



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

João Victor Santiago da Silva

ANÁLISE ELEMENTAR – ESTRUTURA DO BENZENO E ISOMERIA
QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Brasília – DF

2.º/2012



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

João Victor Santiago da Silva

ANÁLISE ELEMENTAR – ESTRUTURA DO BENZENO E ISOMERIA
QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso em Ensino de Química apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada(o) em Química.

Orientador: Maria Márcia Murta

2º/2012

DEDICATÓRIA OU EPÍGRAFE

“Digo obrigado ao meu senhor por ser quem sou, por conhecer quem conheci, por ter amado quem me amou, por ter vivido o que vivi, e sim... Obrigado senhor por ter mais gente por mim, do que contra mim” Projota.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sua ajuda e conforto durante essa minha caminhada pelo curso de Química.

Agradeço a meus pais Wanderley Pereira da Silva e Vera Santiago da Silva pelo apoio e principalmente paciência que tiveram para comigo durante essa minha caminhada. Agradeço também a minha irmã Vanessa Santiago da Silva pelo carinho e dedicação para comigo, mesmo tendo um irmão cabeça dura e chato como eu. A minha namorada Raquel Costa pelo carinho e atenção dedicado a mim nos momentos em que precisei.

Sou grato também pelas grandes amizades que consegui desenvolver ao longo desses 4 anos de química, em especial os amigos Gecimar (Mamá), Thiago Viana (Thiaguim), Jefte, Larine, Raquel (Vascaína), Carlos Alberto (Carlão), Saulo, Tiago (Spartan), entre outros amigos, que podem até não estar diretamente ligado a esse trabalho, mas não deixam ter sua importância.

Agradeço especialmente a professora Maria Márcia Murta (Murtinha), minha primeira professora de química orgânica na universidade, que em suas aulas de FQO me auxiliou na decisão de qual área da química abraçar. Sou grato por sua orientação para o desenvolvimento desse trabalho, pelas lições ensinadas, os muitos conselhos dados, que serão informações que levarei para o resto da minha vida.

SUMÁRIO

Introdução.....	7
Capítulo 1: Visão de Mundo Mágico Vitalista.....	10
Capítulo 2: Benzeno e Isomeria Química.....	21
Capítulo 3: Metodologia	25
Análise.....	26
Considerações finais ou conclusões	29
Referências	31
Apêndices	32

RESUMO

O conteúdo de isomeria química, e a descoberta da estrutura do benzeno quando trabalhado com os alunos de ensino médio leva na maioria das vezes definições e classificações puramente teórica, geralmente não é abordado o contexto histórico envolvido nesses temas.

O conceito de análise elementar, muitas vezes ausente nos livros didáticos, pode ser de grande valia para relacionar esta técnica com a tentativa da elucidação da estrutura do benzeno pelos químicos do século XIX, que buscavam uma estrutura molecular para benzeno que fosse coerente com seu comportamento químico. Além disso, a técnica está intimamente relacionada ao conceito de isomeria, uma vez que a descoberta da fórmula molecular de uma substância não é o suficiente para a sua total caracterização, possibilitando o arranjo de diferentes substâncias.

Palavras-chaves: Análise elementar, benzeno, isomeria química.

INTRODUÇÃO

Na prática da ciência dispomos atualmente de inúmeras fontes tecnológicas que possibilitam a interpretação do mundo a nossa volta. O desenvolvimento tecnológico permitiu o refinamento de muitas técnicas científicas, tornando a aquisição de respostas um pouco menos trabalhosa. A Química, como Ciência Natural, também se beneficiou e teve participação nesse desenvolvimento tecnológico e as análises atuais são baseadas no preparo de amostras e na aquisição de medidas instrumentais, podendo envolver diferentes faixas de energia do espectro eletromagnético para análise posterior. A questão a ser refletida é que nem sempre as análises foram realizadas dessa maneira, “A Química (e a ciência) é o que é em função do passado que teve” (MAAR, J. H. p. 486).

As técnicas modernas que em Química temos a nossa disposição para a caracterização de substâncias orgânicas são diversas: Ressonância Magnética Nuclear (RMN); Infravermelho, Ultravioleta; espectrometria de massa, etc., mas o que muitas vezes não é levado em consideração são os primórdios dessas técnicas, o legado do passado que possibilitou o desenvolvimento de tais métodos avançados de análise.

Uma das primeiras formas de análise de substâncias químicas (orgânicas e inorgânicas) e que até os dias atuais é importante, se deu pela *Análise Elementar*. Esse tipo de análise permite quantificar a proporção de determinados elementos químicos - principalmente carbono, hidrogênio, e oxigênio - em uma dada substância, a partir de sua combustão. Antes de entender os conceitos que definem a análise elementar, é necessário entender sua importância como rompimento com a visão de elemento químico que se tinha na época (século XVIII).

O objetivo deste trabalho é a elaboração de um material suplementar para o professor do Ensino Médio regular, ou da Educação Jovens e Adultos (EJA), que facilite o entendimento de como as técnicas atuais de análise de compostos químicos se desenvolveram; além das questões que intrigaram os químicos dos séculos XVII e XVIII. Geralmente os

professores quando trabalham compostos orgânicos em sala de aula não atribuem à devida importância as técnicas utilizadas para a caracterização de tais compostos.

Um exemplo claro disso é que os professores dissertam sobre a estrutura do benzeno atribuindo a Kekulé a ideia genial a respeito da sua estrutura, mas não deixam claro para os alunos as outras formas propostas para o benzeno e, tampouco, porque tantos químicos se debruçaram sobre este problema. Nesse ponto a técnica da análise elementar mostra a sua importância, pois a partir dela os químicos tinham o conhecimento dos elementos presentes e a quantidade exata de cada átomo na estrutura do benzeno, o que possibilitou as suposições em relação a sua estrutura baseada na fórmula molecular do benzeno.

Assim no capítulo 1, referente à revisão bibliográfica, abordamos o histórico dos conceitos que precederam a análise elementar, como por exemplo, o desenvolvimento do conceito de “elemento químico”, a partir dos antigos gregos, passando pelos alquimistas, até os experimentos de Lavoisier. Esse capítulo teve como principal objetivo mostrar ao leitor o contexto histórico no qual a técnica da análise elementar foi desenvolvida, e como essa técnica teve relevância para o desenvolvimento da Química como uma Ciência Natural e, portanto, experimental. Essa técnica proporcionou o rompimento com pensamento mágico vitalista, presente no século XVIII, e também representa o princípio do desenvolvimento da Química como conhecida atualmente. A análise elementar foi uma técnica que permitiu o início do desenvolvimento das técnicas experimentais utilizadas atualmente, e também o início das técnicas de caracterização de compostos orgânico e inorgânicos.

O capítulo 2 é referente ao “*enigma do benzeno*”, e a relação da análise elementar para a determinação de sua estrutura como conhecida atualmente. Nesse capítulo são mostradas as diferentes estruturas propostas para o benzeno, a partir de sua fórmula molecular C_6H_6 obtida pela análise elementar, e a importância que a técnica para os questionamentos realizados pelos químicos dos séculos XVII e XVIII para a estrutura do benzeno, e o desenvolvimento do conceito de isomeria constitucional.

No capítulo 3 é discutida a metodologia proposta para a construção desse trabalho, e o objetivo da elaboração de um material suplementar ao professor de química do Ensino Médio, ou Educação de Jovens e Adultos (EJA), que leve uma abordagem diferente do que é apresentada geralmente nos livros didáticos. No final desse capítulo é apresentada a análise de três livros didáticos, onde foi avaliada a forma com o conteúdo da estrutura do benzeno e a

isomeria química eram abordados, e se relacionavam a técnica da análise elementar a esses temas.

O último capítulo desse trabalho é dedicado às considerações finais, e a experiência pessoal que esse trabalho e pesquisa sobre a isomeria química proporcionou a minha formação como químico.

CAPÍTULO 1

VISÃO DE MUNDO MÁGICO VITALISTA

Os gregos foram um dos primeiros povos a se questionar a respeito da composição da matéria, no período grego muitos pensadores e filósofos propõem teorias a esse respeito, pensadores como Tales de Mileto (séc. VII a. C.), Heráclito de Éfeso (~540 a. C.), Empédocles (485-425 a. C.), Anaximandro (610-545 a. C.), entre outros. O ponto em comum na teoria desses pensadores é que todos acreditavam em uma unidade indivisível da matéria, filósofos como Aristóteles (384 – 322 a. C.), e Platão (427 – 347 a. C.) acreditavam que a matéria era composta por quatro elementos principais, Água, Terra, Fogo e Ar. Aristóteles teorizou que a matéria além de ser composta por esses quatro elementos, ainda possuía certas “qualidades”, resultantes da combinação (interação) desses elementos, essas qualidades eram “quente”, “seco”, “frio”, e “úmido”, muitas transformações físicas foram explicadas baseadas nessas qualidades. Platão teorizou o conceito de elemento numa forma mais matemática e teórica, para Platão cada elemento característico da matéria era composto de figuras geométricas; a Água era representada por um icosaédro, a Terra um cubo, o Fogo um tetraedro, o ar um octaedro, e por último o dodecaedro, com faces pentagonais, representando o modelo do cosmos.

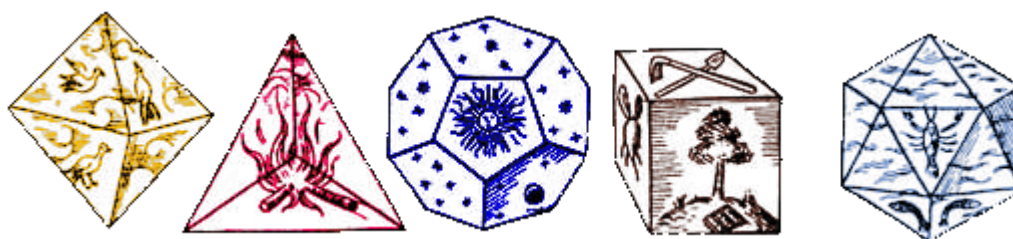


Figura 1 – Representação dos elementos platônicos.

Essas representações da composição da matéria foram aceitas por muitos anos, assim como toda teoria, como sabemos, não conseguia explicar todos os fenômenos observáveis, sendo assim teorias posteriores foram surgindo ao longo do tempo.

A estrutura e composição da matéria foram abordadas também pela *Alquimia*, a arte da transformação, que inicialmente estava associada apenas a processos metalúrgicos¹. A alquimia como arte, não como uma ciência, teve com um de seus objetivos a transformação e purificação de substâncias ditas com impuras, visando obter uma nova substância tão nobre e pura quanto o ouro, de forma experimental, e também em um sentido espiritual.³ De uma forma geral a alquimia em si está muito relacionada a doutrina do vitalismo, onde os alquimistas relacionavam os fenômenos observados a sua volta a características de organismos vivos, a partir dessas relações os alquimistas tentavam atribuir suas conclusões para o entendimento do próprio comportamento do homem. É possível se observar a presença do vitalismo nas bases da alquimia de maneira característica, como por exemplo, a comparação das minas de minérios com o ventre de uma mulher (onde os metais retirados teriam sido gerados pela terra com um bebê), e ainda a busca do homem em se aperfeiçoar ao longo da vida para ficar tão puros e nobres quanto o ouro.

“O alquimista tem como característica a igualdade das explicações para fenômenos macroscópicos e outros microscópicos, aquilo que ocorre no macrocosmo, (universo, o grande corpo) e pode ser explicado na mesma forma que no microcosmo (ser humano).” (PINHEIRO, 2009).

Na alquimia a matéria era composta pelos mesmos elementos teorizados pelos antigos filósofos gregos: Água, terra, fogo e ar; da mesma forma esses elementos combinavam-se em determinada proporção para a formação de toda a matéria existente, para eles o único material existente em que os quatro elementos conseguiam se combinar em um equilíbrio perfeito era no Ouro (*Aurum*).

A alquimia de forma geral representou o início, do que acreditava na época, de uma nova forma de interpretação dos fenômenos observáveis, e também dos fenômenos que estavam além da compreensão humana.

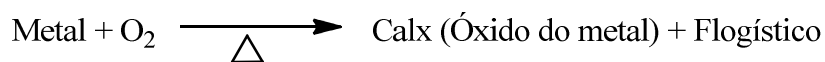
Uma teoria de grande importância, e que marcou a forma de pensamento desenvolvida pelos alquimistas foi a *teoria do flogístico*, a partir dela foi possível a reflexão sobre vários fenômenos, que ajudaram para o desenvolvimento da química como ciência.

O flogístico: Teoria entre a química e a alquimia

“Entender a natureza do flogístico e a explicação dos fenômenos que ele pretende interpretar é um dos aspectos mais difíceis da Química pré-Lavosier”. (MAAR, J. H. p.494). A teoria do flogístico, proposta pelo alemão Georg Ernst Stahl (1659 -1734) afirmava que em todos os metais e substâncias combustíveis havia a substância chamada de *flogístico* (do grego *phlogiston*, que significa “inflamar-se”), que era liberada desses materiais em processos de combustão e de calcinação³.

“[...]O flogístico é encontrado disseminado como um elemento em todos os corpos naturais, pelo menos na terra, com a diferença de que como regra ele preferentemente existe em notável abundância naqueles corpos que são chamados usualmente de orgânicos (...) Este elemento extremamente sutil, que exibe tal transparência que só ele escapa de todos os nossos sentidos, não pode ser confinado por nenhum aparelho ou instrumento, e portanto furta-se de qualquer investigação química” (MAAR, J. H. p.496-497)

Pode-se representar essa transformação na forma:



E também:



Um ponto falho na teoria do flogístico, é que essa transformação envolve a degradação de uma substância, e quando o produto bruto da transformação, o calx, é pesado observa-se um aumento da massa do material, é um fato peculiar para uma transformação que envolve a perda de material. Stahl tentou explicar essa incoerência afirmando que o flogístico possuía uma “massa negativa”, dessa forma quando era liberada pelo material em combustão ou em calcinação aumentava a massa do produto bruto obtido.

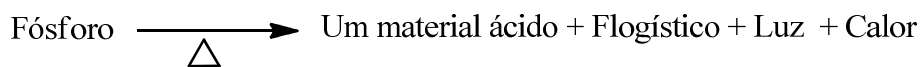
Apesar de suas falhas teóricas a teoria do flogístico foi aceita por maior parte da comunidade científica do século XVIII, por mesmo com suas falhas conseguiu explicar determinados fenômenos de uma forma simples. “A simplicidade é sempre um aspecto

benvindo, e a teoria de Stahl, embora de acordo com os conhecimentos de hoje baseada em hipóteses falsas, foi, além de internamente coerente, simples.” (MAAR, J. H. p.495).

A teoria do flogístico foi defendida e aceita por muito tempo, até metade do século XVIII, essa teoria ainda teve outras variantes, que acabaram surgindo ao longo do tempo, muitas delas teorizadas por discípulos de Stahl, teóricos como Etienne Geoffroy (1672 - 1731), Caspar Neumann (1683-1737), Henrik Theophilus Scheffer (1710-1759), Antoine Baumé (1728-1804), entre outros. A importância dessa teoria está no início do desenvolvimento da química como ciência, a ela é creditado o desenvolvimento de novas técnicas e práticas experimentais, estímulo para o desenvolvimento do conhecimento químico científico, e o rompimento com muitas teorias fundamentadas na alquimia.

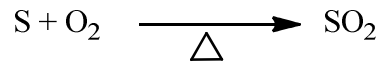
Lavoisier, e a mudança de visão mágico-vitalista

Apesar da teoria do flogístico ser defendida e acreditada por muito tempo durante o século XVIII, alguns cientistas eram fortemente críticos a essa teoria, o químico francês Laurent de Lavoisier (1743-1794) não dava crédito a essa teoria, e comprovou que ela tinha bases teóricas erradas³. Lavoisier acreditava que a teoria do flogístico na verdade invertia o processo que realmente acontecia em uma reação de combustão ou calcinação, para comprovar suas hipóteses realizou uma série de experimentos como a calcinação do fósforo e do enxofre. As reações de calcinação do fósforo e do enxofre eram explicadas pela teoria do flogístico da seguinte maneira:



Lavoisier por sua vez realizou esse mesmo experimento, e conseguiu explicar a razão pela qual a massa do produto obtido da reação era maior do que a massa inicial, ele afirmava que o material se combinava com o oxigênio presente no ar, aumentando dessa forma a massa do material calcinado, as reações para a calcinação para Lavoisier ocorrem da seguinte maneira:





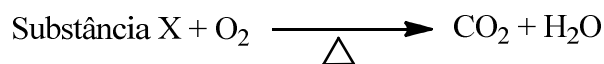
Lavoisier afirma que “(...) o fósforo, ao queimar, absorveu um pouco mais de uma vez e meia o seu peso em oxigênio, e adquiri, ademais, a certeza de que o peso da nova substância produzida era igual à soma do peso do fósforo queimando e do oxigênio que ele havia absorvido.” (LAVOSIER, A. L. p.55).

A experiência de Lavoisier e a comprovação que a teoria do flogístico estava errada foram de grande importância para o desenvolvimento da análise elementar, o experimento da calcinação do fósforo e do enxofre foi uma das primeiras formas em que a análise elementar contribuiu para o desenvolvimento da ciência. A mudança de visão da ciência na segunda metade do século XVIII possibilitou o crescimento dessa técnica, agora os cientistas estavam se questionando a composição dos materiais, o conceito de elemento químico como é conhecido hoje em dia começa a ser desenvolvido. Sabendo a importância da análise elementar, e como ela foi importante para as teorias de Lavoisier, podemos perguntar: Afinal, o que é análise elementar?

A análise elementar de diversos compostos foi uma das primeiras técnicas a ser utilizada para a caracterização de substâncias químicas, tanto as orgânicas quanto as inorgânicas⁴.

Nos séculos XVII e XVIII para a identificação de uma substância desconhecida os químicos tentavam realizar a caracterização a partir de propriedades físicas, como ponto de fusão, ponto de ebulição, densidade ou até mesmo índice de refração⁴. As propriedades químicas como as possíveis reações que a substância desconhecida poderia sofrer, poderiam dar uma noção de grupos funcionais e alguns elementos presentes nessa substância. Com o conhecimento dessas características muitas propriedades das substâncias eram conhecidas, mas pouca coisa poderia ser retirada para o conhecimento de sua composição.

A primeira noção que se tem do desenvolvimento do método da análise elementar foi a tentativa de se caracterizar compostos orgânicos por Lavoisier², que realizou a queima de vários compostos e conseguiu observar que era possível se determinar os compostos presentes na substância a partir da quantidade de água e dióxido de carbono resultantes da reação de combustão, pela reação geral:



Com os recursos e os equipamentos do seu tempo Lavoisier não conseguiu elaborar um aparato com a precisão suficiente para a determinação da fórmula empírica de compostos desconhecidos³. Em meados do século XIX o químico e inventor alemão Justus Von Leibig (1803-1873) conseguiu desenvolver o método de Lavoisier, criando um método mais quantitativo e eficaz para a determinação da fórmula empírica de compostos, em especial os compostos orgânicos.⁴

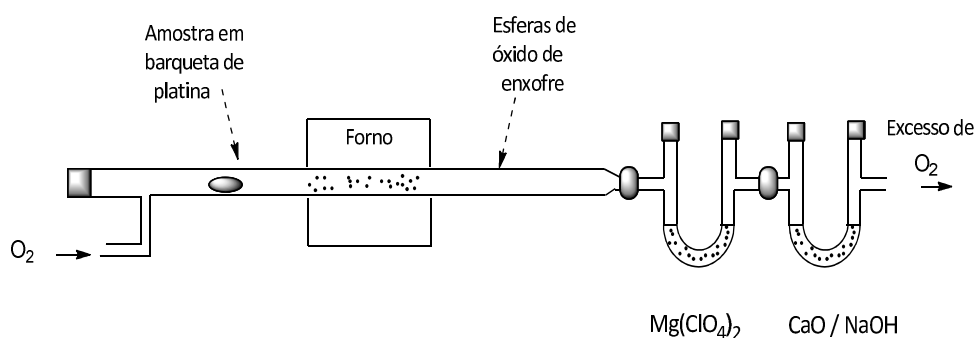
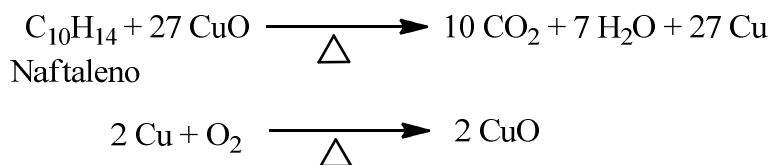


Figura 2 – Representação do aparato Lavoisier–Liebig.

No aparato de Lavoisier–Liebig um quantidade determinada da amostra a ser analisada é colocada em uma barqueta de platina, onde é calcinada na presença de oxigênio. Os gases resultantes desse processo de combustão entram em contato com esferas de cobre, que são responsáveis pela oxidação do gás oxigênio (O₂), e redução do cobre (Cu) à CuO. Os vapores de água são capturados no tubo com perclorato de magnésio (Mg(ClO₄)₂), e os vapores de gás carbônico (CO₂) são capturados no tubo com “cal soldada”, mistura de óxido de cálcio e hidróxido de sódio⁴. Após a reação de calcinação os tubos são pesados e a massa de água e gás carbônico é obtida, possibilitando a determinação da quantidade de carbono, hidrogênio e oxigênio presente na amostra.

O método de Leibig para a determinação de fórmula empírica de compostos orgânicos, por sua vez, foi baseada também na reação de combustão de compostos, sendo sua técnica de análise bem simples. Uma quantidade determinada de um composto a ser analisado era queimada na presença de óxido de cobre (CuO), ao término da reação de combustão era

reduzido a cobre metálico (Cu⁰). Essa reação é exemplificada a seguir para o composto naftaleno:



Os gases produzidos pela combustão da amostra são capturados por tubos com quantidades determinadas de cloreto de sódio (NaCl), responsável pela captura dos vapores de água, e hidróxido de potássio (KCl), onde gases de dióxido de carbono são absorvidos. Os tubos são pesados antes e depois da reação de combustão, onde é possível obter a massa de água e dióxido de carbono formado, com esses dados é realizado o cálculo de análise elementar, onde é obtida a porcentagem de carbono, hidrogênio e oxigênio.

Para um melhor entendimento dos cálculos realizados para a determinação da fórmula molecular ou fórmula empírica de um composto, consideremos uma amostra de 0,500g, uma análise ideal, onde a combustão resulte em 0,600g de H₂O e 1,099 g de CO₂, os cálculos são realizados seguindo os seguintes raciocínios:

$$\text{Massa de H na amostra (g)} = \text{Massa de H}_2\text{O (g)} \times \frac{2 \times \text{Massa molar H (g/mol)}}{\text{Massa molar H}_2\text{O (g/mol)}}$$

$$\text{Massa de C na amostra (g)} = \text{Massa de CO}_2 \text{ (g)} \times \frac{\text{Massa molar C (g/mol)}}{\text{Massa molar CO}_2 \text{ (g/mol)}}$$

$$\% \text{ H na amostra} = \frac{\text{Massa do H na amostra (g)}}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 100$$

$$\% \text{ C na amostra} = \frac{\text{Massa do C na amostra (g)}}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 100$$

Dessa forma temos:

$$\text{Massa de H na amostra (g)} = 0,600 \text{ g} \times \frac{2,016 \text{ g/mol}}{18,016 \text{ g/mol}} = \mathbf{0,067 \text{ g}}$$

$$\text{Massa de C na amostra (g)} = 1,099 \text{ g} \times \frac{12,01 \text{ g/mol}}{44,01 \text{ g/mol}} = \mathbf{0,300 \text{ g}}$$

Logo:

$$\% \text{ H na amostra} = \frac{0,067 \text{ (g)}}{0,500 \text{ (g)}} \times 100 = \mathbf{13,4 \%}$$

$$\% \text{ C na amostra} = \frac{0,300 \text{ (g)}}{0,500 \text{ (g)}} \times 100 = \mathbf{60,0 \%}$$

A porcentagem de hidrogênio (H) na amostra é de 13,4%, e a de carbono (C) é de 60,0%, representando juntos 73,4% da massa da amostra, é considerado que os 26,6% restantes correspondem a massa de oxigênio (O). Até agora a fórmula para o composto é representada $C_{60,0\%}H_{13,4\%}O_{73,4\%}$, para estabelecer o número de mols para cada átomo é necessário dividir sua porcentagem pela massa atômica, dessa forma:

$$\text{Mols de C} = \frac{60,0}{12,01} = 5,00 \text{ mols}$$

$$\text{Mols de H} = \frac{13,4}{1,008} = 13,29 \text{ mols}$$

$$\text{Mols de O} = \frac{26,6}{16,00} = 1,66 \text{ mols}$$

A fórmula para o composto analisado passa a ser representada $C_{5,00}H_{13,29}O_{1,66}$, com aplicação de uma normalização temos que $C_{5,00/1,66}H_{13,29/1,66}O_{1,66/1,66} = C_{3,01}H_{8,01}O_{1,00} = C_3H_8O$.

A metodologia de Lavoisier e a técnica aperfeiçoada de Liebig foi um grande avanço para a caracterização de compostos orgânicos, mas tal técnica tinha suas desvantagens, a primeira era a necessidade que grandes quantidades de amostra para a realização da análise, cerca de 0,25 – 0,50 g, que em comparação com as técnicas empregadas atualmente chega a ser realmente uma grande quantidade⁴. A segunda desvantagem é que se trata de uma técnica destrutiva, onde a amostra após ser analisada não pode ser utilizada, tornando-se descartável, não podendo ser utilizada para outros propósitos. Na química orgânica essa desvantagem é preocupante, pois em alguns trabalhos de síntese orgânica, por exemplo, são obtidos produtos em pequenas quantidades, e que muitas vezes são empregados em processos posteriores de síntese, uma técnica onde uma quantidade grande de amostra é destruída não é realmente vantajoso.

Em 1911 o químico austríaco Fritz Pregl (1869–1930), desenvolveu um novo método para a análise de compostos orgânicos, que posteriormente lhe deu o prêmio Nobel de 1923. Em sua técnica de análise eram empregadas quantidades pequenas de amostras para a realização da análise, cerca de 3 – 4 mg, uma quantidade muito menor em comparação com o que era utilizado nas técnicas posteriores. Essa nova técnica foi chamada de microanálise, que

além da necessidade de pequenas quantidade de amostras, conseguia também a determinação de outro elementos químicos, com nitrogênio (N), enxofre (S), cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I) e fósforo (P).

A determinação da fórmula molecular de um composto a partir da análise elementar foi uma técnica de grande importância para o início da caracterização dos compostos orgânicos, mas saber a quantidade de átomos presente em uma molécula do composto não é o suficiente para a caracterização completa de um composto. Nesse capítulo foi dado um exemplo onde se determinou a fórmula molecular de um composto, resultando na fórmula C_3H_8O , mesmo sabendo a quantidade de átomos dos elementos presentes nas moléculas do composto, não sabemos outras informações como grupos funcionais presentes nessas moléculas, sua estrutura, conformação, como as ligações estão arranjadas e etc. Com apenas a informação da fórmula molecular existem diferentes possibilidades para a estrutura molecular do composto analisado, assim como a fórmula C_3H_8O pode representas as seguintes estruturas moleculares:

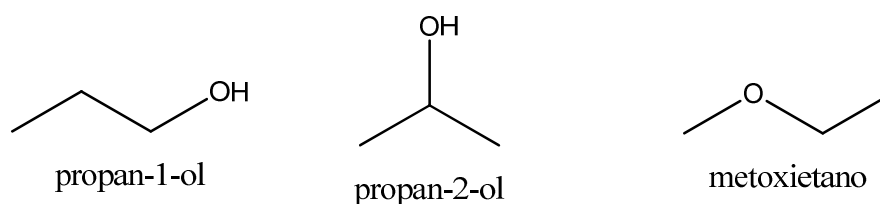
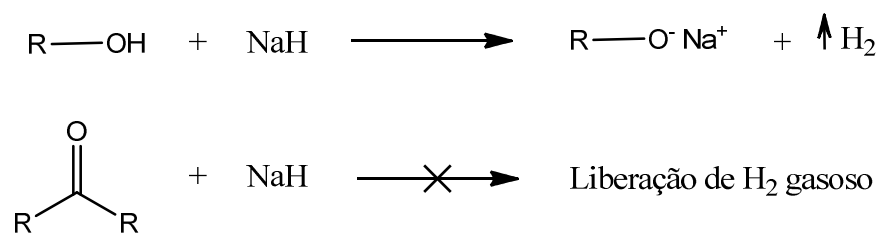


Figura 3 – Estruturas possíveis para a fórmula molecular C_3H_8O .

A análise elementar desenvolvida segundo Lavoisier é considerada um método qualitativo de análise, determinando apenas a quantidade de cada elemento presente no composto, para uma análise mais quantitativa os químicos orgânicos utilizavam da reatividade do composto analisado para tentar estabelecer os grupos funcionais presentes. Os grupos funcionais orgânicos possuem suas próprias características que os diferem entre si, um determinado grupo funcional pode sofrer uma reação química que outro grupo funcional não sofreria, como por exemplo a reação de um álcool com hidreto de sódio, a presença de um grupo “OH” é evidenciado pela liberação de gás H_2 , representado pela reação abaixo:



A reação de um composto com hidreto de sódio permite a diferenciação entre um grupo funcional “OH”, para grupos funcionais com derivados da carbonila como aldeídos, cetonas, éteres, ésteres e etc.

A caracterização de compostos orgânicos a partir da sua reatividade foi um método clássico muito utilizado pelos químicos orgânicos antes do desenvolvimento das técnicas mais modernas de análise, os químicos James H. Cooley e Richard V. Williams desenvolveram uma metodologia para a análise qualitativa de compostos orgânicos (*Qualitative Analysis in the Beginning Organic Chemistry Laboratory, J. Chem. Educ. 1999 76 1117*), essa metodologia permitiu a diferenciação dos possíveis grupos funcionais presentes em uma molécula, a partir de uma série de reações, onde em cada etapa são reduzidas as diversas possibilidades de grupos funcionais, até um grupo específico. A metodologia desenvolvida por James H. Cooley e Richard Vaughan Williams foi baseada nos seguintes fluxogramas, retirados dos roteiros experimentais do Laboratório de Química Orgânica, ministrado pelo Instituto de Química da Universidade de Brasília:

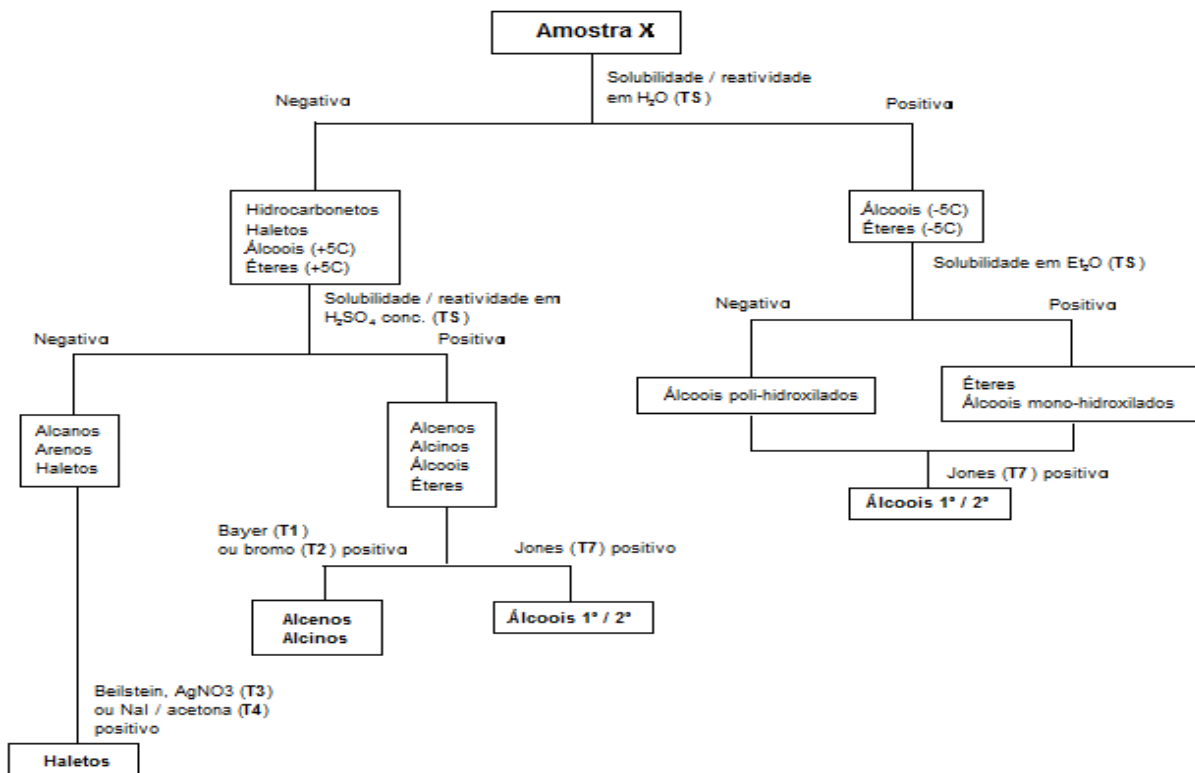


Figura 4 – Representação da análise qualitativa para hidrocarbonetos, alcoóis e éteres.

CAPÍTULO 2

Benzeno

Antes do desenvolvimento das metodologias mais modernas de compostos orgânicos, a análise elementar foi uma técnica muito utilizada no século XVIII. Uma das questões importantíssimas para o desenvolvimento da química orgânica teve base na análise elementar, a determinação da estrutura do benzeno foi uma questão discutida por muitos cientistas nos séculos XVII e XVIII.

Michael Faraday (1791-1867), em 1825 foi o responsável pelo primeiro isolamento do hidrocarboneto conhecido como *Benzeno*, a partir de um óleo condensado do gás de iluminação utilizado em Londres na época.⁴ Faraday conseguiu determinar pela análise elementar que na estrutura do benzeno havia um número igual de carbonos e hidrogênios, para ser mais exato seis de cada. Na mesma época outros cientistas tentaram determinar a estrutura do benzeno, em 1834 o químico alemão Eilhardt Mitscherlich (1794 - 1896) isolou o mesmo hidrocarboneto a partir do ácido benzoico, por uma reação de pirólise, Mitscherlich determinou a fórmula molecular desse hidrocarboneto como C_6H_6 , dando-lhe o nome de *Benzino* (Benzin)⁴.

Com a determinação da fórmula molecular do benzeno foi questionado o possível arranjo dessa estrutura, foi teorizado que a estrutura do benzeno deveria ser uma cadeia aberta, ou com quatro ligações, ou duas ligações triplas, em estruturas como o hexa- 1,2,4,5 – tetraeno, ou hexa – 2,4 – diino.

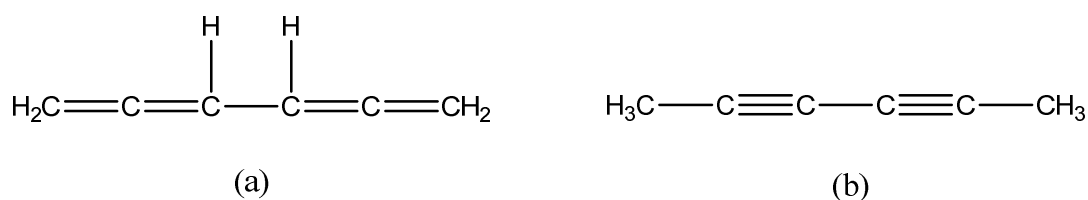


Figura 5 – Estruturas do hexa- 1,2,4,5 – tetraeno (a) e hexa – 2,4 – diyne (b)

O problema em relação a essas estruturas estava em relação as propriedades físicas do benzeno, que não estavam de acordo com essas estruturas, o benzeno é um composto com ponto de ebulição $80,1^\circ\text{C}$ e ponto de fusão $5,5^\circ\text{C}$, essas faixas são muito próximas a compostos hidrocarbonetos saturados com fórmulas C_6H_{12} e C_6H_{14} . A estabilidade do

benzeno é uma das suas principais características, inerte a reações com muitos reagentes orgânicos é muitas vezes utilizado até como solvente para reações orgânicas, e as estruturas propostas teoricamente deveriam ser muito reativas.⁴

Outra forma interessante da estrutura do benzeno foi a proposta em 1879 químico alemão Ladenburg (1842-1911), a forma para estrutura do benzeno por ele proposta explicaria a razão pela qual algumas propriedades do benzeno não era iguais a de hidrocarbonetos insaturados de cadeia aberta (polyene). A estrutura proposta por Ladenburg *prismano*, isômero do benzeno, era uma estrutura extremamente rigorosa onde os átomos de carbono e hidrogênio se organizavam em um arranjo prismático de base triangular. O prismano, ou “Benzeno de Landenburg”, é uma estrutura válida, e já foi sintetizada⁶ em 1973, por químicos orgânicos da *Columbia University*, mas não representava a verdadeira estrutura para a molécula de benzeno.

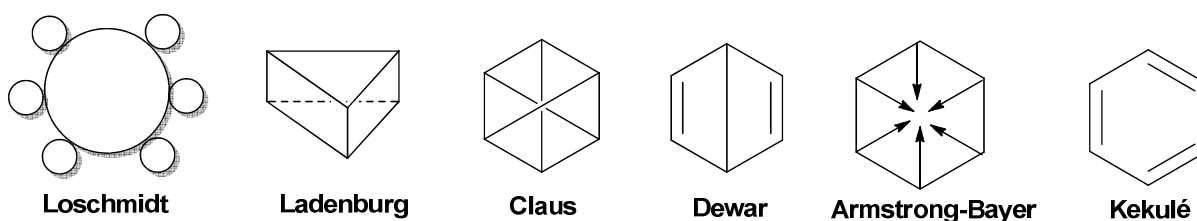


Figura 6 – Propostas para a estrutura do benzeno.

Até 1865 várias formas diferentes da possível estrutura do benzeno foram propostas pelos cientistas da época, quando nesse mesmo ano o químico orgânico alemão Friedrich August Kékule (1829 - 1896) propôs uma forma hexagonal regular para a estrutura do benzeno⁴. A estrutura proposta por Kékule até então violava o número de valência dos átomos de carbono na estrutura, uma vez que na estrutura hexagonal cada carbono estaria ligado a um átomo de hidrogênio, cada carbono estaria realizando três ligações, ao invés das suas quatro ligações para completar o octeto. Kékule modifica a sua propostada mudando a sua estrutura do benzeno hexagonal com apenas ligações simples, para uma estrutura hexagonal planar com três ligações duplas alternadas com ligações simples, essa estrutura era híbrido de ressonância do composto *cicloexatrieno*.

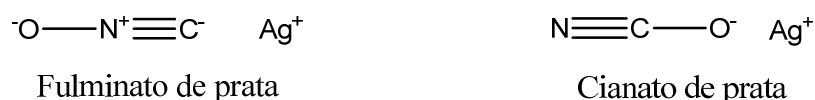
A estrutura do benzeno, ou até mesmo *O enigma do benzeno*, foi uma questão que levou tempo e esforço de vários cientistas para ser determinada, apesar da história da sua determinação ser conhecida por muitos cientistas e estudantes hoje em dia, não é geralmente

questionado a razão pela qual essa questão intrigou os cientistas do século XIX e XX por tanto tempo. A técnica da análise elementar está relacionada com essa questão.

Com a técnica da análise elementar era de conhecimento dos químicos da época a quantidade e os tipos de átomos presentes na estrutura do benzeno, mas não era conhecida a forma que os átomos de carbono e hidrogênio estariam arrançados nessa estrutura. Os questionamentos em relação a forma que os átomos estariam ligados em uma molécula foi importante para o desenvolvimento do conceito de isomeria, importante para a “verdadeira” caracterização, uma vez que moléculas que são isômeras apresentam características e estruturas diferentes.

Isomeria

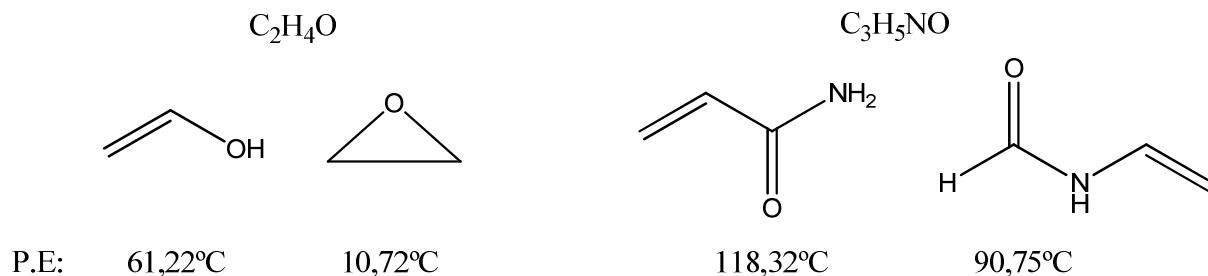
O fenômeno da isomeria foi primeiramente relatado no século XIX pelos químicos Leibig and Wöhler, que enquanto trabalhavam no isolamento de alguns compostos inorgânicos descobriram que o cianato de prata (AgNCO) e o fulminato de prata (AgONC) possuíam a mesma composição atômica, mas suas estruturas diferenciavam pela ordem de dos seus ligantes, como representado a seguir:



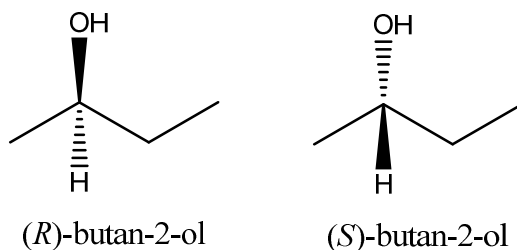
O químico Gay-Lussac fez uma sugestão revolucionária quando afirmou que dois compostos poderiam diferir pela ordem em que seus elementos estariam combinados, a partir dessa consideração a fórmula molecular de um composto passou a não ser o único parâmetro para a caracterização de um composto químico⁴.

O conceito de isomeria foi desenvolvido pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779 – 1848), a palavra isomeria vem do grego “*iso* = mesma, *meros* = partes”, tendo o significado de “*mesma composição*” ou “*partes iguais*”.⁴ A isomeria é dividida basicamente em dois tipos: Isomeria Plana e Isomeria Espacial.⁵ A isomeria plana, mas comumente conhecida como “isomeria constitucional” está relacionada a compostos que se diferem apenas pela ordem em que seus átomos estão ligados, devido as diferentes possíveis ligações

entre os átomos suas propriedades físicas são diferentes, como por exemplo o ponto de ebulição dos compostos, como é representado a seguir:



A isomeria espacial está relacionada a moléculas que apresentam a mesma fórmula molecular, a mesma ordem de ligação de seus átomos, mas diferem em relação ao arranjo espacial de seus átomos, nessa isomeria as moléculas isoméricas são chamadas de estereoisômeros (*estéreo* = espacial), como por exemplo:



CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Este trabalho possui como um de seus objetivos a elaboração de um material suplementar ao professor, que o auxilie na elaboração de suas aulas referentes aos conteúdos de isomeria de estruturas de compostos orgânicos, levando em consideração os métodos de análise utilizados para a elaboração de tais teorias, é dado um destaque especial a técnica de análise elementar dos compostos químicos.

Para a elaboração do material suplementar ao professor, será elaborada uma cartilha que apresentará um apanhado histórico da técnica de análise elementar, e sua contribuição para o estudo de conceitos como combustão, isomeria, oxidação e redução, reatividade de compostos orgânicos e para o surgimento de técnicas mais modernas de análise.

Para sua preparação foi realizado um levantamento bibliográfico para auxiliar na elaboração da revisão bibliográfica desse trabalho, além disso, foi verificado nos livros didáticos **“Química na abordagem do cotidiano – Peruzzo & Canto”**, **“Química - Ricardo Feltre”** e **“Química & Sociedade – Wildson & Gerson”** de que maneira o conteúdo de isomeria e estrutura do benzeno é trabalhada.

A partir da análise desses três livros didáticos foi obtido o conhecimento de como os conteúdos de isomeria e estrutura do benzeno são trabalhados, essa análise serviu de base para a elaboração de uma cartilha que aborde esses conteúdos levando em consideração a questão da análise elementar, e também a questão histórica envolvida na determinação da fórmula empírica de uma substância.

ANÁLISE

A investigação de como os conteúdos de isomeria química e a elucidação da estrutura do benzeno foram pesquisados em três livros comumente utilizados no ensino médio em Brasília.

O primeiro livro a ser estudado foi: **“Química na abordagem do cotidiano” (Volume 3; 3ª edição, 2003)**, dos autores Francisco Miragaia Peruzzo e Eduardo Leite do Canto. A abordagem da substância benzeno é dada no primeiro capítulo do livro, chamado “Introdução à Química dos compostos de carbono”, nesse capítulo os autores primeiramente apresentam para o leitor a maneira como o composto benzeno está relacionado no cotidiano das pessoas, mostrando alguns produtos que são derivados ou possuem um anel benzênico na sua composição. Os autores indicam que no capítulo 6 serão explicadas suas propriedades, incluindo a aromaticidade.

O livro não levantou a questão histórica relacionada à investigação da estrutura do benzeno, não explicando as razões pelas quais os cientistas do séc. XIX se questionaram para a determinação da estrutura do benzeno (Análise elementar).

Com relação aos conceitos de isomeria os autores apresentaram uma explicação teórica relevante para o entendimento da isomeria de moléculas, apresentando muitos exemplos que facilitam a compreensão desse conteúdo. Por outro lado, os autores não trabalharam a forma como a fórmula empírica de uma substância é determinada, explicaram que moléculas isômeras possuem mesma fórmula empírica, mas não a relacionou a análise elementar.

O segundo livro a ser estudado foi: **“Química” (Volume 3; 6ª edição; 2004)**, do autor Ricardo Feltre. A substância benzeno é abordada no sétimo tópico do capítulo 2 do livro, chamado “Hidrocarbonetos aromáticos”, o autor inicia esse capítulo primeiramente com uma definição dos chamados compostos aromático de uma maneira formal, em sequência apresenta um breve histórico da elucidação da estrutura do benzeno. O autor não relacionou o composto de benzeno com o cotidiano dos alunos, mas em contrapartida apresenta um histórico interessante da descoberta de sua estrutura, mostrando aos alunos outras propostas estruturais no século XIX (as formas estruturais de Dewar, Landeburg, Claus e Armstrong & Bayer) e a ideia de Kékule para a estrutura do benzeno.

“[...] a história do benzeno é curiosa por que durante muitos anos os químicos se esforçaram para descobrir como seis átomos de carbono e os

seis hidrogênios estavam ‘arrumados’ na estrutura da molécula do benzeno”. (FELTRE, p.60).

Apesar de a abordagem histórica ser interessante não foi explicado no livro a forma como os cientistas tinha o conhecimento da fórmula empírica da molécula de benzeno, não relacionando a fórmula C_6H_6 com a análise elementar.

O conteúdo de isomeria foi abordado no capítulo 7 do livro, sendo trabalhados pelo autor os tipos diferentes de isomeria de maneira bem extensa. O autor não relacionou a descoberta da fórmula empírica de uma molécula com a análise elementar, no começo desse capítulo o autor descreve:

“Na Química Orgânica é muito comum que os mesmos átomos se agrupem de formas diferentes, produzindo estruturas moleculares distintas e, conseqüentemente, substâncias também distintas. Por exemplo: com a fórmula $C_{20}H_{42}$ existem 366.319 “arrumações” diferentes de seus 20 átomos de carbono.” (FELTRE, p.175)

O autor cita a fórmula empírica de um composto, e como podem ser determinados diferentes isômeros em relação a essa fórmula, mas não levanta a questão de como essa fórmula é obtida pelos cientistas.

A análise elementar é citada pelo autor do livro no quinto tópico do capítulo 1 desse livro, que aborda um breve histórico do desenvolvimento da química orgânica ao longo dos anos. Nesse tópico é explicado de forma rápida o que é a análise elementar, e a sua importância para a determinação da fórmula empírica de moléculas, o autor descreve:

“[...]procuramos determinar quais são os elementos químicos e quanto há de cada elemento num determinado composto orgânico que foi isolado. Isso é denominado análise orgânica elementar, e se subdivide em análise elementar qualitativa (quando se procura identificar os elementos químicos presentes no composto) e em análise elementar quantitativa (quando se procura dosar os elementos que foram identificados).” (FELTRE, p.8)

O terceiro livro estudado, **“Química & Sociedade” (Volume único, 2005)**, dos autores Wildson Luiz, Gerson Mól, Roseli Takako, Siland Meiry, Eliane Nilvana, Gentil de Souza, Sandra Maria e Salvia Barbosa. O composto benzeno é abordado segundo tópico do capítulo 13 desse livro, na parte denominada “Benzeno, um hidrocarboneto especial”, nesse tópico os autores diferenciam a sua estrutura em relação a outros hidrocarbonetos, em seqüência é apresentado um breve histórico da elucidação da estrutura do benzeno. Os autores relacionaram no texto a descoberta da fórmula empírica do benzeno com a análise elementar,

mas não entram em detalhes em relação a técnica envolvida nesse processo, os autores descrevem:

“Apesar de a fórmula molecular do benzeno ter sido determinada por análise elementar logo que a substância foi isolada, foram necessários anos para que fosse proposta uma estrutura molecular compatível com suas propriedades físicas e químicas e aceita pelos químicos” (WILDSON, p. 353).

Nesse tópico os autores ainda relacionam a forma como os compostos aromáticos são obtidos na natureza, e os relacionam com o cotidiano dos alunos.

Em relação ao conceito de isomeria este é pouco trabalhado nesse livro, o conteúdo é abordado em uma parte do capítulo 13 denominada “Petróleo e Química Orgânica”, e mais a frente no livro em uma parte do capítulo 19 denominada “Isomeria”. Nessas duas partes o conteúdo de isomeria é trabalhado de maneira bem sucinta, explicando apenas os principais casos de isomeria, não foi relacionada pelos autores a questão da isomeria com a análise elementar.

A análise desses três livros em particular foi interessante para a elaboração de uma cartilha como material complementar ao material didático do professor. Foi observado que mesmo os livros que citam a análise elementar como uma técnica importante para a determinação da estrutura do benzeno e da questão da isomeria, estes não gastam mais do que um ou dois parágrafos com a questão histórica relacionada a essa análise, e não levantam a mudança proporcionada para o estudo de caracterização qualitativa e moléculas e suas isomerias.

CONSIDERAÇÕES FINAIS OU CONCLUSÕES

A análise elementar é uma técnica que foi de grande importância para o desenvolvimento da química como ciência. Apesar dessa técnica não ser muito trabalhada com os alunos ensino médio, esse trabalho teve como objetivo mostrar que no desenvolvimento da química como ciência, as descobertas não foram realizadas sem uma base teórica anterior. A elucidação da estrutura do benzeno, e os conceitos de isomeria tiveram como base teórica as informações anteriormente determinados pela análise elementar.

Os químicos do século XVIII e XIX se debruçaram na tentativa de elucidação da fórmula molecular do benzeno, com o conhecimento de que o benzeno possuía em sua estrutura seis átomos de carbonos e seis átomos de hidrogênio os químicos começaram a propor uma estrutura que arranjasse esses átomos e ainda explicasse as propriedades químicas inerentes ao arranjo dessa estrutura. O que foi abordado nesse trabalho é que esse conhecimento da fórmula molecular do benzeno não veio do nada, a técnica da análise elementar contribui de forma muito importante para a elucidação da estrutura do benzeno.

Esse trabalho analisou algumas obras didáticas voltadas para o ensino médio com o intuito de analisar a forma como os conceitos de isomeria e a estrutura do benzeno são abordados nos livros. A análise elementar é relacionada a esses conceitos de maneira bem superficial, alguns livros explicam os conceitos envolvidos nessa técnica, mas muitos não os relacionam com a descoberta da estrutura do benzeno, ou a isomeria.

Para atender a essa deficiência foi elaborada junto com esse trabalho um material suplementar para o professor do ensino médio, onde são abordados o contexto histórico relacionado a análise elementar, e também são trabalhados a descoberta da estrutura do benzeno, e os conceitos de isomeria. O objetivo desse material complementar é fornecer ao professor uma forma de trabalhar esses conteúdos de uma forma diferente. Geralmente é apresentado aos alunos a descoberta genial de Kekulé a respeito da estrutura do benzeno, e os conceitos de isomeria são apresentados forma puramente conceitual. No material suplementar é apresentado ao professor a forma que a análise elementar contribuiu para o desenvolvimento

desses conceitos, o que pode proporcionar uma forma mais contextualizada de se trabalhar esses conteúdos, mostrando aos alunos como os químicos sabiam que o benzeno possuía seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio, e também a forma como os químicos sabem a fórmula molecular de uma substância.

Atualmente em um trabalho de síntese onde sejam obtidas substâncias novas, são necessárias muitas técnicas de análise para a caracterização de uma substância, mas sem os dados obtidos por uma análise elementar para cada nova substância esse trabalho não é publicado.

A experiência pessoal que o estudo da análise elementar forneceu para a minha formação como químico foi realmente importante. Desde o ensino fundamental e médio muitos conceitos da química nos são passados na escola, mas muitas vezes não é trabalhado o contexto histórico de uma descoberta, ou o conhecimento até o momento desenvolvido pelos químicos da época. Com o estudo da análise elementar entendi a importância dessa técnica para química, a partir dela que foram realizados avanços em muitas áreas da química, e essa técnica tem a sua importância até hoje.

REFERÊNCIAS

1. GOLDFARB, Ana Maria Alfonso. **Da alquimia a Química: Um estudo sobre a passagem do pensamento magico-vitalista ao mecanismo.** São Paulo: EdUSP, 1987
2. LAVOSIER, Antoine Laurent. **Tratado elementar de química;** Tradução Fulvio Lubisco – São Paulo: Madras 2007.
3. MAAR, Juergen Heinrich. **Historia da Química - Primeira Parte - Dos Primórdios a Lavoisier.** Florianópolis: Conceito. 2008.
4. STREITWIESER, Andrew; HEATCOCK, Clayton H.; KOSOWER, Edward M. **Introduction to Organic Chemistry, volume.1.**Rio de Janeiro: Prentice Hall: 1998
5. <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABrxkAJ/isomeria> Acessado dia 14/06/2012
6. Katz, T.J.; Acton, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *8*, 2738.

APÊNDICE

Análise Elementar: A Estrutura do Benzeno e a Isomeria Química.

João Victor S. da Silva

Apresentação

O conteúdo de isomeria química quando trabalhado com os alunos de ensino médio leva em consideração, na maioria das vezes, as definições puramente teóricas e as classificações dos tipos de isomeria. Nas aulas definimos isomeria como uma propriedade apresentada por moléculas que possuem a mesma fórmula molecular, mas com estruturas e arranjos diferentes. A partir dessa definição o conteúdo de isomeria é trabalhado com os alunos, mas não é levantada a questão de como é estabelecida a fórmula molecular de uma substância, e as técnicas envolvidas nesse processo.

A análise elementar é a técnica que permite o conhecimento da forma molecular das moléculas e, apesar de sua importância para o desenvolvimento de muitas teorias e técnicas na química, esse conteúdo não é muito abordado nos livros didáticos, e quando citam a questão da análise elementar em relação à isomeria, não é reservado a esse conteúdo mais do que alguns parágrafos.

O conceito de análise elementar, muitas vezes ausente nos livros didáticos, pode ser de grande valia para relacionar esta técnica com a pesquisa daqueles químicos do século XIX, que buscavam uma estrutura molecular para benzeno que fosse coerente com seu comportamento químico. Além disso, a técnica está intimamente relacionada ao conceito de isomeria, ou seja, de que maneira os químicos daquela época podiam saber que o etanol – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ possuía a mesma fórmula molecular que o metoximetiléter CH_3OCH_3 . Esse material suplementar tem como objetivo fornecer subsídio ao professor ao abordar o histórico envolvido no desenvolvimento da análise elementar colocando em evidência sua importância para o desenvolvimento da química, e também para o próprio conceito de isomeria química.

Contexto Histórico

Ter o conhecimento da constituição última dos objetos que nos rodeiam em nosso cotidiano foi uma das questões que mais intrigaram os pensadores gregos desde as suas origens – *diante de toda diversidade, qual seria a unidade da matéria?* – perpassando todo desenvolvimento científico a partir do Renascimento. Na sociedade grega clássica (século V e IV, a. C.) muitos filósofos se questionaram em relação a esse tema, pensadores como Tales de Mileto, Heráclito de Éfeso, Empédocles, Anaximandro, entre outros. O ponto em comum na teoria desses pensadores é que todos acreditavam em uma unidade indivisível da matéria. Outros filósofos como Aristóteles (384 – 322 a. C.), e Platão (427 – 347 a. C.) acreditavam que a matéria era composta por quatro elementos principais, Água, Terra, Fogo e Ar. Naquele mesmo período, a escola de Leucipo, com Demócrito como seu principal seguidor, propunham que a matéria era constituída por átomos e que sua diversidade era explicada pelos movimentos, direção e velocidade de tais esferas indivisíveis.

Estas foram as primeiras ideias no Ocidente na tentativa de descobrir a composição daquilo que nos rodeia, a estrutura e composição da matéria foram abordadas também pela *Alquimia*, a arte da transformação, que inicialmente estava associada apenas a processos metalúrgicos. Na alquimia a matéria era composta pelos mesmos elementos teorizados pelos antigos filósofos gregos: Água, Terra, Fogo e Ar; da mesma forma esses elementos combinavam-se em determinada proporção para a formação de toda a matéria existente; para os alquimistas o único material em que os quatro elementos conseguiam se combinar em um equilíbrio perfeito era no Ouro (*Aurum*).

A teoria do flogístico, proposta pelo alemão Georg Ernst Stahl (1659 -1734), foi aceita por grande parte da comunidade científica do século XVIII. O rompimento com os conceitos estabelecidos pela teoria do flogístico, a partir dos experimentos de Lavoisier, foi de grande importância para o desenvolvimento da análise elementar, e para uma nova visão de mundo.

Afinal de contas, do que se trata a análise elementar?

Antes de compreendermos o que é a técnica da análise elementar é necessário primeiramente entender o contexto em que ela foi desenvolvida.

Nos séculos XVII e XVIII para a identificação de uma substância desconhecida os químicos tentavam realizar a caracterização a partir de propriedades físicas, como ponto de

fusão, ponto de ebulição, densidade ou até mesmo índice de refração, e também pelas propriedades químicas como as possíveis reações que a substância desconhecida poderia sofrer, dando uma noção de grupos funcionais e alguns elementos presentes nessa substância.

Com o conhecimento dessas características, muitas propriedades das substâncias eram conhecidas, mas pouca coisa poderia ser retirada para o conhecimento de sua composição.

A primeira noção que se tem do desenvolvimento do método da análise elementar deve-se à tentativa de se caracterizar substâncias orgânicas por Lavoisier. Realizando a queima de vários compostos, Lavoisier conseguiu observar que era possível se determinar as substâncias presentes na amostra a partir da quantidade de água e dióxido de carbono resultantes da reação de combustão, pela reação geral:

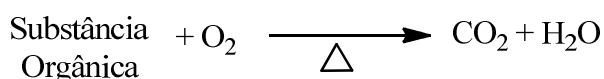


Figura 1 - Esquema geral de uma reação de combustão.

Com os recursos e os equipamentos do seu tempo, não foi possível a Lavoisier elaborar um aparato com a precisão suficiente para a determinação da fórmula molecular de compostos desconhecidos. Em meados do século XIX o químico e inventor alemão Justus Von Leibig (1803-1873) desenvolveu o método de Lavoisier, criando um aparato para a determinação quantitativa da fórmula molecular de substâncias, em especial as orgânicas.

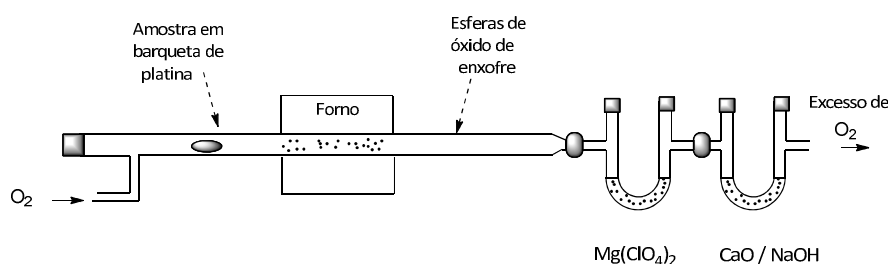


Figura 2 – Representação do aparato Lavoisier – Liebig.

No aparato de Lavoisier – Liebig uma quantidade determinada da amostra a ser analisada é colocada em uma barqueta de platina, aonde é calcinada na presença de oxigênio. Os gases resultantes desse processo de combustão entram em contato com esferas de cobre, que são responsáveis pela redução do gás oxigênio (O₂), e oxidação do cobre (Cu) à CuO. Os

vapores de água são capturados no tubo com perclorato de magnésio - $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - e os vapores de gás carbônico (CO_2) são capturados no tubo com “cal sodada”, mistura de óxido de cálcio e hidróxido de sódio. Após a reação de calcinação os tubos são pesados e a massa de água e gás carbônico é obtida, possibilitando a determinação da quantidade de carbono, hidrogênio e oxigênio presente na amostra.

Em 1911 o químico austríaco Fritz Pregl (1869–1930), desenvolveu um novo método para a análise de compostos orgânicos, que anos depois lhe deu o prêmio Nobel de 1923. Em sua técnica de análise eram empregadas quantidades pequenas de amostras para a realização da análise, cerca de 3 à 4 mg, uma quantidade muito menor em comparação com as que eram utilizadas nas técnicas anteriores. Essa nova técnica foi chamada de microanálise, que além da necessidade de pequena quantidade de amostra, permitia também a determinação de outro elementos químicos, com nitrogênio (N), enxofre (S), cloro (Cl), bromo (Br), iodo (I) e fósforo (P).

O cálculo envolvido na análise elementar

Consideremos uma análise ideal a partir de 0,500g de uma amostra desconhecida, na qual a combustão resulte em 0,600g de H_2O e 1,099 g de CO_2 – valores obtidos da diferença entre a massa resultante no tubo com $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ e sua massa inicial e da diferença entre as massas final e inicial da cal sodada, respectivamente. O cálculo da fórmula mínima é realizado seguindo o seguinte raciocínio:

$$\text{Massa de H na amostra (g)} = \text{Massa de H}_2\text{O (g)} \times \frac{2 \times \text{Massa molar H (g/mol)}}{\text{Massa molar H}_2\text{O (g/mol)}}$$

$$\text{Massa de C na amostra (g)} = \text{Massa de CO}_2 \text{ (g)} \times \frac{\text{Massa molar C (g/mol)}}{\text{Massa molar CO}_2 \text{ (g/mol)}}$$

$$\% \text{ H na amostra} = \frac{\text{Massa do H na amostra (g)}}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 100$$

$$\% \text{ C na amostra} = \frac{\text{Massa do C na amostra (g)}}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 100$$

Dessa forma temos:

$$\text{Massa de H na amostra (g)} = 0,600 \text{ g} \times \frac{2,016 \text{ g/mol}}{18,016 \text{ g/mol}} = \mathbf{0,067 \text{ g}}$$

$$\text{Massa de C na amostra (g)} = 1,099 \text{ g} \times \frac{12,01 \text{ g/mol}}{44,01 \text{ g/mol}} = \mathbf{0,300 \text{ g}}$$

Logo:

$$\% \text{ H na amostra} = \frac{0,067 \text{ (g)}}{0,500 \text{ (g)}} \times 100 = \mathbf{13,4 \%}$$

$$\% \text{ C na amostra} = \frac{0,300 \text{ (g)}}{0,500 \text{ (g)}} \times 100 = \mathbf{60,0 \%}$$

A porcentagem de hidrogênio (H) na amostra é de 13,4%, e a de carbono (C) é de 60,0%, representando juntos 73,4% da massa da amostra, é considerado que os 26,6% restantes correspondem a massa de oxigênio (O). Até agora a fórmula para o composto é representada $C_{60,0\%}H_{13,4\%}O_{73,4\%}$, para estabelecer o número de mols para cada átomo é necessário dividir sua porcentagem pela massa atômica, dessa forma:

$$\text{Mols de C} = \frac{60,0}{12,01} = 5,00 \text{ mols}$$

$$\text{Mols de H} = \frac{13,4}{1,008} = 13,29 \text{ mols}$$

$$\text{Mols de O} = \frac{26,6}{16,00} = 1,66 \text{ mols}$$

A fórmula para a substância analisada passa a ser representada $C_{5,00}H_{13,29}O_{1,66}$, com a normalização dos resultados, a fórmula mínima passa a ser $C_{3,01}H_{8,01}O_{1,00} = C_3H_8O$.

A determinação da fórmula molecular de uma substância a partir da análise elementar foi uma técnica de grande importância para o início da caracterização dos compostos orgânicos, mas saber a quantidade de átomos presente em uma molécula do composto não é o suficiente para a sua caracterização completa.

Elucidação da estrutura do benzeno

Até 1865 várias formas diferentes da possível estrutura do benzeno foram propostas pelos cientistas da época, quando nesse mesmo ano o químico orgânico alemão Friedrich August Kékule (1829 - 1896) propôs uma forma hexagonal regular para a estrutura do benzeno. A estrutura proposta por Kékule até então violava o número de valência dos átomos de carbono na estrutura, uma vez que na estrutura hexagonal cada carbono estaria ligado a um

átomo de hidrogênio, cada carbono estaria realizando três ligações, ao invés das suas quatro ligações para completar o octeto. Kékulé modifica a sua proposta mudando a sua estrutura do benzeno hexagonal com apenas ligações simples, para uma estrutura hexagonal planar com três ligações duplas alternadas com ligações simples

A estrutura do benzeno, ou até mesmo *O enigma do benzeno*, foi uma questão que levou tempo e esforço de vários cientistas para ser determinada, apesar da história da sua determinação ser conhecida por muitos cientistas e estudantes hoje em dia, não é geralmente questionado a razão pela qual essa questão intrigou os cientistas do século XIX e XX por tanto tempo. A técnica da análise elementar está relacionada com essa questão.

Com a técnica da análise elementar era de conhecimento dos químicos da época a quantidade e os tipos de átomos presentes na estrutura do benzeno, mas não era conhecida a forma que os átomos de carbono e hidrogênio estariam arranjados nessa estrutura. Os questionamentos em relação a forma que os átomos estariam ligados em uma molécula foi importante para o desenvolvimento do conceito de isomeria, importante para a “verdadeira” caracterização, uma vez que moléculas que são isômeras apresentam características e estruturas diferentes.

Fórmula molecular e a Isomeria

No tópico anterior foi dado um exemplo onde se determinou a fórmula molecular de uma substância, resultando na fórmula C_3H_8O , mesmo sabendo a quantidade de átomos dos elementos presentes nas moléculas do composto, não sabemos outras informações como grupos funcionais presentes, sua estrutura, conformação, como as ligações estão arranjadas e etc. Com apenas a informação da fórmula molecular existem diferentes possibilidades para a estrutura molecular do composto analisado, assim como a fórmula C_3H_8O apresentam diferentes isômeros para essa fórmula molecular, alguns são representados a seguir:

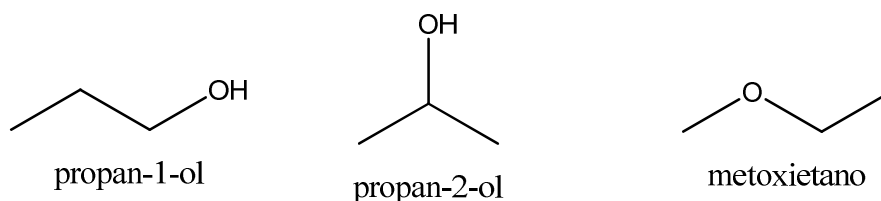


Figura 3 – Estruturas possíveis para a fórmula molecular C_3H_8O .

Isomeria Química

O fenômeno da isomeria foi primeiramente relatado no século XIX pelos químicos Leibig e Wöhler, que enquanto trabalhavam no isolamento de alguns compostos inorgânicos descobriram que o cianato de prata (AgNCO) e o fulminato de prata (AgONC) possuíam a mesma composição atômica, mas suas estruturas diferenciavam pela ordem de dos seus ligantes, como representado a seguir:



Figura 4 – Estruturas do Cianato e Fulmiato de prata.

O químico Gay-Lussac fez uma sugestão revolucionária quando afirmou que dois compostos poderiam diferir pela ordem em que seus elementos estariam combinados, a partir dessa consideração a fórmula molecular de uma substância passou a não ser o único parâmetro para a caracterização de um composto químico.

O conceito de isomeria foi desenvolvido pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779 – 1848), a palavra isomeria vem do grego “*iso* = mesma, *meros* = partes”, tendo o significado de “*mesma composição*” ou “*partes iguais*”. A isomeria é dividida basicamente em dois tipos: Isomeria Plana e Isomeria Espacial.

A isomeria plana, mas comumente conhecida como “isomeria constitucional” está relacionada a substâncias que diferem apenas pela ordem em que seus átomos estão ligados, devido as diferentes possíveis ligações entre os átomos suas propriedades físicas são diferentes, como por exemplo, o ponto de ebulição dos compostos, como é representado a seguir:

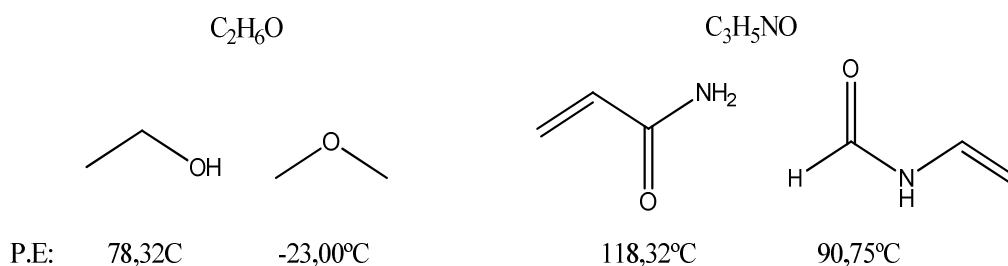


Figura 5 – Isômeros e as diferenças de ponto de ebulição.

A isomeria espacial está relacionada a moléculas que apresentam a mesma fórmula molecular, a mesma ordem de ligação de seus átomos, mas diferem em relação ao arranjo espacial de seus átomos, e nesse caso as moléculas isoméricas são chamadas de estereoisômeros (*estéreo* = espacial). Estereoisômeros podem ser classificados como: enantiômeros, ou seja, aquelas substâncias que possuem imagem especular não sobreponível; e diastereoisômeros que não são a imagem no espelho um do outro.

Os enantiômeros apresentam todas as suas propriedades físicas iguais, salvo o desvio do plano da luz polarizada e, portanto, possuem atividade ótica. Com relação às suas propriedades químicas, a diferença aparece na velocidade de reação com outra molécula também opticamente ativa. Assim podemos explicar o famoso caso da Talidomida® (Figura 6) em que cada enantiômero reage com enzimas diferentes:

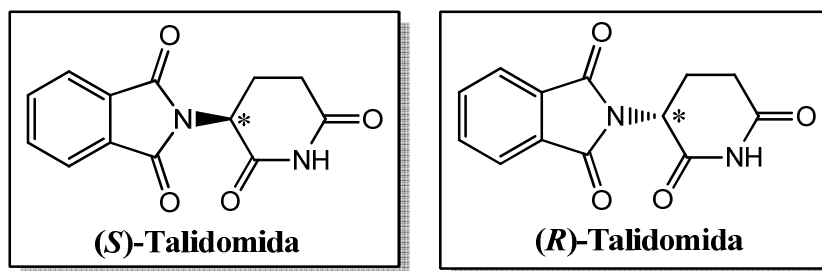


Figura 6 – Enantiômeros da Talidomida®.

Os enantiômeros da talidomida apresentam propriedades químicas diferentes por causa da orientação espacial de seus átomos. Enquanto o enantiômero (*R*) apresenta propriedades sedativas, o enantiômero (*S*) apresenta efeitos teratogênicos, ou seja, quando utilizado no período de gravidez pode causar deformações ou alterações no feto. O caso da talidomida ficou conhecido na década de 1950 a partir do nascimento de muitas crianças com má formação dos membros por causa da utilização desse medicamento.

Conclusão

Esse trabalho teve como objetivo fornecer ao professor uma fonte alternativa de consulta onde ele possa trabalhar os conceitos de isomeria e a estrutura do benzeno. Esperamos que esse material de consulta seja interessante para o professor por possuir uma

abordagem mais histórica, levando em consideração aspectos que não são abordados com frequência nos livros didáticos.