

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

ELIS RIZZI VARELA

**SÍNTESE DO ISOPROPÓXIDO DE ALUMÍNIO A PARTIR DE
FOLHAS DE ALUMÍNIO COMERCIAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2014

ELIS RIZZI VARELA

**SÍNTESE DO ISOPROPÓXIDO DE ALUMÍNIO A PARTIR DE FOLHAS DE
ALUMÍNIO COMERCIAIS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Professor Doutor Davi Costa Silva

Pato Branco – PR
2014

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **SÍNTESE DO ISOPROPÓXIDO DE ALUMÍNIO
A PARTIR DE FOLHAS DE ALUMÍNIO COMERCIAIS**

foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora Nº

5.2.2014-B

Fizeram parte da banca os professores:

Prof. Dr. Davi Costa Silva

Prof. Dr. Cristiane Regina Budziak Parabocz

Prof. Dr. Vanderlei Aparecido de Lima

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Cidenei de Araújo Varela e Neuza Rizzi Varela pela dedicação e ao incentivo aos estudos.

Ao Professor Davi Costa Silva pela paciência, pela dedicação e orientação do trabalho.

Ao meu amigo Bruno Ekawa pelo companheirismo e apoio.

À Central de Análises da UTFPR-PB, pelas análises em espectrometria no infravermelho.

Aos estagiários e a Edenes Maria Schroll Loss, responsável técnica dos Laboratórios Didáticos de Química.

E a todos de que alguma forma contribuíram.

RESUMO

VARELA, Elis R. Síntese do isopropóxido de alumínio a partir de folhas de alumínio comerciais. 2014. 42 f. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

Este trabalho apresenta a síntese de um alcóxido de alumínio, o isopropóxido de alumínio, tendo como material de partida uma mistura de folhas de alumínio comerciais, folhas novas e folhas descartadas que seriam destinadas para reciclagem. Neste estudo, a ilustração do mecanismo da reação de síntese do isopropóxido de alumínio foi proposta. As formas de caracterização do isopropóxido de alumínio por meio da espectroscopia por infravermelho médio (FT-IR) em diferentes tipos de suporte de amostra a amostra foi estudada. Traz como resultado o apanhado de análises instrumentais realizadas e algumas observações independentes destes métodos a respeito da característica da substância.

Palavras-chave: Alcóxido. Síntese Orgânica. Análise instrumental. Caracterização de compostos orgânicos.

ABSTRACTS

VARELA, Elis R. Synthesis of aluminum isopropoxide from commercial aluminum sheet. 2014. 42 f. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Bacharelado em Química) –Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

It presents the synthesis of an aluminum alkoxide, aluminum isopropoxide, taking as a starting material a mixture of commercial sheets of aluminum, new and used sheets. In this study the illustration of the mechanism of the synthesis reaction of aluminum isopropoxide was proposed. The ways to characterize the substance through infrared spectrometry on different types of sample holder was studied. It brings caught as a result of the instrumental analysis and some independent observations of these methods about the characteristic of the substance.

Keywords: Alkoxide. Organic synthesis. Instrumental analysis. Characterization of organic compounds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Mecanismo 1: reação a partir com cloreto de alumínio.....	16
Figura 2- Mecanismo 2: reação a partir da amálgama Al/Hg	17
Figura 3- Estrutura molecular do isopropóxido de alumínio (monômero).....	18
Figura 4-Estrutura molecular dimérica do isopropóxido de alumínio.....	18
Figura 5-Estrutura molecular tetramérica do isopropóxido de alumínio.	18
Figura 6- Estrutura trimérica do isopropóxido de alumínio.....	18
Figura 7-Reação Meerwein–Ponndorf–Verley.....	19
Figura 8-Reação de oxidação de Oppenauer.....	19
Figura 9 - Espectro padrão de Isopropóxido de alumínio em disco de KBr.....	27
Figura 10- Espectro obtido para a amostra do ensaio I, (1)	28
Figura 11- Espectro obtido para amostra do ensaio I (2)	28
1-Desprendimento de hidrogênio durante a reação.	29
2- Isopropóxido de alumínio liquefeito ao final da destilação.	30
3- Isopropóxido de alumínio sólido.....	31
Figura 12- Espectro padrão para o isopropanol	32
Figura 13- Espectro para isopropóxido de alumínio suspenso em isopropanol.(1) ...	32
Figura 14-Espectro para isopropóxido de alumínio suspenso em isopropanol (3)	33
Figura 15-Espectro para isopropóxido de alumínio suspenso em isopropanol (2)	33
Figura 16- Espectro padrão para o isopropóxido de alumínio suspenso em Nujol....	34
Figura 17- Espectro para isopropóxido suspenso em Nujol	35
Figura 18-Espectro padrão para isopropóxido de alumínio no disco de KBr.....	36
Figura 19-Espectro obtido para isopropóxido de alumínio (amostra) em KBr (2).....	37
Figura 20- Espectro obtido para isopropóxido de alumínio (amostra) em KBr (1).....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixas de absorção para ligações específicas presentes nas moléculas de isopropóxido de alumínio e isopropanol.	22
Tabela 2 - Condições de análise IF-FT para ensaio I realizado em duplicata.	24
Tabela 3 - Condições de análise IF-FT para ensaio II – isopropanol em triplicata	25
Tabela 4 - Condições de análise IF-FT para ensaio II - nujol	25
Tabela 5 - Condições de análise IF-FT para ensaio II – KBr em duplicata	26

LISTA DE SIGLAS

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

KBr- Brometo de potássio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 ALUMÍNIO	14
3.2 ISOPROPÓXIDO DE ALUMÍNIO	15
3.2.1 Mecanismo 1: Reação a partir da formação de cloreto de alumínio.....	15
3.2.2 Mecanismo 2: Reação a partir da amálgama Al/Hg	17
3.3 APLICAÇÕES DO ISOPROPÓXIDO DE ALUMÍNIO	19
3.3.2 Oxidação de Oppenauer	19
3.3.1 Reação Meerwein–Ponndorf–Verley	19
3.3.3 Síntese sol-gel.....	20
3.4 ESPECTROSCOPIA EM INFRAVERMELHO	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 ENSAIO I.....	23
4.2 ENSAIO II.....	23
4.3 ANÁLISE INSTRUMENTAL: ESPECTROMETRIA EM INFRAVERMELHO	24
4.3.1 Ensaio I	24
4.3.2 Ensaio II	25
4.3.2.1 Análise I - Amostra suspensa em isopropanol (triplicata).....	25
Condições de análise apresentadas na tabela 3.....	25
4.3.2.2 Análise II – Amostra suspensa em Nujol.....	25
Condições de análises apresentadas na tabela 4.....	25
4.3.2.3 Análise III – Amostra em pastilhas de KBr (Brometo de potássio)	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 ENSAIO I.....	26
5.1.1 Reação de Síntese do isopropóxido de alumínio	26
5.1.2 Purificação do isopropóxido de alumínio	26
5.1.3 Caracterização do produto por espectroscopia em infravermelho	27
5.2 ENSAIO II.....	29

5.2.1 Reação de síntese do isopropóxido de alumínio.....	29
5.2.2 Purificação do isopropóxido de alumínio.....	30
5.2.3 Espectros obtidos em infravermelho obtidos para ensaio II.....	31
5.2.3.1 Espectros da análise I – Amostra em isopropanol.	31
5.2.3.2 Espectros da análise II – Amostra em Nujol.....	34
5.2.3.3 Espectros da análise III – Amostra em KBr.....	36
6 CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

O estudo da substância em questão é importante para compreender o funcionamento da síntese orgânica. Com esta ferramenta é possível obter em laboratório muitos compostos orgânicos, sejam eles naturais ou não. Além disso, é uma ferramenta multidisciplinar, pois, envolve diversas áreas de estudo, principalmente da química. (OLIVEIRA; CORREIA, 2011)

O presente trabalho aborda como tema principal a síntese de isopropóxido de alumínio, onde serão apresentados os conceitos a respeito deste alcóxido, tais como, sua síntese, caracterização e aplicações. Testa uma metodologia adaptada e trabalha com espectroscopia em infravermelho na identificação e caracterização do isopropóxido de alumínio após a sua síntese juntamente com os estudos realizados sobre o isopropóxido de alumínio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar isopropóxido de alumínio a partir de folhas de alumínio comerciais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar isopropóxido de alumínio testando uma metodologia modificada e adaptada para as condições locais.
- Comprovar a obtenção do isopropóxido de alumínio através da espectroscopia em infravermelho.
- Descrever ou propor os mecanismos de reação de formação do isopropóxido de alumínio

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ALUMÍNIO

O alumínio é o elemento pertencente à família 13 na tabela periódica, é um metal leve (densidade= $2,70 \text{ g/cm}^3$) e resistente à oxidação devido a sua alta reatividade com o oxigênio da atmosfera formando uma camada de óxido de alumínio sobre a superfície do metal. Seu ponto de fusão é a 660°C . Apresenta elevada resistência mecânica e alta condutibilidade térmica. (ABAL, 2014)

O alumínio é encontrado na natureza em uma rocha denominada de bauxita, rica em óxido de alumínio. O químico dinamarquês Hans Christian Oersted, foi o primeiro a isolar o metal. Do campo de mineração, a rocha é levada à indústria de alumínio que irá processar a bauxita e extrair a alumina pelos processos químicos inventados por Carl Joseph Bayer. Da alumina é extraído o alumínio por eletrólise, processo inventado por Charles Martin Hall e Paul Heroult, o metal liquefeito é levado para a fundição onde ao final do processo pode sair na forma de lingotes, blocos, folhas, etc. Outros processos podem ser aplicados para alterar as propriedades do alumínio. (ABAL, 2014)

O alumínio pode ser produzido a partir de uma fonte diferente da forma primária, a partir de alumínio proveniente de lixo reciclável. O Brasil é líder mundial na reciclagem de latas de alumínio desde o ano de 2001, reciclando no ano de 2012, 98,3% das embalagens consumidas no ano de 2011. (ABAL, 2014)

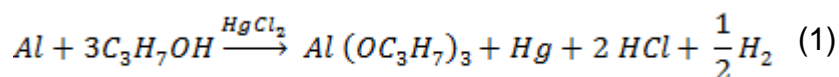
Por ser infinitamente reciclável e por suas características, o alumínio tem muitas vantagens, tornando-se interessante a diversas aplicações e soluções sustentáveis, pois, ele está presente no nosso cotidiano como na área de saúde, comunicações, transporte, alimentação, entres outros. (ABAL, 2014)

3.2 ISOPROPÓXIDO DE ALUMÍNIO

O isopropóxido de alumínio é um alcóxido de alumínio e é formado na reação de alumínio com isopropanol na presença de um catalisador, por exemplo, iodo ou cloreto mercúrico. É necessário um catalisador devido à baixa eletropositividade do alumínio. Na reação de formação do isopropóxido de alumínio, o hidrogênio da hidroxila do isopropanol é substituído pelo alumínio. (BRADLEY; MEHROTRA; ROTHWELL; SINGH, 2001).

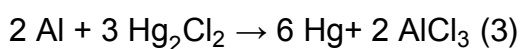
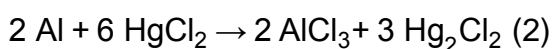
O isopropóxido de alumínio ($C_9H_{21}AlO_3$) é uma substância sólida, branca. A temperatura de ebulição é 135°C a 10 mmHg. Seu peso molecular é 204, 243 g/mol e seu ponto de fusão é 119°C . (91th HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 2010-2011).

A reação de formação do isopropóxido de alumínio é representada na equação (1) abaixo. (BROWN; MAZDIYASNI, 1969)



Os mecanismos 1 e 2 pressupõem a interação entre as moléculas, apresentando o produto principal formado (isopropóxido de alumínio) e os produtos secundários da reação em cada caso.

3.2.1 Mecanismo 1: Reação a partir da formação de cloreto de alumínio



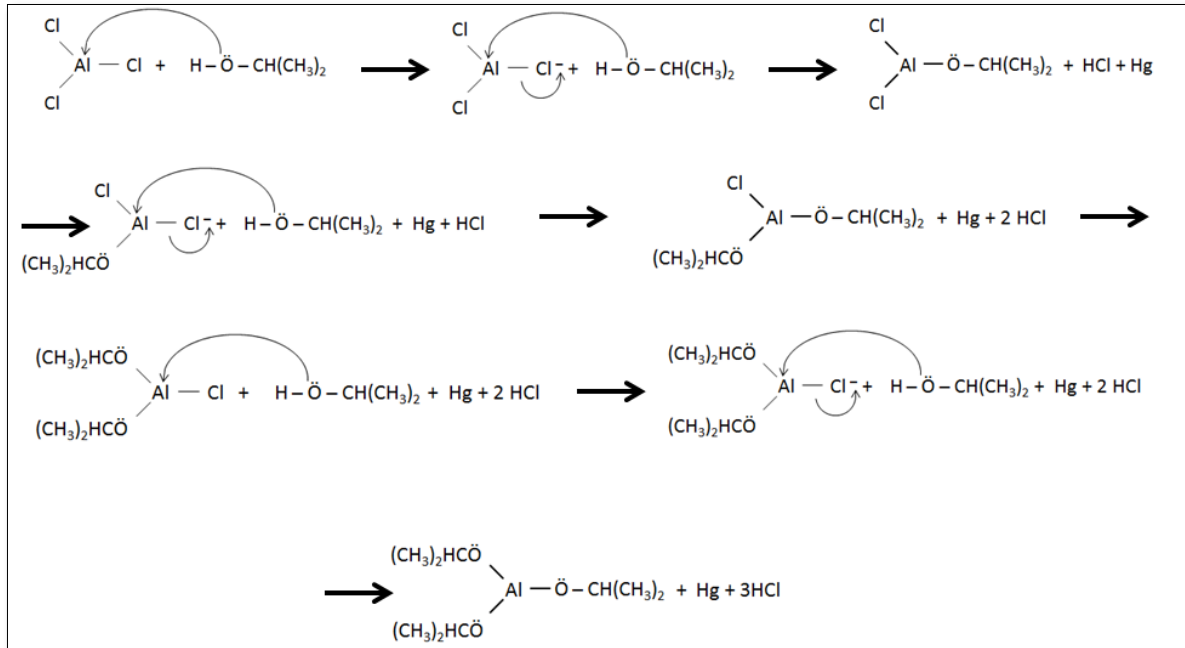


Figura 1- Mecanismo 1: reação a partir do cloreto de alumínio

Fonte: autoria própria

O mecanismo 1 apresenta um mecanismo presumindo que a formação do isopropóxido aconteça a partir da formação do cloreto de alumínio no meio. Como é observado na equação (2), o cloreto mercúrico reage com o alumínio formando o cloreto de alumínio e o cloreto mercuroso (calomelano), calomelano ao ser formado também irá reagir com o alumínio produzindo o cloreto de alumínio, dessa forma nas duas reações haverá formação de cloreto de alumínio que posteriormente pode reagir com o isopropanol formando o isopropóxido de alumínio, como apresentado no mecanismo (1). Nota-se ainda na equação (2) a formação de mercúrio metálico, que pode reagir e contribuir para a formação do isopropóxido de alumínio. O esquema para esta reação será descrito a seguir no mecanismo (2).

3.2.2 Mecanismo 2: Reação a partir da amálgama Al/Hg

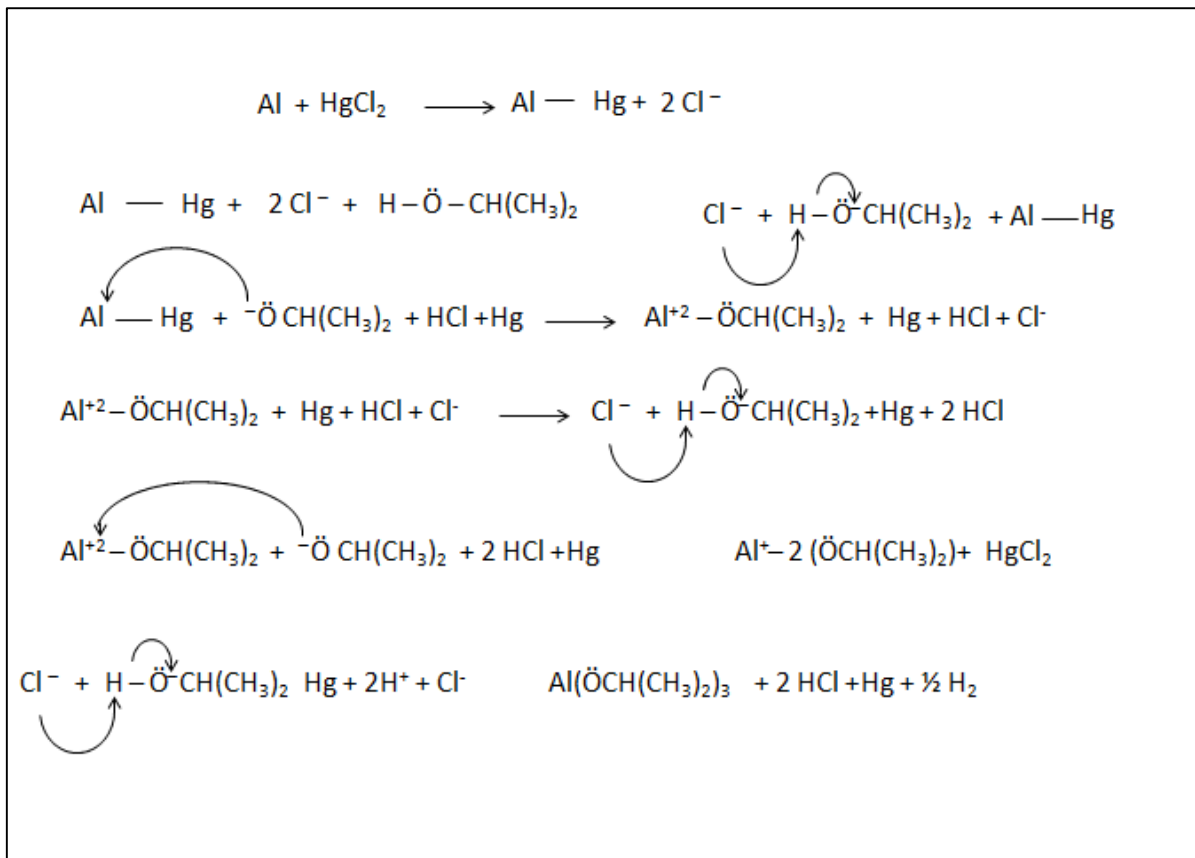


Figura 2- Mecanismo 2: reação a partir da amálgama Al/Hg

Fonte: autoria própria

“O cloreto de mercúrio II forma uma amálgama com o alumínio que reage com o isopropanol, formando o isopropóxido de alumínio.” (BRADLEY; MEHROTRA; ROTHWELL; SINGH, 2001).

O mercúrio formado no mecanismo 1 também pode reagir com o alumínio, este último, posteriormente reage com o isopropanol e assim pode formar o isopropóxido de alumínio, como apresentado no mecanismo 2. O íon cloreto liberado no meio contribui para a substituição do hidrogênio ligado ao oxigênio do isopropanol pelo alumínio.

“Nos dois mecanismos observa-se a formação de íons hidrogênio, contribuindo para o abaixamento do pH, facilitando a formação da amálgama Al/Hg.” (BESSONE, 2006)

“O cloreto de alumínio formado na reação atua como um ácido de Lewis, pois, ele pode receber um par eletrônico devido ao seu orbital de menor energia vazio. O

isopropanol atua como uma base de Lewis, doando o par de eletrônico não compartilhado.” (MCMURRY, 2011, p 61)

O isopropóxido de alumínio é encontrada na forma, dimérica, trimérica e tetramérica. Não foi encontrado isopropóxido de alumínio na forma monomérica (Figura 3). A forma dimérica (Figura 4) do isopropóxido ocorre na fase de vapor e liquefeita em temperaturas altas, enquanto que a trimérica (Figura 6) ocorre na fase liquefeita e a forma tetramérica (figura 5) ocorre na fase sólida, tido como um fenômeno de “envelhecimento”, ou seja, o isopropóxido trimérico que ocorre na fase liquefeita enquanto resfria lentamente forma o tetrâmero. (SHINER, WHITTAKER, FERNANDEZ, 1963) (KLEINSCHMIDT; SHINER; WHITTAKER, 1973) (WENGROVIUS, J.H., ET AL, 1986) (OLIVER; PHILLIPS; WORRALL,1969) (91th HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 2010-2011)

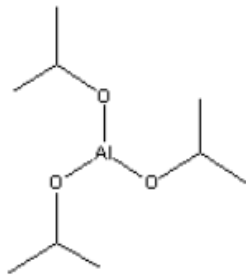


Figura 3- Estrutura molecular do isopropóxido de alumínio (monômero)

Fonte: 91st HANBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 2010-2011.

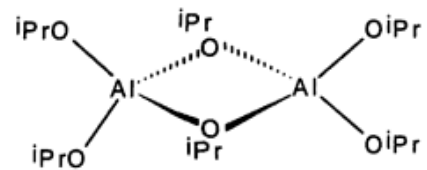


Figura 4-Estrutura molecular dimérica do isopropóxido de alumínio.

Fonte: BRADLEY; MEHROTRA; ROTHWELL; SINGH, 2001

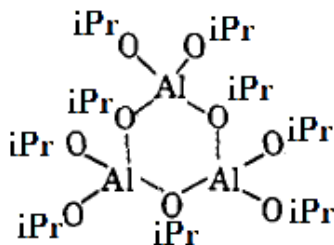


Figura 6- Estrutura trimérica do isopropóxido de alumínio.

Fonte: SHINER; WHITTAKER; FERNANDEZ, 1963.

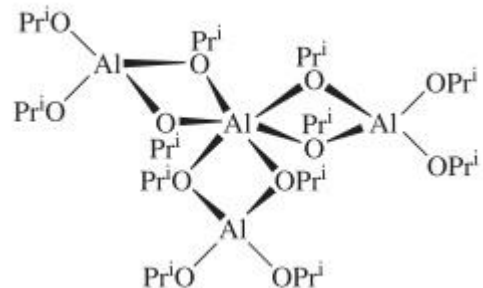


Figura 5-Estrutura molecular tetramérica do isopropóxido de alumínio.

Fonte: BRADLEY; MEHROTRA; ROTHWELL; SINGH, 2001

3.3.3 Síntese sol-gel

O isopropóxido de alumínio é utilizado em sínteses sol-gel de diversos óxidos. Alguns exemplos de aplicação de isopropóxido como matéria prima no processo sol-gel é no processo de obtenção de um óxido com grande utilidade na indústria, o óxido de alumínio que pode ser sintetizado através deste método utilizando o isopropóxido de alumínio como matéria prima (BAHLAWANE, WATANABE, 2000) A reação de isopropóxido com outras matérias primas como acetato de estrôncio, óxido de európio e óxido de disprósio, pode-se obter o $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fósforo, composto com propriedade luminescente. (LU; LI; XIONG; WANG; YIN, 2004).

3.4 ESPECTROSCOPIA EM INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho é muito aplicada na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos. No espectro eletromagnético observa-se que a região pertencente ao infravermelho está entre 12800 cm^{-1} a 10 cm^{-1} , sendo dividida em região do infravermelho próximo (12800 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}), região do infravermelho médio (4000 cm^{-1} a 200 cm^{-1}), região do infravermelho distante (200 cm^{-1} a 10 cm^{-1}). (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Porém, apenas parte da região do infravermelho é utilizada na espectroscopia no infravermelho, que é chamada região vibracional do infravermelho. Neste nível de baixa energia são observadas transições de energia vibracional dentro das moléculas, em sua maioria que apresentam ligações covalentes. A faixa que corresponde ao infravermelho vibracional está compreendida entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . As vibrações podem ser classificadas em estiramento (simétrico e assimétrico) e dobramento (no plano e fora do plano). (PAVIA, LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2012).

Para uma ligação de uma molécula absorver energia no infravermelho, ela deve ter um momento de dipolo. Cada molécula apresentará um espectro, nunca idêntico à outra mesmo que se trate da mesma molécula. Se ao comparar dois espectros e as absorções forem as mesmas, podem-se tratar da mesma molécula.

Estas absorções (picos) fornecem informações à respeito da estrutura da molécula (PAVIA, LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2012).

O espectrômetro de infravermelho é o instrumento que mede a absorção no infravermelho. Eles apresentam dois tipos: espectrômetro dispersivo e o espectrômetro com transformada de Fourier. Será tratado apenas sobre o espectrômetro com transformada de Fourier, o qual foi utilizado neste trabalho.

O espectrômetro com transformada de Fourier é constituído de uma fonte de radiação no infravermelho, interferômetro de michelson, compartimento de amostra e detector. Neste instrumento é gerado o interferograma, que contém todas as frequências que formam o espectro infravermelho, que podem ser separadas por transformada de Fourier.

Para a amostra ser analisada no instrumento, ela necessita de um suporte. Este suporte pode ser sólido ou líquido. O suporte sólido é uma pastilha produzida a partir de um sal submetido a uma grande pressão por uma prensa. O sal comumente utilizado é o brometo de potássio, seco. O sal é misturado com a amostra previamente triturada e livre de umidade em um gral de ágata. A mistura é acondicionada no acessório e levada a prensa. Posteriormente levada ao equipamento, caso a pastilha apresente boas condições (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

O suporte líquido para a amostra consiste em uma suspensão da mesma em um líquido (solvente) ou óleo de moagem, como por exemplo, o Nujol®, um óleo mineral composto de hidrocarbonetos de cadeia grande, tendo massa molecular elevada. A amostra deve ser moída finamente e misturada com o solvente em gral de ágata. Essa mistura é acondicionada ao acessório para líquidos. O acessório consiste em duas janelas de brometo de potássio, onde a amostra é inserida entre elas e estas são levemente pressionadas (SILVERSTEIN; WEBSTER, KIEMLE, 2007).

É importante a ausência de umidade na amostra, nos solventes e óleos de moagem, pois, a presença de água gera absorções de interferência. Os materiais de manipulação e acessórios do instrumento devem ser devidamente limpos antes e após as análises. A temperatura da sala e umidade devem ser controladas.

A tabela 1, apresenta os números de onda utilizados na caracterização do isopropóxido de alumínio e isopropanol.

Tabela 1 - Faixas de absorção para ligações específicas presentes nas moléculas de isopropóxido de alumínio e isopropanol.

Tipo de ligação	Faixa de absorção (cm⁻¹)
C-O	1375, 1365, 1170, 1150, 980, 950.
Al-O	Acima de 1000, 1033
Al-O (estiramento)	539-699
CH ₃ (estiramento simétrico)	2872
CH ₃ (stiramento assimétrico)	2962
C-C	1200
CH ₃ (dobramento)	1450 e 1375
OH	3400-3300
C-O-H	1440 e 1220
Alcoóis secundários saturados estiramento	1100

Fonte: (PAVIA, LAMPMAN; KRIZ; VYVYAN, 2012); (YOO; YOON; JANG; LEE; HONG; JUN, 2006)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia é dividida em dois ensaios, onde nestes ensaios as quantidades de reagentes utilizadas na síntese são diferentes.

4.1 ENSAIO I

Em um balão de fundo redondo com dupla saída de 100 mL, foi acoplado um condensador de refluxo e foi adicionada 1g de folha de alumínio picado. Em seguida, solubilizou-se 7,5 mg de cloreto de mercúrio II em 40 mL de isopropanol, esta mistura depois de pronta foi adicionada ao mesmo balão, que foi encerrado com uma rolha com termômetro acoplado.

O balão fechado com a mistura foi aquecido através de manta térmica e o refluxo foi mantido até o fim da reação. Após o término da reação, com auxílio de uma bomba de vácuo, iniciou-se a destilação dos componentes, na faixa de temperatura de 82°C até 130°C, o produto destilado foi recolhido em um balão de fundo redondo de 100 mL. O produto destilado foi guardado em um frasco âmbar em local seco e alguns dias em um congelador, para averiguar cristalização (VOGEL, 1989).

4.2 ENSAIO II

Em um balão de fundo redondo de dupla saída de 250 mL, um condensador de refluxo foi acoplado e foram adicionados 14 g de folha de alumínio picada. Através de uma seringa foram inseridos dentro do balão 150 mL de isopropanol previamente misturado com 0,2525 g de cloreto de mercúrio II, que foi rapidamente encerrado com uma rolha com termômetro acoplado, que em seguida, sob refluxo, foi aquecido em manta térmica. Após o término da reação, o condensador de refluxo foi substituído por um condensador de bolas para destilação de isopropanol, na faixa de temperatura de 82°C a 150°C. Em seguida, o condensador foi retirado, e em seu lugar foi acoplado um adaptador para destilação a vácuo. Condições de destilação: pressão de 10 mmHg e temperatura de 202°C. O produto foi recolhido em um balão de fundo redondo de 100 mL. Antes de remover do sistema o balão contendo o

produto, esperou-se a temperatura do sistema chegar à temperatura ambiente. Após remover o balão, este foi bem selado para não haver contato com a água da atmosfera. (VOGEL, 1989).

4.3 ANÁLISE INSTRUMENTAL: ESPECTROMETRIA EM INFRAVERMELHO

A utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho é de extrema importância na atualidade, tanto em análises rotineiras em laboratórios de síntese orgânica, catálise e materiais de instituições de pesquisa, quanto em centros de pesquisa e em controle de qualidade.

As análises de espectrometria na região do infravermelho foram registradas em espectrômetro Perkin Elmer com transformada de Fourier, modelo Frontier (Central de Análises – UTFPR/PB).

4.3.1 Ensaio I

A análise da amostra foi realizada em duplicata. As condições de análise estão na tabela 2.

Tabela 2 - Condições de análise IF-FT para ensaio I realizado em Duplicata.

Suporte de amostra	Pastilhas de Brometo de potássio (KBr)
Branco	Brometo de potássio (KBr)
Faixa de leitura	4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}
Resolução	1
Acumulações	32

Fonte: autoria própria.

4.3.2 Ensaio II

4.3.2.1 Análise I - Amostra suspensa em isopropanol (triplicata).

Condições de análise apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Condições de análise IF-FT para ensaio II - isopropanol

	Janelas de brometo de potássio
Suporte de amostra	
Branco	Isopropanol
Faixa de leitura	4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}
Resolução	4
Acumulações	32

Fonte: autoria própria.

4.3.2.2 Análise II – Amostra suspensa em Nujol.

Condições de análises apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Condições de análise IF-FT para ensaio II - nujol

	Placas de brometo de potássio (KBr)
Suporte de amostra	
Branco	Nujoll
Faixa de leitura	4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}
Resolução	4
Acumulações	32

Fonte: autoria própria.

4.3.2.3 Análise III – Amostra em pastilhas de KBr (Brometo de potássio)

Condições de análise do isopropóxido de alumínio em pastilhas de KBr estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5 - Condições de análise IF-FT para ensaio II - KBr

Suporte de amostra	Pastilhas de KBr
Branco	Brometo de potássio (KBr)
Faixa de leitura	4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹
Resolução	4
Acumulações	32

Fonte: autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ENSAIO I

5.1.1 Reação de Síntese do isopropóxido de alumínio

A reação foi mantida sob refluxo, durante 4 horas, onde observou-se a formação de uma pasta cinzenta, tida como ponto final da reação.

5.1.2 Purificação do isopropóxido de alumínio

Após o término da reação, todo produto foi destilado, restando apenas uma borra cinzenta. O produto destilado foi armazenado em frasco escuro que posteriormente o mesmo foi submetido ao congelamento. Em ambos, ambientes

com temperatura ambiente e temperaturas abaixo de zero não se averiguou formação de cristais.

A borra residual após alguns dias armazenada apresentou-se como cristais pequenos transparentes em pouquíssima quantidade e com característica higroscópica. Uma vez preparado o isopropóxido de alumínio, este foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho.

5.1.3 Caracterização do produto por espectroscopia em infravermelho

Do produto obtido da reação de síntese do isopropóxido de alumínio e da borra residual desta reação, somente o cristal formado na borra foi utilizado para análise, pois, o líquido não cristalizou e a cristalização é uma característica do isopropóxido de alumínio, como citado por diversos autores na literatura. O líquido também apresentou o odor característico do isopropanol. Desta forma pode-se afirmar que o líquido se tratava do isopropanol em excesso utilizado na reação.

Com a hipótese de o isopropóxido estar presente no produto líquido descartado, foram realizadas análises do cristal obtido na borra residual, a fim de caracterizar a estrutura da substância obtida. As análises foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho. Os espectros 1 e 2 da amostra e - espectros padrões ao lado, referente ao isopropóxido de alumínio (Figura 1) correspondem ao resultado da análise em duplicata da amostra.

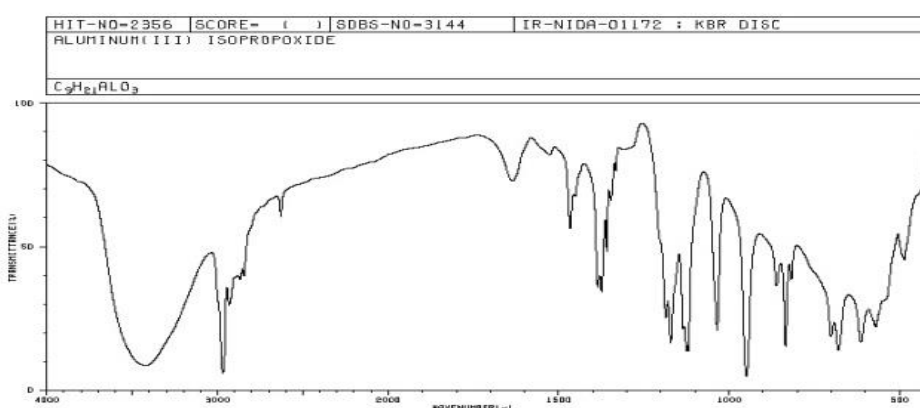


Figura 9 - Espectro padrão de Isopropóxido de alumínio em disco de KBr.

Fonte: SDDBS < sdbs.db.aist.go.jp >

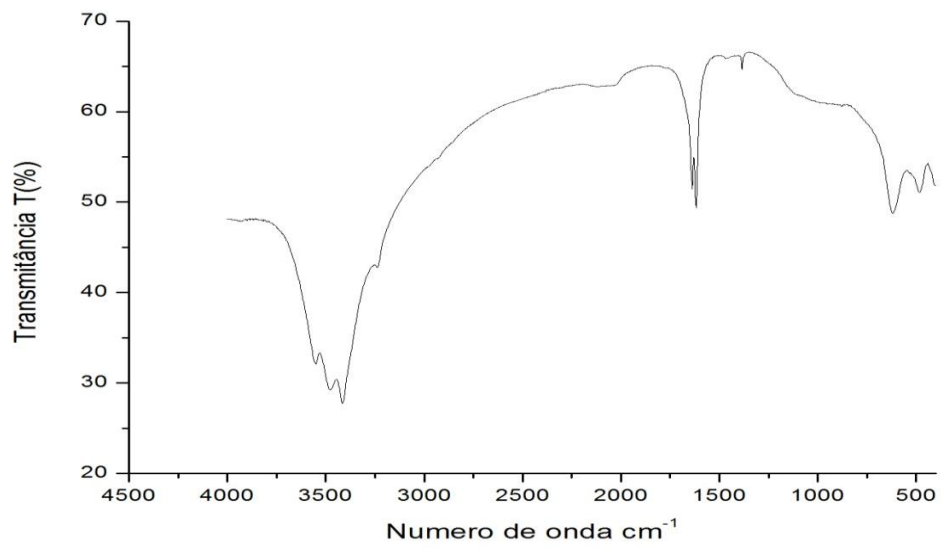


Figura 10- Espectro obtido para a amostra do ensaio I, (1)
Fonte: autoria própria.

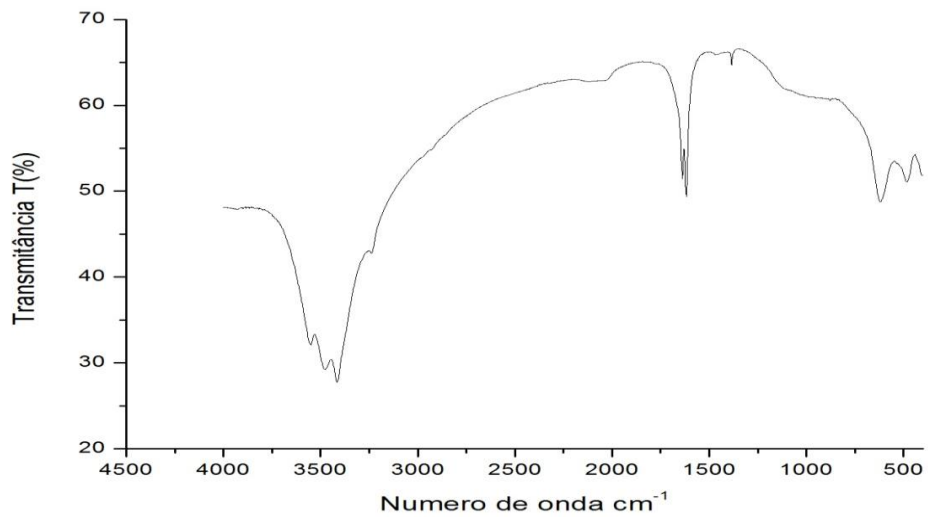


Figura 11- Espectro obtido para amostra do ensaio I (2)
Fonte: autoria própria.

Com estes resultados, não se prosseguiu com as análises, pois, afirma-se que a substância em questão não se trata do isopropóxido de alumínio, indicando que o composto preparado poderia ter decomposto ou nem ter sido formado.

O insucesso da reação pode estar ligado à principalmente a proporção inadequada de reagentes em especial a baixa quantidade de alumínio e excesso de isopropanol e também alguma falha durante a destilação à vácuo. Os cristais formados, provavelmente, podem ser associados ao hidróxido de alumínio.

5.2 ENSAIO II

5.2.1 Reação de síntese do isopropóxido de alumínio

Durante a reação de síntese do isopropóxido de alumínio foi observado uma fervura (imagem 1), tratando-se do desprendimento de gás hidrogênio como prevista pela equação (1). Com o decorrer da reação o alumínio foi sendo consumido e a coloração da mistura tornava-se cada vez mais cinza. Finalizou-se a reação - após 3 horas, quando percebeu-se que todo o alumínio havia sido consumido e a mistura – apresentou-se com uma coloração cinza escura, com estes indicativos interrompeu-se o aquecimento e procedeu-se à purificação da substância.



1-Desprendimento de hidrogênio durante a reação.

5.2.2 Purificação do isopropóxido de alumínio

O processo de purificação de isopropóxido de alumínio foi feito através da destilação. Após o término da reação o condensador de refluxo foi substituído por um condensador de destilação para dar procedência à retirada de isopropanol restante da mistura. Aproximadamente 50 mL de isopropanol foram destilados, a destilação foi interrompida assim que se percebeu que não havia passagem de isopropanol pelo condensador e a houve aumento na temperatura do sistema. Para dar procedência à segunda parte, conectou-se o balão a bomba de vácuo. O produto obtido da destilação à vácuo saiu com uma característica líquido-viscosa (imagem 2), ao término do processo, foram recolhidos aproximadamente 50 mL de isopropóxido de alumínio. O restante da pasta cinzenta foi transferido para um frasco e armazenado.



2- Isopropóxido de alumínio liquefeito ao final da destilação.

O isopropóxido de alumínio foi armazenado. Após três dias, verificou-se que o líquido viscoso cristalizou-se totalmente, formando-se pequenos cristais brancos, muito finos (imagem 3). Ao abrir o frasco notou-se odor característico de isopropanol.

Com a confirmação das seguintes características da substância tais como viscosidade do produto em estado líquido após a purificação e a cristalização

ocorrida em poucos dias, procedeu-se à espectroscopia em infravermelho, para caracterização da estrutura do isopropóxido de alumínio.



3- Isopropóxido de alumínio sólido

5.2.3 Espectros obtidos em infravermelho obtidos para ensaio II

Para o ensaio II, a amostra foi analisada em pastilhas de KBr e em suspensão tanto em isopropanol quanto Nujol.

5.2.3.1 Espectros da análise I – Amostra em isopropanol.

A análise foi realizada em triplicata. Observando-se os espectros da análise I, não verificou-se pico em 1033 cm^{-1} específico da ligação Al-O. O espectro 4 (Figura 3) é muito semelhante ao do isopropanol, podendo assim afirmar, que somente o isopropanol foi identificado, sendo um indicativo de pouca amostra em suspensão no isopropanol.

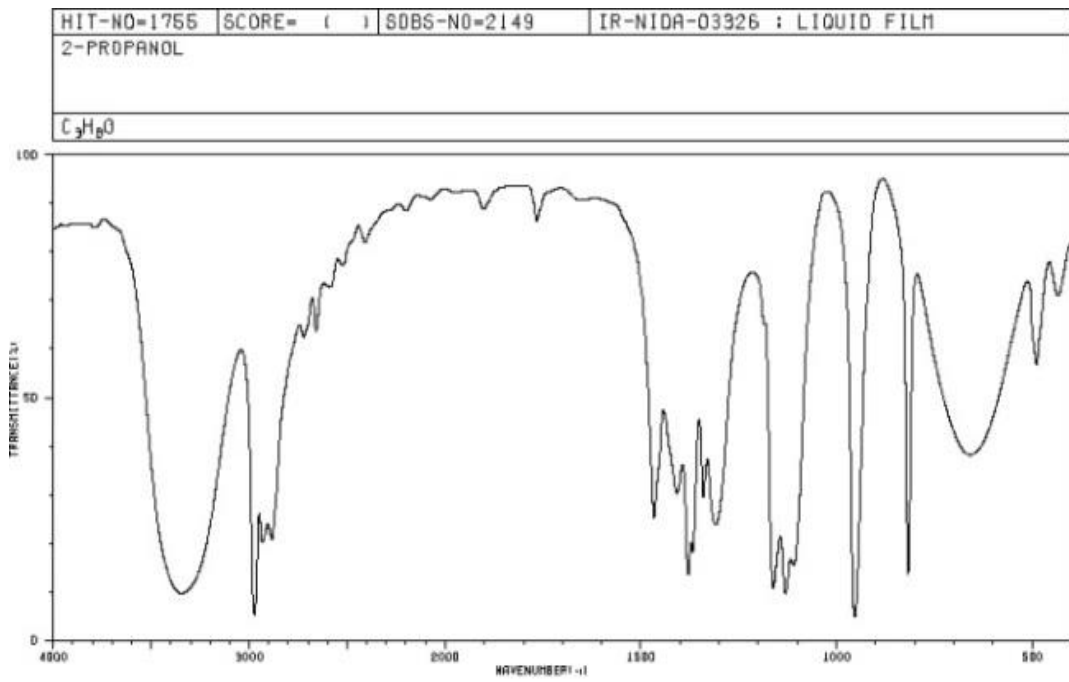


Figura 12- Espectro padrão para o isopropanol

Fonte: SDBS < sdb.sdb.aist.go.jp >

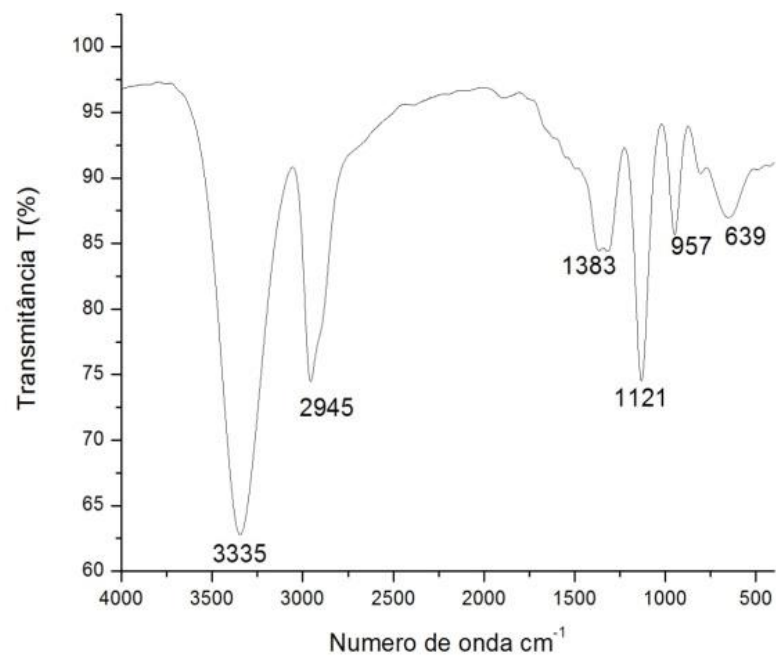


Figura 13- Espectro para isopropóxido de alumínio suspenso em isopropanol.(1)

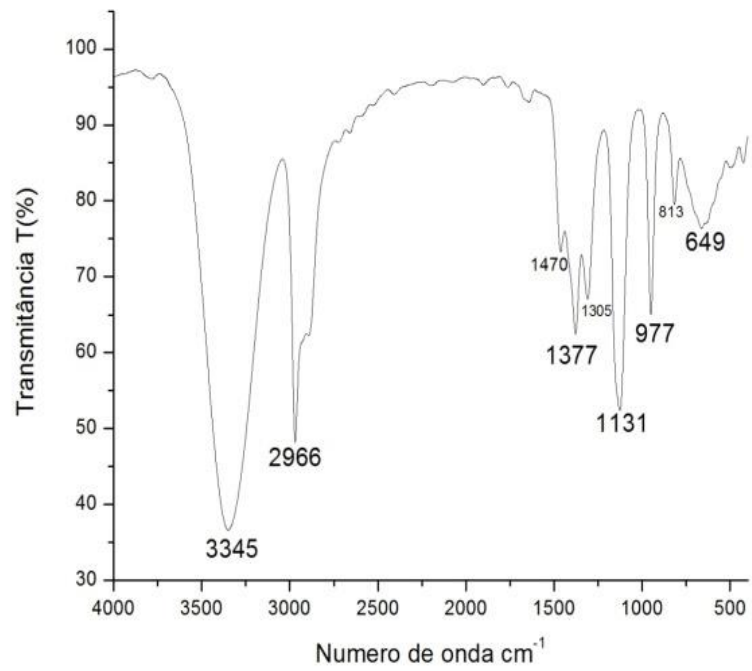


Figura 15-Espectro para isopropóxido de alumínio suspenso em isopropanol
Fonte: autoria própria.

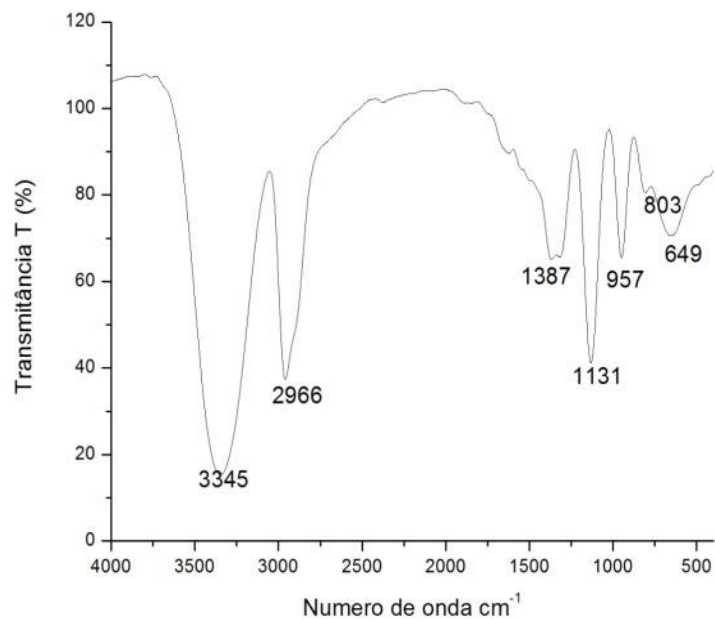


Figura 14-Espectro para isopropóxido de alumínio suspenso em isopropanol (3)
Fonte: autoria própria.

A análise foi realizada em triplicata. Observando-se que os espectros da análise I, não foi verificado o pico em 1033 cm^{-1} específico da ligação Al-O. O espectro 4 é muito semelhante ao do isopropanol, podendo assim afirmar, que somente o isopropanol foi identificado, sendo um indicativo de pouca amostra em suspensão no isopropanol.

5.2.3.2 Espectros da análise II – Amostra em Nujol

Testou se a análise da amostra dispersa em óleo, através da emulsão da mesma em Nujol.

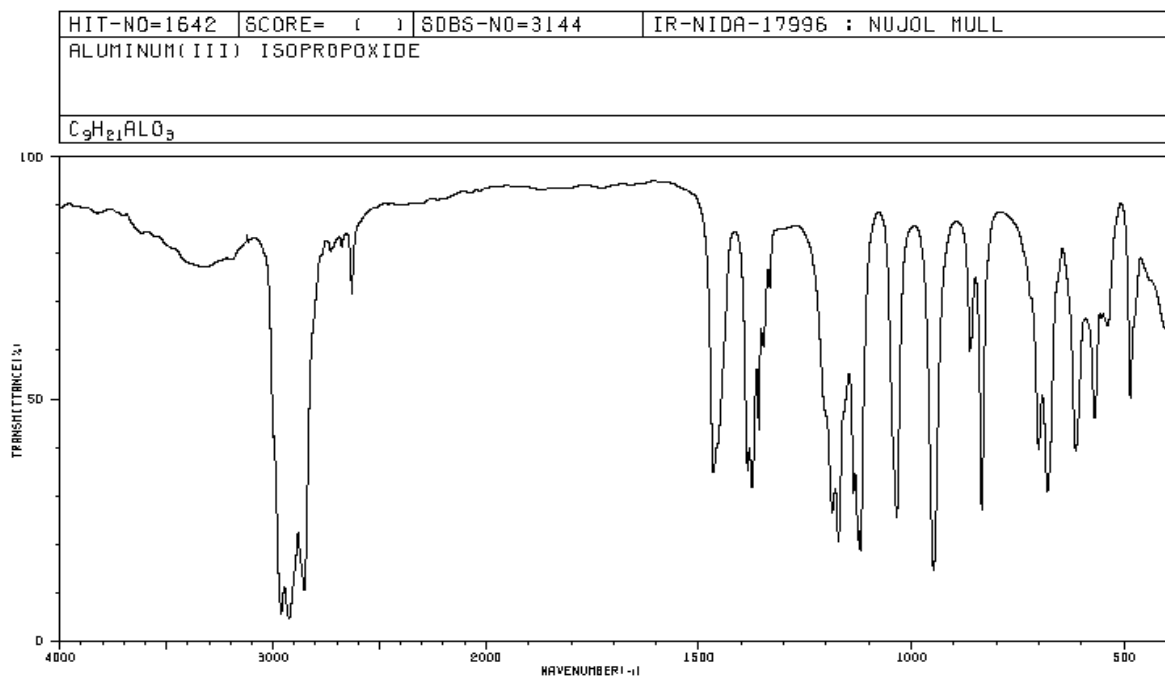


Figura 16- Espectro padrão para o isopropóxido de alumínio suspenso em Nujol.

Fonte: SDBS < sdb.s.db.aist.go.jp >

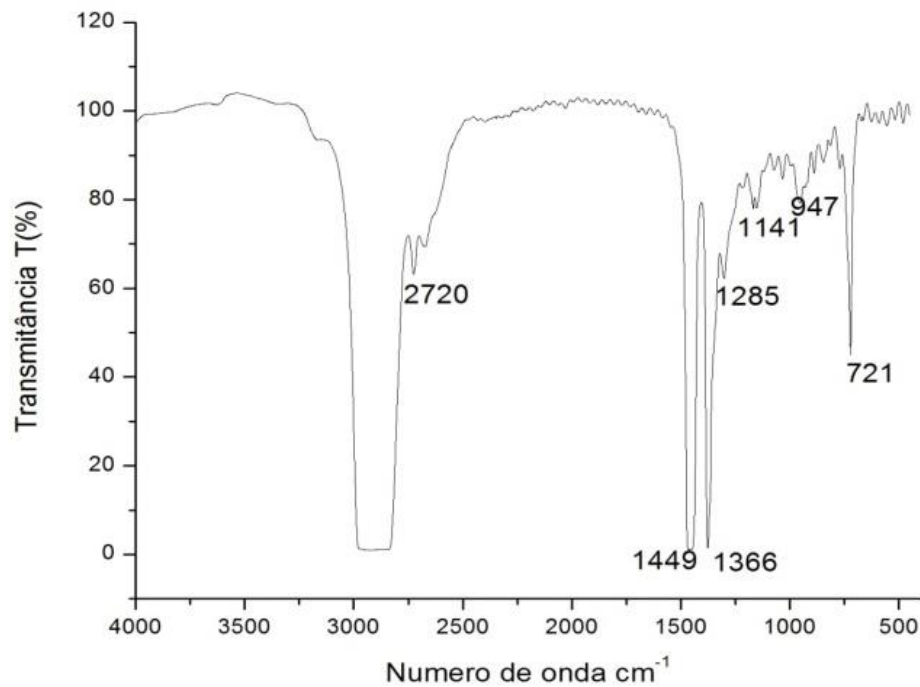


Figura 17- Espectro para isopropóxido suspenso em Nujol

Fonte: autoria própria.

O isopropóxido de alumínio foi suspenso em Nujol e analisado. O nujoll tem picos característicos em aproximadamente 2800 cm⁻¹ (estiramento CH₃), 1500 cm⁻¹ (dobramento CH₂), 1400 cm⁻¹ (dobramento CH₃) e uma banda de cadeia longa em torno de 700 cm⁻¹.

Para o isopropóxido de alumínio o espectro apresenta bandas de absorção em 1037 cm⁻¹ (ligação Al-O), 1162 e 947 (ligações C-O). As absorções para CH₃ ficam sobrepostas pelo espectro do Nujol.

5.2.3.3 Espectros da análise III – Amostra em KBr

Optou-se também pela análise de infra-vermelho, utilizando-se pastilhas de KBr para efeitos de comparação entre os espectros (Figura 4).

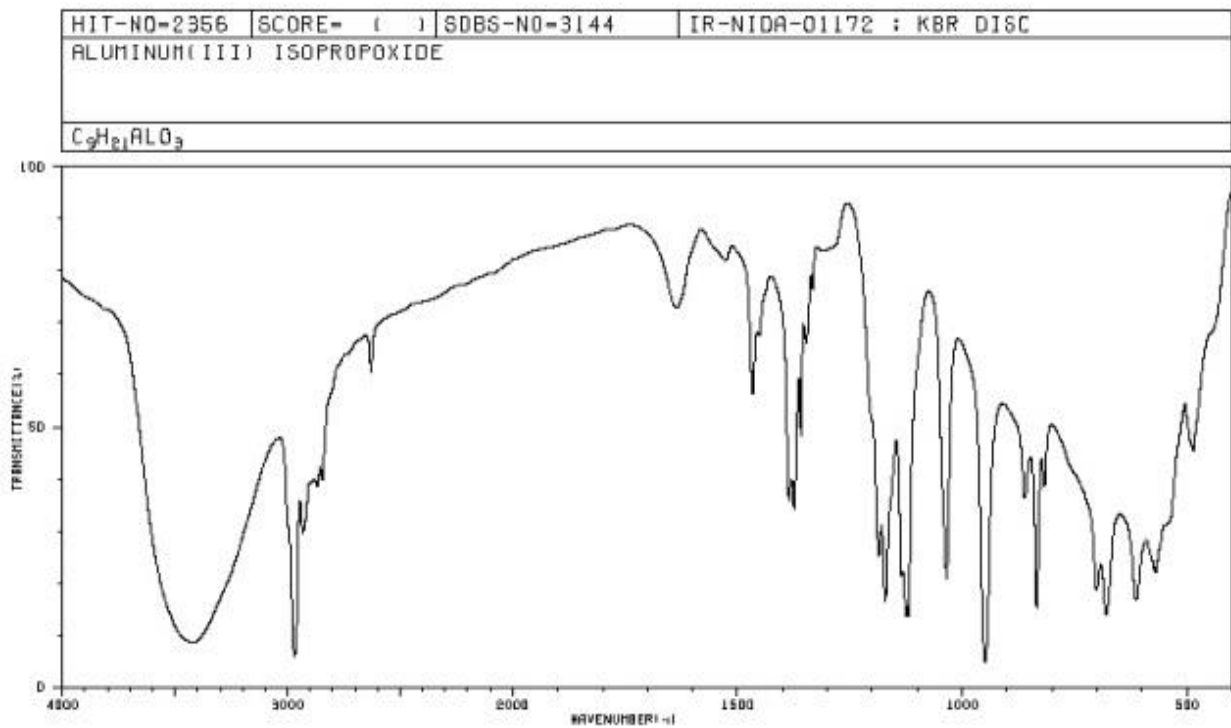


Figura 18-Espectro padrão para isopropóxido de alumínio no disco de KBr.

Fonte: SDBS <sdb.sdb.aist.go.jp>

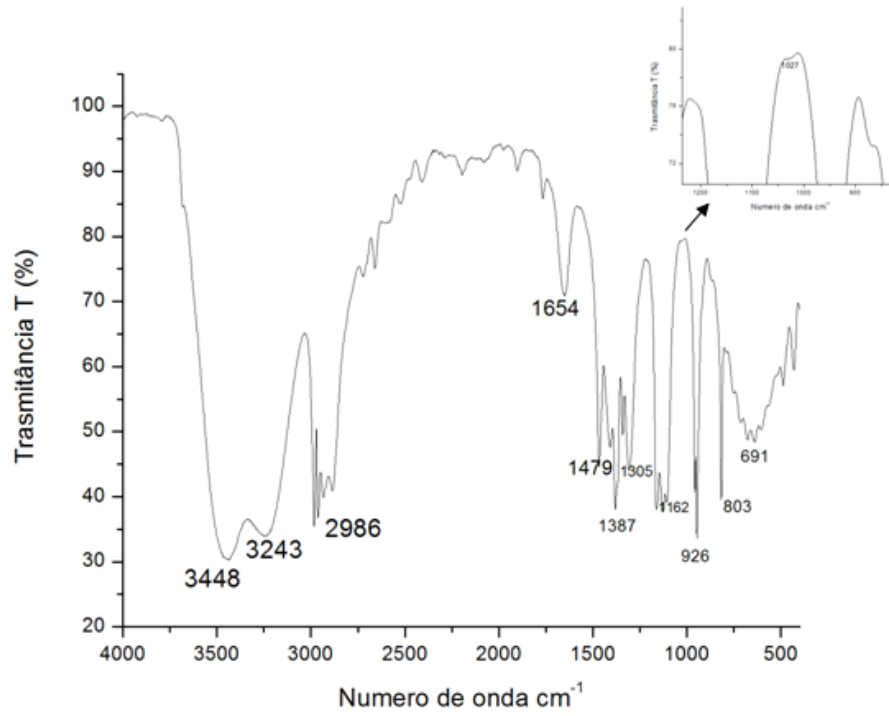


Figura 20- Espectro obtido para isopropóxido de alumínio (amostra) em KBr (1)

Fonte: autoria própria.

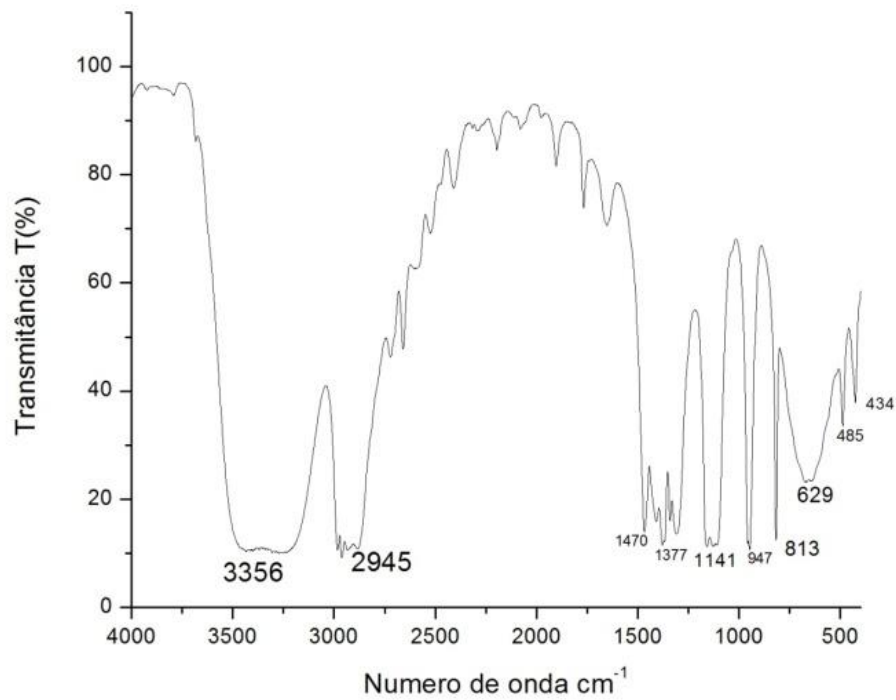


Figura 19-Espectro obtido para isopropóxido de alumínio (amostra) em KBr (2)

Fonte: autoria própria.

A presença de isopropanol junto ao isopropóxido é verificada nos espectros, nas faixas de 1500 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} devido às ligações C-O, na região de absorção para hidroxila na faixa de 3400 cm^{-1} – 3300 cm^{-1} e em 1200 cm^{-1} – 1100 cm^{-1} , para a ligação C-C. Nestas faixas estão presentes os picos característicos para o isopropanol.

Para o isopropóxido de alumínio - foi detectado uma absorção baixa, sutil, na faixa de 1033 cm^{-1} , em ambos os espectros, característica à ligação Al-O.

Em todas as análises realizadas no espectrômetro de infravermelho, as faixas de absorção para o isopropanol estão destacadas e pouca ou nenhuma faixa específica para o isopropóxido de alumínio, o que leva a possibilidade de isopropanol residual na amostra.

É importante ressaltar que, embora sólida, a amostra apresenta odor forte e característico de isopropanol, o que é um indício que ainda há presença do mesmo.

6 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos através do método instrumental, espectroscopia em infravermelho e as observações realizadas durante todo o processo de síntese do isopropóxido de alumínio, conclui-se que o mesmo foi obtido com a presença de impurezas, sendo esta impureza o isopropanol.

Para um uso posterior da substância é necessário proceder à repurificação. É útil fazer uso de outros instrumentos para análise de compostos orgânicos tal como o cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas, instrumento de ressonância magnética nuclear de alumínio na caracterização da substância.

REFERÊNCIAS

Associação Brasileira do Alumínio - ABAL

Disponível em: <<http://abal.org.br/sustentabilidade/reciclagem/reciclagem-no-brasil/>> Acesso: 15 de outubro de 2014.

Associação Brasileira do Alumínio – ABAL

Disponível em: <<http://www.abal.org.br/aluminio/caracteristicas-quimicas-e-fisicas/>> Acesso: 15 de outubro de 2014.

Bahlawane, N.; Watanabe, T. New Sol-gel route for the preparation of pure α alumina at 950°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [9] 2324–26 (2000). Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01556.x/pdf>>. Acesso em: 26 de outubro de 2014.

Bessone, J. B., The activation of aluminium by mercury ions in non-aggressive media. *Corrosion science*. Volume 48, Issue 12, December 2006, Pages 4243–4256. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X06001028>>. Acesso em : 03 de fevereiro de 2014.

Bradley, D. C.; Mehrotra R. C.; Rothwell, I.P.; Singh, A. **Alkoxo and Aryloxo derivatives of metals**. Elsevier, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780121241407>>. Acesso em: 02 de janeiro de 2014.

Brown, L. M.; Mazdiyasni, K.S. Characterization of gas chromatography of alkoxides of aluminum and some group IV elements. *Anal. Chem.*, 1969, 41 (10), pp 1243–1250.

Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60279a023>> Acesso em: 09/11/2014.

Company Bernhagen-chemie:

Disponível em: <<http://www.bernhagen-chemie.de/en/reactionexample.htm>>. Acesso em: 26 de outubro de 2014.

Haynes, W. M.; Lide, D.R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 91 ed. CRC Press, 2011.

Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

Kleinschmidt, D.C.; Shiner jr, V. J.; Whittaker, D.; Interconversion reactions of aluminum isopropoxide polymers. *J. Org. Chem*, 38 (19), pp 3334–3337. 1973. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo00959a020>>. Acesso em: 01 de outubro de 2014.

Lu, Y. et al. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors derived from a new sol–gel route. *Microelectronics Journal* 35, 379–382. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026269203002507>> Acesso em: 26 de outubro de 2014.

McMurry, J. **Química Orgânica, combo**. 7 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

Name- reaction:

Disponível em: <<http://www.name-reaction.com/oppenauer-oxidation>>, Acesso em: 26 de outubro de 2014

Oliveira, C. C.; Correia, C. R. D.; A evolução da química orgânica sintética. Quo vadis?. *Cienc. Cult.* vol.63 no.1 São Paulo Jan. 2011 Disponível em: <http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?pid=S0009-67252011000100013&script=sci_arttext> Acesso em: 26 de novembro de 2014.

Oliver, J. G.; Phillips P. K.; Worrall I. J. Studies into the constitution of aluminum isopropoxide. *Journal of inorganic nuclear chemistry*, Vol 31 p. 1609 to 1613. 1969. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022190269803751>>. Acesso: 16 de outubro de 2014.

Pavia, D. L; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J.A. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 1 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

Shiner, V. J.; Jr. Whittaker, D; Fernandez V.P. The structures of some aluminum alcóxides. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (15), pp 2318–2322. 1963. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00898a028>>. Acesso em: 14 de janeiro de 2014.

Silverstein, R. M; Webster, F. X.; Kiemle, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Disponível em: <<http://sdb.sdb.aist.go.jp>>. Acesso em: 15 de outubro de 2014

Vogel, A. I. **Textbook of practical organic chemistry**. 5 ed. England: Longman Scientific & Technical, 1989.

Wengrovius, J.H., et al. Aluminum alkoxide chemistry revisited: synthesis, structures and characterization of several aluminum alkoxide and siloxide complexes. *J. Am. Chem.Soc.* 1986, 108, 982-989. Disponível: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00265a024>>. Acesso em: 09 de novembro de 2014.

Yoo, S-J, et al. Synthesis of aluminum isopropoxide from aluminum dross. *Korean J. Chem. Eng.* 23(4), 683-687, 2006. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2F02706815>>. Acesso em: 02 de novembro de 2013.