

**Química 6**  
**Química Orgânica II**



# **Pré-Vestibular**

## **Teoria e Exercícios Propostos**



Editora COC – Empreendimentos Culturais Ltda.  
Rua General Celso de Mello Rezende, 301  
Tel.: (16) 3603.9700 – CEP 14095-270  
Lagoinha – Ribeirão Preto – SP





## Capítulo 01. Reações

1. Substituição em Alcanos .....	7
1.1. Propriedades Físicas dos Alcanos .....	7
1.2. Fontes Naturais de Alcanos .....	7
1.3. Reações .....	8
2. Substituição em Aromáticos .....	10
2.1. Halogenação no Benzeno .....	10
2.2. Nitração no Benzeno .....	10
2.3. Sulfonação do Benzeno .....	10
2.4. Alquilação (Reação de Friedel-Crafts) .....	10
2.5. Acilação (Reação de Friedel-Crafts) .....	11
2.6. Radicais Dirigentes .....	11
2.7. Outras Reações do Benzeno e seus Derivados .....	12
3. Adição em Alcenos .....	13
3.1. Propriedades Físicas .....	13
3.2. Propriedades Químicas .....	13
3.3. Reações de adição .....	14
4. Adição em Alcadienos ou Diolefinas .....	15
4.1. Classificação .....	15
4.2. Propriedades Químicas dos Alcadienos .....	16
5. Adição em Alcinos .....	17
5.1. Classificação dos Alcinos .....	18
5.2. Propriedades Físicas dos Alcinos .....	18
5.3. Propriedades Químicas dos Alcinos .....	18
6. Adição e Substituição em Ciclanos .....	20
6.1. Propriedades Químicas dos Ciclanos .....	20
6.2. Teoria da Tensão dos Anéis de Bayer .....	22
6.3. Teoria de Sasche-Mohr .....	23
7. Reações de Eliminação .....	24
7.1. Desidratação de Álcoois .....	24
7.2. Eliminação de HCl, HBr e HI de Haletos Orgânicos .....	25
7.3. Desidratação de Ácidos Carboxílicos .....	25
8. Reações de Oxidação .....	26
8.1. Ozonólise de Alcenos .....	26
8.2. Oxidação Branda de Alcenos .....	27
8.3. Oxidação Enérgica de Alcenos .....	28
8.4. Oxidação Enérgica dos Álcoois .....	29
8.5. Diferenciação Prática de Aldeídos e Cetonas .....	30
8.6. Combustão .....	31
9. Reação de Esterificação .....	31
10. Reação de Saponificação .....	32

# Índice.química 6

## Capítulo 02. Petróleo

1. Fracionamento .....	34
2. Aplicações das Frações do Petróleo .....	35
3. Índice de Octanos .....	36
4. <i>Cracking</i> .....	37
5. Hulha .....	37

## Capítulo 03. Polímeros

1. Classificação .....	38
2. Polímeros por Adição .....	38
2.1. Polietileno .....	38
2.2. Teflon (Politetrafluoretileno) .....	38
2.3. PVC .....	38
2.4. Benzeno .....	38
2.5. Polimerização dos Alcadienos .....	39
3. Copolímeros .....	39
3.1. Buna-s .....	39
3.2. Buna-n .....	39
4. Polímeros por Condensação .....	39
4.1. Baquelite (Polifenol) .....	39
4.2. Náilon (Poliâmida) .....	40
4.3. Dácron (Poliéster) .....	40
5. Silicones .....	40

## Capítulo 04. Lipídios, proteínas e carboidratos

1. Lípidos ou Lipídios .....	41
1.1. Céridos .....	41
1.2. Glicéridos .....	41
2. Proteínas .....	42
3. Carboidratos .....	43
3.1. Classificação .....	43
3.2. Isomeria nos Açúcares .....	44
3.3. Estrutura dos Monossacarídeos .....	44
3.4. Simplificação das Fórmulas Estruturais das Oses .....	45
3.5. Propriedades Físicas dos Glicídios .....	45
3.6. Estudo Geral das Oses e Osídeos .....	46

<b>Exercícios Propostos .....</b>	<b>49</b>
-----------------------------------	-----------



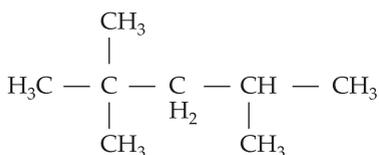
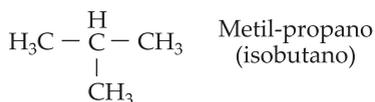
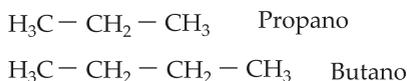
## Capítulo 01. Reações

### 1. Substituição em Alcanos

Os alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de fórmula geral:  $C_nH_{2n+2}$ . São conhecidos como **parafinas** (do latim *parum affinis*, pouca afinidade, isto é, pouco reativo) porque apresentam fraca tendência a se combinarem.

Nos alcanos existem apenas ligações covalentes C – C e C – H, a estrutura dos carbonos é tetraédrica e os ângulos de ligação são de  $109^{\circ}28'$ .

Vamos recordar alguns alcanos.



2,2,4-Trimetil-pentano  
(isobutano)

#### 1.1. Propriedades Físicas dos Alcanos

O ponto de ebulição aumenta de 20 a 30 °C para cada carbono adicionado à cadeia. Em condições ambientais verificam-se os três estados físicos: gases (de 1 a 4 carbonos), líquidos (de 5 a 18 carbonos) e sólidos (mais de 18 carbonos).

No caso dos alcanos isômeros, quanto mais ramificada a cadeia, mais baixo o ponto de ebulição.

O ponto de fusão aumenta com o tamanho da cadeia carbônica, porém esse aumento não é muito regular como o ponto de ebulição.

Para a densidade valem as mesmas considerações feitas para o P.E. Os alcanos são menos densos que a água, já que as interações entre as moléculas são mais fracas.

Os alcanos são solúveis em solventes apolares, como benzeno,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ , éter etc. Respeitando a regra: "semelhante dissolve semelhante" (apolar dissolve apolar).

### 1.2. Fontes Naturais de Alcanos

#### I. Petróleo

Maior fonte natural de alcanos, é um líquido escuro, oleoso, constituído de uma variedade muito grande de compostos orgânicos, predominando hidrocarbonetos de 1 a 30 ou 40 átomos de carbono.

#### II. Gás Natural

É outra fonte de alcanos. Sua composição varia conforme o lugar onde se forma. É constituído principalmente do  $CH_4$  (metano). Desprende-se da crosta terrestre nas regiões petrolíferas, sendo a maior fonte natural de metano.

O metano também aparece em pequenas quantidades nas minas de carvão, o que constitui sério perigo, pois a sua mistura com o ar (chamada grisú), em dada proporção, é explosiva, sendo responsável por explosões catastróficas que de vez em quando acontecem em jazidas de carvão.

O metano faz parte dos gases intestinais especialmente dos herbívoros, pois resulta de decomposição da celulose.

### 1.3. Reações

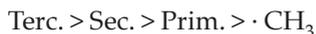
Os alcanos participam de poucas reações. Estas ocorrem somente em condições rigorosas e normalmente resultam de misturas de produtos. No final da reação, obtêm-se produtos da **substituição** de átomos de hidrogênio do alcano por outros átomos ou grupos de átomos.

O hidrogênio que sofre mais facilmente substituição é o ligado ao carbono terciário, e o mais dificilmente substituível é o ligado ao metano. Temos, portanto, a seguinte ordem decrescente da facilidade de substituição do hidrogênio.



A ordem de reatividade apresentada indica a orientação da reação para o alcano.

Com a saída de hidrogênio, verifica-se a formação de radicais, que são derivados de um alcano. A estabilidade de um radical está relacionada com o alcano que o originou. Se a facilidade da retirada de átomos de hidrogênio se coloca pela ordem: *terc. > sec. > prim. > CH<sub>4</sub>*, da mesma maneira, também se deve colocar a ordem de facilidade de formação dos radicais:

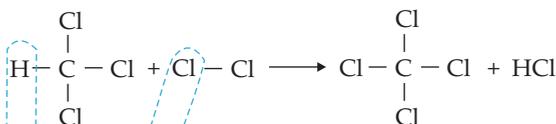
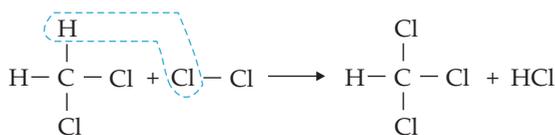
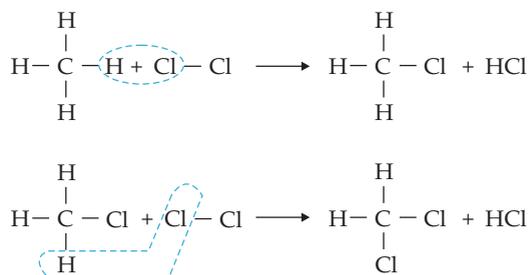


Portanto, quanto mais estável for um radical, mais facilmente ele será formado.

#### I. Reação de Halogenação

É a reação de substituição que, neste caso, ocorre entre alcanos e halogênios, principalmente cloro e bromo. Verificam-se reações com o flúor, desde que este se encontre diluído com um gás inerte; o iodo não reage.

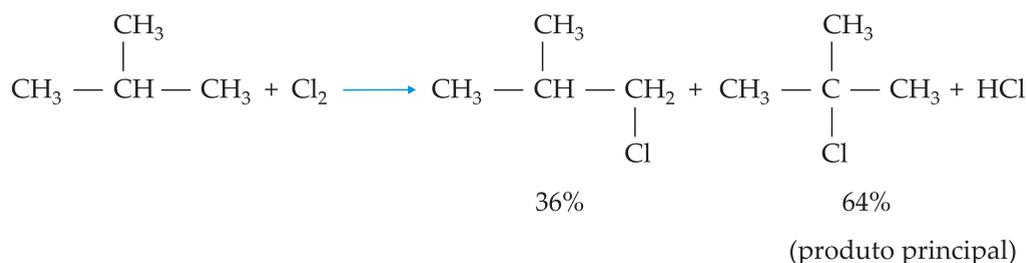
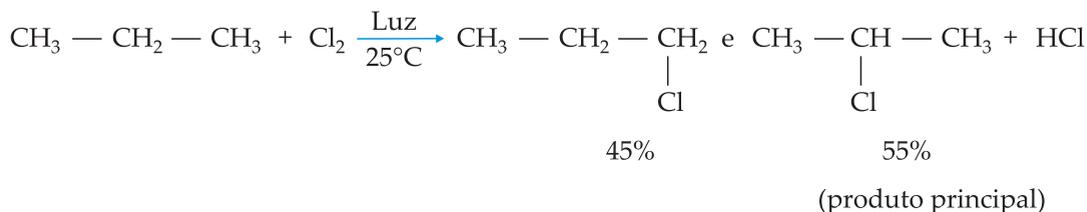
Na reação de halogênios com alcanos, forma-se mistura de mono, di, tri ... poli halogênios alcanos. Na reação com metano e cloro forma-se uma mistura de derivados clorados do metano. A velocidade das reações de halogenação pode aumentar na presença de luz solar ou ultravioleta.



Tetracloroeto de carbono

Já os alcanos com 3 ou mais átomos de carbono sofrem esta reação fornecendo uma mistura de compostos e ocorrendo em maior quantidade a reação que aconteceu no carbono mais reativo.

**Exemplos**



**Observação**

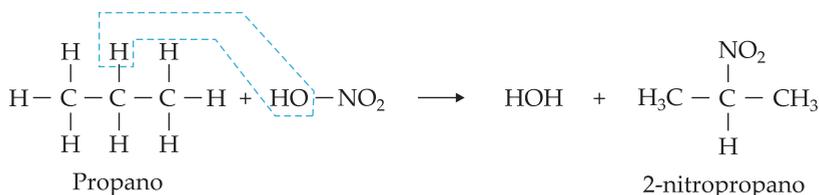
As reações de halogenação dos alcanos ocorrem através de uma substituição via radical livre. O mecanismo pode ser representado da seguinte maneira:



O radical livre  $\text{Cl}\cdot$  formado na 3ª etapa reage com o hidrocarboneto, conforme descrito na 2ª etapa.

**II. Reação de Nitração**

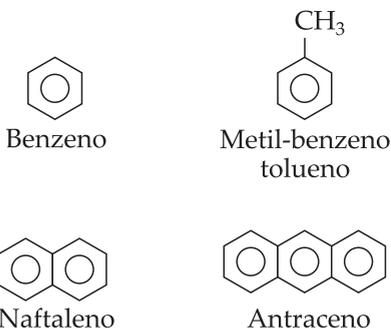
Reação de alcanos com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  ou  $\text{HO} - \text{NO}_2$ ).



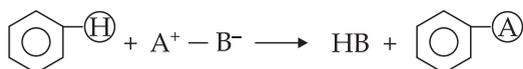
## 2. Substituição em Aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos são o benzeno, seus derivados e outros compostos que a ele se assemelham.

Alguns aromáticos importantes:

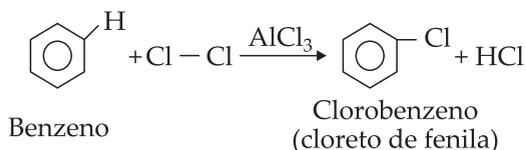


A característica química do núcleo benzênico são as reações de **substituição eletrófila** aromática, que consistem na substituição de hidrogênio por outros átomos ou grupos de átomos:



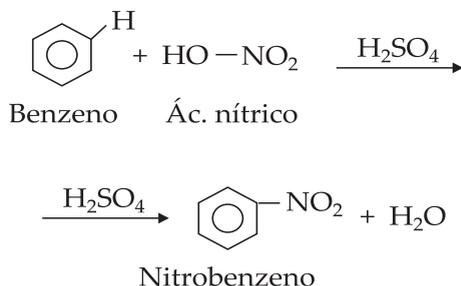
### 2.1. Halogenação no Benzeno

O cloro e o bromo na presença de  $\text{AlCl}_3$  como catalisador dão reação de substituição com o benzeno, sendo que o iodo não reage com esse hidrocarboneto.



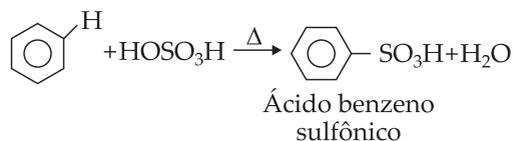
### 2.2. Nitração no Benzeno

Os hidrocarbonetos aromáticos reagem com mistura sulfonítrica ( $\text{HNO}_3$  concentrado e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.) formando nitroderivados aromáticos.



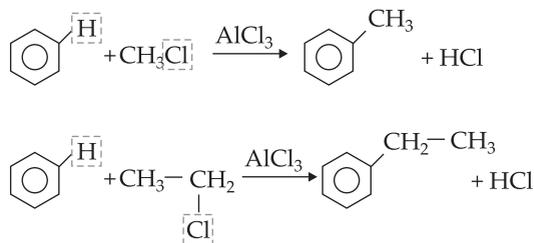
### 2.3. Sulfonação do Benzeno

Os hidrocarbonetos aromáticos reagem com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumegante, com ligeiro aquecimento por meio de reação de substituição.



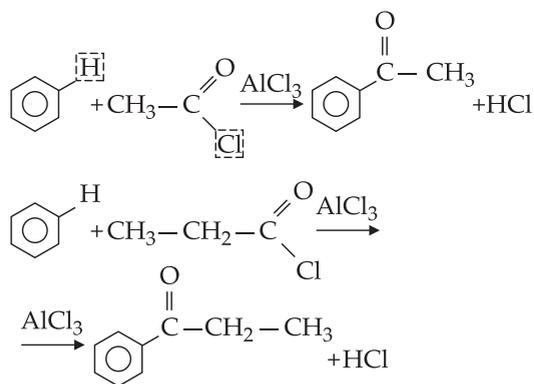
### 2.4. Alquilação (Reação de Friedel-Crafts)

São reações que ocorrem envolvendo hidrocarbonetos aromáticos e haletos orgânicos.



## 2.5. Acilação (Reação de Friedel-Crafts)

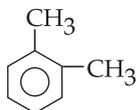
São reações que ocorrem envolvendo hidrocarbonetos aromáticos e haletos de ácido.



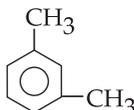
## 2.6. Radicais Dirigentes

As posições 1,2 ; 1,3 ; 1,4 nos compostos aromáticos são chamadas, respectivamente, de posições **orto**, **meta**, **para**.

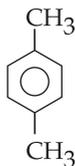
### Exemplos



1,2 dimetilbenzeno  
orto-dimetilbenzeno



1,3 dimetilbenzeno  
(meta)



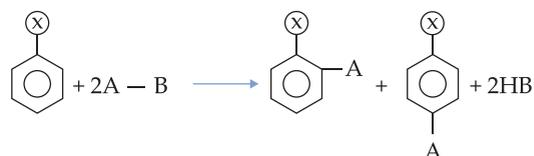
1,4 dimetilbenzeno  
(para)

Quando um radical estiver ligado ao anel benzênico ou a um grupo funcional, estes dirigirão a substituição e serão denominados **radicais dirigentes**.

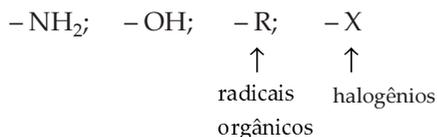
Os radicais dirigentes podem ser agrupados em duas classes:

## I. Radicais Orto e Para Dirigentes

São radicais que, quando ligados ao núcleo aromático, orientam as substituições exclusivamente para as posições **orto** e **para**. Simbolicamente, representamos estes radicais por X.

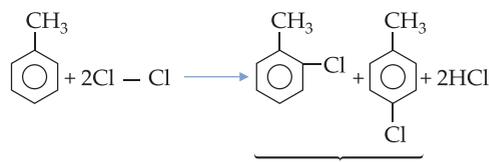


Os principais radicais orto-para dirigentes:



### Exemplos

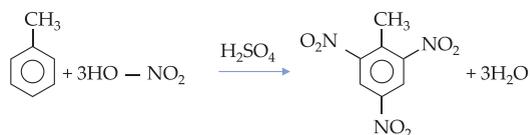
a) Monocloração do tolueno (metilbenzeno).



Mistura de orto e para clorotolueno

pois o radical metil ( $-\text{CH}_3$ ) é orto-para dirigente.

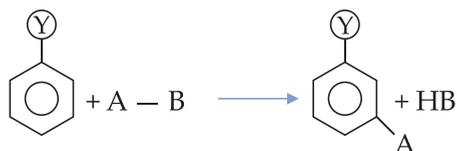
b) A trinitração do tolueno produz o trinitrotolueno (TNT), usado como explosivo.



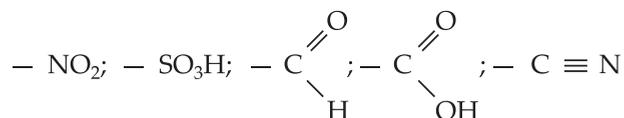
## II. Radicais Meta Dirigentes

São os radicais que, quando ligados ao núcleo aromático, orientam as substituições exclusivamente para as posições **meta**.

Representamos simbolicamente por Y.

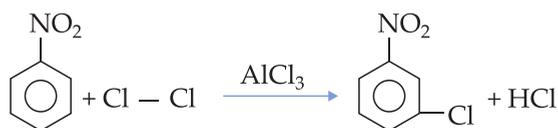


São os seguintes os principais radicais metadirigentes:



### Exemplo

Monocloração do nitrobenzeno

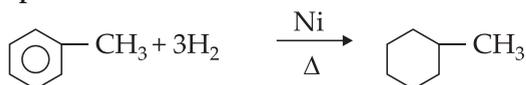


## 2.7. Outras Reações do Benzeno e seus Derivados

### I. Hidrogenação

É lenta e necessita de temperatura e pressão elevadas devido à grande estabilidade do anel benzênico.

#### Exemplo



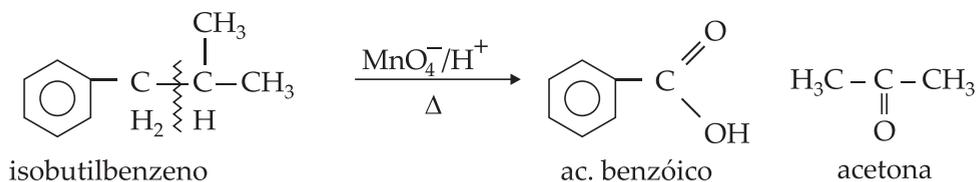
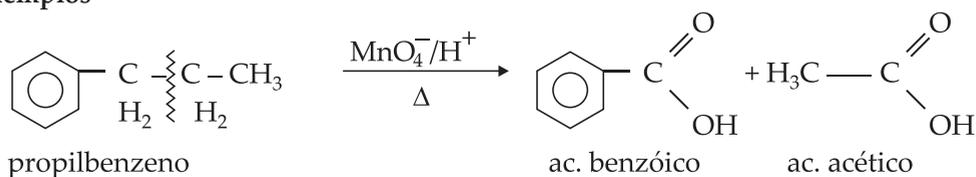
metilbenzeno

metilcicloexano

### II. Oxidação

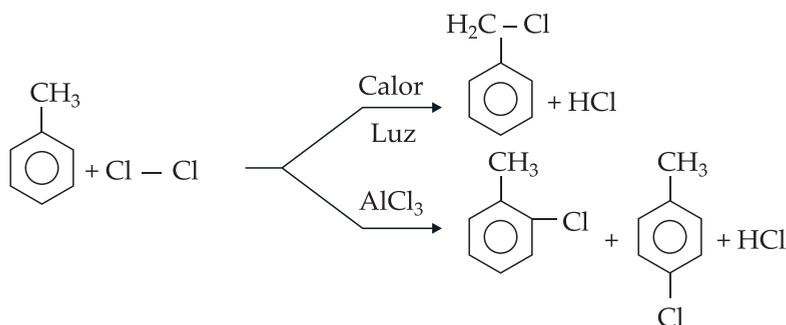
A utilização de oxidante como  $\text{MnO}_4^- / \text{H}^+$  ( $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$  a quente provoca oxidação da cadeia lateral mas nunca afeta o anel benzênico. A oxidação sempre acontece no carbono ligado ao anel (carbono  $\alpha$ ). Através dessa reação, podem-se sintetizar ácidos carboxílicos aromáticos.

Exemplos



III. Substituição na Cadeia Lateral

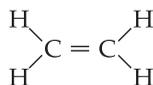
Importante observar as diferenças de condições da reação.



3. Adição em Alcenos

Alcenos são hidrocarbonetos alifáticos insaturados por uma dupla-ligação de fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . São também conhecidos como olefinas.

O alceno mais importante é o etileno:



3.1. Propriedades Físicas

Assemelham-se aos alcanos, sendo insolúveis em solventes polares, são menos densos que a água e apresentam baixo ponto de fusão e ebulição.

3.2. Propriedades Químicas

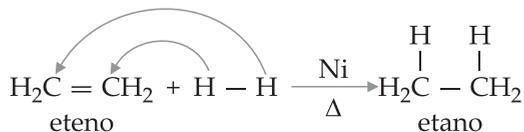
A química dos alcenos é a química da ligação dupla. Como a ligação dupla consiste em uma ligação forte e uma ligação fraca, as reações envolvem a quebra da ligação fraca. Esta espécie de reação é denominada **reação de adição eletrofílica**.

### 3.3. Reações de adição

#### I. Hidrogenação catalítica (método de Sabatier – Senderens)

É a reação com  $H_2$ , na presença de Ni ou Pd como catalisador.

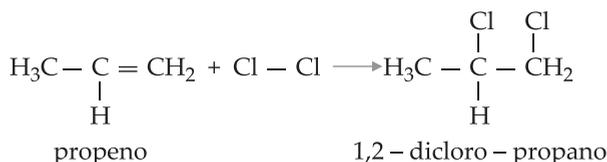
Exemplo



É uma adição em que o ataque se dá ao mesmo tempo e de um mesmo lado (CIS).

#### II. Halogenação em alcenos

Os alcenos adicionam halogênios, formando di-haletos.



Os produtos das reações de alcenos com halogênios são de consistência oleosa, daí o nome olefina dado a esses hidrocarbonetos.

#### III. Halogenidretos em alcenos

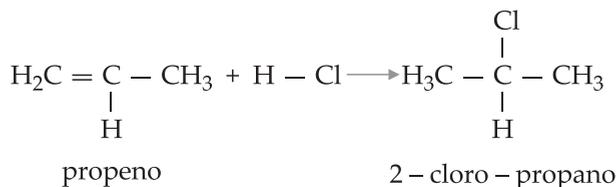
Os alcenos adicionam halogenidretos (HCl, HBr, HI, HF), formando haletos de alquila.



##### 1) Regra de Markovnikov

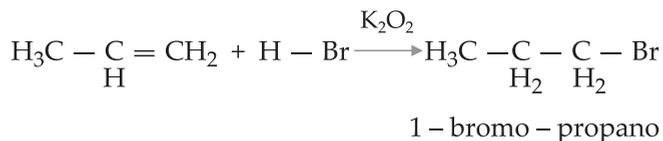
Nas reações de adição, a porção positiva ( $H^+$ ) a adicionar dirige-se para o carbono mais hidrogenado da insaturação.

Exemplo



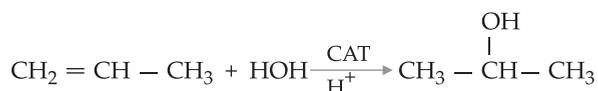
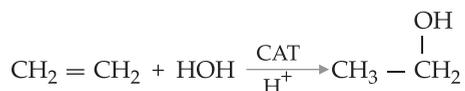
##### 2) Regra de Karash

Na presença de peróxido ( $O_2$ )<sup>2-</sup> ocorre inversão da regra de Markovnikov (o halogenidreto usado deve ser o brometo de hidrogênio HBr).



#### IV. Hidratação de alcenos

São reações que envolvem o hidrocarboneto alceno e água na presença de catalisador e em meio ácido.



### 4. Adição em Alcadienos ou Diolefinas

São hidrocarbonetos alifáticos insaturados por duas duplas-ligações, de fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . São também denominados de **dienos** ou **diolefinas**.

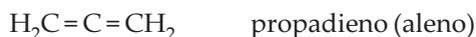
#### 4.1. Classificação

Os alcadienos são classificados conforme a posição das duplas-ligações.

##### I. Alcadienos acumulados

Quando as duas duplas estão no mesmo carbono.

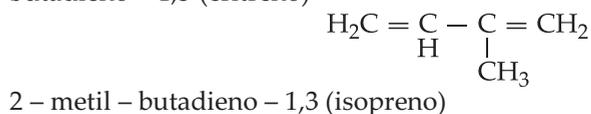
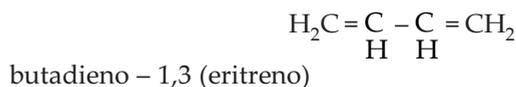
##### Exemplo



##### II. Alcadienos conjugados

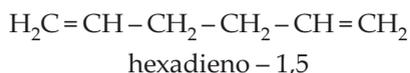
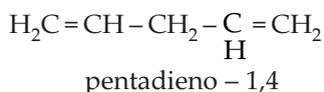
Quando as duas duplas estão separadas por uma ligação simples.

##### Exemplos:



##### III. Alcadienos isolados

Quando as duas duplas estão separadas por mais de uma ligação simples.



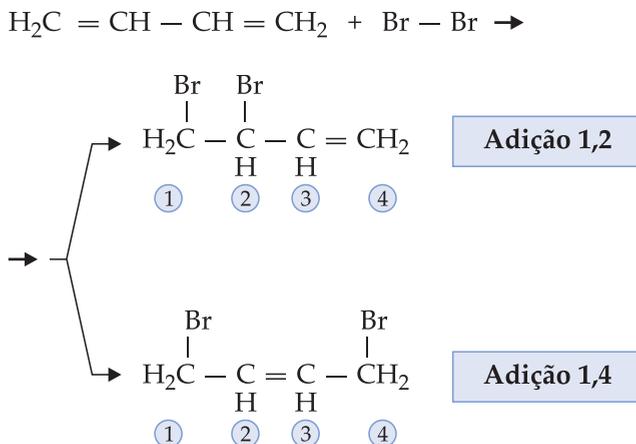
Os mais importantes dos alcadienos são conjugados porque possuem maior estabilidade e grande importância industrial.

## 4.2. Propriedades Químicas dos Alcadienos

A exemplo dos alcenos, aqui também ocorre **reação de adição eletrofílica**.

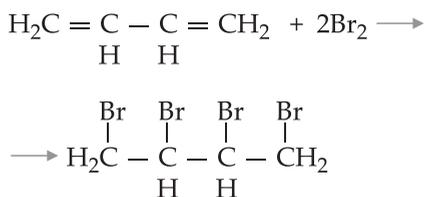
Evidentemente tendo duas duplas-ligações, os dienos darão essas reações em dobro (parcial e total) quando comparadas com os alcenos.

A reação mais interessante, contudo, ocorre com os dienos conjugados, por exemplo.



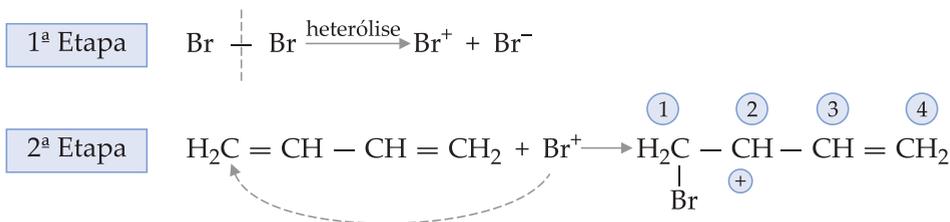
A adição 1,2 não tem nada de extraordinário. A grande novidade é o aparecimento da adição 1,4 onde os bromos se ligam nas extremidades e a dupla **pula** para a posição central. A adição 1,4 é típica dos alcadienos conjugados. Porém, é claro que a adição de mais bromo à reação será de adição total.

### Exemplo

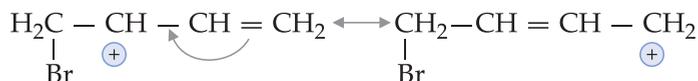


### Mecanismo da Adição 1,4

É um mecanismo iônico do tipo adição eletrofílica. Deste modo, a reação entre o  $\text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2$  e o bromo será assim explicada:



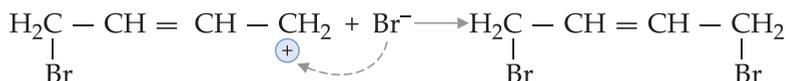
Aqui surge a novidade: os carbonos (3) e (4) têm um **excesso** de elétrons que é representado pela ligação dupla (orbital  $\pi$ ). Eles podem, então, ceder esse excesso de elétrons em **socorro** ao carbono (2) que ficou positivo (ion de carbônio) e este processo de transferir o elétron denomina-se ressonância.



Com isso, a dupla-ligação **pula** para o centro da molécula e o carbono (4) fica positivo. Você poderia perguntar: qual a vantagem disso?

A vantagem é que agora o **ônus** da carga positiva (que nenhum carbono tolera) está sendo dividido entre os carbonos (2) e (4) e, deste modo, o conjunto (híbrido de ressonância) fica **mais estável**.

3ª Etapa

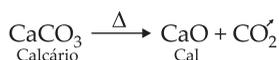


Adição 1,4

## 5. Adição em Alcinos

Alcinos são hidrocarbonetos alifáticos insaturados por uma única tripla ligação, são também denominados de hidrocarbonetos acetilênicos. Sua fórmula geral é  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

Os alcinos podem ser obtidos de várias maneiras, sendo a mais importante a partir do acetileno, que, por sua vez, é preparado do petróleo, do gás natural ou de carvão, calcário e água. Este último processo (calcário e água) é especialmente importante por se tornar uma alternativa, dada a dificuldade de se encontrar petróleo.



O acetileno é o ponto de partida de inúmeras sínteses importantes na área industrial, dando etileno, acetona, ac. acético, acetaldeído, cumeno, benzeno etc.

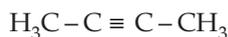
Alguns alcinos importantes:



(acetileno) etino

Propino

(metil acetileno)



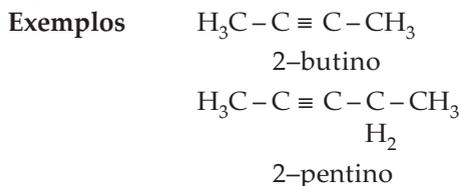
2-butino

(dimetil acetileno)

### 5.1. Classificação dos Alcinos

#### I. Alcinos Falsos

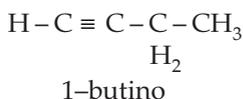
A tripla ligação está situada no interior da cadeia, isto acarreta comportamento normal da tripla ligação, isto é, reação de adição semelhante aos alcenos.



#### II. Alcinos Verdadeiros

A tripla ligação está situada na extremidade da cadeia. Isto acarretará, além do comportamento normal da tripla ligação, outro, decorrente do fato do hidrogênio terminal ter caráter ácido. Isto explica por que estes alcinos, além da reação de adição, também dão reação de substituição no hidrogênio ácido.

#### Exemplos



### 5.2. Propriedades Físicas dos Alcinos

Sendo compostos praticamente apolares, os alcinos têm propriedades físicas essencialmente iguais às dos alcanos e dos alcenos.

Assim, são insolúveis em água, mas bastante solúveis em solventes orgânicos (éter, benzeno etc...).

Seu ponto de ebulição aumenta com o número de átomos de carbono e são menos densos que a água.

Considerando somente os alcinos de cadeia normal, nas condições ambientais, do acetileno aos butinos, são gases, dos pentinos aos pentadecinos (15 C) são líquidos e dos hexadecinos (16 C), em diante, são sólidos.

### 5.3. Propriedades Químicas dos Alcinos

#### I. Reações de Adição à Tripla Ligação

Os alcinos apresentam propriedades químicas regidas pela presença da tripla ligação.

São mais reativos que os respectivos alcenos, pois têm maior densidade eletrônica, sendo as das ligações pi ( $\pi$ ) mais vulneráveis.

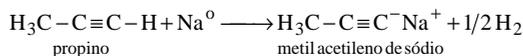
A reação de adição acontece tanto em alcino falso quanto com os verdadeiros. O ponto vulnerável é a tripla ligação e, em particular, as duas ligações pi ( $\pi$ ), que podem sofrer adições gradativas, dependendo do reagente e das condições energéticas da reação.



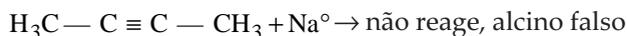
## II. Reação de Substituição nos Alcinos Verdadeiros

– Reação com metais alcalinos ( $\text{Na}^\circ$ )

Os alcinos verdadeiros reagem com esses metais, principalmente com o sódio metálico, através de uma reação de deslocamento, dando os acetilenos correspondentes.



Não vamos esquecer:

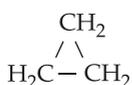


Essa reação constitui um método rápido de identificação de alcinos verdadeiros.

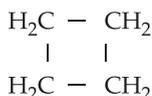
## 6. Adição e Substituição em Ciclanos

Ciclanos ou cicloalcanos são hidrocarbonetos cíclicos saturados, de fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , também conhecidos como cicloparafinas.

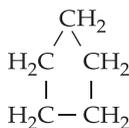
Os mais importantes ciclanos são:



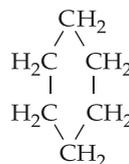
CICLOPROPANO



CICLOBUTANO



CICLOPENTANO



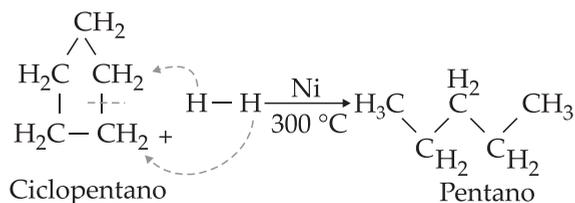
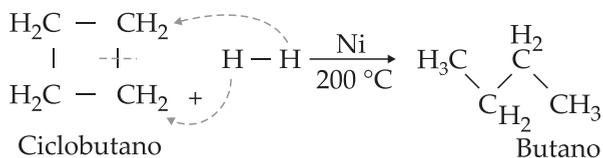
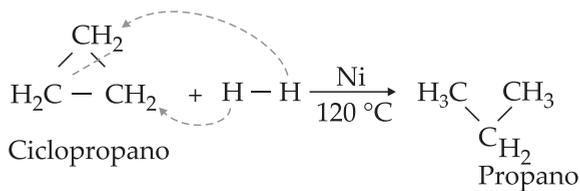
CICLOEXANO

### 6.1. Propriedades Químicas dos Ciclanos

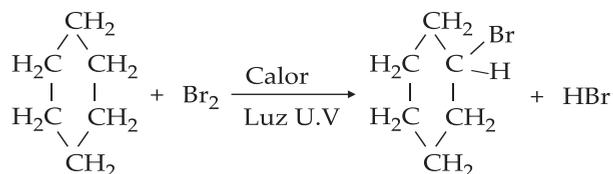
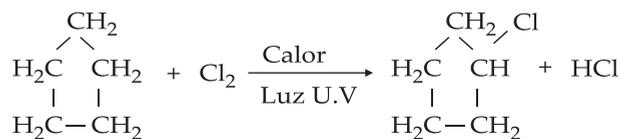
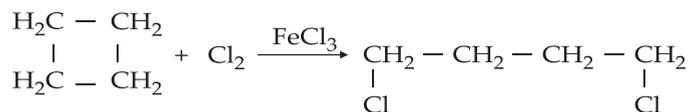
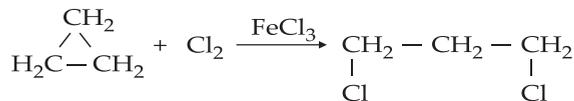
#### I. Hidrogenação

Os **ciclanos com três átomos de carbono** no ciclo adicionam hidrogênio, na presença de níquel, à temperatura relativamente baixa ( $120^\circ\text{C}$ ); **os ciclanos com quatro átomos de carbono** no ciclo também adicionam hidrogênio, na presença de níquel, à temperatura mais alta ( $200^\circ\text{C}$ ); **os ciclanos com cinco átomos de carbono** no ciclo adicionam hidrogênio, na presença de níquel, à temperatura ainda mais alta ( $300^\circ\text{C}$ ). Os ciclanos com seis átomos de carbono no ciclo não adicionam hidrogênio. Em resumo os três primeiros ciclanos (ciclopropano, ciclobutano e ciclopentano) dão **reação de adição** e os demais ciclanos, **reação de substituição**.

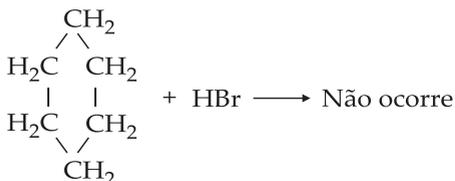
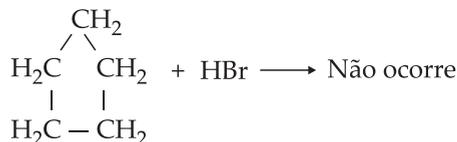
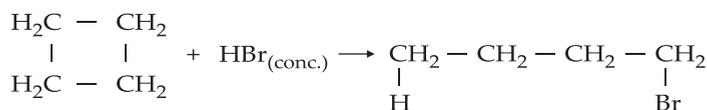
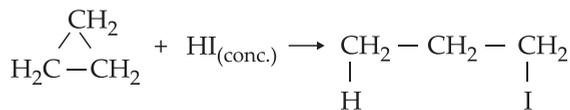
Por exemplo:



## II. Halogenação



III. Reação com Halogenidreto (HCl, HBr, HI)



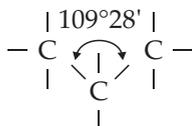
6.2. Teoria da Tensão dos Anéis de Bayer

Pelas reações anteriores, conclui-se que a estabilidade dos ciclanos  **aumenta**  do ciclopropano para o cicloexano.

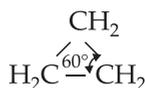
Foi em 1885 que Adolf von **Bayer** propôs uma teoria para explicar o comportamento diferente dos ciclanos.

O ângulo formado por ligações simples com duas unidades de covalência do carbono pode ser matematicamente determinado e seu valor é de 109°28'.

Ângulo de Estabilidade Total entre as Ligações

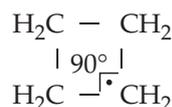


Num ciclo de 3 átomos de carbono, o ângulo formado entre duas unidades de covalência é de 60°.



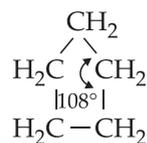
Existe, portanto,  **grande tensão**  no ciclo e sua tendência é de abrir; daí a facilidade com que há  **reação de adição**  com ruptura do ciclo.

Num ciclo com 4 átomos de carbono, o ângulo formado entre duas unidades de covalência do carbono no ciclo é de 90°;



neste caso, a tensão é menor e a estabilidade do ciclo é maior que o ciclopropano. Mas a tensão no ciclobutano continua, portanto, da  **reação de adição**  com ruptura do ciclo.

Num ciclo com 5 átomos de carbono, o ângulo formado entre duas unidades de covalência do carbono no ciclo é de 108°;



praticamente não há tensão no ciclo, daí então sua grande estabilidade. Porém, mesmo com esta tensão mínima, pode haver **reação de adição** com ruptura do ciclo em condições enérgicas.

A **teoria de Bayer** não foi satisfatória para explicar a grande estabilidade dos ciclos com seis ou mais átomos de carbono, porque admitia que os seis ou mais átomos de carbono do ciclo estavam num mesmo plano, e, sendo assim, haveria tensão no ciclo.

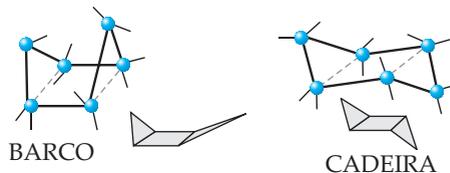
Assim, no cicloexano, se os seis átomos de carbono estivessem num mesmo plano, o ângulo formado entre duas unidades de covalência do carbono no ciclo seria  $120^\circ$ , e haveria tensão no ciclo, pois o ângulo normal é  $109^\circ 28'$ .

A partir do ciclo de 6 átomos de carbono, à medida que aumentasse o número de átomos de carbono no ciclo, deveria diminuir a sua estabilidade, pois aumentaria a tensão, o que está em desacordo com a prática, pois estes ciclos são muito estáveis.

### 6.3. Teoria de Sasche-Mohr

Em 1890, Sasche admitiu que nos hexaciclos, heptaciclos etc. **os átomos de carbono não estão num mesmo plano**, e, sendo assim, o ciclo pode se formar sem tensão. De fato, com o auxílio dos modelos de átomos de carbono, podem-se construir os hexaciclos, heptaciclos etc., e verificar que os átomos de carbono se distribuem em diversos planos e o ciclo não apresenta tensão alguma. Sasche em sua teoria admitiu que, num hexaciclo, os seis átomos de carbono podem se dispor espacialmente de duas maneiras diferentes.

Hexaciclo em forma de C (ou forma de barco) e hexaciclo em forma de Z (ou forma de cadeira).



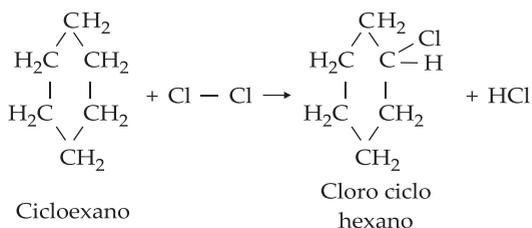
O cicloexano nas duas formas: barco e cadeira

Em ambas as formas não existe tensão no ciclo, pois o ângulo de ligação é  $109^\circ 28'$ .

Com a teoria de Sasche surgiu o problema: deveriam existir dois isômeros do cicloexano, correspondentes às formas C e Z. Na prática, porém, não se verifica este tipo de isomeria.

Mohr, com auxílio dos modelos de átomos de carbono, demonstrou que, facilmente, a forma C passa para a forma Z e vice-versa com uma ligeira torção no ciclo. Mohr admitiu então que no cicloexano as moléculas com ciclo na forma C estão continuamente se convertendo em moléculas com ciclo na forma Z e vice-versa, não se podendo isolar uma das formas, que seria um dos isômeros.

Portanto, os ciclanos com 6 ou mais de 6 carbonos são estáveis e por isso não existe ruptura na ligação do seu ciclo, portanto, só apresentam **reação de substituição**.



## 7. Reações de Eliminação

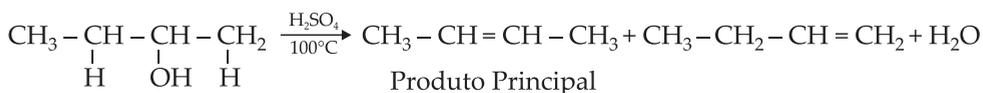
### 7.1. Desidratação de Álcoois

#### I. Desidratação Intramolecular de Álcoois

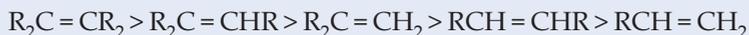
Classificamos os álcoois em primários, secundários e terciários, conforme o grupo (-OH) esteja ligado a carbono primário, secundário ou terciário, respectivamente.

A facilidade de desidratação é maior nos álcoois terciários, depois nos secundários e por último nos primários.

Álcool terciário > Álcool secundário > Álcool primário



Quando houver a possibilidade de formar mais de um alceno, é o mais estável que se forma em maior quantidade. O alceno mais estável é aquele que apresenta o maior número de radicais orgânicos ligados aos átomos de carbono da dupla ligação.

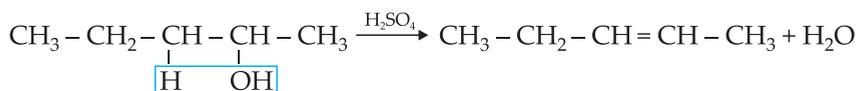


Estabilidade dos alcenos

Portanto, podemos enunciar a regra de Saytzeff:

“Na desidratação de álcool, formar-se-á o alceno mais estável”.

Exemplo



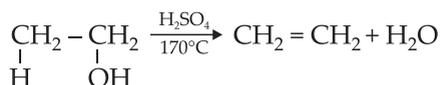
Concluindo, podemos dizer que na desidratação **intramolecular** do álcool forma-se **alceno**.

Isso se deve à estabilidade do carbocátion formado na cisão heterolítica que ocorre no carbono que possuía a hidroxila -OH.

Se esse carbono for terciário, o número de grupos alquila que irão doar elétrons, dispersando sua carga, será maior e, portanto, o carbocátion será mais estável.

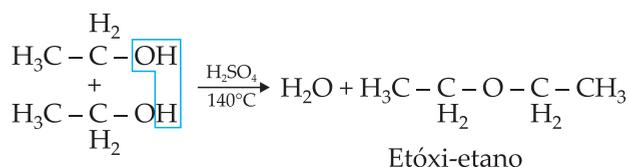
A desidratação intramolecular necessita de catalisador,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e um aquecimento maior que a intermolecular.

#### Exemplos



## II. Desidratação Intermolecular de Álcoois

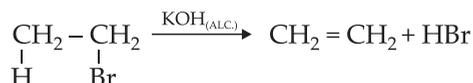
Com um aquecimento mais brando que o usado para a desidratação intramolecular e na presença de ácido forte, os álcoois sofrem desidratação intermolecular, produzindo éteres.



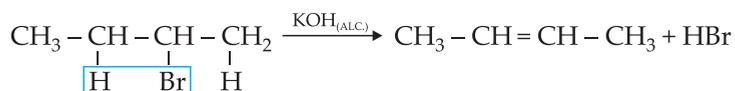
Portanto, desidratação **intermolecular** dos álcoois produz **éter**.

## 7.2. Eliminação de HCl, HBr e HI de Haletos Orgânicos

Verifica-se reação de eliminação, quando haletos orgânicos encontram-se em presença de KOH alcoólico.



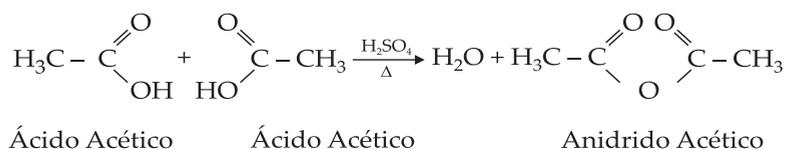
Nas situações em que pode ser obtido mais de um alceno, seguimos a regra de Saytzeff. Por exemplo:



## 7.3. Desidratação de Ácidos Carboxílicos

Os ácidos desidratam-se na presença de desidratantes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), produzindo anidridos de ácidos.

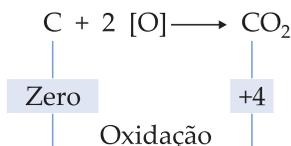
**Exemplo**



## 8. Reações de Oxidação

As reações de oxirredução são as que ocorrem com mudança do número de oxidação.

Na oxidação verifica-se a perda de elétrons e conseqüentemente o aumento do número de oxidação. Para os compostos orgânicos, verifica-se reação com o oxigênio e o aumento do número de oxidação do carbono envolvido.



### 8.1. Ozonólise de Alcenos

É a reação com ozônio ( $\text{O}_3$ ), formando ozonetos ou ozonídeos, seguida por hidrólise (quebra pela água) do ozoneto formado, o que permite a obtenção de **aldeído** e/ou **cetona** com formação de peróxido de hidrogênio.

O produto obtido depende do tipo de cada carbono que faz a ligação dupla:

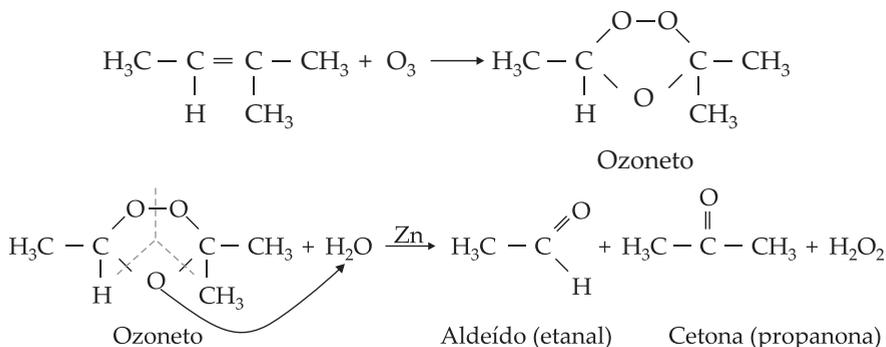
A – Se ambos os carbonos que fazem a ligação dupla forem primários ou secundários, obteremos apenas aldeído.

B – Se ambos os carbonos que fazem a ligação dupla forem terciários, obteremos apenas cetonas.

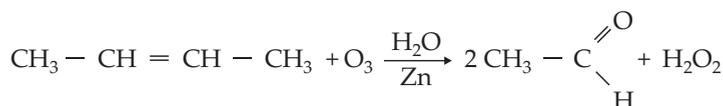
C – Se um dos carbonos que fazem a ligação dupla for primário ou secundário e o outro terciário, obteremos uma mistura de aldeído e cetona.

#### Exemplos

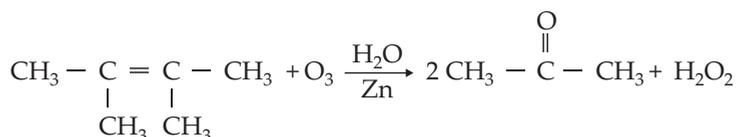
– Ozonólise do 2-metil-2-buteno



– Ozonólise do 2-buteno



– Ozonólise do 2,3-dimetil-2-buteno



**Observação**

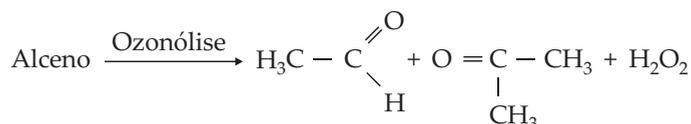
Para evitar a oxidação do aldeído pela água oxigenada, deve-se utilizar **zinco** na reação. A ozonólise caracteriza-se pela sua seletividade de não produzir ácidos carboxílicos.

**Aplicação da Ozonólise**

- 1) Método de obtenção de aldeídos e cetonas .
- 2) Determinação da posição da dupla ligação na molécula. Para isso proceder da seguinte maneira: eliminar os átomos de oxigênio das duas moléculas resultantes e unir por dupla ligação os carbonos do radical funcional.

**Exemplo**

Um alceno forneceu por ozonólise aldeído acético e propanona. Qual é o alceno?

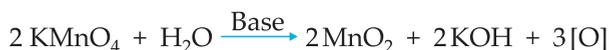


O alceno é, portanto:  $\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$  2-metil-2-buteno

**8.2. Oxidação Branda de Alcenos**

Os alcenos são oxidados pelo  $\text{KMnO}_4$  (permanganato de potássio) em meio básico ( $\text{NaHCO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ou meio neutro, formando diálcoois vicinais denominados glicóis. O oxidante brando mais usado é o  $\text{KMnO}_4/\text{NaHCO}_3$ , conhecido como reativo de Bayer.

Em meio alcalino o  $\text{KMnO}_4$  é um oxidante brando, dando-se a seguinte reação:



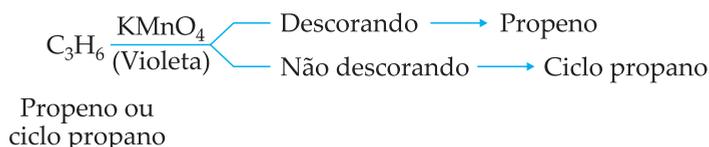
Oxigênio nascente ou atômico, que faz a oxidação

Exemplo de **oxidação branda** de alcenos:



**Importante!!**

Em função da cor violeta da solução de  $\text{KMnO}_4$ , a reação de Bayer pode ser aplicada para se distinguir um alceno do ciclano isômero; com  $\text{KMnO}_4$  em meio alcalino o ciclano não reage.



### 8.3. Oxidação Energica de Alcenos

São exemplos de oxidantes energicos: mistura sulfopermangânica (KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e mistura sulfocromica (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

O KMnO<sub>4</sub>, em meio ácido, é um oxidante energético, dando-se a reação:

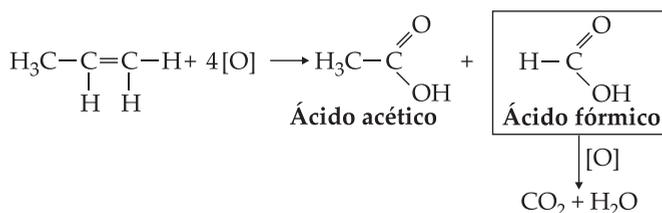
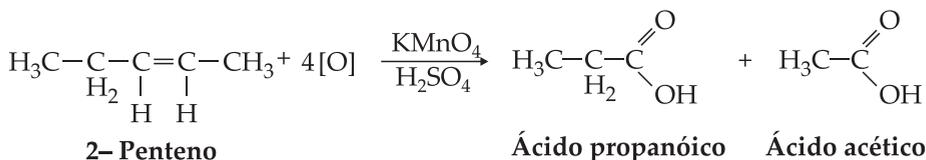
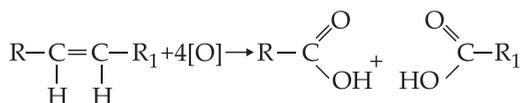


Oxigênio atômico  
que faz a oxidação

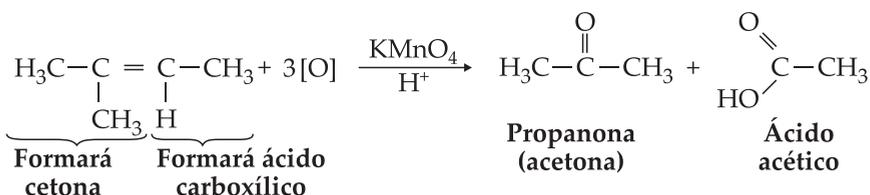
Um alceno, quando submetido a um oxidante energético, sofre oxidação com ruptura da dupla ligação, podendo haver formação de ácidos carboxílicos, cetonas ou gás carbônico.

\* Haverá formação de gás carbônico em vez de ácido metanóico se a dupla ligação estiver localizada na extremidade da cadeia; isso acontece porque o ácido metanóico possui a propriedade de ser atacado pelo oxigênio, pois o ácido fórmico apresenta caráter redutor.

#### Exemplos



Quando o alceno apresentar ramificações nos carbonos da dupla ligação, obteremos cetona ao invés de ácido carboxílico.

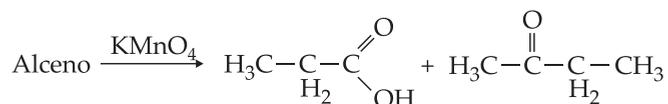


### Aplicação da Oxidação Enérgica

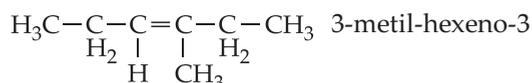
A reação com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  pode ser empregada na localização da dupla ligação de um alceno desconhecido, além de se constituir num método para obtenção de cetonas e/ou ácidos carboxílicos.

#### Exemplo

Um alceno produz com  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , ácido propanóico e butanona.



Alceno é:



#### Observação

A reação de um composto orgânico com oxigênio atômico ou molecular é uma reação de oxidação do composto orgânico, pois o número de oxidação ou Nox do carbono aumenta. O permanganato de potássio é chamado de agente oxidante. Outro agente oxidante muito empregado em Química Orgânica é o dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

## 8.4. Oxidação Enérgica dos Álcoois

### I. Álcool Primário

Os álcoois primários podem oxidar-se parcial ou totalmente.

A oxidação parcial de um álcool primário produz aldeído, que é novamente oxidado e produz ácido carboxílico, o que nos leva a concluir que a oxidação total de um álcool primário terá como produto final um ácido carboxílico.

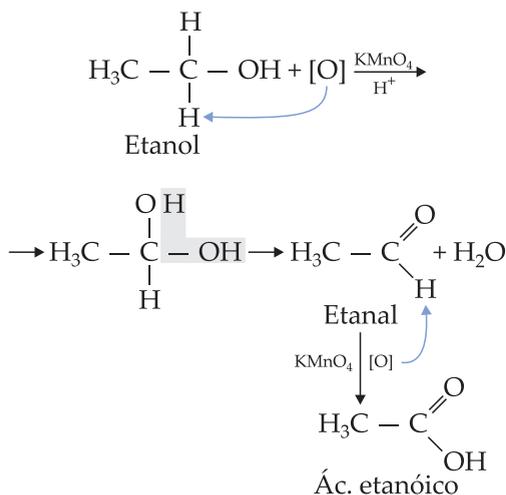
A oxidação de um álcool primário a ácido carboxílico é possível porque o carbono do grupo  $-\text{OH}$  de um álcool primário possui, no mínimo, 2 ligações com hidrogênio.



Um dos métodos para oxidar álcool primário a aldeído e depois a ácido carboxílico consiste em usar solução de dicromato de potássio,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , como agente oxidante.

Essa solução que possui o íon dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  tem coloração vermelho-alaranjada. Quando esse íon oxida o álcool, o cromo sofre redução, passando a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de coloração verde (esta reação é a que acontece nos **bafômetros**).

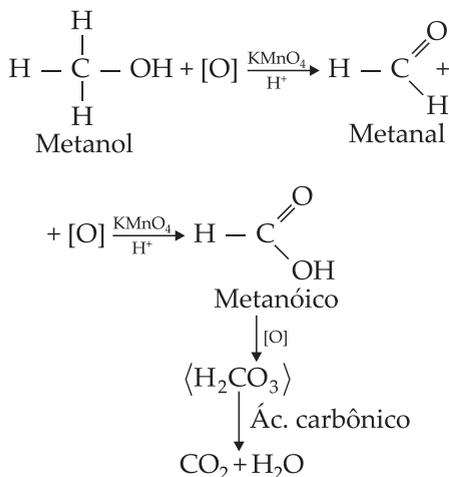
**Exemplo**



**Caso Especial**

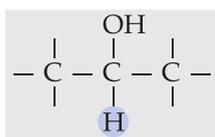
*Oxidação do Metanol*

(Possui 3 ligações com hidrogênio e, portanto, 3 pontos a serem oxidados na molécula.)

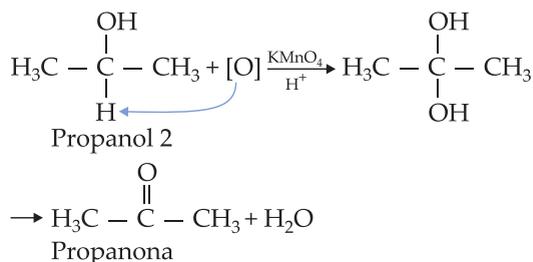


**II. Álcool Secundário**

Os álcoois secundários são oxidados a cetonas, pois o carbono do grupo -OH, neste caso, possui apenas 1 ligação com hidrogênio.

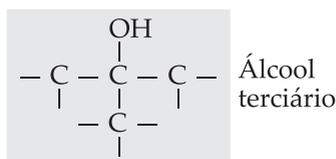


**Exemplo**



**III. Álcool Terciário**

Como neste caso o carbono do grupo -OH não possui ligações com hidrogênio, os álcoois terciários não sofrem reação de oxidação.



**8.5. Diferenciação Prática de Aldeídos e Cetonas**

Em laboratórios, faz-se a diferenciação entre aldeído e cetona com base no fato de que os aldeídos são facilmente oxidados e as cetonas não o são.

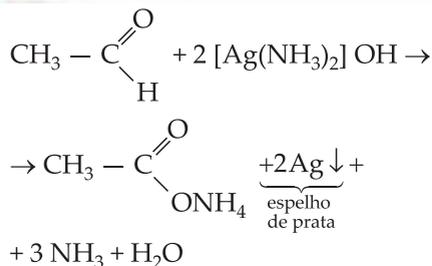
Para isso, usam-se reativos especiais que, ao provocarem a oxidação do aldeído e, conseqüentemente, ao sofrerem redução, produzem um sinal físico facilmente identificável como, por exemplo, uma mudança de cor.

Uma vez que a cetona não sofre oxidação, seu contato com esses reativos não produz sinal algum e assim verifica-se, experimentalmente, se determinado composto é um aldeído ou uma cetona.

**I. Reativo de Tollens**

**Solução Amoniacal de Nitrato de Prata**

Os aldeídos produzem um precipitado de prata metálica nas paredes do frasco, formando um espelho de prata.



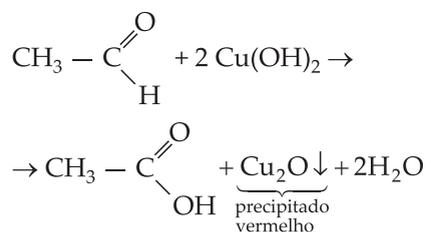
As cetonas não reagem com reativo de Tollens.

### II. Reativo de Fehling

Mistura de solução alcalina de tartarato duplo de sódio e potássio (sal de seignette) e solução de  $\text{CuSO}_4$ .

A mistura é um líquido de cor azul escuro que contém o íon cobre II.

Os aldeídos, quando tratados pelo licor de Fehling, dão um precipitado vermelho-marrom de óxido cuproso.



As cetonas não reagem com o licor de Fehling.

### 8.6. Combustão

É uma reação que corresponde à queima de um composto que é alimentada pelo gás oxigênio, que recebe o nome de comburente. A combustão completa de compostos orgânicos, geralmente hidrocarbonetos e álcoois, produz dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água na forma de vapor.

Se a combustão for incompleta, além de água pode haver a formação de carbono ou monóxido de carbono.

### Exemplo

#### Combustão Completa

- $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Observe que o balanceamento da equação deve ser feito considerando-se a combustão (queima) de um mol do composto orgânico, iniciando-se pelo carbono, em seguida hidrogênio e finalmente oxigênio, se for o caso.

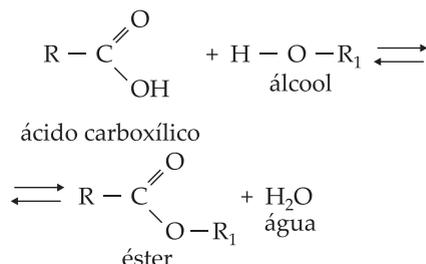
#### Combustão Incompleta

- $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$   
Fuligem ou negro de fumo
- $\text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

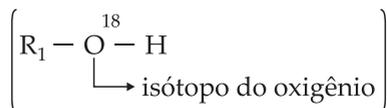
Na combustão incompleta nota-se a presença de fuligem (carbono) e monóxido de carbono; isto se deve à quantidade insuficiente de oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) para realizar a combustão total.

## 9. Reação de Esterificação

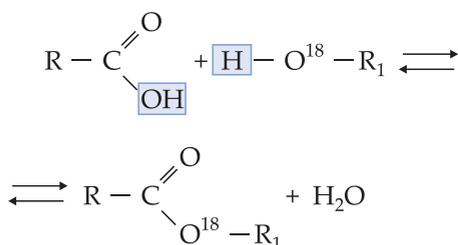
Esta reação é a **reação reversível de álcool com um ácido** na formação de **éster e água**. Esta reação é utilizada na indústria para obtenção das essências de frutas (que são ésteres).



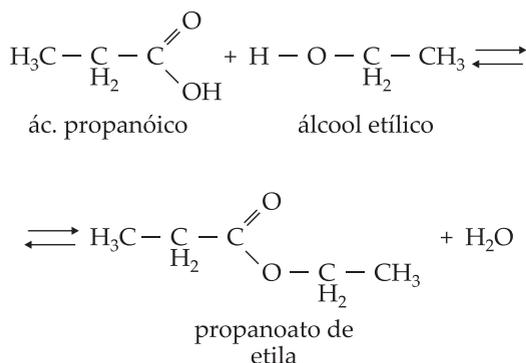
Pode-se deslocar o equilíbrio para o lado do éster, por exemplo, retirando-se a água do equilíbrio, isto é, juntando-se um desidratante. Foi provado, experimentalmente, que na reação de esterificação o oxigênio do grupo OH do álcool permanece na molécula do éster e o oxigênio do grupo OH do ácido é eliminado sob a forma de  $\text{H}_2\text{O}$ . Assim, fazendo a reação de um álcool marcado



com ácido, verificou-se que se forma éster pesado e não água pesada.



Exemplo de esterificação:

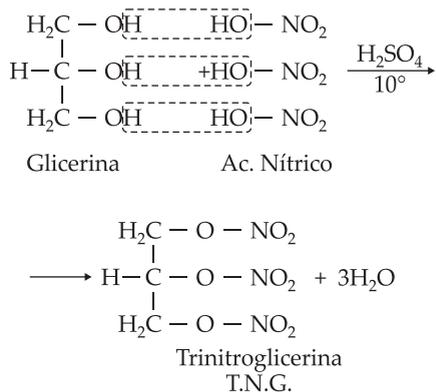


Esta reação é reversível e a reação inversa chama-se hidrólise do éster.

### Curiosidade

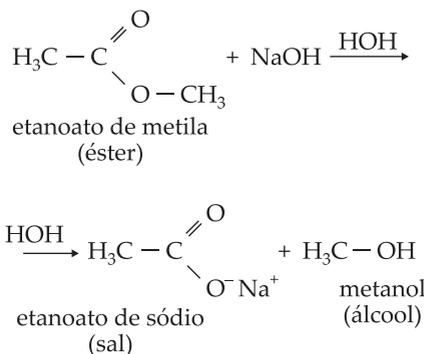
A reação de glicerol (glicerina, propanotriol 1, 2, 3) com ácido nítrico concentrado, na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, produz a trinitroglicerina, a qual é muito sensível ao choque. O engenheiro sueco **Alfred Nobel** descobriu que absorvendo nitroglicerina em material poroso, a sensibilidade à explosão diminui bastante, sendo possível o seu emprego como explosivo.

Dá-se o nome de dinamite ao trinitrato de glicerina (trinitroglicerina) absorvido no material poroso (estabilizador, sendo o mais empregado a terra de infusórios ou Kieselguhr).



## 10. Reação de Saponificação

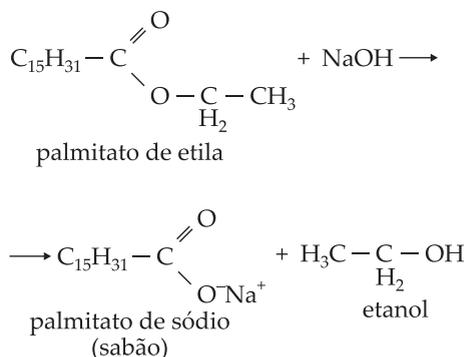
(Reação de formação do sabão)



### Importante

O sal formado nesta reação será denominado sabão somente se for derivado de ácido graxo (Ácidos carboxílicos de cadeia longa).

### Exemplo



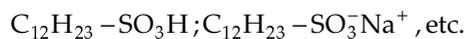
**Curiosidade**

Os sabões feitos com KOH formarão sais de potássio, que são líquidos. Este processo é bastante usado por pessoas que fazem sabão caseiro colocando um pouco de cinza, já que a madeira possui potássio, tornando o sabão mais maleável.

**Nota**

Os sabões e detergentes são agentes emulsificantes.

Geralmente o nome detergente é reservado para ácidos sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) e seus derivados.

**Exemplos**

Os sabões e detergentes estabilizam uma emulsão.

Por exemplo, uma emulsão de querosene em água, na presença de sabão ou detergente, é estabilizada, isto é, o querosene não se separa da água.

## Capítulo 02. Petróleo

O petróleo (óleo de pedra) é um líquido oleoso, insolúvel em água, mais leve que ela, de cor variando entre amarelo e negro, encontrado em jazidas, no subsolo da crosta terrestre.

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos, predominando nitidamente os hidrocarbonetos.

O petróleo é retirado das jazidas por meio de perfurações na crosta terrestre, através das quais se atinge o poço petrolífero.

Inicialmente, o petróleo jorra espontaneamente, em razão da grande pressão de seus gases; depois de certo tempo, a pressão interna torna-se insuficiente para levar o petróleo à superfície da crosta terrestre, e a extração é feita por meio de bombas. Obtém-se, assim, o petróleo bruto.

A seguir, o petróleo bruto é submetido a processos mecânicos de purificação: por decantação, é separada a água salgada bem como a matéria em suspensão (particularmente areia e argila) etc. Após o tratamento mecânico, o petróleo é submetido a um processo de fracionamento.

### 1. Fracionamento

Por meio de destilação fracionada em grandes colunas de fracionamento, obtêm-se diversas frações de petróleo.

Segue-se um esquema das principais frações obtidas e os respectivos intervalos de temperatura em que destilam.

#### Fração Gasosa (Gases de Petróleo)

- Gás Natural:  $C_1$  e  $C_2$
- Gás Engarrafado:  $C_3$  e  $C_4$

#### Fração Benzina ou Gasolina (até 150°C)

- Éter de Petróleo
- Gasolina Especial ou de Aviação
- Benzina Especial
- Lignroína

#### Fração Querosene (150° C a 300° C)

##### Fração Óleos Lubrificantes

##### (300° C a 400° C)

- *Gas Oil* ou Óleo Diesel
- Óleos Lubrificantes Propriamente Ditos
- Parafinas

##### Resíduos

- Parafinas
- Vaselinas
- Asfalto
- Piche de Petróleo

**Observações:** Tomando por base, por exemplo, o petróleo americano, a composição química das diversas frações do petróleo é a seguinte: os gases do petróleo são constituídos de  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  e  $C_4H_{10}$ ; o éter de petróleo é constituído de pentanos e hexanos; a gasolina, de  $C_6H_{14}$  a  $C_{10}H_{22}$ ; a benzina, especialmente de heptanos e octanos; a lignroína, de octanos e nonanos. O querosene contém alcanos com 10 a 16 átomos de carbono, e as frações menos voláteis (com ponto de ebulição mais alto) contêm hidrocarbonetos superiores.

Portanto, podemos construir a seguinte tabela:

Mistura	Número de átomos de carbono	PE (°C)	Observações
Gás natural	C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub>	< 20	usados como combustíveis para aquecimento;
Gás engarrafado	C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub>	< 35	
Éter de petróleo	C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub>	20 – 60	usados como solventes orgânicos e na fabricação de tintas e anilina;
Ligroína ou nafta leve	C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub>	60 – 100	
Benzina	C <sub>5</sub> a C <sub>7</sub>	90 – 105	
Gasolina natural	C <sub>5</sub> a C <sub>10</sub>	35 – 140 °C	fração mais importante, utilizada como combustível em motores a explosão;
Querosene	C <sub>12</sub> a C <sub>18</sub>	150 – 250	usado como combustível para iluminação ou em aviões a jato, o que é mais comum; submetido ao craqueamento, transforma-se em gasolina;
Óleo diesel	C <sub>12</sub> ...	250 – 360	usado em motores a diesel;
Óleo lubrificante	C <sub>20</sub> a C <sub>34</sub>	líquido não-volátil	utilizado na lubrificação de máquinas;
Resíduo: parafina, vaselina, piche, asfalto.	–	sólidos não-voláteis	conforme o tipo, o petróleo pode ser: de base asfáltica → asfalto (resíduo); de base parafínica → parafina (resíduo).

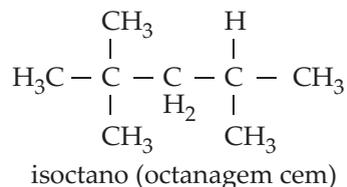
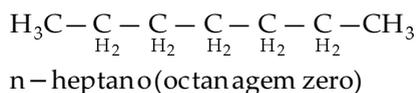
## 2. Aplicações das Frações do Petróleo

Os gases do petróleo têm grande emprego como combustível (gás engarrafado). A gasolina é a fração de maior consumo pela sua aplicação como combustível nos motores de explosão. O éter de petróleo, a benzina especial e a ligroína têm grande aplicação como dissolventes orgânicos. O querosene é empregado na iluminação; porém, hoje em dia, este emprego é bem restrito. O *gas oil* ou óleo diesel tem grande aplicação como combustível dos motores a diesel. Os óleos lubrificantes, como indica o nome, têm grande aplicação como lubrificantes em geral. A parafina tem grande aplicação na fabricação de velas, graxas para sapatos, ceras para assoalho etc... O asfalto e o piche de petróleo são muito utilizados na pavimentação de vias públicas.

### 3. Índice de Octanos

Nos motores a explosão, a mistura de gasolina e ar (combustível e comburente) é submetida à compressão, que varia com a potência do motor: quanto maior for a potência do motor, maior tem que ser a compressão. A simples compressão da mistura pode produzir sua detonação; esta detonação prematura, isto é, por compressão e não pela faísca produzida pela vela, deve ser evitada, pois diminui a potência do motor. Este fenômeno de detonação prematura da mistura de gasolina e ar é conhecido com o nome de *knocking*. A qualidade de uma gasolina depende da sua maior ou menor resistência à compressão sem detonação, quando em mistura com ar. Evidentemente, quanto maior a sua resistência à compressão, melhor sua qualidade.

Entre os constituintes da gasolina, o normal heptano oferece baixíssima resistência à compressão, isto é, apresenta o fenômeno do *knocking* a pressões muito baixas; por outro lado, o isoctano (2, 2, 4-trimetil pentano) oferece grande resistência à compressão, isto é, só apresenta o *knocking* a pressões muito altas. Esses dois hidrocarbonetos foram tomados como padrão para a determinação da resistência da gasolina à compressão sem detonação, quando em mistura com o ar. Foi, então, estabelecido o **índice de octanos**. Ao normal heptano foi arbitrariamente dado o valor zero e ao isoctano o valor 100. Quando se diz que uma gasolina tem  $X$  octanos (octanagem  $X$ , número de octanos  $X$ , índice de octanos  $X$ ), quer-se dizer que a mistura dessa gasolina com o ar no motor de explosão resiste à mesma compressão sem detonação que uma mistura  $X\%$  de isoctano e  $(100 - X\%)$  do normal heptano.



Assim, uma gasolina de 80 octanos (octanagem 80, número de octanos 80) é aquela que se comporta no motor como mistura contendo 80% de isoctano e 20% de normal heptano; uma gasolina de 42 octanos é aquela que se comporta no motor como uma mistura contendo 42% de isoctano e 58% de normal heptano.

Evidentemente, quanto maior o índice de octanos, melhor a qualidade da gasolina, pois resiste a maiores compressões sem detonação prematura (*knocking* ou batida de pino).

Antidetonadores (ou anti-*knocking*) são substâncias adicionadas à gasolina para elevar a sua octanagem, isto é, aumentar a sua resistência à compressão.

Os antidetonantes mais empregados são o chumbo tetraetila ou tetra etilchumbo ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) de uso proibido por causa da poluição ambiental e o cloreto de etileno, ( $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ).

Há ainda o caso particular da gasolina com índice de octanos superior a 100. Adicionando antidetonante a uma gasolina de índice de octanos próximo de 100, esse índice poderá ultrapassar o valor citado, caso em que será obtida uma gasolina que resistirá à compressão mais elevada que o isoctano.

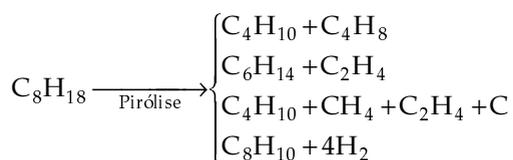
## 4. Cracking

A fração de maior consumo obtida no fracionamento do petróleo é a fração gasolina. A porcentagem de gasolina no petróleo varia com a procedência do mesmo, mas em média é de 10 %.

Pode-se, porém, obter maior rendimento em gasolina no petróleo. Isto é feito pelo processo de *cracking* do petróleo, que consiste no aquecimento entre 450 °C a 700 °C das frações menos voláteis que a gasolina. Estas frações contêm hidrocarbonetos com maior cadeia carbônica e durante o processo dá-se a pirólise dos mesmos, formando-se hidrocarbonetos com menores cadeias carbônicas, constituintes da gasolina. No *cracking* empregam-se catalisadores especiais que aumentam o rendimento da gasolina.

Simultaneamente com o *cracking* faz-se a hidrogenação catalítica para transformar os alcenos em alcanos.

O processo de *cracking* é bastante complexo, podendo originar uma mistura de produtos.



## 5. Hulha

O carvão mineral é formado por materiais ricos em carbono que ocorrem na crosta terrestre em forma de depósitos e que resultam da fossilização da madeira. Observe o teor de carbono encontrado em diferentes fontes:

- madeira – 40% de carbono
- turfa – 60% de carbono
- linhito – 70% de carbono
- hulha – 80% de carbono
- antracito – 90% de carbono

### Destilação Seca da Hulha

Na prática, a destilação seca da hulha é feita pelo seu próprio aquecimento a 1.000 °C em retortas de ferro, ao abrigo do ar. São obtidas as seguintes frações:

#### a) Fração gasosa

– gás de rua ou gás de iluminação

#### b) Fração líquida

– águas amoniacais  
– alcatrão da hulha

#### c) Fração sólida ou resíduo

– carvão coque

O gás de rua é constituído de H<sub>2</sub> (50%), CH<sub>4</sub> (35%), CO (7%) e outros componentes.

As águas amoniacais contêm NH<sub>3</sub>, sais de amônio, aminas e outros componentes orgânicos em solução aquosa. A partir das águas amoniacais são fabricados sais de amônio de grande aplicação como fertilizantes na agricultura.

O carvão coque é usado como redutor em metalurgia e, em particular, na siderurgia na fabricação de carbureto, gás d'água etc...

Na química orgânica, a fração mais importante obtida da destilação seca da hulha é o alcatrão, que representa a fonte natural mais importante para a obtenção dos compostos aromáticos.

As principais frações obtidas pela destilação fracionada do alcatrão da hulha são as seguintes:

#### a) Óleos Leves

até 150 °C: Benzeno, Tolueno, Xileno.

#### b) Óleos Médios

de 150 °C a 220 °C: Fenol, Naftaleno.

#### c) Óleos Pesados

de 220 °C a 270 °C: Cresóis, Anilina.

#### d) Óleos Verdes

de 270 °C a 400 °C: Antraceno, Fenantreno.

#### e) Resíduos ou Piche

## Capítulo 03. Polímeros

São macromoléculas (moléculas grandes) obtidas pela combinação de um número muito grande de moléculas menores denominadas monômeros. O processo em que isso é feito chama-se polimerização.

Esse processo é conhecido em laboratório desde 1860, mas foi em 1864 que se desenvolveu o primeiro polímero com aplicações práticas: o celulóide.

### 1. Classificação

Os polímeros podem ser classificados pelo método de preparação:

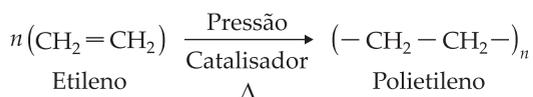
- Polímeros por Adição
- Copolímeros
- Polímeros por Condensação

### 2. Polímeros por Adição

São os polímeros formados a partir de um monômero que deve ser um composto insaturado. A polimerização se dá por meio de reação de adição. Observe os exemplos:

#### 2.1. Polietileno

Os polímeros do etileno chamam-se polietilenos. Os polímeros de massa molecular relativamente baixa são ótimos óleos lubrificantes. Os de massa molecular média assemelham-se às ceras. Os de cadeia maior são duros e resistentes à temperatura. Empregando-se catalisadores especiais, consegue-se a polimerização em uma pressão próxima a da atmosfera.



O polietileno é insolúvel, isolante elétrico e inatacável por ácido ou base. É usado no recobrimento de cabos para velas de ignição, em fios telefônicos, na fabricação de tubos plásticos, recipientes domésticos etc...

#### 2.2. Teflon (Politetrafluoretileno)

A polimerização do tetrafluoretileno a 50 atmosferas de pressão, em presença de catalisadores à base de peróxido, resulta em um produto conhecido como teflon (massa molecular de 500.000 a 2.000.000).



A característica do teflon é a sua extrema inércia química, resistindo ao ataque de todos os reativos com exceção dos materiais alcalinos fundidos. Como apresenta a superfície extremamente lisa e resiste à alta temperatura sem fundir, o teflon é usado no revestimento de painéis, frigideiras etc...

#### 2.3. PVC

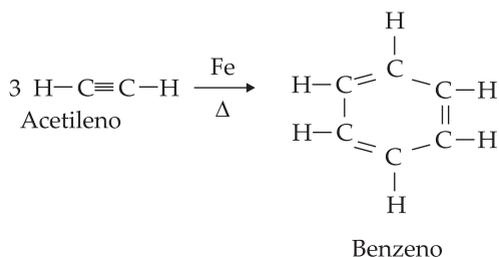
O cloreto de vinila é um gás que polimeriza rapidamente em presença de peróxido, resultando em uma resina chamada cloreto de polivinila (PVC).



É usado em toalhas de mesa, garrafas d'água, cortina para banheiros, tubos, couro artificial para estofamento etc.

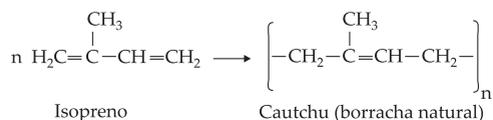
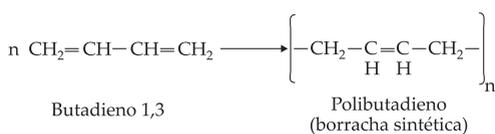
#### 2.4 Benzeno

Uma polimerização importante é a trimerização do acetileno na obtenção do benzeno.



Essa reação constitui o método histórico de Berthelot para a preparação do benzeno.

## 2.5. Polimerização dos Alcadienos

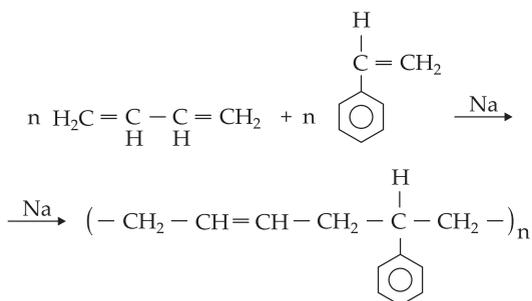


## 3. Copolímeros

É o polímero formado por mais de um tipo de monômero, possuindo estrutura variada.

### 3.1. Buna-s

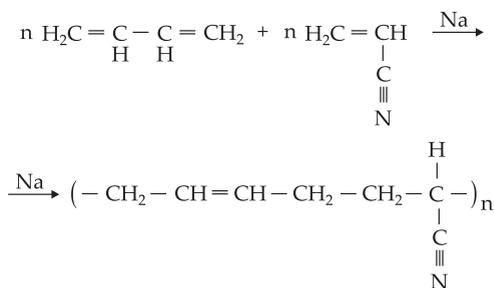
É obtido pela copolimerização do butadieno 1,3 com o vinil benzeno, sendo o sódio metálico usado como catalisador.



Esse polímero, por ser muito resistente ao atrito, é usado nas bandas de rodagem dos pneus.

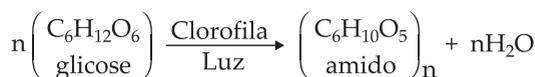
### 3.2. Buna-n

É obtido pela copolimerização do 1,3 butadieno com o propeno-nitrilo, sendo o sódio metálico usado como catalisador.



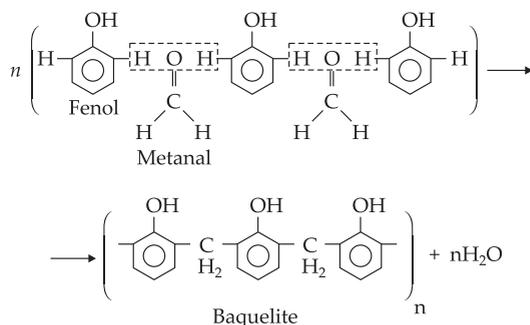
## 4. Polímeros por Condensação

Condensação é a reação entre moléculas de um ou mais compostos que origina um único composto. Na polimerização por condensação tem-se a liberação de uma substância, geralmente água, que não se torna parte do polímero final. Observe a condensação da glicose com produção de amido:



### 4.1. Baquelite (Polifenol)

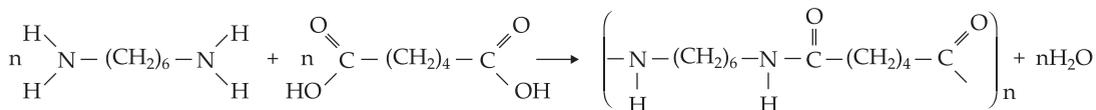
É preparada por condensação de aldeído fórmico com fenol comum. A baquelite é muito usada como isolante na fabricação de materiais elétricos (pinos, tomadas, plugues etc).



### 4.2. Náilon (Poliamida)

É um polímero obtido por condensação do ácido adípico  $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$  e hexametilenodiamina  $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ .

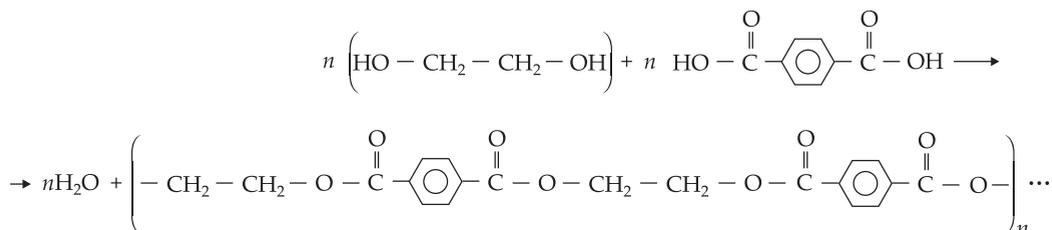
Por estiramento, os fios de náilon adquirem grande resistência à tração. Queima com dificuldade, tem boa resistência aos agentes químicos, à água quente e aos óleos.



Como o grupo  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ - \text{C} - \text{N} - \\ | \end{array}$  é uma ligação amídica, diz-se que o náilon é uma poliamida.

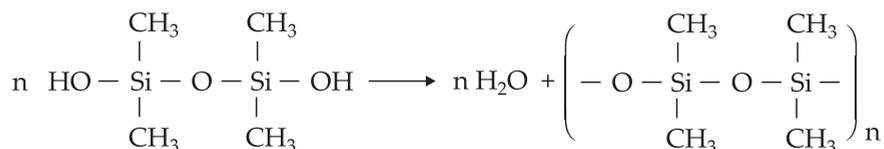
### 4.3. Dácron (Poliéster)

A condensação de ácido tereftálico com etilenoglicol produz um polímero chamado terilene ou dácron, que é usado na fabricação de fibras sintéticas de grande resistência à tração, filmes etc.



## 5. Silicones

São polímeros com silício e são obtidos pela condensação do dimetilsiloxana.



São usados em lubrificações de moldes, borrachas, laminados, resinas, agentes antiespumantes, cirurgias plásticas.

## Capítulo 04. Lipídios, proteínas e carboidratos

### 1. Lípidos ou Lipídios

São ésteres elaborados pelos organismos vivos que, por hidrólise, fornecem ácidos graxos ao lado de outros compostos.

As características dos lípidos são: brancos ou levemente amarelados, untuosos ao tato, pouco consistentes, sendo alguns líquidos, e deixam sobre o papel uma mancha translúcida que não desaparece com aquecimento, são insolúveis na água.

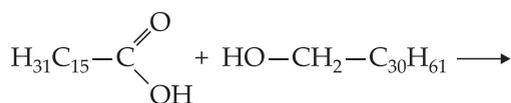
Os lípidos são classificados em céridos e glicéridos.

#### 1.1. Céridos

São ésteres formados a partir de um ácido graxo e um álcool superior.

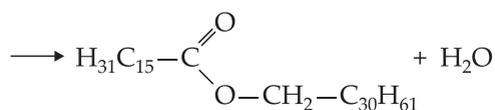
Os céridos são conhecidos como ceras e podem ser de origem animal ou vegetal. São usados na fabricação de ceras de assoalhos, graxa de sapato, cosméticos, velas, etc.

#### Exemplo



Ac. palmítico

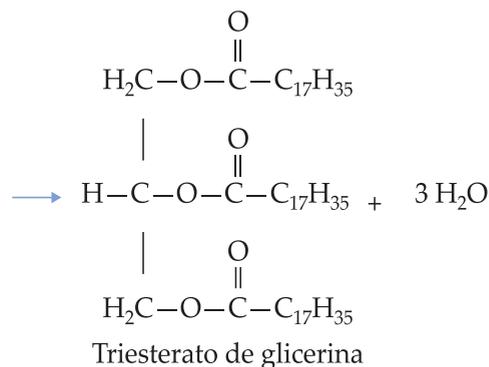
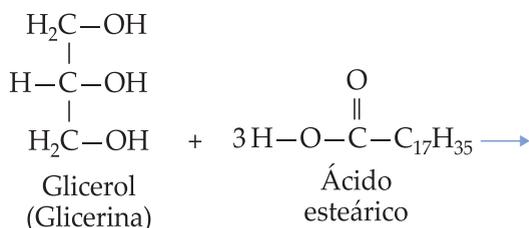
Álcool mericílico



Palmitato de mericila  
(Cera de abelha)

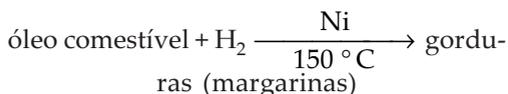
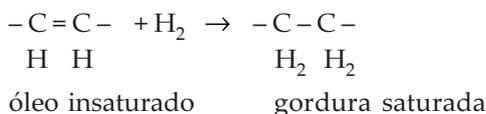
### 1.2. Glicéridos

São ésteres de glicerol com ácidos graxos. Os óleos e gorduras animais e vegetais são misturas de glicéridos.



O glicérido formado pode ser um óleo ou uma gordura; será um óleo se for derivado predominantemente de ácidos graxos insaturados. Será uma gordura se for derivado predominantemente de ácidos graxos saturados.

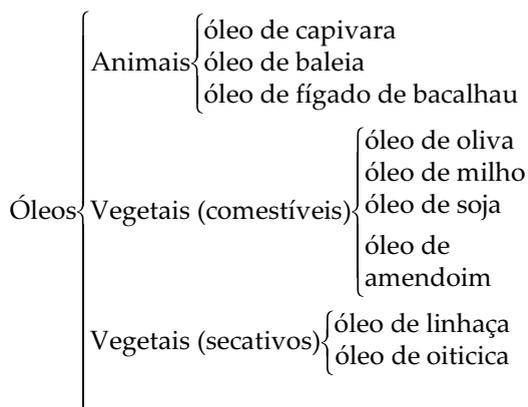
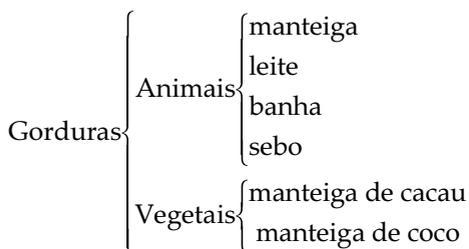
Já que a única diferença química entre um óleo e uma gordura está na presença ou ausência de insaturações, podemos compreender facilmente como a indústria transforma óleos em gordura pela simples adição de  $H_2$ .



A hidrogenação modifica não só as propriedades físicas como também as propriedades químicas. As gorduras hidrogenadas tornam-se rançosas com menos facilidade do que as não hidrogenadas. A rancidez deve-se à presença de ácidos e aldeídos voláteis, de mau odor, obtidos através da reação do oxigênio do ar com carbonos próximos das duplas ligações, na cadeia carbônica. A hidrogenação reduz o número de insaturações na cadeia carbônica, o que retarda o desenvolvimento do ranço.

Fisicamente, os óleos se apresentam no estado líquido à temperatura e pressão ambientes ( $25^\circ C$  e 1 atm) enquanto as gorduras se apresentam no estado sólido.

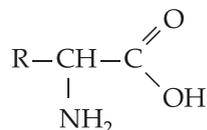
Gorduras e óleos podem derivar tanto de animais como de vegetais.



## 2. Proteínas

São polímeros de até 20 aminoácidos naturais que se diferenciam pelas cadeias laterais. Uma única molécula de proteína pode conter milhares de unidades de aminoácidos.

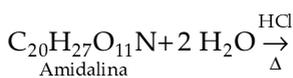
Os aminoácidos são ácidos 2 - amino carboxílicos.



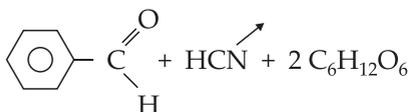
Esta característica comum confere aos aminoácidos a capacidade de formar longas cadeias de poliamida que constituem as proteínas.

Uma molécula formada a partir de dois ou mais aminoácidos é chamada de peptídio e a ligação entre eles é denominada de ligação peptídica. Cada aminoácido presente em um peptídio é chamado de resíduo. Conforme o número de resíduos, as peptidas recebem o nome de dipeptidas, tripeptidas, etc. Para as proteínas (cadeia polipeptídica), encontramos mais de cem resíduos unidos por ligações peptídicas.





(semente de amêndoas amargas)



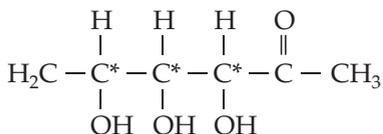
Aldeído benzóico      Gás cianídrico      Glicose

### 3.2. Isomeria nos Açúcares

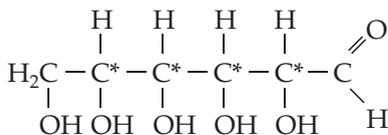
Uma aldose com  $n$  átomos de carbono apresenta  $(n - 2)$  átomos de carbono quirais diferentes e, portanto,  $2^{n - 2}$  isômeros opticamente ativos.

Uma cetose com  $n$  átomos de carbono apresenta  $(n - 3)$  átomos de carbono quirais diferentes e, portanto,  $2^{n - 3}$  isômeros opticamente ativos.

Uma cetohexose apresenta três átomos de carbono quirais diferentes. São possíveis, portanto, oito isômeros. Destes oito isômeros, apenas a frutose é abundante na natureza.

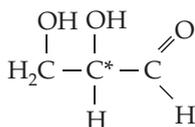


Uma aldohexose apresenta quatro átomos de carbono quirais diferentes. São possíveis, portanto, 16 isômeros. Na natureza são abundantes apenas três: glicose, manose e galactose.



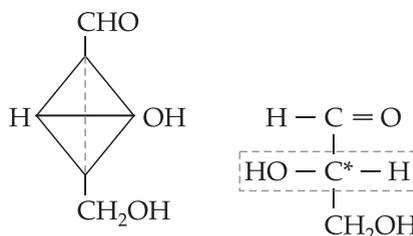
### 3.3. Estrutura dos Monossacarídeos

Por convenção, o estudo das estruturas das oses é feito a partir da aldose mais simples, que é o aldeído glicérico (aldotriose)

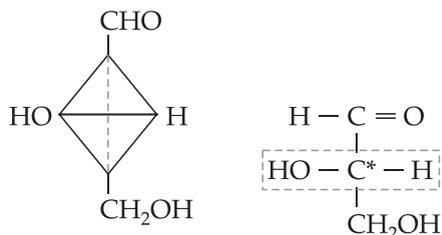


Como vemos, o aldeído glicérico apresenta 1 átomo de C quiral e, como tal, pode ser representado por dois antípodas ópticos: o dextrogiro (ald. **d** glicérico) e o levogiro (ald. **l** glicérico).

Inicialmente, representaremos as fórmulas de projeção dos antípodas dos aldeídos glicéricos, na vertical:



Fórmula espacial      Fórmula de projeção  
Aldeído **d** glicérico

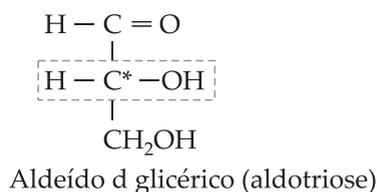


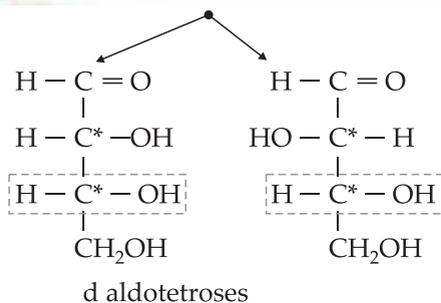
Fórmula espacial      Fórmula espacial  
Aldeído **l** glicérico

As oses têm suas estruturas convencionadas a partir dos aldeídos glicéricos.

A cadeia carbônica poderá ser aumentada a partir do grupo aldeídico.

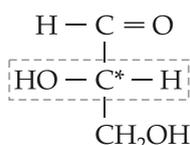
Assim, obteremos, a partir do aldeído **d** glicérico, uma aldotetrose em que a base (os últimos carbonos) da cadeia será idêntica à da aldotriose inicial.



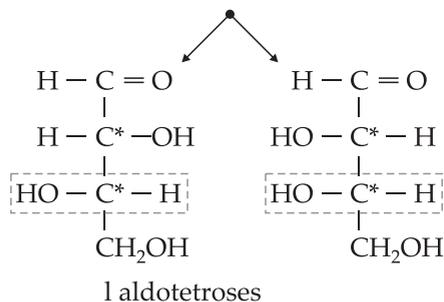


As duas aldotetroses levarão a letra **d** em sua nomenclatura, pois são provenientes do aldeído **d** glicérico.

Da mesma forma, as aldotetroses, provenientes do ald. **l** glicérico, levarão a letra **l** em sua nomenclatura oficial.



aldeído **l** glicérico (aldotriose)

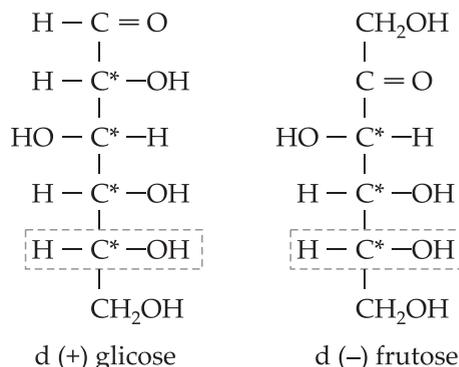


Seguindo o mesmo raciocínio, poderemos obter aldopentose a partir do aldotetrose, ou ainda, aldohexose a partir de aldopentose, e assim sucessivamente.

Portanto, uma ose levará a letra **d** e **l** em seu nome, de acordo com a origem, isto é, se pertencer à série do aldeído **d** ou **l** glicérico, respectivamente.

Reconhecemos pela estrutura a série a que pertence uma ose pela posição da penúltima oxidrila: se estiver à direita da cadeia, convençionalmente pertencerá à série **d** e levará tal letra em sua nomenclatura e, se estiver à esquerda da cadeia, a ose levará a letra **l** e pertencerá, portanto, à série **l**.

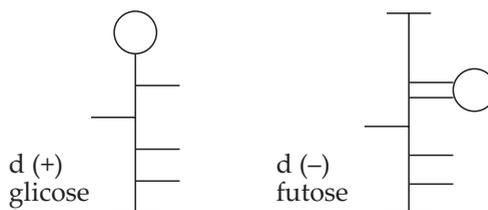
### Outros exemplos



Pelas representações anteriores, notamos que a glicose e a frutose pertencem à série **d** das oses, porém a primeira é dextrógira (+) e a segunda é levógira (-). Portanto, as letras **d** e **l** no nome das oses nada têm a ver com a rotação do plano da luz polarizada.

### 3.4. Simplificação das Fórmulas Estruturais das Oses

Podemos ser feita representando-se a cadeia principal por uma linha vertical e as hidroxilas por pequenos traços à direita ou à esquerda dessa vertical.



### 3.5. Propriedades Físicas dos Glicídios

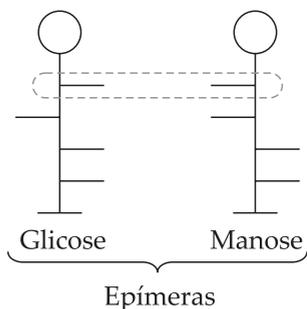
As oses são compostos cristalinos, incolores, solúveis na água e pouco solúveis em solventes orgânicos. Apresentam sabor adocicado. Os dissacarídeos apresentam propriedades semelhantes.

Os polissacarídeos são amorfos insolúveis em água sem sabor.

### I. Oses Epímeras

São oses que diferem somente na configuração de um único carbono quiral.

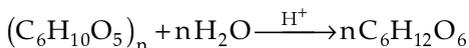
#### Exemplo



## 3.6. Estudo Geral das Oses e Osídeos

### I. Glicose

$C_6H_{12}O_6 \Rightarrow$  glucose dextrogira, açúcar da uva  
Ocorre no mel e frutos doces; é obtida pela hidrólise do amido em meio ácido.



Sua aplicação é na fabricação de álcool etílico, alimentação de crianças, de atletas (após as competições).

### II. Frutose

$C_6H_{12}O_6 \Rightarrow$  levulose (ocorre no mel, nos frutos doces, sempre na forma d (-)).

### III. Sacarose

$C_{12}H_{22}O_{11} \Rightarrow$  açúcar de cana, açúcar comum: ocorre em plantas, principalmente, a cana-de-açúcar e a beterraba.

Sua obtenção obedece à seqüência:

- obtenção da garapa;
- precipitação das proteínas e ácidos livres, por tratamento com hidróxido de cálcio;
- eliminação do excesso de  $Ca(OH)_2$  borbulhando  $CO_2$  (precipita  $CaCO_3$ );
- filtração e cristalização por centrifugação, separando-se o melaço do açúcar.

Sua aplicação é na alimentação e na fabricação de álcool etílico.

### IV. Celulose

$(C_6H_{10}O_5)_n \Rightarrow$  ocorre em todos os vegetais. O algodão é praticamente celulose (95%).

- A sua massa molecular média é de 400.000. A celulose praticamente não é digerível pelo organismo humano.
- Sua aplicação é na fabricação do papel e no tecido de algodão.
- Usado na preparação do algodão, pólvora (explosivo potente); na fabricação de celulóides, filmes, sedas artificiais e na fabricação de vidros de segurança para carros (dois vidros colados com acetato de celulose).

### V. Amido

$(C_6H_{10}O_5)_n \Rightarrow$  ocorre nas reservas dos vegetais; sua aplicação é na alimentação e na fabricação de cola.



