

Obtenção e purificação de derivados carbonílicos a partir de formaldeído (HCHO), acetaldeído (CH₃CHO) e propanona (CH₃COCH₃)

Obtaining and purifying carbonylic derivatives from formaldehyde (HCHO), acetaldehyde (CH₃CHO) and propanone (CH₃COCH₃)

Aline Amaral Madeira

*Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Campus Coração Eucarístico, Belo Horizonte / MG, Brasil
madeira.alineamaral@gmail.com*

Submetido em 24/08/2018; Versão revisada em 12/10/2018; Aceito em 16/10/2018

Resumo

O estudo apresentado neste artigo foi realizado em abordagem às normas brasileiras ABNT NBR 6601:2012 e ABNT NBR 12026:2016 com o intuito de obter e purificar derivados carbonílicos, partindo-se dos compostos químicos: formaldeído (HCHO), acetaldeído (CH₃CHO) e propanona (CH₃COCH₃). Verificou-se a pureza dos derivados obtidos aplicando e constatando a utilidade das técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Ademais, configurou-se uma interpretação da qualidade e consistência do agente de derivatização 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), mediante obtenção de espectro eletromagnético via espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A aplicação de conceitos teóricos na realização do procedimento de recristalização e execução das análises instrumentais foi satisfatória, permitindo que o objetivo previsto fosse alcançado.

Palavras-chave: derivados carbonílicos, recristalização, pureza.

Abstract

The study presented in this article was carried out in accordance with brazilian standards ABNT NBR 6601: 2012 and ABNT NBR 12026: 2016 with the aim of obtaining and purifying carbonyl derivatives, starting with the chemical compounds: formic aldehyde (HCHO), acetic aldehyde (CH₃CHO) and propanone (CH₃COCH₃). The purity of the obtained derivatives was verified noting the usefulness of the High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* techniques. Moreover, an interpretation of the quality and consistency of the derivative agent 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) was performed by obtaining electromagnetic spectrum through infrared spectroscopy (FTIR). The application of theoretical concepts in the accomplishment of the procedure of recrystallization and execution of the instrumental analyzes was satisfactory, allowing the expected objective to be reached.

Keywords: carbonyl derivatives; recrystallization; purity.

INTRODUÇÃO

Os motores a combustão interna continuarão sendo nos próximos anos a principal forma de propulsão dos veículos, justificando as intensas atividades de pesquisa e desenvolvimento que estão sendo feitas a nível mundial, no sentido de atender os desafios da redução de emissões de poluentes (DAEMME, PENTEADO e MELO, 2010).

Em 1986 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) instituiu a Resolução nº 18/86 que criou o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores do Brasil (PROCONVE) exigindo que os veículos comercializados no país atendessem os limites de emissões dos poluentes definidos por lei. Nove anos depois, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) regulamentou a norma brasileira NBR 6601:2012 para especificação de um método de determinação dos seguintes poluentes: hidrocarbonetos totais (THC) e não metânicos (NMHC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx), dióxido de carbono (CO₂) e material particulado (MP) emitidos por veículos automotores (RIBEIRO e RIBEIRO, 2013; ABNT 2012).

Além dos gases CO, CO₂, NOx, THC e NMHC, cetonas e hidrocarbonetos oxigenados podem ser determinados segundo instruções da NBR 12026:2016. A norma prevê o método de determinação de aldeídos e cetonas presentes no gás de escapamento de veículos por absorção em uma solução de 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNPH) e acetonitrila (ACN) via formação de derivados carbonílicos. Tais derivados podem ser separados, identificados e quantificados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) (ABNT 2016).

A DNPH, também conhecida como reagente de Brady, é comumente usada como agente de derivatização por ter baixo custo, ter uma vasta aplicação e por formar produtos bastante estáveis. Sendo assim, representa uma das melhores alternativas para a determinação de aldeídos tanto

em amostras líquidas como gasosas (SANTOS, 2012).

De acordo com Azevêdo (2007), a maioria dos trabalhos que utilizam HPLC na separação e identificação de compostos carbonílicos reportam à necessidade de converter estes componentes em seus derivados antes da separação cromatográfica. Esse tratamento é necessário devido à relativa instabilidade química do grupo carbonila em meios complexos.

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica de análise instrumental utilizada tanto em indústrias como na pesquisa científica para identificação de compostos orgânicos e inorgânicos e investigação da composição e qualidade de reagentes e produtos diversos. No espectro eletromagnético, a região caracterizada como infravermelho está situada na faixa de números de ondas entre 14290 e 200 cm⁻¹, sendo que a faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ é a mais comumente usada no âmbito da química analítica.

A purificação de sólidos orgânicos é realizada principalmente por recristalização, sendo este o método mais utilizado nos laboratórios em caso de sínteses orgânicas que geram sólidos contaminados com subprodutos ou resíduos de reagentes. A recristalização consiste em cristalizar novamente um sólido a partir de sua solução em um determinado solvente e baseia-se nas diferenças de solubilidade de um sólido em um solvente. A técnica é simples, mas requer certos cuidados para a obtenção de produtos mais puros (MACHADO, VIDIGAL e SANTOS, 2006).

A verificação da pureza dos derivados carbonílicos obtidos pode ser realizada por análise cromatográfica e, adicionalmente, determinação do ponto de fusão. A análise da pureza por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) é uma técnica bem consolidada, cuja metodologia empregada está descrita pela norma ASTM E928-2008 – *Standard test method for purity by Differential Scanning Calorimetry*. O método avalia a pureza do composto

por meio de uma análise do pico de fusão obtido, aplicando a lei de Van't Hoff, que prevê a depreciação do ponto de fusão do composto puro devido à presença de impurezas. (ABNT, 2016a; MOREIRA et al., 2010).

Neste contexto, o presente trabalho ambiciona realizar uma nova abordagem à norma ABNT (2016) no que diz respeito aos fundamentos do seu método de determinação de aldeídos e cetonas contidos em gás de escapamento de veículos rodoviários automotores leves. Assim, visa explorar os conceitos teóricos envolvidos no mesmo, ao obter e purificar os derivados de formaldeído (HCHO), acetaldeído (CH₃CHO) e propanona (CH₃COCH₃) mediante derivatização, recristalização e uso das técnicas HPLC e DSC bem como, assegurar a qualidade e consistência do agente derivatizante a ser usado, por meio da obtenção do seu espectro eletromagnético via FTIR.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental empregada para obter e purificar os derivados carbonílicos partindo-se dos compostos HCHO, CH₃CHO e CH₃COCH₃ foi executada com base na ABNT (2016). Inicialmente, realizou-se o preparo de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 2 N e de uma solução ácida de DNPH/HCl. Com o auxílio de uma proveta de 100,0 mL, mediu-se 85,0 mL de HCl. A solução foi preparada em um balão volumétrico de 1000,0 mL e o volume aferido com água destilada. Pesou-se com o auxílio de uma balança analítica, espátula e vidro de relógio, 1,000 g do reagente sólido DNPH e transferiu-se para um erlenmeyer de 500,0 mL. A massa foi dissolvida com 500,0 mL da solução de HCl 2 N previamente preparada, por meio de um sistema de resfriamento e dissolução com agitação magnética por 1 hora.

Em seguida, procedeu-se com a precipitação dos derivados carbonílicos. Transferiu-se 250,0 mL da solução ácida de DNPH/HCl para um béquer de 500,0 mL. Pipetou-se 2,00 mL de HCHO e transferiu-

se para o béquer da solução acidificada. O sistema foi agitado com bastão de vidro e conduzido a um banho de resfriamento por aproximadamente 2 horas. Montou-se um sistema de filtração a vácuo, com o auxílio de cadinho, compressor aspirador, kitassato de 500,0 mL e duas mangueiras para conexão. A solução amarela resultante da precipitação do derivado carbonílico de formaldeído foi filtrada lavando-se, sucessivamente, com solução de HCl 2 N e água destilada, a fim de remover o reagente derivatizante em excesso. O produto da filtração a vácuo obtido foi devidamente reservado. Repetiu-se o procedimento de precipitação descrito para preparação dos derivados carbonílicos de CH₃CHO e CH₃COCH₃.

Os derivados carbonílicos precipitados foram recristalizados. Para tanto, procedeu-se com a completa dissolução em solvente álcool etílico (CH₃CH₂OH) em ebulição. A solução alcoólica de derivado fórmico foi reservada à temperatura ambiente até atingir o equilíbrio térmico e em seguida, foi resfriada em banho de resfriamento por 5 horas. Aproximadamente 72 horas depois, a solução alcoólica de derivado fórmico foi filtrada a vácuo lavando-se, sucessivamente, com etanol anidro. Os cristais do derivado carbonílico de HCHO reobtidos (Figura 1) foram secos por evaporação em estufa e pesados em balança analítica. Repetiu-se o procedimento descrito para recristalização dos derivados carbonílicos de CH₃CHO e CH₃COCH₃ (Figura 2 e 3).



Figura 1: Cristais de derivado fórmico

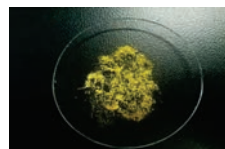


Figura 2: Cristais de derivado acético

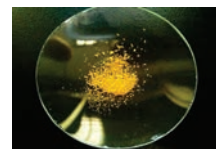


Figura 3: Cristais de derivado propanóico

Realizou-se a verificação da pureza dos derivados carbonílicos preparados por análise cromatográfica e calorimétrica. Prepararam-se padrões de 10 µg/mL e de 1 µg/mL medindo-se uma massa de, aproximadamente, 0,001 g do cristal de derivado fórmico. Transferiu-se, quantitativamente,

a massa para um balão volumétrico de 100,0 mL, aferiu-se o menisco com ACN, obtendo-se uma solução de concentração conhecida (padrão de 10 µg/mL). Pipetou-se 10,00 mL do padrão obtido e transferiu-se para um balão volumétrico de 100,0 mL. Completou-se o volume do balão com ACN, adquirindo-se o padrão de 1 µg/mL. Em seguida, repetiu-se o procedimento descrito para o preparo de padrões de 10 µg/mL e 1 µg/mL dos derivados carbonílicos de CH₃CHO e CH₃COCH₃.

Os padrões preparados foram injetados em um cromatógrafo líquido HPLC Agilent 1100 series com coluna Sphere Clone 00G4144 - 250 x 4.60 mm, 5 mícrons, utilizando-se um tempo de retenção de 15 minutos e comprimento de onda (γ) de 365 nm na região ultravioleta (UV). A verificação da pureza por análise térmica de calorimetria exploratória diferencial foi realizada em um equipamento DSC TA Instruments Q2000. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min no intervalo de temperatura de -100 °C a 550 °C em atmosfera de nitrogênio. Uma amostra do agente de derivatização utilizado e as amostras de cristais dos derivados obtidos foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho em um equipamento FTIR Thermo Nicolet Nexus 470.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de derivatização promovida aumentou a seletividade dos compostos carbonílicos via formação de derivados, além de tornar mais segura a análise dos aldeídos de baixa massa molar, tais como: formaldeído e acetaldeído, ambos compostos altamente voláteis e reativos. Ao promover a reação de cada aldeído e cetona utilizados com a solução de DNPH/HCl os grupos carbonílicos dos compostos orgânicos reagiram com o grupo amino do agente derivatizante utilizado para formar as respectivas 2,4-dinitrofenilhidrazonas de cada composto. Notou-se que a formação das hidrazonas ocorreu em condições ácidas por meio de

uma catálise ácida, um dos tipos importante de catálise homogênea, por emprego de reagentes e catalisador dispersos em uma única fase, uma solução líquida. Assim, avaliaram-se as reações de derivatização como métodos indiretos, mas como mais apropriados, em detrimento das análises diretas dos aldeídos, por exemplo.

A recristalização após precipitação do derivado carbonílico de formaldeído ocorreu de forma lenta e ideal, ocasionando a formação de cristais grandes e definidos. Os cristais obtidos na recristalização a partir dos derivados de acetaldeído e propanona foram pequenos e amorfos, resultado de uma recristalização rápida e não ideal. Apresentaram-se na Tabela 1 as particularidades físicas e químicas dos compostos e derivados correspondentes.

Tabela 1

Características físico-químicas dos compostos carbonílicos e seus derivados

Nome do composto carbonílico	Massa molecular (g/mol)	Massa do derivado carbonílico obtida (g)	Massa molecular do derivado carbonílico (g/mol)	Aspecto do derivado carbonílico
Formaldeído	30,03	0,4310	210,0	Agulhas laranjas
Acetaldeído	44,05	0,0750	224,0	Agulhas amarelas
Propanona	58,08	1,8854	238,0	Cristais amarelos

Os resultados obtidos na análise cromatográfica de pureza por injeção das soluções padrão de 1 µg/mL e 10 µg/mL de cada um dos compostos carbonílicos foram representados por meio dos cromatogramas apresentados a seguir (Figuras 4 a 9). Nos gráficos, o eixo das abscissas representou o tempo da análise em minutos (min.) e o eixo das ordenadas uma resposta de área do pico (mAU).

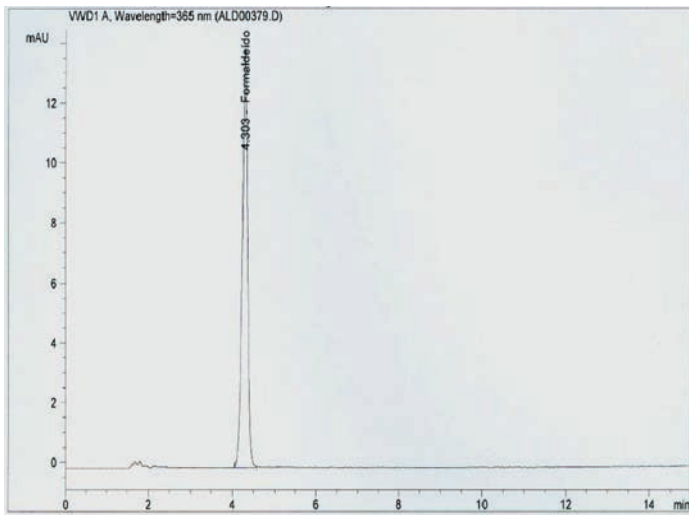


Figura 4: Cromatograma obtido para padrão de 1 µg/mL de derivado de HCHO, ACN:H₂O 65:35, fluxo 1 mL/ mim, UV λ = 365 nm

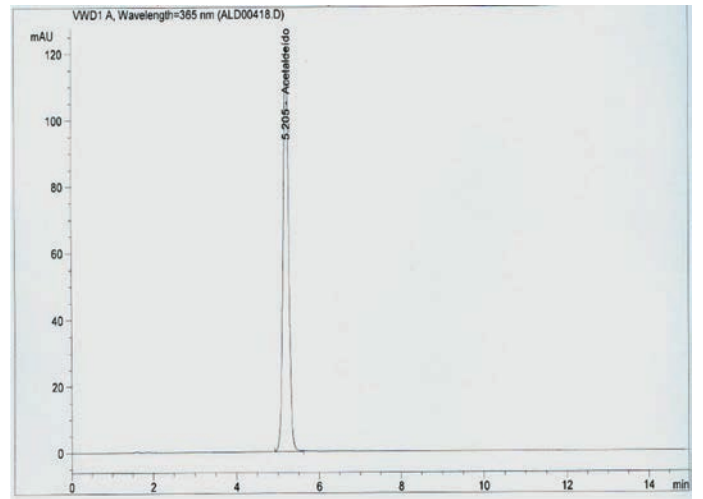


Figura 7: Cromatograma obtido para padrão de 10 µg/mL de derivado de CH₃CHO, ACN:H₂O 65:35, fluxo 1 mL/ mim, UV λ = 365 nm

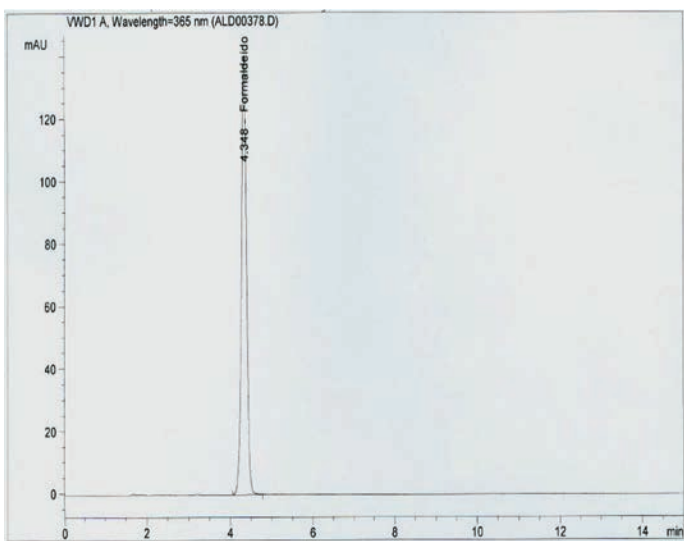


Figura 5: Cromatograma obtido para padrão de 10 µg/mL de derivado de HCHO, ACN:H₂O 65:35, fluxo 1 mL/ mim, UV λ = 365 nm

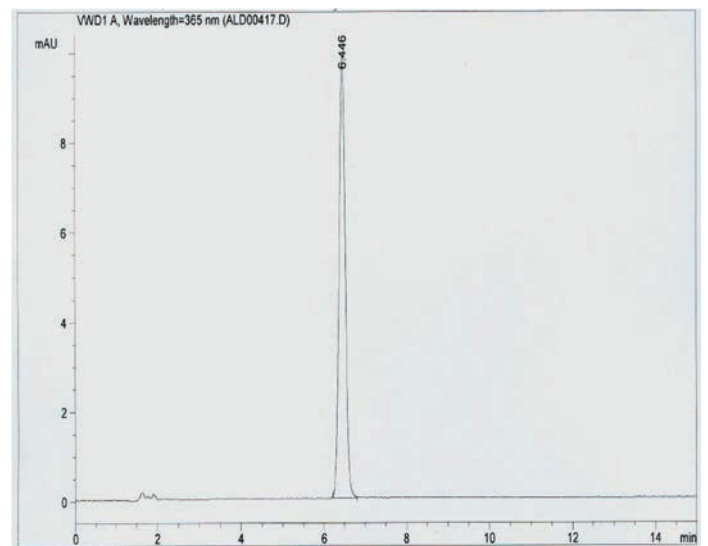


Figura 8: Cromatograma obtido para padrão de 1 µg/mL de derivado de CH₃COCH₃, ACN:H₂O 65:35, fluxo 1 mL/ mim, UV λ = 365 nm

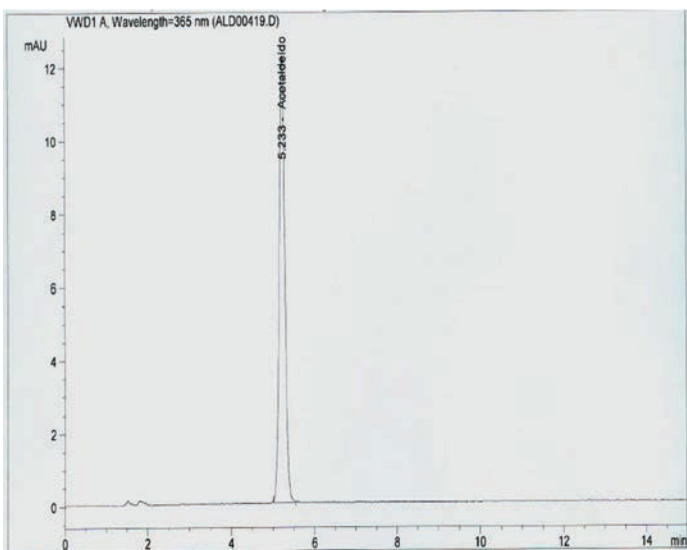


Figura 6: Cromatograma obtido para padrão de 1 µg/mL de derivado de CH₃CHO, ACN:H₂O 65:35, fluxo 1 mL/ mim, UV λ = 365 nm

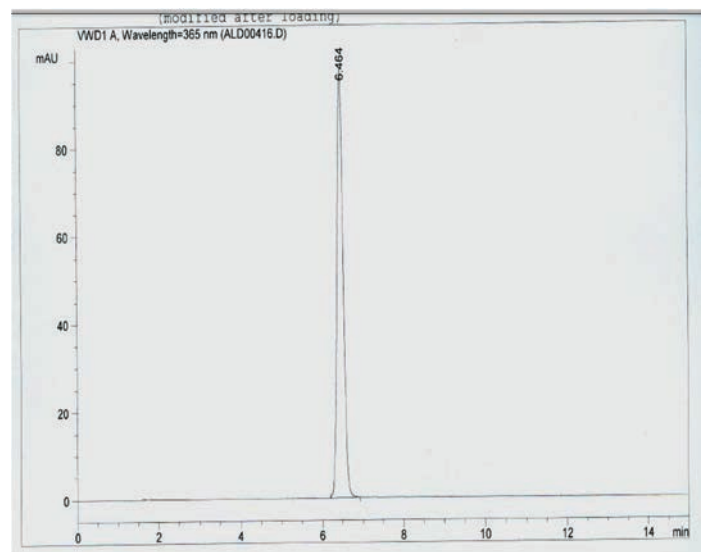


Figura 9: Cromatograma obtido para padrão de 10 µg/mL de derivado de CH₃COCH₃, ACN:H₂O 65:35, fluxo 1 mL/ mim, UV λ = 365 nm

Durante a análise cromatográfica para verificação da pureza dos derivados obtidos, mantiveram-se constantes a vazão (1 mL/min) da fase móvel (ACN:H₂O 65:35) e a temperatura da coluna. Desse modo, garantiu-se um tempo de retenção constante para cada composto, desde o instante em que a amostra foi introduzida até o instante do máximo do pico, uma vez que a fase estacionária não sofreu modificação. A correlação entre os tempos de retenção dos compostos de formaldeído, acetaldeído e propanona com os tempos de retenção dos respectivos derivados correspondentes permitiu confirmar a pureza dos padrões obtidos (Tabela 2).

Tabela 2

Tempos de retenção dos compostos e dos derivados de formaldeído, acetaldeído e propanona

Composto carbonílico	Tempo de retenção aproximado do composto (min)	Tempo de retenção obtido para padrão de 1 µg/mL (min)	Tempo de retenção obtido para padrão de 10 µg/mL (min)
Formaldeído	4,300	4,303	4,348
Acetaldeído	5,250	5,233	5,205
Propanona	6,425	6,446	6,464

A verificação da pureza por DSC realizou-se por meio do pico de fusão obtido. Os resultados encontrados para os pontos de fusão dos derivados dos aldeídos fórmico e acético e para a propanona foram de 166.65 °C, 169.0 °C e 127.09 °C respectivamente, e podem ser conferidos nas Figuras 10, 11 e 12 a seguir. Eles corroboraram a identidade dos compostos carbonílicos estudados, cujas entalpias teóricas de fusão são de 128.3 J/g, 130.0 J/g e 96.0 J/g, respectivamente.

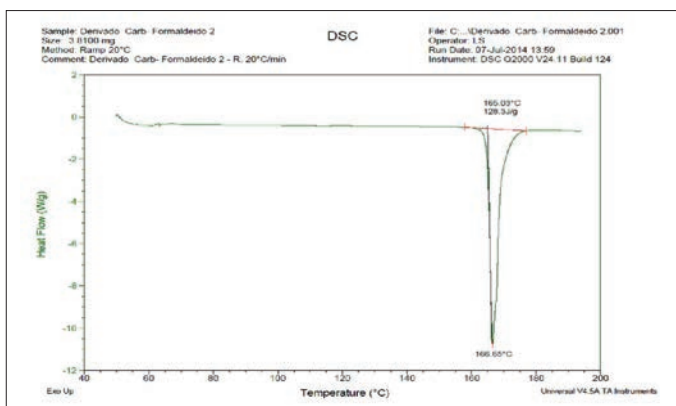


Figura 10: Pico de fusão obtido para derivado de formaldeído.

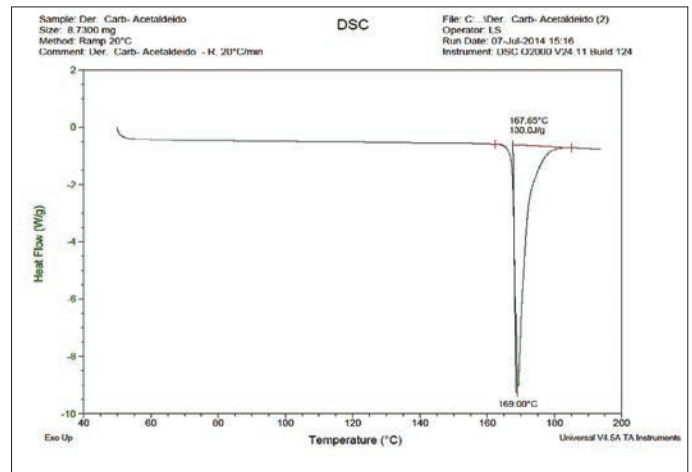


Figura 11: Pico de fusão obtido para derivado de acetaldeído

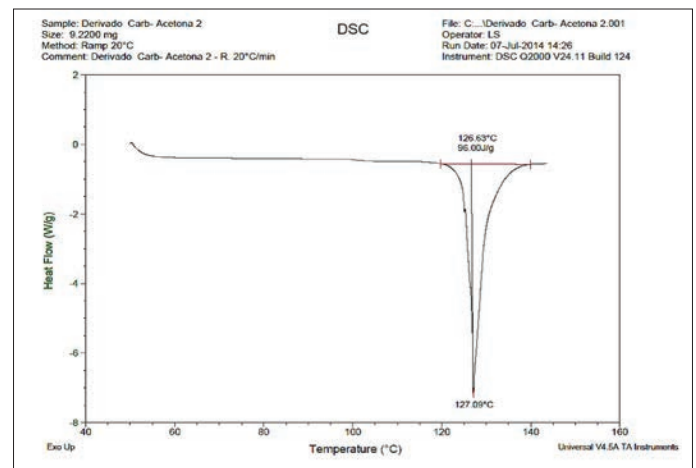


Figura 12: Pico de fusão obtido para derivado de propanona.

Qualitativamente, observou-se que os cristais formados a partir de diferentes hidrazonas apresentaram picos de fusão distintos, permitindo a identificação desses compostos pelo método da derivatização. Quantitativamente, segundo a Lei de Van't Hoff, o ponto de fusão dos compostos puros sofre depreciação devido à provável presença de impurezas. A avaliação da pureza foi satisfatória, visto que os valores mostraram-se desejáveis para os pontos de fusão esperados para os derivados estudados. Não foram levantadas hipóteses de impregnação da rede cristalina dos derivados carbonílicos obtidos via adsorção.

Ademais, configurou-se uma interpretação da qualidade e consistência do agente de derivatização DNPH mediante obtenção do seu respectivo espectro eletromagnético via FTIR. O espectro no IV do reagente forneceu evidências sobre as ligações

Ademais, configurou-se uma interpretação da qualidade e consistência do agente de derivatização DNPH mediante obtenção do seu respectivo espectro eletromagnético via FTIR. O espectro no IV do reagente forneceu evidências sobre as ligações N–H das amins primária e secundária pelos picos de intensidade moderada entre 3300 e 3500 cm^{-1} , bandas de estiramento C–H do anel aromático em 3090 cm^{-1} e suas bandas de combinação de aromático 1950 cm^{-1} , além de duas bandas de forte absorção oriundas do grupo O–N–O (NO_2), sendo uma a 1550 cm^{-1} e outra a 1350 cm^{-1} (Figura 13).

Apesar da radiação infravermelha não conter energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas na molécula da DNPH, ela fez com que os átomos (C, H, O, N), ou grupos desses átomos, vibssem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes de união dos mesmos. Estas ligações absorveram energia, sofrendo alterações e, ao retornarem ao estado original, liberaram essa energia, que então foi detectada pelo espectrômetro utilizado.

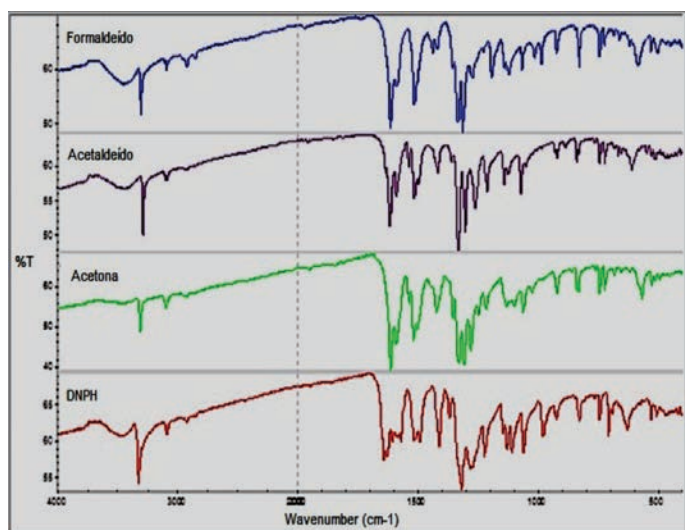


Figura 13: Espectros na região do infravermelho dos derivados carbonílicos e DNPH

Os espectros no infravermelho das amostras de formaldeído e acetaldeído obtidos apresentaram absorções características do grupo carbonila com frequência de estiramento da ligação C=O, dando

picos intensos entre 1690 e 1740 cm^{-1} , além de bandas de estiramento da ligação C–H que ocorreram em frequência mais baixa, na região de 2800–3000 cm^{-1} . Foram observadas no espectro da amostra de propanona, predominantemente, absorções semelhantes. Picos do estiramento da ligação C–H dos grupos $-(\text{CH}_3)-$ e estiramento da ligação dupla carbono–oxigênio na faixa de 1680–1750 cm^{-1} (Figura 13).

A análise de FTIR mostrou-se como uma técnica rápida capaz de criar uma impressão digital molecular dos compostos orgânicos estudados. Desse modo, por meio dos espectros de FTIR foi possível confirmar a identidade das amostras bem como a qualidade e consistência do reagente 2,4 dinitrofenilhidrazina.

CONCLUSÕES

Atingiram-se os objetivos previstos para o estudo realizado, contextualizando a abordagem da determinação de aldeídos e cetonas no gás de escapamento de veículos automotores. Além da assimilação de experiências e do aperfeiçoamento da capacidade de lidar com problemas experimentalmente, configuraram-se processos de aprendizagem mediante aplicação de conteúdos teóricos relativos ao procedimento de derivatização e purificação de sólidos orgânicos por recristalização. Familiarizaram-se com técnicas analíticas de verificação da pureza de compostos químicos e com novas substâncias e equipamentos laboratoriais, conhecendo as regras para o seu manuseamento e constatando sua utilidade.

AGRADECIMENTOS

A todos, que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização do presente trabalho. Minha gratidão, especialmente: ao Laboratório de Emissões e Consumo e Laboratório de Materiais da Área de Engenharia Experimental.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6601**: Veículos rodoviários automotores leves: determinação de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12026**: Veículos rodoviários automotores leves: determinação de aldeídos e cetonas contidos no gás de escapamento, por cromatografia líquida - método DNPH. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

AZEVÊDO, Luciana Cavalcanti de. **Estudo de compostos carbonílicos e os respectivos ácidos hidroxialquilsulfônicos em vinhos**. 2007. 159 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007. Disponível em: <<http://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/10003>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

DAEMME Luiz Carlos; PENTEADO, Renato; MELO, Tadeu Cordeiro de. **Comparativo entre as metodologias tradicionais de medição de emissões veiculares com a técnica FTIR**. [S.l.]: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), 2010.

MACHADO, Ana Maria de Resende. VIDIGAL, Maria Cristina Silva; SANTOS, Miriam Stassun dos. **Química orgânica prática**. Belo Horizonte: CEFET-MG, 2006.

MALDANER, Liane; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. O estado da arte da cromatografia líquida de

ultra eficiência. **Revista Química Nova**, Campinas, v. 32, n. 1, p. 214-222, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n1/v32n1a36.pdf>>. Acesso em: 16 ago. 2018.

MELO, Tadeu Cavalcante Cordeiro de; et al.. Como diferentes teores de biodiesel no diesel afetam as emissões de aldeídos em motores e veículos, p. 552-568. In: **Anais do XXI Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva - SIMEA 2013**. São Paulo: Blucher, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.5151/engpro-simea-PAP80>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

MOREIRA, G. F. et al.. Aplicação da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para determinação da pureza de fármacos. **Revista Produto & Produção**, [S.l.], v. 11, n. 1, p. 22-29, 2010. Disponível em: <http://repositorios.inmetro.gov.br/bitstream/10926/1701/1/Moreira_2010.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2018.

RIBEIRO, Kamilla de Lima; RIBEIRO, Carolina Habbib. **Emissões veiculares**: Parte 1 – Introdução. Betim: FIAT CHRYSLER, 2013.

RIBEIRO, Kamilla de Lima. **HPLC e CG**: Parte 4 – Análises instrumentais - aplicação em emissões veiculares. Betim: FIAT CHRYSLER, 2013.

SANTOS, Christiane Magalhães Mello. **Avaliação da influência do etanol na extração de compostos voláteis e semi-voláteis presentes em bebidas alcoólicas**. 2012. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 2012. Disponível em: <http://sigarra.up.pt/fcup/pt/publs_pesquisa.show_public_file?pct_gdoc_id=10147>. Acesso em: 17 ago. 2018.