH
- Pipeta Pasteur
- NaOH 10%
- KF 30%
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%
- Sol. Sat. Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]
- Ácido acético glacial
- Acetato de chumbo 1%
- NH<sub>4</sub>OH concentrado

### Procedimento

Corte um pequeno pedaço de sódio metálico de 3 mm de lado, e com o auxílio de uma espátula remova toda a camada de óxido que o recobre. Transfira para um tubo de ensaio. Com o auxílio de um pegador aqueça o tubo num bico de Bunsen até fundir todo o sódio (use óculos de segurança), o fundo do tubo ficará rubro. Remova do aquecimento e imediatamente adicione diretamente sobre o sódio fundido 4 gotas da substância líquida ou uma ponta de espátula da substância sólida. Um pequeno flash ou explosão deve ocorrer e, se não, aqueça o tubo com o sódio e a substância até o rubro novamente. Deixe o tubo esfriar até a temperatura ambiente. Cuidadosamente adicione 10 gotas de etanol ao tubo, uma gota por vez, para reagir com o excesso de sódio. Assegure-se de que todo o sódio tenha reagido. Transfira a mistura para outro tubo, lave o primeiro tubo com 2,0 mL de água destilada, ferva e transfira também para o segundo tubo. Filtre cuidadosamente para um terceiro tubo com auxílio de um funil e papel de filtro. Reserve para os testes.

Transfira 10 gotas da solução teste para um tubo de ensaio. Adicione NaOH 10% até pH 12-14. Adicione 2 gotas de KF 30% e 2 gotas de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> saturada. Ferva gentilmente por 1 minuto. Acidifique com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% até dissolver todo o precipitado. A formação de coloração azul ou precipitado azul intensos indica a presença de nitrogênio.

Dilua 1 gota da solução teste em 1 mL de água destilada. Acrescente 1 gota de solução saturada de Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]. A formação de coloração violeta indica a presença de enxofre.

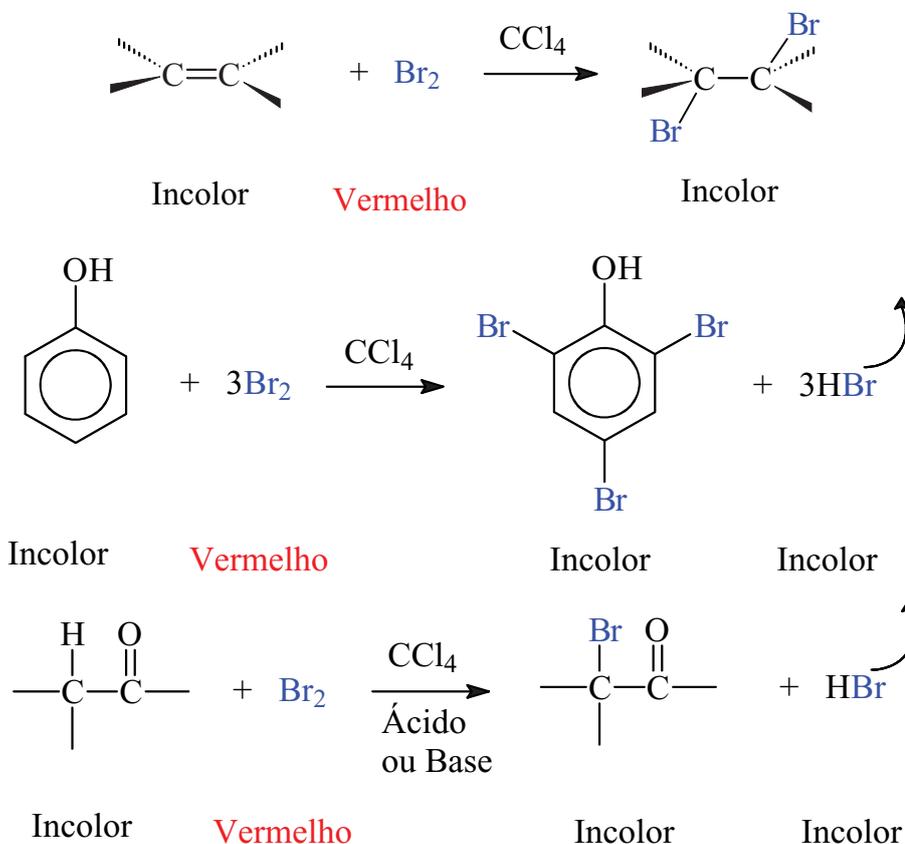
Transfira 10 gotas da solução teste para um tubo de ensaio, e acidifique com ácido acético glacial gota a gota. Adicione algumas gotas de acetato de chumbo 1%. A formação de um precipitado preto confirma a presença de enxofre.

Transfira 20 gotas da solução teste para um tubo de ensaio. Acidifique com HNO<sub>3</sub> 6 mol/L. Se o teste para nitrogênio ou enxofre tiver sido positivo ferva a solução por 2 a 3 minutos para liberar o HCN ou o H<sub>2</sub>S. Deixe a solução esfriar e adicione 5 gotas de AgNO<sub>3</sub> 5%. Anote a cor do precipitado. Se nenhum precipitado se formou o teste é negativo pra halogênios. Adicione NH<sub>4</sub>OH concentrado até pH básico. Se o precipitado era branco e dissolveu com facilidade o teste é positivo para cloro. Se o precipitado era branco-amarelado e não dissolveu ou dissolveu com dificuldade o teste é positivo para bromo. Se o precipitado é amarelo e não dissolve com a base o teste é positivo para iodo.

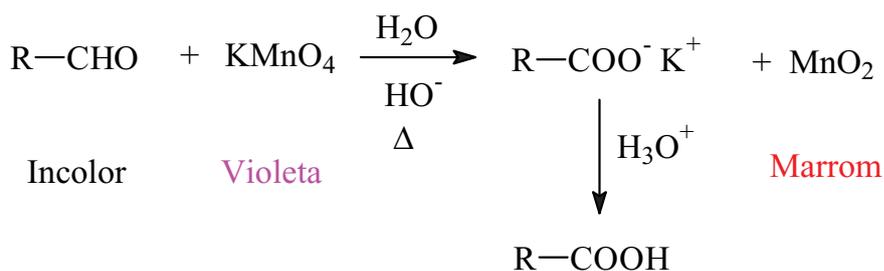
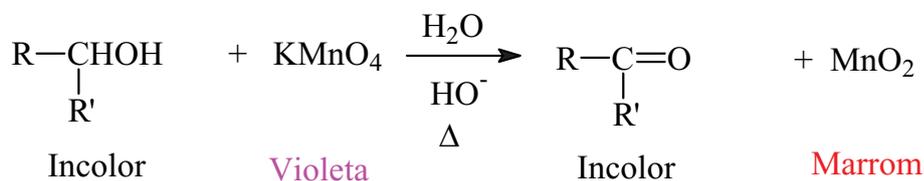
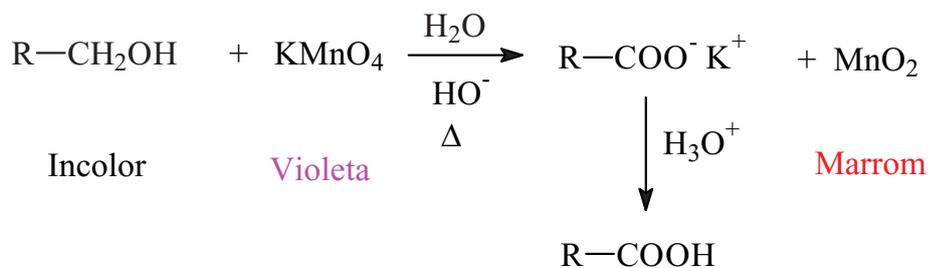
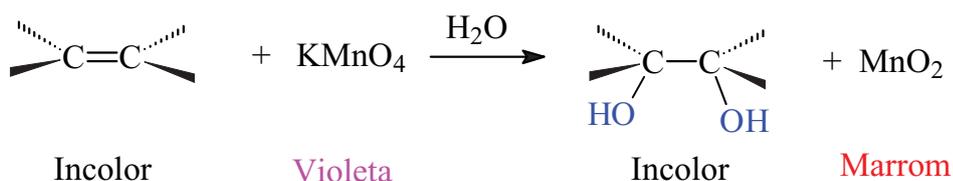
## TESTES PARA GRUPOS FUNCIONAIS

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.

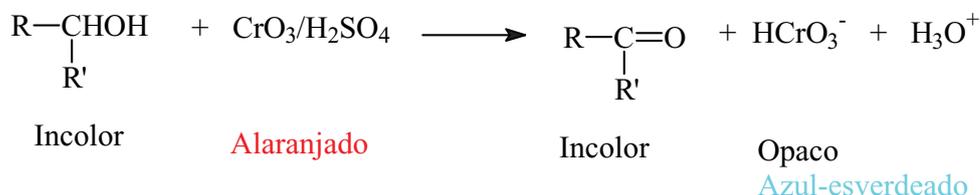
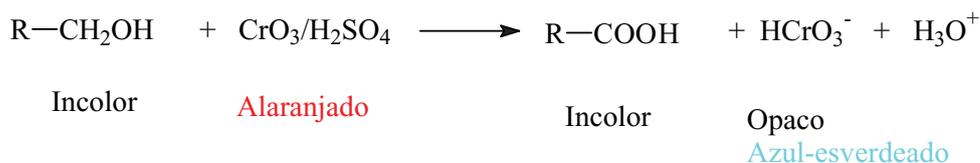
O primeiro teste é o do descoramento de uma solução de Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> 5%. Esta solução apresenta uma coloração avermelhada característica do Br<sub>2</sub> e seu descoramento indica que o bromo foi incorporado à molécula. Esse descoramento pode ocorrer por reação de adição ou por reação 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 descoramento é acompanhado pelo desprendimento de HBr, que pode ser ouvido se aproximarmos o tubo de ensaio do ouvido. Em caso de dúvida, o próximo teste confirma ou nega a presença de insaturação.



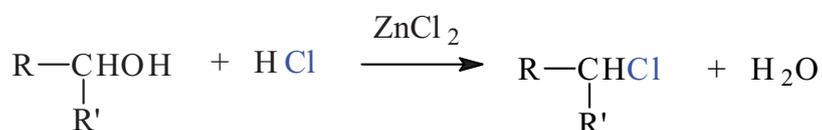
O teste do permanganato de potássio ou teste de Bayer utiliza um solução de  $\text{KMnO}_4$  2% em água. A amostra deve estar dissolvida em água ou acetona e são pingadas 4 gotas da solução. O permanganato possui uma coloração violeta intensa, mas muda de cor para marrom quando o manganês é reduzido a  $\text{MnO}_2$ . Essa redução pode ocorrer pela presença de insaturação (alcenos e alcinos), ou pela presença de grupos oxidáveis como álcoois primários e secundários ou aldeídos. Caso não aja mudança imediata de coloração, aguarde 5 minutos e observe novamente. O teste positivo para  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  5% e para  $\text{KMnO}_4$  2% confirma a presença de insaturação.



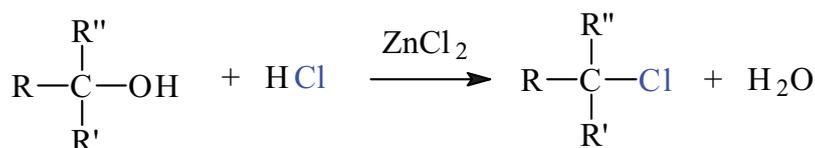
O teste do anidrido crômico ou teste de Jones utiliza uma solução  $\text{CrO}_3$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. e também faz uso de uma reação de oxidação. Muito utilizado para álcoois primários e secundários, pois álcoois primários são oxidados a ácidos carboxílicos e álcoois secundários são oxidados a cetonas. O reagente de coloração amarelo-laranja devido à presença de  $\text{Cr}^{+6}$  muda para azul-esverdeado devido a redução para  $\text{Cr}^{+5}$ . Álcoois terciários não reagem, entretanto, aldeídos também dão resultado positivo para esta reação, pois oxidados a ácidos carboxílicos.



O teste do  $\text{ZnCl}_2/\text{HCl}$  ou teste de Lucas faz uso de uma reação de substituição nucleofílica  $\text{S}_{\text{N}}1$ . A hidroxila do álcool é substituída pelo cloro, e o composto formado é insolúvel na fase aquosa turvando a solução e depois separando duas fases. Como os álcoois terciários são mais reativos pelo mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}1$ , eles reagem imediatamente. Álcoois secundários podem levar até 10 minutos para reagir. Álcoois primários não reagem. Depois de excluída a possibilidade de ser um aldeído pelo teste da 2,4-DNFH, a análise dos dois testes em conjunto pode diferenciar entre álcoois primários, secundários e terciários. Resultado positivo para Jones e negativo para Lucas indica álcool primário; positivo para ambos indica álcool secundário e negativo para Jones, e positivo para Lucas indica álcool terciário.

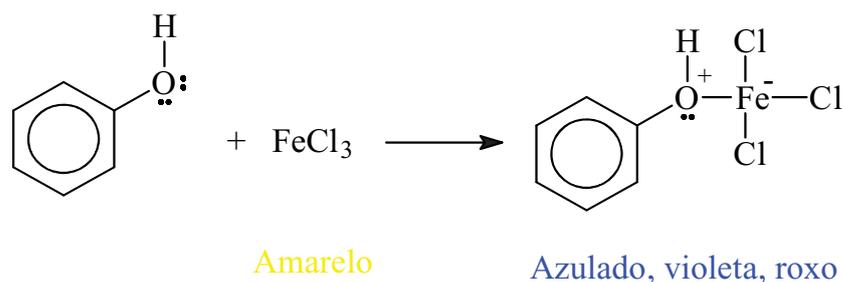
Solúvel em  $\text{H}_2\text{O}$ 

Insolúvel (Turvação ou duas fases)

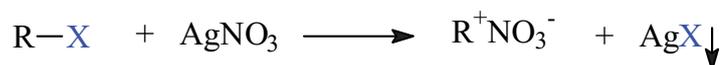
Solúvel em  $\text{H}_2\text{O}$ 

Insolúvel (Turvação ou duas fases)

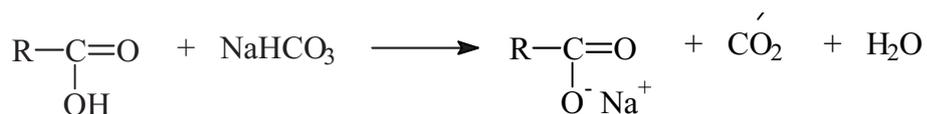
O teste do cloreto férrico 1% utiliza-se de uma reação de complexação entre a hidroxila fenólica ou enólica e o Fe, formando um composto colorido. Como o  $\text{FeCl}_3$  possui coloração amarela, qualquer mudança significativa na cor indica a presença de fenol ou enol.



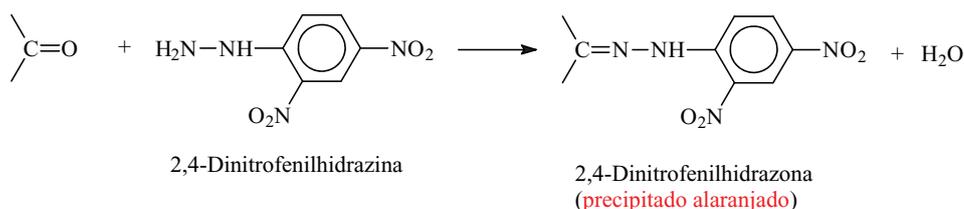
O teste para haletos de alquila utiliza solução de nitrato de prata. Este teste é inconclusivo para haletos primários, haletos de alquila ou vinila, devendo ser utilizado em conjunto com o teste de Beilstein ou a análise elementar para halogênios. Os haletos de alquila altamente reativos irão precipitar o haleto de prata e formar o nitrato orgânico.



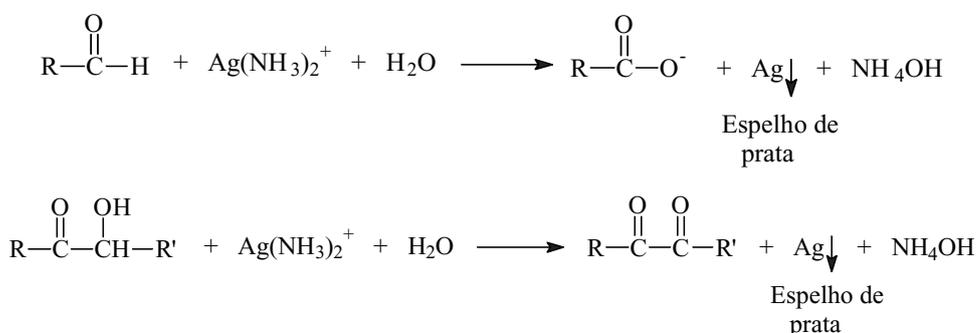
O teste para ácidos carboxílicos utiliza uma solução de NaHCO<sub>3</sub> 10%. O ácido reage com o bicarbonato liberando CO<sub>2</sub>. Entretanto, outros compostos muito ácidos também podem dar resultado positivo. Ácidos sulfônicos devem ser descartados pela análise elementar para enxofre. E fenóis devem ser descartados pelo teste do FeCl<sub>3</sub>, pois fenóis com a presença de grupos retiradores de elétrons no anel aromático tornam-se mais ácidos e reagem com o bicarbonato.



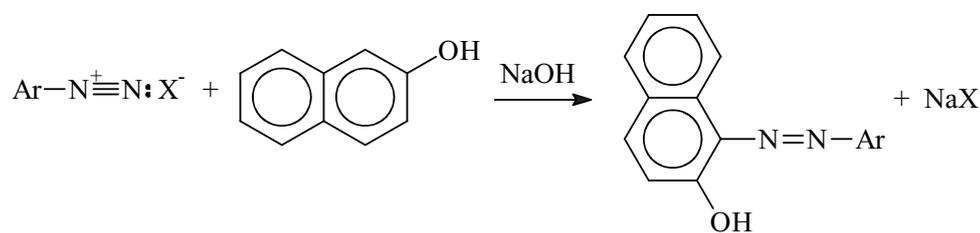
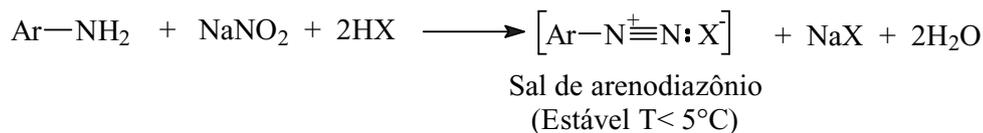
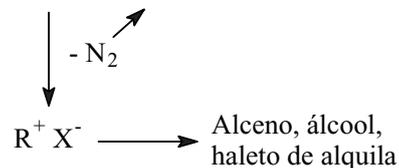
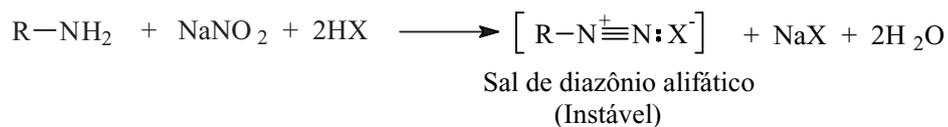
Aldeídos e cetonas possuem um teste específico muito simples, o teste da 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNFH). A 2,4-DNFH reage com a carbonila dos aldeídos ou cetonas por mecanismos de adição nucleofílica, formando a 2,4-dinitrofenilhidrazona correspondente. Essas hidrazonas são precipitados de coloração alaranjada intensa, facilmente detectáveis. Por ser um teste muito sensível, qualquer impureza de aldeídos ou cetonas dará resultado positivo. Os pontos de fusão das hidrazonas são tabelados e podem ser utilizadas como derivados para a confirmação estrutural. Para isto basta filtrar o precipitado, secar e obter o ponto de fusão.



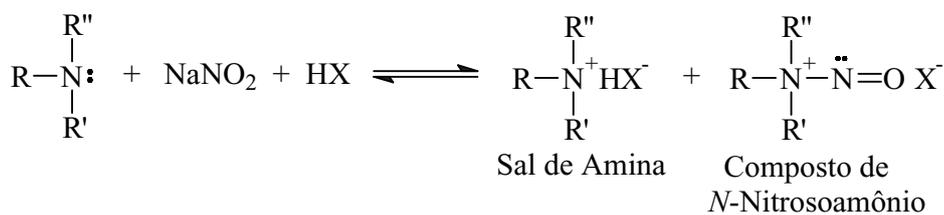
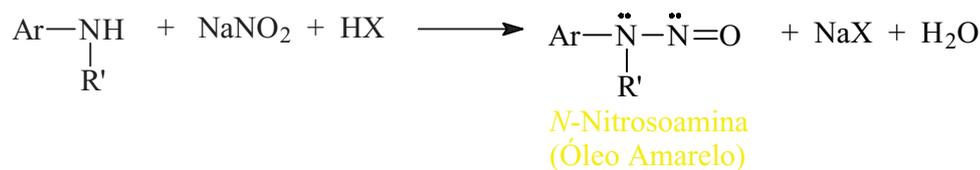
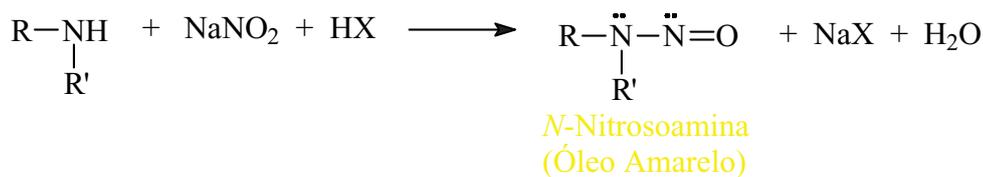
Para diferenciar entre aldeídos e cetonas utiliza-se o teste de Tollens. Trata-se de uma reação de oxidação branda, onde o aldeído é oxidado a ácido carboxílico e a prata é reduzida a prata metálica, precipitando-se nas paredes do tubo de ensaio, formando um espelho de prata. Deve-se tomar cuidado, pois cetonas  $\alpha$ -hidroxiladas também dão resultado positivo. Se a 2,4-DNFH for positiva e Tollens negativo, temos confirmação para cetona.



O teste para aminas é o teste do ácido nitroso. O ácido nitroso é gerado in situ pela reação do nitrito de sódio com HCl. Todo o teste deve ser realizado em banho de gelo para evitar a decomposição do sal de arenodiazônio caso esteja presente. Aminas primária alifática produzem um sal de diazônio instável que se decompõe liberando  $\text{N}_2$ . A liberação de gás é portanto indicativo de amina primária. As aminas primárias aromáticas formam um sal de arenodiazônio, o qual é estável a temperaturas baixas. Adição de  $\beta$ -naftol forma um azocomposto de cor vermelho tijolo, e precipita, diferenciando desta maneira as aminas primárias alifáticas e aromáticas. Aminas secundárias formam N-nitrosaminas, que são um óleo amarelo bem visível. Aminas terciárias não formam nenhum composto estável.



Laranja a Vermelho tijolo



## ATIVIDADES

## 1. Testes para grupos funcionais

## Materiais

- 10 Tubos de ensaio
- Suporte para tubos de ensaio
- Espátula
- Pipeta Pasteur
- Fio de cobre
- Bico de Bunsen
- Fósforos
- Tubo de ensaio grande
- Rolha
- Placa de aquecimento
- Béquer 10 mL
- Balança analítica
- Proveta de 25 mL
- Proveta de 100 mL
- Erlenmeyer de 250 mL
- Sol. AgNO<sub>3</sub> 5%
- ol. NaOH 10%
- Sol. NH<sub>4</sub>OH 2%

## Reagentes

- Amostra orgânica
- Tetracloreto de carbono
- Sol. Br<sub>2</sub> em CCl<sub>4</sub> 5%
- Água destilada
- Acetona
- Sol. KMnO<sub>4</sub> 2%
- Sol. aquosa CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- HCl/ZnCl<sub>2</sub>
- Sol. FeCl<sub>3</sub> 1%
- Sol. AgNO<sub>3</sub> em etanol a 2%
- Sol. NaOH 5%
- Sol. NaHCO<sub>3</sub> dil.
- 2,4-Dinitrofenil-hidrazina
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.
- Etanol 95%

## Procedimentos

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 desprendimento de vapores de ácido bromídrico caracteriza a presença de insaturação carbono-carbono, indicando reação de adição. O descoloramento da solução de bromo, acompanhado do desprendimento 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 carbono-carbono ou de grupamentos oxidáveis.

Caso não haja uma mudança imediata da coloração, deixar o tubo de ensaio 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 NaHCO<sub>3</sub>. 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 AgNO<sub>3</sub> 5% e adicionar 1 gota de uma solução diluída de NaOH 10%. Juntar gota a gota uma solução de NH<sub>4</sub>OH 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.

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Imagine que a amostra desconhecida dada pelo professor seja o benzaldeído. Como você identificaria esta substância? A análise imediata revelaria se tratar de um líquido, incolor ou levemente amarelado, de aroma adocicado de amêndoas. Ao colocar um pouco da amostra líquida na espátula e aproximar do bico de bunsen observa-se que ela queima com dificuldade, com chama amarela e fuliginosa, o que mostra que a razão carbono/hidrogênio é alta, sugerindo composto aromático. Após a queima não resta resíduo sólido, o que mostra ausência de metais ou sais. Por ser líquido você determina o ponto de ebulição que é 178-179°C. Como variou pouco, apenas 1°C, podemos concluir que a amostra encontra-se pura. O índice de refração corrigido para 20°C é de 1,5463, e a densidade é de 1,04 na temperatura ambiente. O teste de solubilidade mostra que a amostra não se dissolve totalmente em água. Testes com HCl 10% e NaOH 5% também são negativos, entretanto a amostra é solúvel em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc., o que a encaixa na classe N de neutros, são compostos que contém N, O ou insaturação, podendo ser alcenos, alcinos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres ou éteres. A análise elementar para C e H é positiva, confirmando tratar-se de um composto orgânico. A análise para N e S é negativa, o que exclui aminas, amidas e nitrilas, além dos tio-compostos. A análise para halogênio também é negativa assim como o teste de Beilstein, descartando a presença de halogênios. Logo, nosso composto tem carbono, hidrogênio e oxigênio. O teste de Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> dá negativo, descartando alcenos, alcinos, fenóis, e compostos com H α-carbonílico. O teste do KMnO<sub>4</sub> dá positivo, mas como o Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> foi negativo significa a presença de substância oxidável como álcool primário, secundário ou aldeído. O teste de Jones dá positivo e o de Lucas negativo, o que nos deixa aldeídos que não tenham hidrogênio α, ou álcool primário. Em vista disso não seria necessário fazer os testes para haletos de alquila já que os halogênios foram descartados, nem o teste para fenóis, já que estes também foram descartados. O teste para ácido carboxílico dá negativo. O teste da 2,4-DNFH produz um precipitado laranja, o que confirma se tratar de um aldeído ou cetona. Para confirmar o teste de Tollens é feito e nos dá um belo espelho de prata, apesar da dificuldade inicial para reagir, pois aldeídos aromáticos são menos reativos em Tollens. Chega-se a conclusão que se trata de um aldeído aromático. A busca pelo ponto de ebulição e outras propriedades físicas no Handbook confirma que o aldeído é o benzaldeído.

### CONCLUSÃO

A análise orgânica nos proporciona ferramentas fantásticas para extrair o máximo de informações sobre um composto desconhecido. Apesar de ter sido um pouco esquecida devido ao uso das técnicas espectroscópicas, a análise por via úmida ainda é muito útil quando não se dispõe dos recursos de grandes centros de pesquisa, além de ser uma excelente forma didática de se aprender química. Compostos orgânicos simples, já conhecidos podem ser identificados por técnicas simples como determinação de propriedades físicas, teste de solubilidades, análise elementar qualitativa e testes para grupos funcionais. O conhecimento de reações orgânicas é imprescindível para uma boa identificação de um composto desconhecido.



### RESUMO

A análise orgânica é a arte da identificação de compostos orgânicos por via úmida, ou seja, sem o uso de recursos espectrométricos de análise. Consiste de análise preliminar onde são observadas características como estado físico, cor, odor e teste de ignição. A medição das propriedades físicas do composto também é fundamental para a sua identificação. São medidos o ponto de fusão para sólidos, e o ponto de ebulição para líquidos. Essas propriedades nos dão também ideia da pureza do material. Adicionalmente para líquidos são medidos o índice de refração e a densidade. Caso a amostra não esteja pura, é necessário efetuar a sua purificação pelos métodos já estudados. Os testes de solubilidade encaixam a substância numa certa classe de solubilidade, o que facilita a sua identificação. A análise elementar qualitativa nos diz quais elementos estão presentes na estrutura, e por fim os testes para grupos funcionais nos dizem quais grupos funcionais estão presentes na estrutura. Entretanto, o mais importante dos testes é o conhecimento químico necessário para interpretar os seus resultados, que dão ao aluno uma visão muito mais ampla da química e um ótimo embasamento teórico.



### PRÓXIMA AULA

Na próxima aula iniciaremos as nossas práticas de reação orgânicas, começando com as reação de substituição nucleofílica e eliminação.

## AUTOAVALIAÇÃO

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 NaHCO<sub>3</sub> 5%?
14. Quais classes de substâncias são solúveis em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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?
18. Como você identificaria o ácido benzoico? Escreva as reações:
19. Como você identificaria a butanona? Escreva as reações:
20. Como você identificaria uma mistura de fenol dissolvido em etanol? Descreva a separação e depois descreva as reações separadamente para cada um.

## REFERÊNCIAS

- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., ENGEL, R. G. Química Orgânica Experimental: Técnicas de escala pequena. 2<sup>a</sup>. 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 Mifflin, 1998.