

EXTRAÇÃO

META

Apresentar ao aluno as técnicas de purificação e/ou separação de compostos orgânicos por extração.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

estar familiarizado com as técnicas de extração. Conhecer as técnicas por solvente inerte e por solvente quimicamente ativo, extração contínua e descontínua, e extração sólido-líquido e líquido-líquido. Dominar a técnica de extração líquido-líquido.

PRÉ-REQUISITOS

Nomenclatura dos compostos orgânicos, propriedades físicas, solubilidade, segurança em laboratório, soluções, forças intermoleculares, ácidos e bases.



Funil de separação utilizado na separação de líquidos miscíveis e na extração de líquido-líquido.
(Fonte: <http://www2.fc.unesp.br>)

INTRODUÇÃO

Olá, hoje vamos tratar de uma técnica da química orgânica que está mais presente em nosso dia a dia do que chegamos a perceber: a extração. Todos os dias nós realizamos extrações em nossa cozinha, seja preparando um cafezinho na cafeteira, seja mergulhando um saquinho de chá em água fervente. Nesse processo, um solvente, no caso a água, remove seletivamente determinados ingredientes do café ou do chá, nos proporcionando aromas e sabores que tornam essas bebidas tão agradáveis. Por definição, a extração é um processo de transferência seletiva de um soluto ou impureza de um meio para um solvente. A extração vem sendo utilizada por muitos anos como uma técnica para a obtenção de diversos produtos naturais, mais não está restrita aos produtos naturais. Outra aplicação importante da extração é na pré-purificação de produtos de síntese orgânica, nesse caso sendo chamada de lavagem. Trata-se de uma extração líquido-líquido feita com água e um solvente orgânico imiscível, onde a água extrai compostos polares presentes como vestígios de ácidos ou bases utilizados na reação, sais e outros subprodutos polares formados. A extração é uma técnica muito útil na purificação de compostos orgânicos, pois podemos separar diferentes compostos por suas polaridades ou suas propriedades químicas como acidez e basicidade. Então, vamos aprender a extrair? Mãos a obra!



A preparação do café é uma extração que nós realizamos todos os dias.
(Fonte: <http://saude.abril.com.br>)

Fluido supercrítico

Um fluido supercrítico é um gás submetido a altas pressões e baixas temperaturas, de forma a conservar algumas propriedades dos gases como viscosidade zero, ao mesmo tempo em que adquire propriedades de líquidos, como capacidade de dissolver um material.

Já vimos que extração é a transferência de um soluto de um meio para um solvente. Mas como e porque isso ocorre? Para explicar isto temos primeiro que conhecer quais os tipos de extração que existem. As técnicas de extração podem ser classificadas de acordo com três critérios: estado físico das fases envolvidas, reatividade do solvente e técnica de extração. Pelo estado físico, a fase de onde o soluto será extraído pode ser sólida ou líquida, enquanto que o solvente pode ser um líquido ou um **fluido supercrítico**. Temos então a extração sólido-líquido, a extração líquido-líquido e a extração sólido-fluido supercrítico. Quando a fase de partida é sólida, o soluto será extraído a depender de sua solubilidade no solvente. Essa seletividade dependerá principalmente da polaridade do mesmo, pois vale o senso comum: “Semelhante dissolve semelhante.” Se eu desejo extrair compostos apolares vou fazer uso de solventes apolares. Caso a solubilidade do soluto seja pequena no solvente, pode-se fazer uso de uma técnica de extração contínua, em equipamento de Soxhlet. Numa extração contínua, o solvente é sempre reciclado e passa novamente através da fase que está sendo extraída. Já uma extração onde a fase sólida é apenas coberta pelo solvente líquido e deixada em repouso por determinado tempo é denominada de maceração, e é uma técnica descontínua de extração.

Quando ambas as fases são líquidas temos uma extração líquido-líquido que será discutida em detalhes abaixo. Lembramos que a extração líquido-líquido também pode ser contínua ou descontínua. A extração por fluido supercrítico é um caso a parte, pois as baixas temperaturas e altas pressões necessárias para converter um gás num fluido supercrítico exigem equipamentos especiais, em geral mais caros e resistentes, não sendo uma técnica comum encontrada em qualquer laboratório. A última classificação da extração diz respeito à reatividade da fase extratora. Se a fase extratora não reage com o soluto de interesse, a extração é denominada como solvente inerte. Caso para haver extração ocorra uma reação, o processo é denominado extração com solvente quimicamente ativo. Todas essas possíveis variações na técnica de extração a tornam uma das mais versáteis na purificação de compostos orgânicos.

EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

MACERAÇÃO

A maceração é uma das técnicas mais utilizadas na química de produtos naturais. Consiste em deixar o substrato sólido, em geral moído, coberto com o solvente extrator. Por exemplo, imagine que você quer extrair os componentes do caule de uma planta. Primeiro você irá coletar a planta, cortar e secar o caule em estufa com ventilação, e em seguida moer o material vegetal. Esse material seco e moído é então transferido para um frasco de

vidro e coberto com o solvente extrator. O solvente utilizado vai depender do que você pretende extrair da planta. Se você está interessado numa classe específica de compostos, cuja natureza ácida ou básica você já conheça, pode-se utilizar um solvente quimicamente ativo. Por exemplo, para extrair alcaloides como cafeína, cocaína, morfina seria útil utilizar um solvente em meio ácido, pois a solução ácida irá reagir com os alcaloides de caráter básico formando um sal, e esse será solúvel na fase aquosa. De maneira semelhante, para extrair flavonóides que possuem caráter ácido, pois são compostos polifenólicos, seria interessante fazer uso de uma solução básica como solvente extrator.

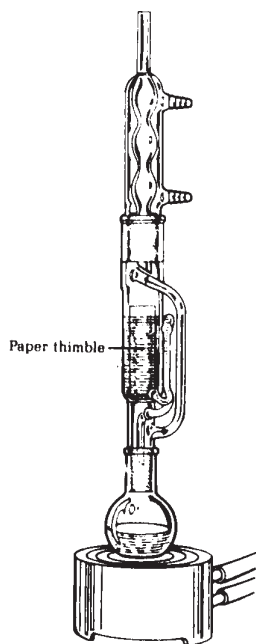
Um solvente quimicamente inerte também pode ser utilizado na maceração. Nesse caso, a escolha do solvente baseia-se na polaridade dos compostos que se deseja extrair. A cafeína é facilmente extraída por diclorometano, pois este possui polaridade semelhante à dela. Para compostos apolares faz-se uso de solventes apolares. Para compostos polares utilizam-se solventes polares. Qualquer que seja o solvente extrator, o sistema é mantido em repouso por um tempo definido até se tornar saturado. Em alguns casos a extração pode ser efetuada sob aquecimento para aumentar a velocidade ou melhorar o rendimento, é o caso do nosso chá ou do nosso café. Em seguida o substrato sólido é separado do extrato (o que foi extraído) por filtração, que pode ser por gravidade ou a vácuo. Para recuperar o soluto extraído deve-se neutralizar o sistema no caso de extração com solvente quimicamente ativo, fazendo deste modo o soluto precipitar. No caso de solvente inerte este pode ser eliminado por destilação a pressão reduzida realizada em geral em **rota-evaporador**. O tempo de extração pode variar de minutos a dias, a depender da natureza do material extraído e do substrato. Pode ser necessário repetir o procedimento até que a maior parte do soluto tenha sido extraída.

Rota-evaporador

Equipamento de laboratório que efetua destilação a temperatura abaixo do ponto de ebulição do líquido, fazendo para isso uso de pressão reduzida gerada por uma bomba de vácuo.

SOXHLET

Algumas vezes o composto que se deseja extrair é apenas ligeiramente solúvel no solvente extrator. Para evitar o uso de grandes quantidades de solvente, faz-se uso de uma extração contínua, onde o solvente é continuamente reciclado. A extração contínua sólido-líquido é realizada numa vidraria especial denominada aparelho de Soxhlet.



Extrator de Soxhlet.

(Fonte: FIESER, L. F., WILLIAMSON, K. L. Organic Experiments. 8th Ed, Houghton Mifflin Company, Boston, USA, 1998, pg. 106).

O extrator de Soxhlet funciona da seguinte maneira. Na câmara central do Soxhlet é colocado o substrato a ser extraído, embrulhado em material poroso como papel de filtro ou algodão. No balão abaixo é colocado o solvente extrator. O sistema é levado à ebulição, o solvente evapora e sobe pelo braço lateral, encontra o condensador resfriado e se condensa, gotejando sobre o material a ser extraído. O solvente em contato com o substrato vai extraíndo o soluto de interesse, enquanto a câmara central vai se enchendo de solvente. Ao atingir a altura do sifão, todo o solvente desce de volta para o balão por sifonação, juntamente com o soluto extraído, reiniciando o processo. Quando o solvente volta a evaporar o soluto fica concentrado no balão e apenas solvente puro goteja no substrato. Dessa forma podem-se realizar inúmeras extrações com um volume reduzido de solvente, sempre concentrando o soluto no balão. Ao final o sistema é removido do aquecimento e o balão é recolhido com o extrato. O substrato é descartado. O solvente pode ser removido do extrato por destilação.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

SOLVENTE INERTE

A técnica de transferência de um soluto de um solvente para o outro é denominada de extração líquido-líquido. O soluto se distribui entre os dois solventes de acordo com a sua solubilidade em cada um deles. O solvente no qual o soluto for mais solúvel ficará com a maior parte do soluto. A razão entre a concentração do soluto no solvente 1 e no solvente 2 após estabelecido o equilíbrio é denominada coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição K . O valor de K pode ser estimado pela razão entre as solubilidades do soluto no solvente 1 e 2. Para que a técnica funcione, os dois solventes devem ser imiscíveis, caso contrário formariam uma única fase e não haveria extração.

COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO

Imagine uma solução aquosa contendo 10,0 g de um soluto em 100 mL de água, e cujo valor de K entre éter e água é de 10. Se for feita uma única extração com 100 mL de éter teremos: $K = C_o/CH_2O$, ou seja, $10 = (x/100)/[(10-x)/100]$, $10 = x/(10-x)$, $100 - 10x = x$, $11x = 100$, $x = 9,09$ g. Uma única extração com 100 mL de éter consegue recuperar 9,09g do soluto, deixando 0,91g na fase aquosa. Agora imagine que ao invés de uma única extração com 100 mL de éter você realize 2 extrações com 50 mL de éter. O que ocorreria? Podemos calcular separadamente o quanto do soluto é extraído de cada vez. $K = C_o/CH_2O$, ou seja, $10 = (x_1/50)/$

$[(10 - x_1)/100]$, $10 = 2x_1/(10 - x_1)$, $100 - 10x_1 = 2x_1$, $12x_1 = 100$, $x_1 = 8,33$ g. A primeira extração recuperou 8,33g de soluto, restando 1,67g na fase aquosa. Para a segunda extração teremos então $10 = (x_2/50)/[(1,67 - x_2)/100]$, $10 = 2x_2/(1,67 - x_2)$, $16,7 - 10x_2 = 2x_2$, $12x_2 = 16,7$, $x_2 = 1,39$ g, ou seja, na segunda extração foram recuperados mais 1,39g do soluto. Se somarmos os valores da primeira e segunda extração com 50 mL de éter teremos $x_1 + x_2 = 8,33 + 1,39 = 9,72$ g, o que comprova que um número maior de extrações com um mesmo volume de solvente é mais eficiente do que realizar apenas uma extração com este mesmo volume. Enquanto uma única extração com 100 mL de éter recuperou 9,09g, duas extrações com 50 mL de éter recuperaram 9,72g. De forma semelhante, se fossem realizadas três extrações com 33,3 mL de éter cada, a quantidade de sólido recuperada seria ainda maior 9,88g. Entretanto, quanto maior o número de extrações, menor será o acréscimo no rendimento obtido, o que nos leva a considerar o custo/benefício. Até que ponto a quantidade a mais do sólido recuperado vale o esforço de realizar mais extrações? Isso vai depender do valor comercial do produto extraído, se for um produto caro ou se você necessitar do máximo possível dele, mais extrações serão bem vindas. Caso contrário, três extrações é um número suficiente para uma boa recuperação do material.

Os valores do coeficiente de distribuição são um indicativo de qual procedimento seguir. Valores de K menores que 1 indicam uma maior solubilidade na fase aquosa do que na fase orgânica. Valores de $K > 100$ indicam que uma única extração é capaz de transferir todo o soluto para a fase orgânica, enquanto que valores de $K < 0,01$ indicam que todo o soluto permanecerá na fase aquosa. Para valores de $100 > K > 1$ pode-se recuperar a maior parte do soluto por extrações sucessivas com a fase orgânica. Valores entre $1 > K > 0,01$ tem uma transferência muito baixa do soluto para a fase orgânica, pois este é mais solúvel na fase aquosa, entretanto, o uso de extração contínua líquido-líquido permite a recuperação do soluto, pois a extração contínua equivale a um número bastante elevado de extrações simples.

ATIVIDADES

Calcule a quantidade de sólido recuperada com 4 extrações de 25 mL de éter no problema anterior:

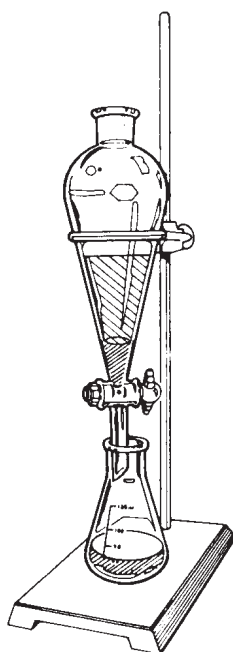


COMENTÁRIO SOBRES AS ATIVIDADES

O valor de K independe da quantidade de solvente utilizada, logo $K = 10$. O coeficiente de partição é a razão entre a concentração do soluto na fase orgânica (éter) e na fase aquosa, logo teremos $K = C_o / C_{H_2O}$. A concentração do soluto na fase orgânica é a massa extraída x_1 dividida pelo volume da fase orgânica, que neste caso é 25,0 mL. Já a concentração do soluto na fase aquosa é a massa restante $10 - x_1$ dividida pelo volume da fase aquosa que é 100 mL. Substituindo na equação teremos $10 = (x_1/25)/[(10 - x_1)/100]$, temos então $10 = 4x_1/(10 - x_1)$, $100 - 10x_1 = 4x_1$, $14x_1 = 100$, $x_1 = 7,14g$. Ou seja, a primeira extração recuperou 7,14g do soluto, restando 2,86g na fase aquosa. Na segunda extração a concentração do soluto na fase orgânica é a massa extraída x_2 dividida pelo volume da fase orgânica, que neste caso é 25,0 mL. Já a concentração do soluto na fase aquosa é a massa restante $2,86 - x_2$ dividida pelo volume da fase aquosa que é 100 mL. Substituindo na equação teremos $10 = (x_2/25)/[(2,86 - x_2)/100]$, temos então $10 = 4x_2/(2,86 - x_2)$, $28,6 - 10x_2 = 4x_2$, $14x_2 = 28,6$, $x_2 = 2,04g$. Ou seja, a segunda extração recuperou 2,04g do soluto, restando 0,82g na fase aquosa. Na terceira extração a concentração do soluto na fase orgânica é a massa extraída x_3 dividida pelo volume da fase orgânica, que neste caso é 25,0 mL. Já a concentração do soluto na fase aquosa é a massa restante $0,82 - x_3$ dividida pelo volume da fase aquosa que é 100 mL. Substituindo na equação teremos $10 = (x_3/25)/[(0,82 - x_3)/100]$, temos então $10 = 4x_3/(0,82 - x_3)$, $8,2 - 10x_3 = 4x_3$, $14x_3 = 8,2$, $x_3 = 0,59g$. Ou seja, a terceira extração recuperou 0,59g do soluto, restando 0,23g na fase aquosa. Na quarta e última extração a concentração do soluto na fase orgânica é a massa extraída x_4 dividida pelo volume da fase orgânica, que neste caso é 25,0 mL. Já a concentração do soluto na fase aquosa é a massa restante $0,23 - x_4$ dividida pelo volume da fase aquosa que é 100 mL. Substituindo na equação teremos $10 = (x_4/25)/[(0,23 - x_4)/100]$, temos então $10 = 4x_4/(0,23 - x_4)$, $2,3 - 10x_4 = 4x_4$, $14x_4 = 2,3$, $x_4 = 0,16g$. Ou seja, a quarta extração recuperou 0,16g do soluto, restando 0,07g na fase aquosa. Somando as quantidades extraídas $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 7,14 + 2,04 + 0,59 + 0,16 = 9,93g$, que é a quantidade de soluto recuperada com 4 extrações, e representa 99,3% de todo o soluto.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DESCONTÍNUA

Agora que entendemos um pouco do princípio da extração líquido-líquido, devemos aprender na prática como efetuar a extração. Primeiramente devemos escolher a vidraria adequada para efetuar a extração. Volumes superiores a 10 mL devem ser extraídos num funil de separação, volumes entre 4 e 10 mL podem ser extraídos num tubo de centrífuga e volumes inferiores a 4 mL devem ser extraídos num frasco cônico. Quase sempre uma das fases utilizada é a água, então o solvente extrator deve ser imiscível com água. Outra coisa que deve ser observada é a densidade dos solventes. Solventes mais densos que a água como diclorometano CH_2Cl_2 ou clorofórmio CHCl_3 formarão a fase inferior, enquanto que solventes menos densos como éter $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ou hexano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ formarão a fase superior. Entretanto isso nem sempre é verdadeiro, pois a presença de ácido sulfúrico ou sais na fase aquosa podem torná-la mais densa, invertendo as fases. Em caso de dúvida deve-se testar qual das fases é a aquosa pingando uma gota de água destilada. Se a gota se dissolve imediatamente temos a fase aquosa, e se a gota afundar ou não se misturar temos a fase orgânica.

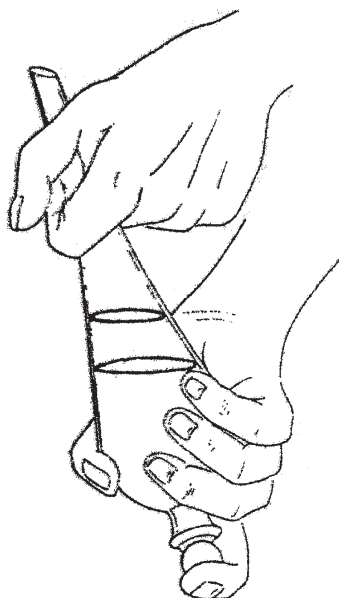


Funil de separação

(Fonte: FIESER, L. F., WILLIAMSON, K. L. Organic Experiments. 8th Ed, Houghton Mifflin Company, Boston, USA, 1998, pg. 115).

Tendo selecionado o solvente extrator, devemos transferir a solução a ser extraída para o funil de separação, com o auxílio de um funil de colo longo, de preferência com a boca larga. Lembre-se de antes fechar a torneira do funil de separação e apoiá-lo no aro. Antes de tampar o funil de separação agite-o levemente em movimentos circulares, tampe e pegue o

funil com as duas mãos, segurando a tampa firmemente apoiada em uma das palmas, vire o funil e abra a torneira para aliviar a pressão interna. Ao abrir a torneira você escutará um ruído de ar saindo, pois ao misturar os dois líquidos imiscíveis ocorre aumento da pressão. Agite em movimentos circulares, ou virando de cabeça pra cima e cabeça pra baixo, sempre com movimentos suaves e sempre aliviando a pressão. Quando o som não for mais audível, continue agitando por mais um minuto e então retorne o funil para o aro, só então removendo a tampa.



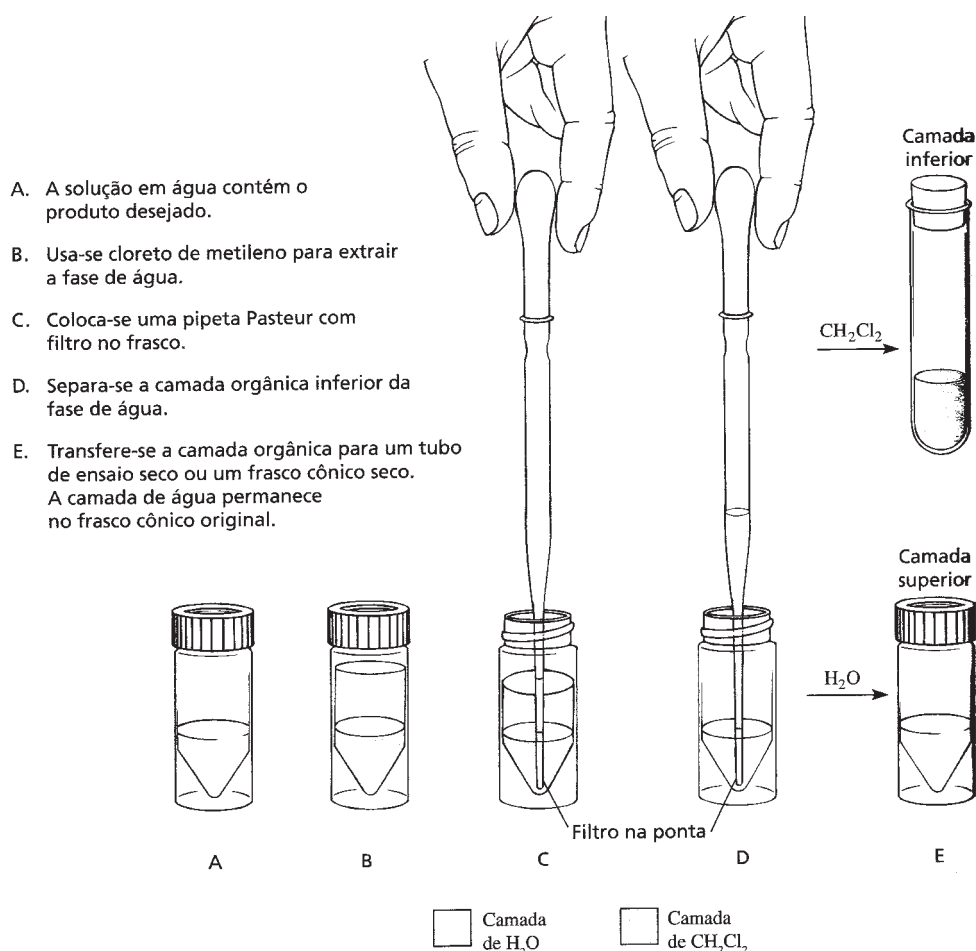
Agitação do funil com liberação da pressão.

(Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 102).

EXTRAÇÃO EM PEQUENA ESCALA

Para volumes pequenos de solvente uma extração em funil de separação teria perdas muito grandes do solvente e dificuldade de separação. Para contornar isto a extração de 10,0 a 4,0 mL é feita em tubos de centrifuga com tampa rosqueada, e para volumes inferiores a 4,0 mL utiliza-se frascos cônicos com tampa rosqueada. Antes de efetuar a extração é necessário verificar a existência de vazamentos no frasco, para isso pode-se fechar bem com água e agitar vigorosamente. Se não vazar ele pode ser utilizado na extração. Na extração transfira a solução a ser extraída para o frasco cônico ou tubo de centrifuga e em seguida adicione o solvente extrator. Agite a princípio cuidadosamente, com movimentos rotatórios leves. Após constatar que não se forma emulsão pode agitar vigorosamente. Em seguida abra o frasco e deixe em repouso para separar as camadas. Recolha sempre a camada inferior com o auxílio de uma pipeta Pasteur, e no vértice do

cone. Se essa for a camada de interesse, ótimo! e se não for, depois recolha também pelo vértice a segunda camada e transfira pra um segundo frasco.



Extração em pequena escala.

(Fonte: PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., ENGEL, R. G. Química Orgânica Experimental: Técnicas em escala pequena. 2ª. Ed. Bookman, 2009, pg. 602).

EMULSÕES

Às vezes durante uma agitação vigorosa, gotas muito pequenas da fase orgânica ficam em suspensão na fase aquosa ou vice-versa, formando uma emulsão. Uma emulsão é uma suspensão coloidal de um líquido em outro, e sua formação dificulta a separação das fases, o que atrapalha e muito a extração. A emulsão tende a se formar quando estão presentes em solução moléculas **ambifílicas**, pois estas se dissolvem tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica, permitindo a formação da suspensão. Um exemplo são os detergentes, que permitem a formação de uma suspensão entre água e óleo, facilitando a limpeza. Entretanto, se você agitar muito um detergente formará espuma, neste caso se você agitar muito a solução formará uma

Ambifílicas

Moléculas ambifílicas ou anfipáticas são moléculas que possuem uma parte polar e outra apolar, a exemplo dos detergentes.

emulsão. Outros dois casos podem causar a formação de emulsões: presença de material muito viscoso ou pequena diferença de densidade entre as duas fases. Um material muito viscoso demora mais tempo para se separar da outra fase, e fases com densidade muito próxima podem ter dificuldade em se separar após a agitação, pois o soluto se distribuindo entre elas bagunça mais ainda a densidade.

Para resolver o problema da emulsão existem algumas técnicas. A primeira delas é a paciência, pois a maioria das emulsões se quebra quando deixada em repouso, entretanto, às vezes, o tempo de repouso necessário é muito elevado, fazendo-se necessária a quebra da emulsão. Uma técnica utilizada é a agitação cuidadosa da superfície da emulsão com um bastão de vidro ou espátula. Esta técnica quebra mecanicamente a superfície da emulsão, e funciona melhor quando as gotículas da emulsão não são muito pequenas. Outra técnica é a adição de sal (cloreto de sódio) à fase aquosa. Este sal além de aumentar a polaridade da fase aquosa a torna mais densa, facilitando a separação principalmente, se a fase orgânica for menos densa do que a água, entretanto, a alta força iônica da solução aquosa saturada de sal a torna mais incompatível com a fase orgânica, o que faz da adição de sal útil independentemente do solvente ser mais ou menos denso que a água. A adição de álcool age de maneira semelhante, porém no sentido contrário, reduzindo a polaridade da água e reduzindo a sua densidade, o que é útil principalmente, se a fase orgânica for mais densa do que a água. Se a emulsão se deve a presença de material coloidal ou viscoso, muitas vezes uma filtração por gravidade ajuda a desfazer a emulsão pela remoção de substâncias poliméricas gomosas presentes. Se o volume for de até 10 mL uma centrifugação pode acelerar a quebra da emulsão, separando as fases. Por fim, a melhor forma de combater uma emulsão é evitar que ela se forme. Se você sabe da presença de um dos fatores causadores de emulsão ou se você desconhece a natureza da solução, evite agitação muito vigorosa. Prefira uma agitação suave com movimentos circulares, ou virando a solução de cabeça pra cima e pra baixo. Neste caso é sempre melhor prevenir do que remediar.

EFEITO “SALTING-OUT”

O uso de sal também é útil para tornar um composto orgânico hidrossolúvel muito menos solúvel em água e, portanto, mais facilmente extraído pela fase orgânica. Neste caso ocorre uma dessolubilização do composto orgânico, ou seja, ele saltou fora (Salted out) da camada aquosa para a camada orgânica. A força iônica da solução aquosa é aqui a responsável. A adição de sal é particularmente útil no caso de sais orgânicos, pois o efeito do íon comum força o sal orgânico menos solúvel a precipitar ou ser removido para a outra camada. Por último, a adição de sal também é utilizada para

facilitar a remoção da água de solventes orgânicos, pois a força iônica do sal torna a fase aquosa menos compatível com a fase orgânica. Isso é útil principalmente quando a fase aquosa é parcialmente solúvel na fase orgânica e, portanto, difícil de remover.

DESSECANANTES

Anidro

Sem água, seco.

O uso de agentes de secagem ou dessecantes é feito após a separação das fases, para remover a água dissolvida na fase orgânica. O dessecante é um sal inorgânico **anidro**, capaz de adicionar água de hidratação quando exposto a soluções úmidas.



O dessecante é adicionado à solução orgânica úmida, e se estiver em quantidade suficiente remove toda a água da solução, tornando-a livre de água (seca). Um bom indicativo de que a água foi removida é a transformação de uma solução turva para uma solução límpida. Em seguida o sal hidratado pode ser removido por filtração por gravidade.

Os sais utilizados possuem diferentes velocidades e capacidades de secagem. A capacidade de secagem depende do tamanho da esfera de hidratação do sal, e é a quantidade de água absorvida por unidade de peso. Deve-se tomar cuidado, pois alguns sais podem promover reações, devendo ser evitados para alguns solutos. Os sulfatos de sódio e de magnésio absorvem grandes quantidades de água, mas o sulfato de magnésio possui um ponto de equilíbrio de solvatação melhor, secando mais eficientemente a solução. Essa eficiência na secagem da solução é denominada Inteira, ou seja, o sulfato de magnésio possui inteireza alta. O íon magnésio é um ácido forte de Lewis, podendo causar rearranjo em composto que contenha epóxidos em sua estrutura. O cloreto de cálcio é um ótimo dessecante, mas não pode ser usado com compostos que contenham oxigênio ou nitrogênio em sua estrutura, pois forma complexos. O carbonato de potássio, devido ao seu caráter básico, só pode ser usado para secar soluções de bases como aminas ou alcalóides. O sulfato de cálcio seca completamente uma solução, mas tem baixa capacidade. Na tabela 1 estão relacionados os principais dessecantes com suas propriedades.

Tabela 1 – Dessecantes mais comuns

Sal <i>anidro</i>	Sal hidratado	Velocidade	Inteireza	Uso
Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ .7H ₂ O Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	Baixa	Alta	Geral
MgSO ₄	MgSO ₄ .7H ₂ O	Média	Alta	Geral
CaSO ₄	CaSO ₄ .2H ₂ O	Alta	Baixa	Geral
CaCl ₂	CaCl ₂ .2H ₂ O CaCl ₂ .6H ₂ O	Alta	Baixa	Hidrocarbonetos e haletos.
K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃ .2H ₂ O	Média	Média	Aminas, ésteres, bases e cetonas.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM SOLVENTE QUIMICAMENTE ATIVO

Até o momento falamos sobre extração líquido-líquido onde o solvente não reage com o soluto. Em alguns casos, porém, a separação se dá de forma mais eficiente se como fase extratora for utilizada uma solução aquosa ácida ou básica que irá reagir seletivamente com o componente de interesse presente na mistura. Neste caso os componentes se encontram em fase orgânica e a fase extratora é aquosa. A reação com ácido ou base transforma a substância orgânica em um sal, que será mais solúvel na fase aquosa, sendo desta maneira extraída. Isto altera o coeficiente de partição $K = S_o/S_{H_2O}$, já que as solubilidades são alteradas, favorecendo a extração pela fase aquosa. Após a extração a fase aquosa é neutralizada, precipitando a substância orgânica extraída.

Imagine, por exemplo, uma mistura de um ácido carboxílico, uma amina, um fenol e um hidrocarboneto aromático policíclico, todos dissolvidos em tolueno. Como seria possível separar esta mistura? Primeiramente pode-se remover a amina que possui caráter básico reagindo este com uma solução ácida de HCl 1 a 2 mol/L. A amina age como base de Lewis, recebendo o H e formando um sal de amônio solúvel em água.



Após a extração, a camada aquosa é neutralizada com solução de NaOH 2 mol/L, precipitando a amina.



Em seguida temos duas substâncias de caráter ácido presentes na mistura, o ácido carboxílico que em geral possui pK_a 5, e o fenol com pK_a 10. Utilizando-se como fase extratora uma base forte como NaOH, ambas as substâncias seriam extraídas, o que nos deixaria com uma mistura nas mãos. Como alternativa podemos utilizar como base uma solução de NaHCO₃ 1 mol/L. O bicarbonato é uma base fraca, reagindo bem com o

ácido carboxílico, mas muito pouco com o fenol, separando assim o ácido carboxílico da mistura na forma de seu sal, o carboxilato, solúvel na fase aquosa. Em seguida separa-se a fase aquosa e neutraliza com HCl 2 mol/L, precipitando o ácido carboxílico.



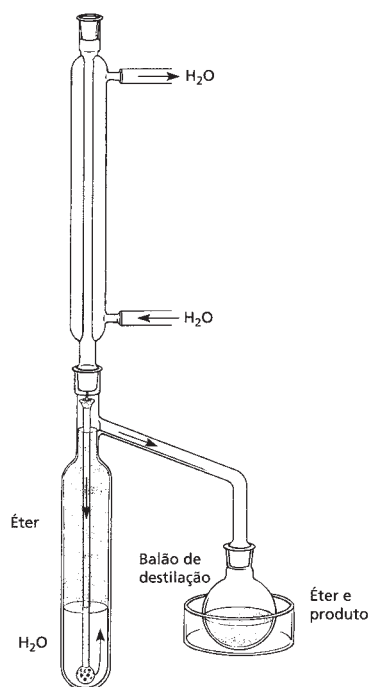
Para extrair o fenol que é uma ácido mais fraco utiliza-se uma base mais forte como NaOH 1 mol/L. O fenol é convertido em seu sal fenolato, solúvel na fase aquosa. Em seguida separa-se a fase aquosa e neutraliza com HCl 2 mol/L, precipitando o fenol.



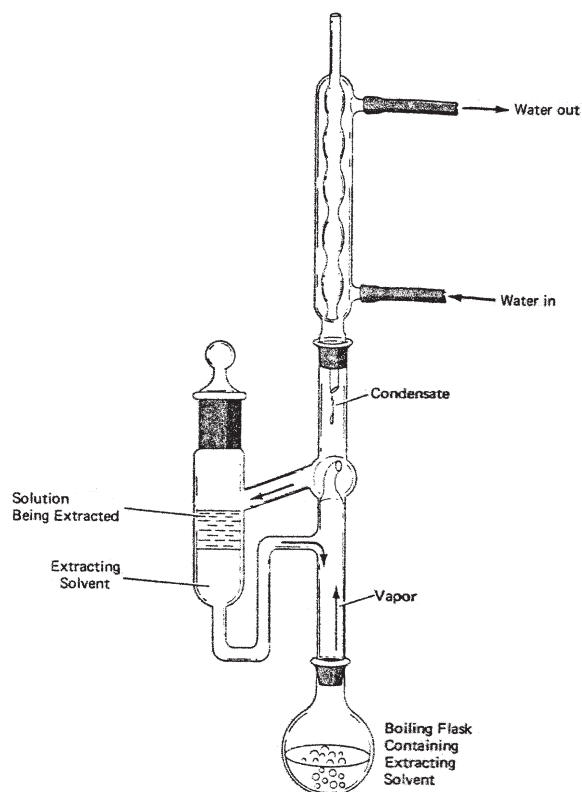
Resta agora na mistura apenas a substância neutra e o solvente, que podem ser separados por destilação simples, ou o solvente pode ser simplesmente removido por evaporação.

EXTRAÇÃO CONTÍNUA LÍQUIDO-LÍQUIDO

Quando o coeficiente de partição K não é favorável ao solvente extrator, o número de extrações para obter quantidade apreciável do soluto seria muito alto, e o consumo de solvente proibitivo. Neste caso, emprega-se a técnica de extração contínua líquido-líquido para isolar o composto orgânico. Nesta técnica o solvente extrator colocado no balão entra em ebulição, seu vapor condensa e goteja acima da fase aquosa, A partir deste ponto existem duas aparelhagens disponíveis, uma para solventes mais densos que a fase aquosa e outras para solventes menos densos. Para os mais densos o solvente goteja diretamente na fase aquosa e afunda, sendo recolhido por baixo. Para solventes menos densos, eles gotejam dentro de um tubo central, que os levam para o fundo do recipiente, passando por uma tampa porosa de vidro sinterizado alcançando assim a fase aquosa por baixo. Ele então sobe por ser menos denso, extraído no caminha e depois derramando de volta para o balão por cima. Ambas as técnicas reciclam sempre o mesmo solvente e concentram o extrato no balão de destilação.



Extrator Contínuo Líquido-Líquido para solventes menos densos que a água.
 (Fonte: PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., ENGEL, R. G. Química Orgânica Experimental: Técnicas em escala pequena. 2ª. Ed. Bookman, 2009, pg. 613).



Extrator Contínuo Líquido-Líquido para solventes mais densos que a água.
 (Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 109).



ATIVIDADES

1. Efeito “Salting-Out”

Materiais

- 3 tubos de ensaio
- 3 pipetas Pasteur
- Suporte para tubos de ensaio
- Espátula
- 3 Pipetas Pasteur
- 3 Bulbos para pipeta Pasteur

Reagentes

- Sol. aquosa de violeta de genciana
- Álcool amílico (1-pentanol)
- Éter etílico
- Hexano
- Cloreto de sódio

Procedimento

Transfira 2 mL da solução aquosa de violeta de genciana para cada tubo de ensaio. Com o auxílio da pipeta Pasteur transfira para o tubo 1 2,0 mL de Álcool amílico, para o tubo 2 2,0 mL de éter, e para o tubo 3 2,0 mL de hexano. Agite os três tubos vigorosamente. O que você observou? Anote. Agora adicione aos tubos 2 e 3 sal até formar um pouco de precipitado no fundo. Agite novamente. O que observou? Anote. Pesquise a estrutura do cristal de violeta de genciana. Explique o que foi observado.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O cristal de violeta é uma substância orgânica iônica conhecida também como para-rosanilina. Seu caráter iônico deve-se a presença do cloreto de amônio quaternário em sua estrutura. Por seu caráter iônico ela é muito solúvel em água, sendo melhor extraída por solventes polares. O álcool amílico, o mais polar dos três solventes extratores consegue extrair boa parte do cristal de violeta. O éter extrai muito pouco e o hexano não extrai nada. A adição do sal torna a fase aquosa muito mais polar, reduzindo a solubilidade da cristal de violeta. Além disto, o sal escolhido é um cloreto, portanto tem o efeito do íon comum, que reduz ainda mais a solubilidade do cristal de violeta na água, expulsando este da fase aquosa (“salting-out”). Como consequência, o éter agora será capaz de extrair todo o cristal de violeta. O hexano é muito apolar para dissolver o cristal de violeta, ficando este assim na interface entre os dois solventes.

2. Extração com solvente quimicamente ativo

Materiais:

- Funil de separação de 250 mL
- Suporte
- Aro
- Funil
- Provetas de 50 mL
- Vidro de relógio
- 3 Erlenmeyeres de 125 mL
- Kitassato
- Funil de Buchner
- Adaptador de borracha
- Bomba de vácuo

Reagentes:

- Solução orgânica em mistura
- Solução de NaOH 1,0 mol/L
- Solução de HCl 1,0 mol/L
- Solução de NaHCO₃ 1,0 mol/L
- Solução de HCl 2,0 mol/L
- Solução de NaOH 2,0 mol/L

Procedimento

Transfira 50 mL da solução orgânica em tolueno contendo ácido benzoico, α -naftol, naftaleno e p-nitro-anilina. Extraia a fase orgânica com 50 mL de solução aquosa de NaHCO₃ 1,0 mol/L, recolha a fase aquosa no erlenmeyer 1 e acidifique o meio com solução aquosa de HCl 2,0 mol/L. Extraia a fase orgânica com 50 mL de solução aquosa de NaOH 1,0 mol/L, recolha a fase aquosa no erlenmeyer 2 e acidifique o meio com solução aquosa concentrada de HCl 2,0 mol/L. Extraia a fase orgânica com 50 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol/L, recolha a fase aquosa no erlenmeyer 1 e basifique o meio com solução aquosa NaOH 2,0 mol/L. Transfira parte da fase orgânica restante para o vidro de relógio. Seque na capela. Filtre a vácuo os conteúdos dos erlenmeyeres 1, 2 e 3, lavando com água gelada. Deixe secar. Quem são eles? Escreva as reações ácido-base envolvidas.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVADES

A mistura contém dois componentes ácidos, o ácido benzoico mais forte e o α -naftol mais fraco. Além disso, contém um componente básico que é a p-nitro-anilina e um componente neutro que é o naftaleno. Ao extrair com o bicarbonato de sódio apenas o ácido mais forte irá reagir, neste caso o ácido benzoico, formando benzoato de sódio, CO₂ e água. O benzoato de sódio é solúvel em água, sendo desta forma extraído. Após a separação das fases, a acidificação do meio converte no benzoato de sódio de volta para ácido benzoico, o qual é insolúvel em água, precipitando desta forma. A extração com

hidróxido de sódio, uma base forte, reage com o fenol presente que é o α -naftol, transformando em fenolato de sódio. O fenolato é solúvel em água, sendo extraído. Após a separação de fases, a adição de ácido retorna o fenolato para sua forma ácida, que por ser insolúvel em água precipita. (obs: o α -naftol por ser menos denso que a água flutua ao invés de precipitar). A extração seguinte da fase orgânica com ácido converte a p⁻-nitro-anilina em sal, no caso o cloreto de p⁻-nitro-anilinium. Este sal é solúvel em água, sendo extraído pela fase aquosa. Após a separação das fases a adição de base retorna a p-nitro-anilina a sua forma básica, precipitando. A filtração a vácuo recolhe todos os sólidos precipitados, podendo ser secos e armazenados. Na fase orgânica resta apenas o composto neutro naftaleno, o qual pode ser recuperado pela eliminação do tolueno por evaporação em vidro de relógio.

3. Extração contínua sólido-líquido

Materiais

- Soxhlet
- Cadinho de papel
- Balão de 250 mL
- Condensador de bola
- Manta de aquecimento c/ termostato
- Porcelana porosa
- Suporte c/ garras
- Proveta de 100 mL

Reagentes

- Sementes de Urucum
- Etanol
- Água destilada

Procedimento

Monte a aparelhagem para extração contínua sólido-líquido utilizando o extrator de Soxhlet (conforme figura 1). Adicione o urucum no cadinho de papel e 100 mL de uma solução Etanol/água 8:2 no balão. Realize a extração e acompanhe a evolução da coloração do balão. Apresente conclusões sobre o processo. Pesquise os componentes do urucum.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O urucum contém carotenoides responsáveis por sua coloração avermelhada. Esses carotenoides contêm grupos polares, o que os torna um pouco solúveis na fase hidro-alcoolica, mas não o bastante para serem obtidos numa única extração. A extração contínua sólido-líquido equivale a várias extrações descontínuas, propiciando a obtenção dos carotenóides do urucum, que se acumulam no balão de destilação, precipitando por sua baixa solubilidade. O principal carotenóide do urucum é a bixina.

CONCLUSÃO

Como vimos até o momento, a extração é uma técnica muito versátil para a separação ou purificação de compostos orgânicos. A escolha de qual técnica de extração será utilizada depende da natureza do substrato a ser extraído. Algumas vezes diferentes técnicas servem ao mesmo propósito, o que abre mais a gama de possibilidades que temos em laboratório. Para saber selecionar a técnica adequadamente é necessário desenvolver prática no laboratório.

RESUMO

Nesta aula conhecemos a técnica da extração. Nela um soluto se distribui entre duas fases de acordo com sua afinidade entre cada uma delas. A extração pode ser classificada de acordo com o estado físico das fases em sólido-líquido, líquido-líquido e sólido-fluido supercrítico. Vimos também que uma extração pode ser contínua quando o solvente é reciclado e passa novamente sobre a fase que está sendo extraída, ou descontínua, quando o solvente só entra em contato com a fase uma vez. A terceira classificação diz respeito à reatividade da fase extratora. Se para extrair ocorre uma reação o solvente é denominado de quimicamente ativo, caso contrário é denominado de solvente inerte. Aprendemos o que é coeficiente de partição K e como calcular a quantidade de soluto a partir do coeficiente de partição. Vimos as técnicas de extração sólido-líquido chamada maceração, e a extração contínua sólido-líquido em aparelho de Soxhlet. Vimos as técnicas de extração líquido-líquido em macro e micro-escala, como resolver emulsões e o que é o efeito “Salting-out”. Conhecemos também as técnicas de extração contínua líquido-líquido para solventes mais densos e menos densos que a água.





PRÓXIMA AULA

Na próxima aula vamos estudar a técnica mais utilizada para a purificação de compostos orgânicos sólidos, a recristalização.



AUTOAVALIAÇÃO

1. Como você definiria extração?
2. O que é extração sólido-líquido?
3. Como classificar a extração de acordo com o estado físico do substrato e da fase extratora?
4. O que é uma extração contínua?
5. Como você descreveria o funcionamento de um Soxhlet?
6. O que é coeficiente de partição?
7. Calcule a quantidade de soluto extraído com 100 mL de éter de 200 mL de uma fase aquosa, sabendo que a massa inicial do soluto em água é de 15g e seu coeficiente de distribuição é de $K = 5,0$. O quanto seria extraído com 2x50 mL de éter? E com 4x25 mL de éter?
8. O que é efeito Salting-out?
9. Como você separaria uma mistura de p⁻-nitro-anilina, α -naftol, ácido salicílico e fenantreno, todos dissolvidos em benzeno. Descreva as etapas e escreva as reações:
10. Qual técnica você utilizaria para extrair uma substância com éter da fase aquosa, sabendo que $K = 0,1$? Descreva o funcionamento de técnica:

REFERÊNCIAS

- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., ENGEL, R. G. Química Orgânica Experimental: Técnicas de escala pequena. 2^a. Ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.
- EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic Chemistry. USA, McGraw-Hill, 1989.
- FIESER, L. F., WILLIAMSON, K. L. Organic Experiments. 8th. Ed. USA, Houghton Mifflin, 1998.