

# **RECRISTALIZAÇÃO**

**Método de purificação de substâncias sólidas**

**Princípio:**

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

**Cristalização**

*versus*

**Precipitação**

**lento / seletivo**

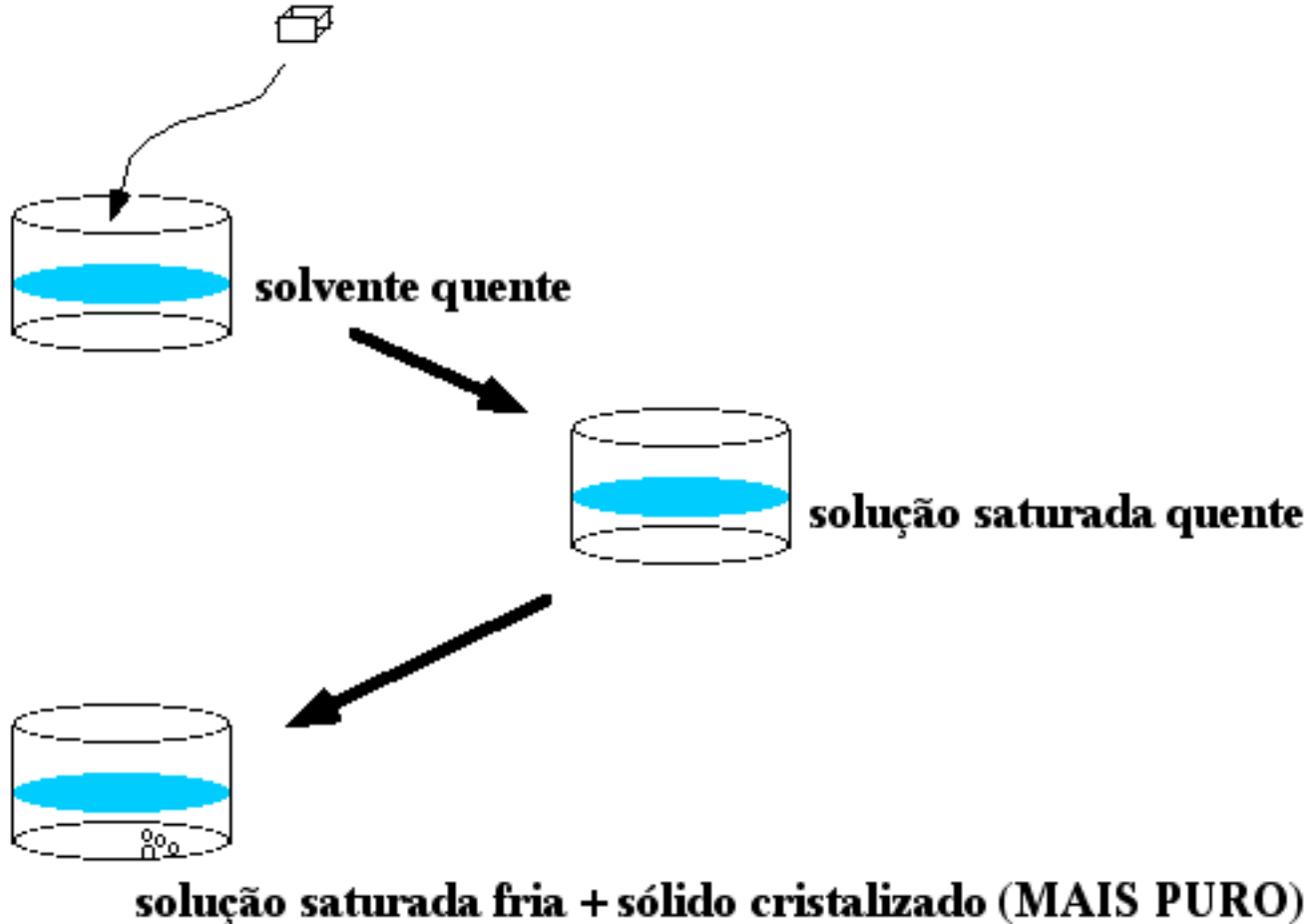
**rápido / não seletivo**

**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**

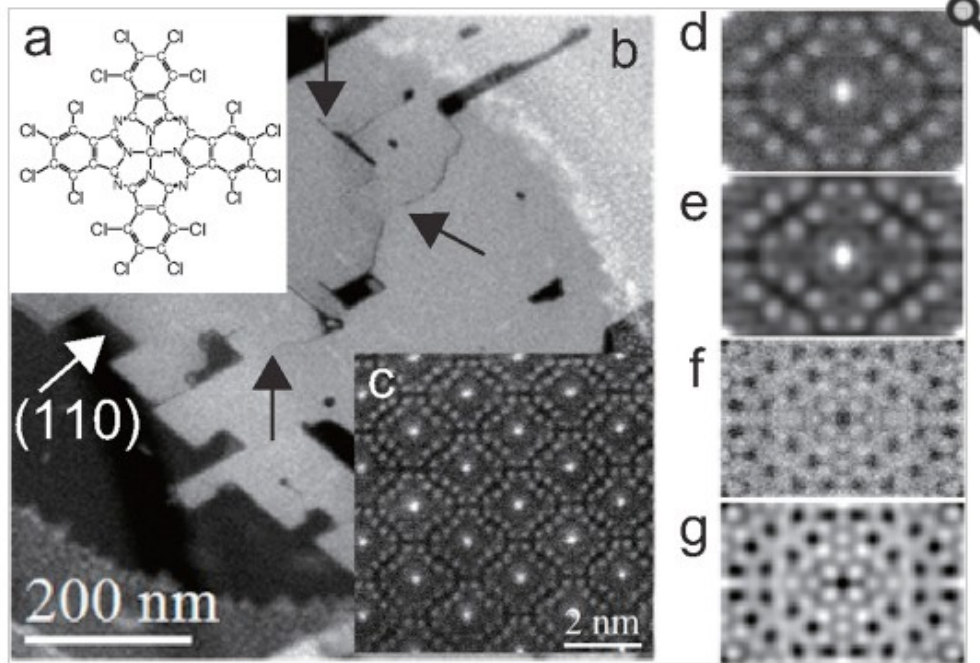
[Mitsutaka Haruta](#) and [Hiroki Kurata](#)

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

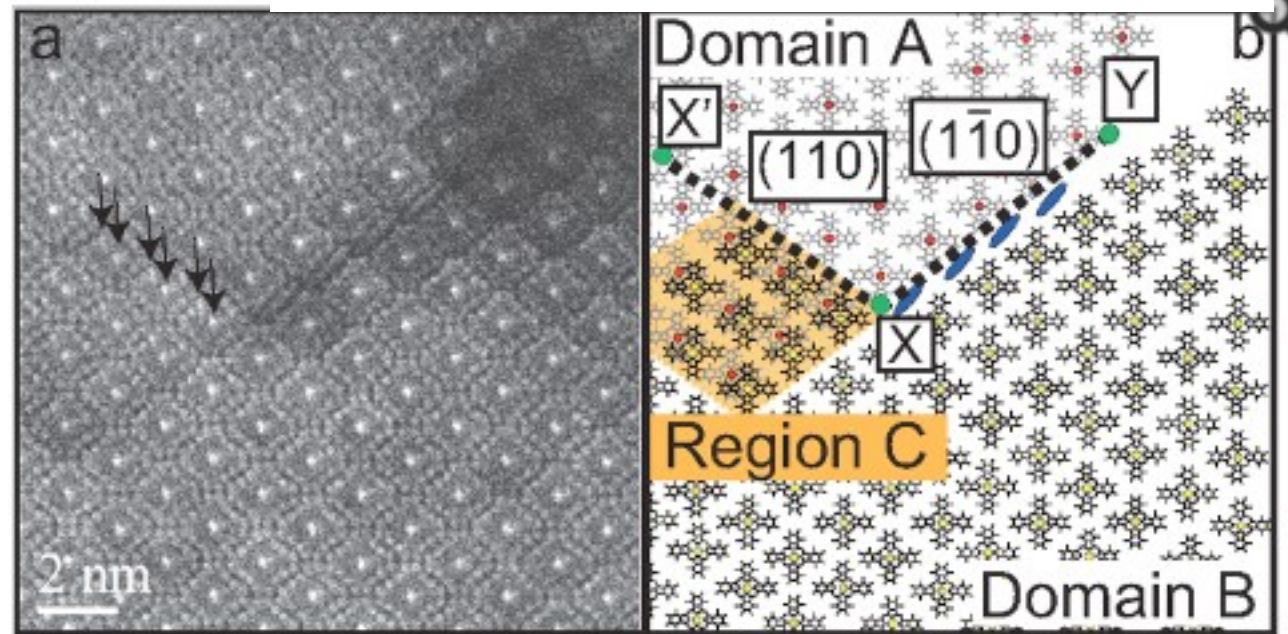
o empacotamento da substância no cristal define distâncias e ângulos que se propagam até a superfície do sólido e são definidos pelas interações moleculares e simetria.

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**

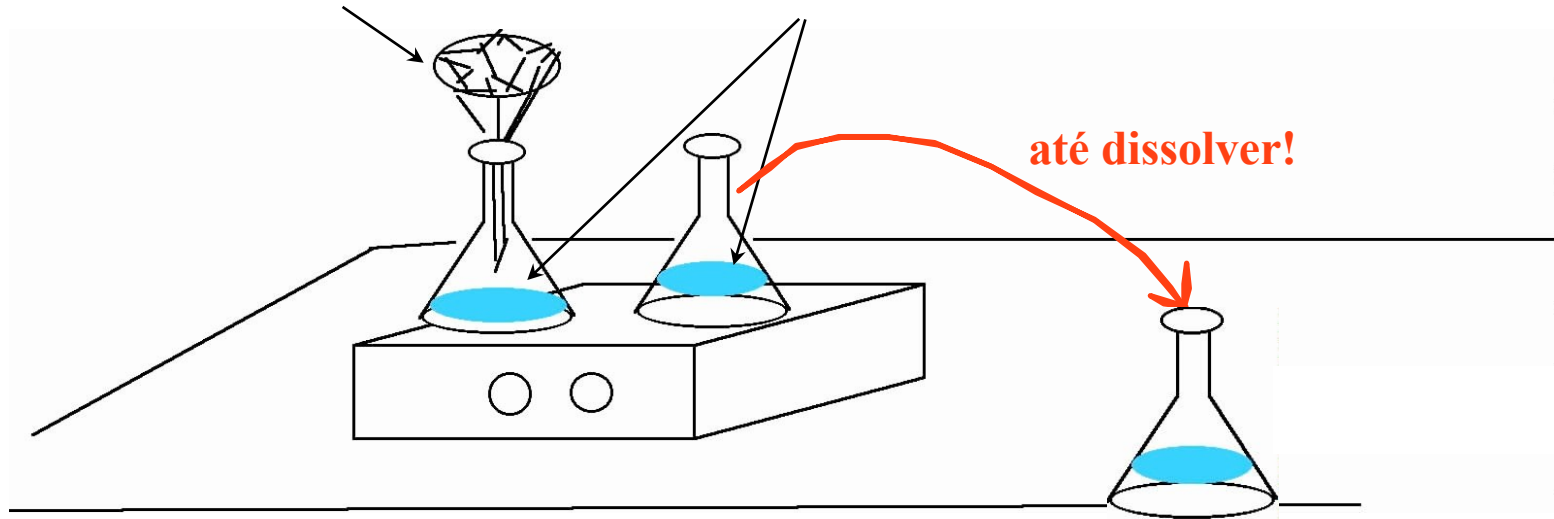


**Figure 3**

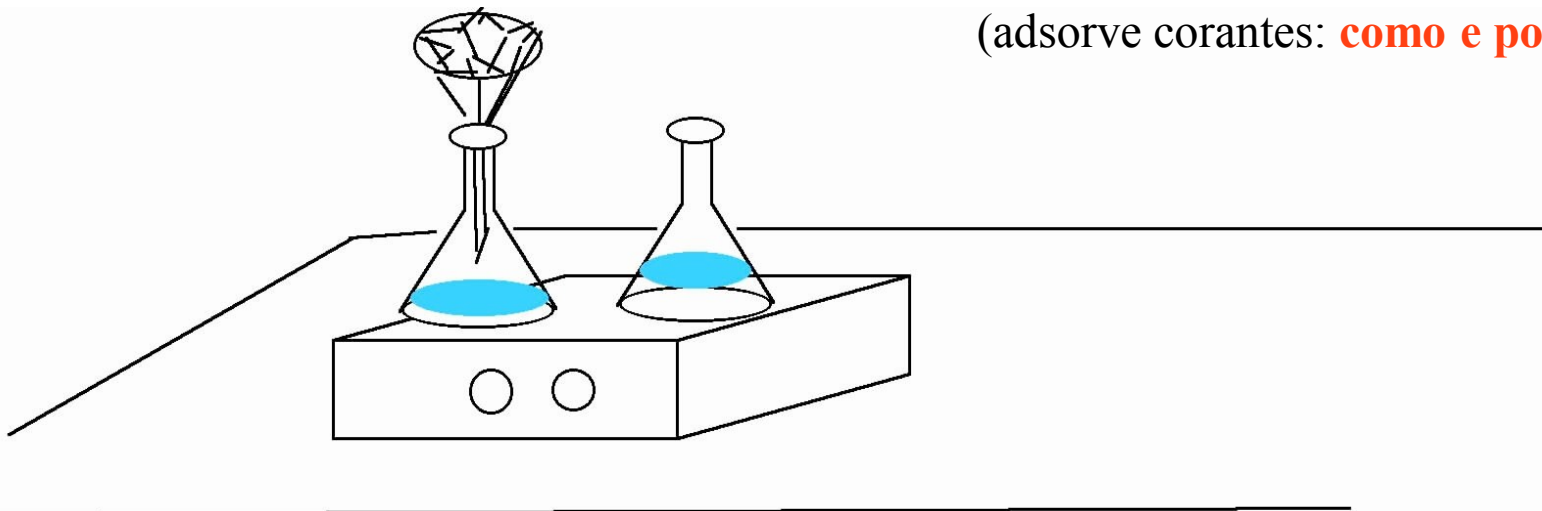


papel de filtro pregueado

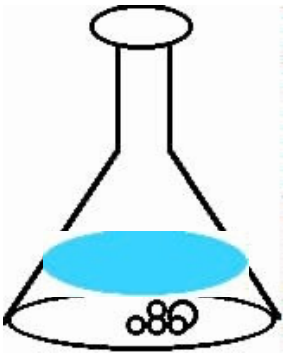
solvente ebulindo



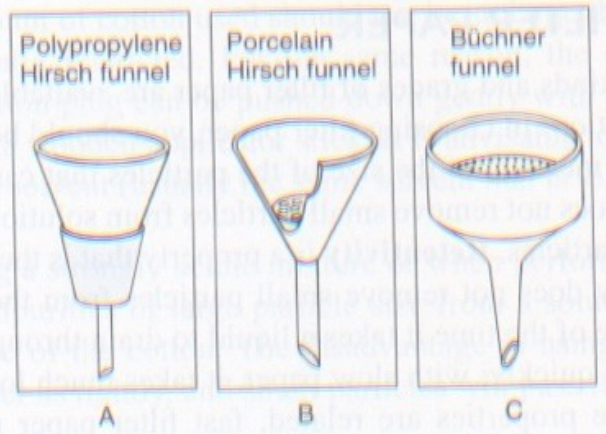
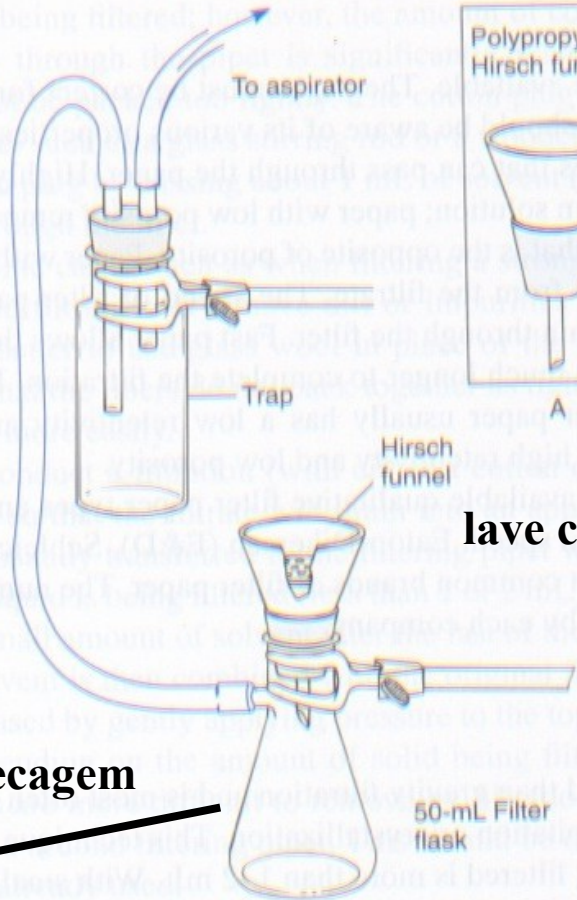
uma ponta de espátula de carvão ativo,  
deixe ~ 1 min a quente  
(adsorve corantes: **como e por quê?**)



deixe esfriar lentamente



filtração



lave com o mesmo solvente a frio

secagem

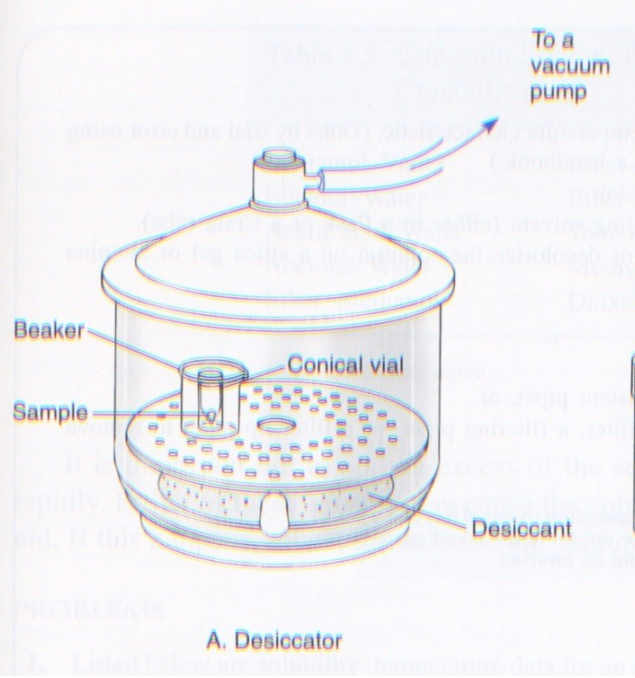


Figure 4.5 Vacuum filtration.

# escolha do solvente (s)

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

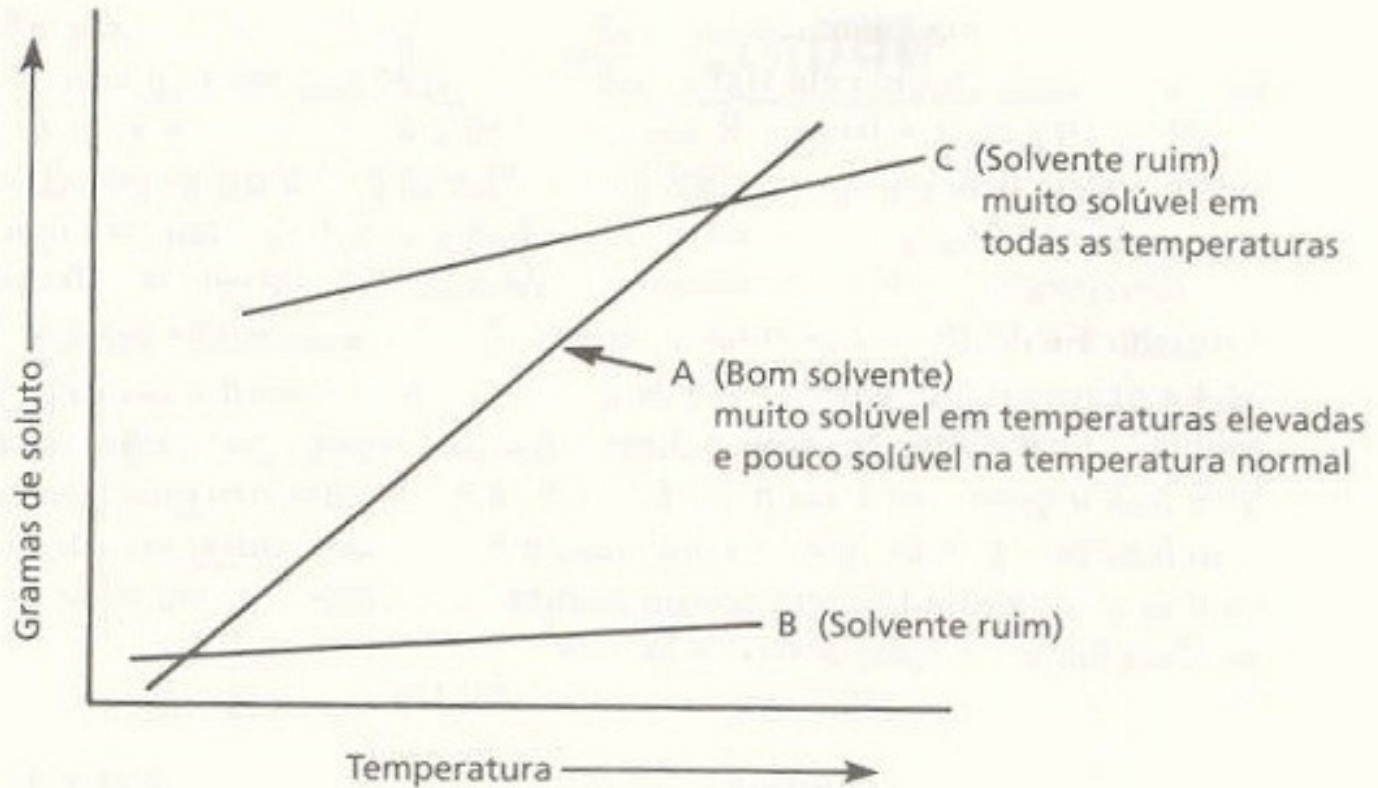


Figura 11.1 Gráfico de solubilidade *versus* temperatura.

# Curva de solubilidade da sulfanilamida em álcool etílico

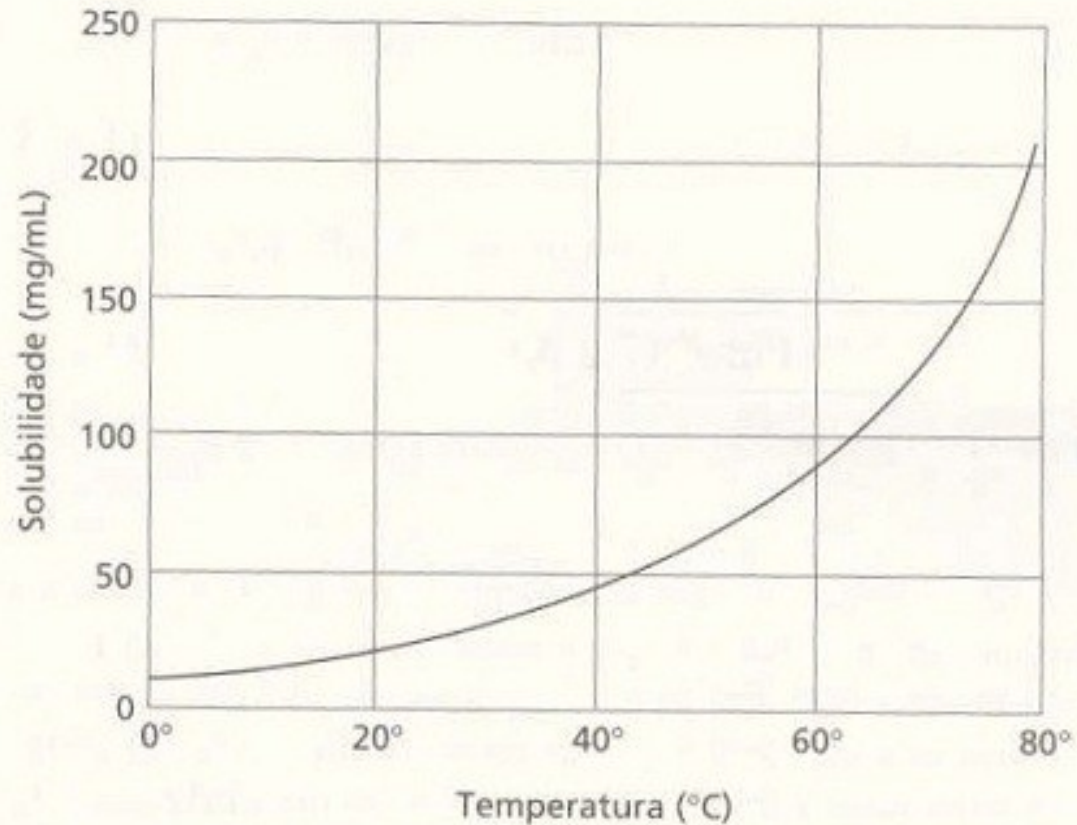


Figura 11.2 Solubilidade da sulfanilamida em álcool etílico a 95%.

# 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 <sub>2</sub> O	Flammability
Water	100	0	+	-
Methanol	65	*	+	+
95% Ethanol	78	*	+	+
Ligroin	60-90	*	-	+
Toluene	111	*	-	+
Chloroform <sup>†</sup>	61	*	-	-
Acetic acid	118	17	+	+
Dioxane <sup>†</sup>	101	11	+	+
Acetone	56	*	+	+
Diethyl ether	35	*	Slightly	++
Petroleum ether	30-60	*	-	++
Methylene chloride	41	*	-	-
Carbon tetrachloride <sup>†</sup>	77	*	-	-

\*Lower than 0°C (ice temperature).

<sup>†</sup>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.

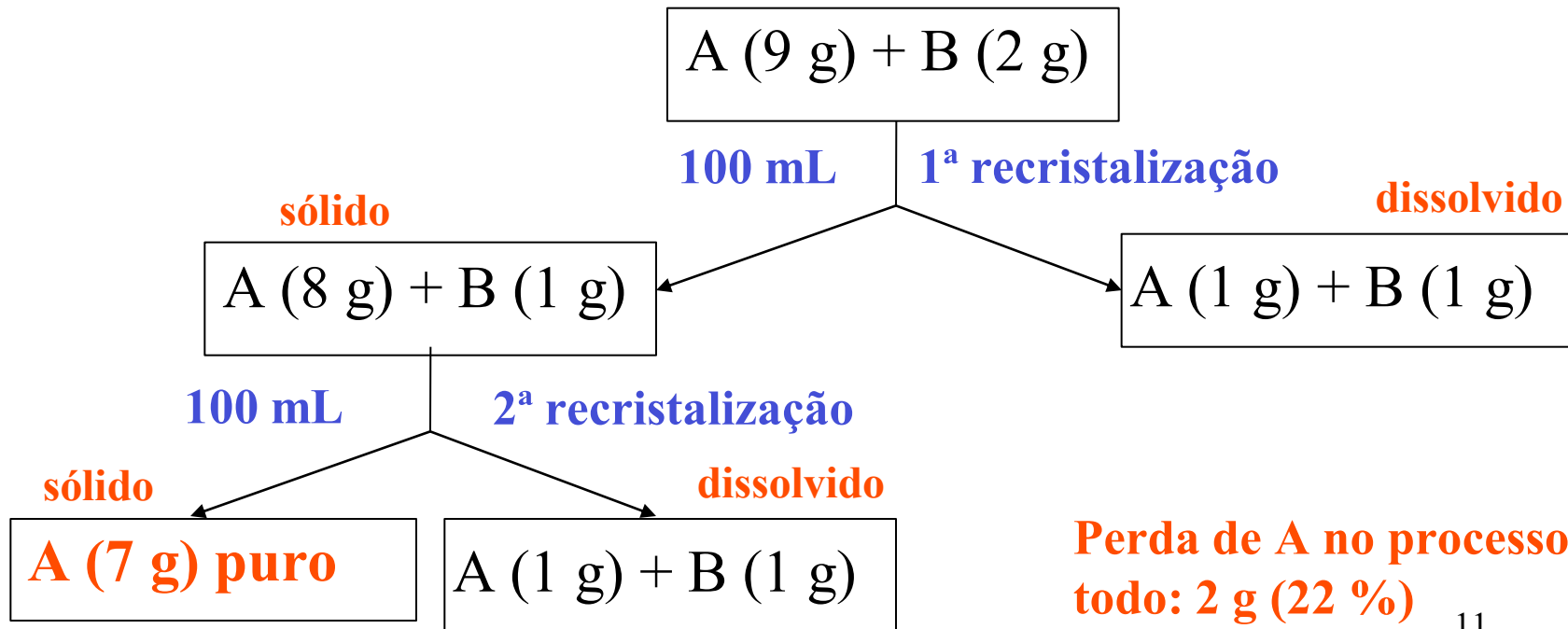
**Exemplos:**

- 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. ( $\delta$  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.



**Perda de A no processo  
todo: 2 g (22 %)**

# 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:  $\text{CaCl}_2$ , 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!

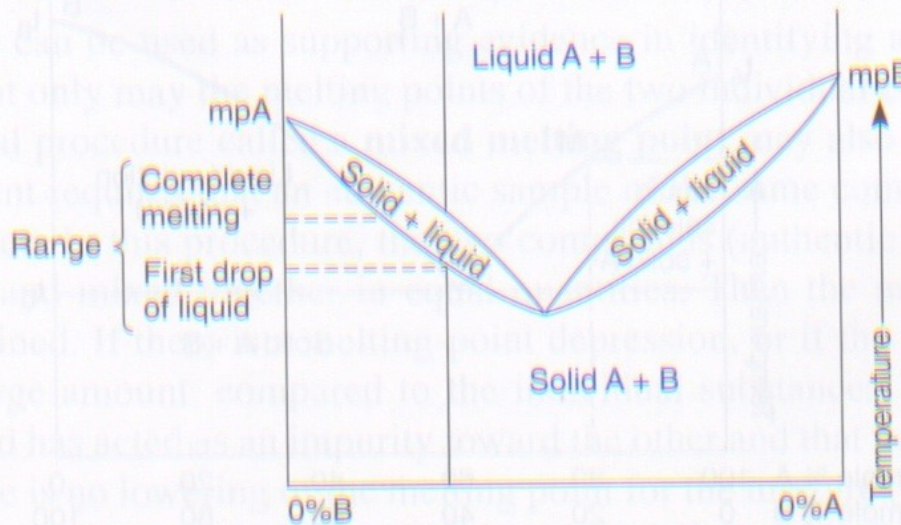
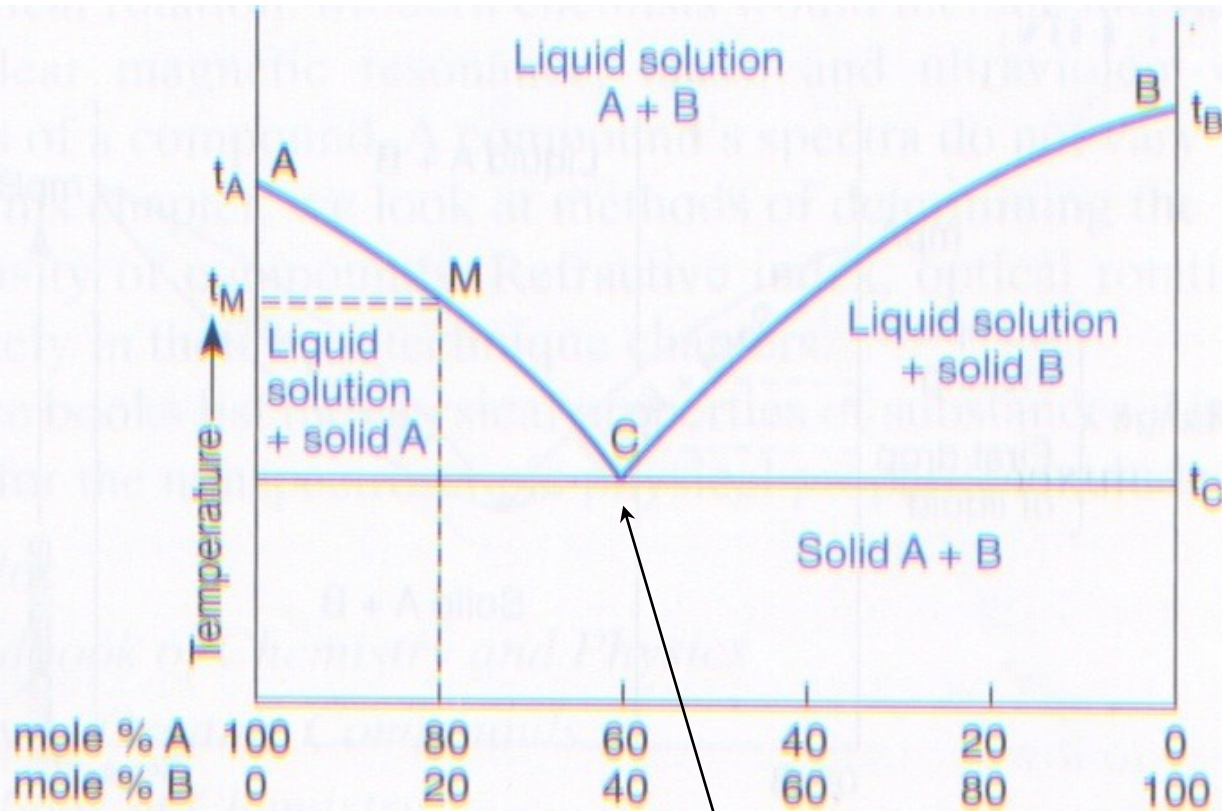


Figure 6.1 Melting-point-composition curve.

# diagrama de fases

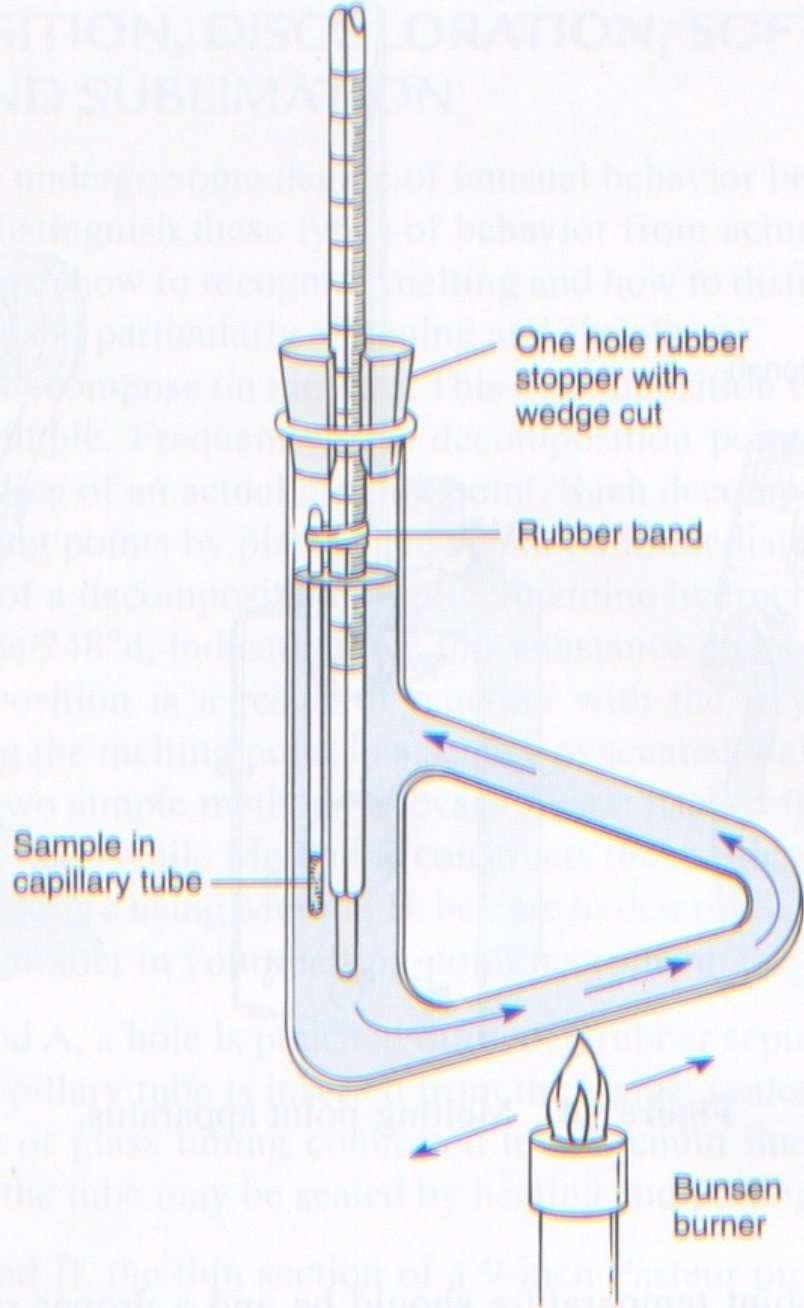


**Figure 6.2** Phase diagram for melting in a two-component system.

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!





**Figure 6.3** Thiele tube.

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

como medir com equipamento elétrico!

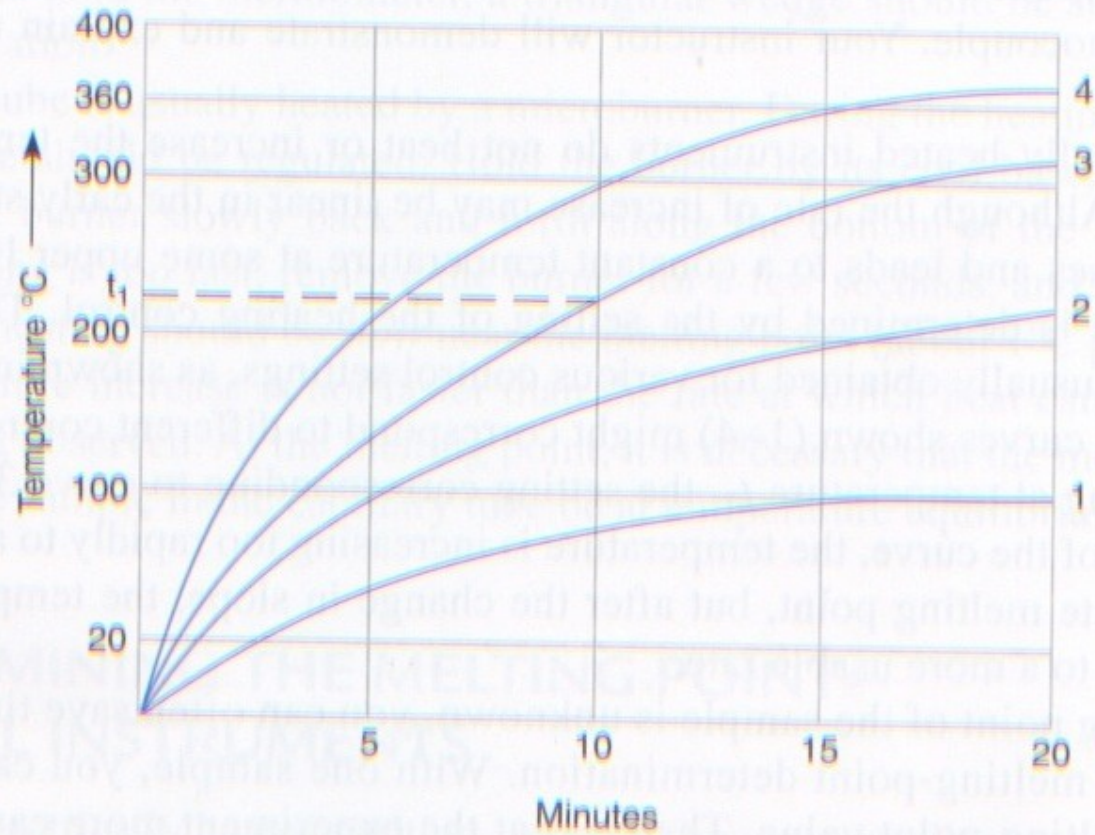
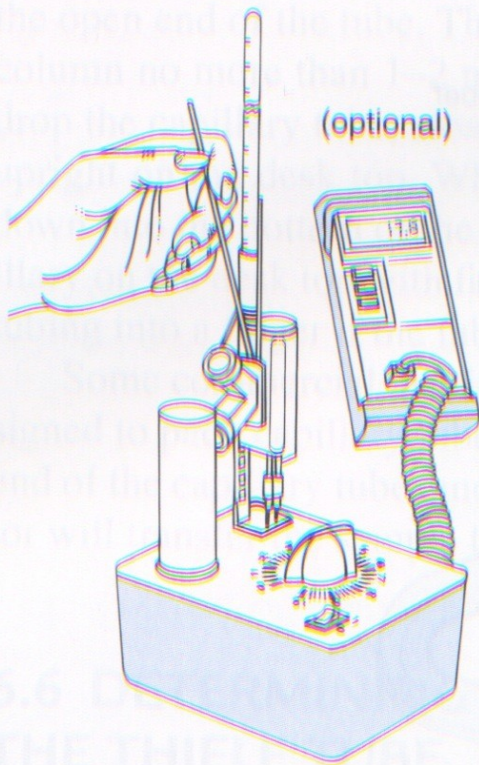


Figure 6.5 Heating-rate curves.

# O Experimento da Aula

## Objetivo:

Purificação de acetanilida (2,4,6-tribromoanilina (PF 120 – 122 °C) impuro por recristalização usando-se etanol 95 % (PE 78 °C).

Solubilidade: cerca de 1 g em 30 mL

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.