

---

**TRABALHO PRÁTICO Nº4      SEPARAÇÃO DE UMA MISTURA DE COMPOSTOS**

---

**INTRODUÇÃO**

Em síntese orgânica é usual o produto pretendido ter de ser separado de produtos secundários formados no decurso da reacção, do excesso de reagentes, de impurezas ou de outras substâncias que podem estar presentes na mistura reaccional. De forma semelhante, os produtos naturais existem também misturados com outras substâncias. Uma das operações laboratoriais comumente usadas para separar um composto de uma mistura reaccional ou isolar uma substância orgânica da sua fonte natural é a extracção líquido-líquido.

Este método de isolamento e purificação de substâncias consiste, resumidamente, na transferência de um soluto de um líquido para outro líquido imiscível. A extracção líquido-líquido envolve a agitação da solução que contém a substância pretendida com um solvente imiscível no qual essa substância é mais solúvel do que no solvente da solução inicial. Dado que a transferência da substância que se pretende extrair só é possível na superfície de contacto das duas fases, para que se consiga atingir rapidamente as concentrações de equilíbrio da substância em ambas é necessário maximizar essa superfície, o que se consegue através da agitação vigorosa dos dois líquidos. Após repouso, os solventes formam duas camadas que podem ser separadas por decantação, sendo a substância que se deseja separar recolhida da fase onde é mais solúvel.

Em Química Orgânica vulgarmente um dos solventes é água e o outro é orgânico. Os compostos inorgânicos podem assim, regra geral, ser facilmente separados dos compostos orgânicos, já que aqueles se dissolvem em água, enquanto que estes últimos são solúveis no solvente orgânico. Em tais casos, uma única extracção pode ser suficiente para efectuar uma separação satisfatória. No entanto, muitos compostos orgânicos (particularmente aqueles que contêm oxigénio e azoto, como aldeídos, álcoois, ésteres e aminas) são parcialmente solúveis em água, distribuindo-se entre as fases aquosa e orgânica na proporção das suas solubilidades nos dois solventes. Neste sentido, a extracção pode ser considerada como uma competição

entre dois líquidos imiscíveis pelo soluto, repartindo-se este entre esses dois líquidos. Frequentemente, a extracção é repetida várias vezes de modo a efectuar uma separação completa.

A distribuição de um soluto entre duas fases imiscíveis obedece à *Lei de distribuição* ou *de partição de Nernst*, a qual estipula que, no equilíbrio, para cada temperatura, é constante a razão das concentrações da substância nos dois solventes ( $C_A$  e  $C_B$ ), a qual se designa por coeficiente de distribuição,  $K_D$ , isto é:

$$K_D = \frac{C_A}{C_B}$$

Esta lei é válida apenas para baixas concentrações e quando a substância se encontra no mesmo estado de associação ou ionização em ambas as fases.

A selecção de um solvente de extracção apropriado é fundamental para o sucesso desta técnica de isolamento e purificação de compostos. Um solvente adequado deve:

1. *não reagir quimicamente, de forma irreversível, com os componentes da mistura*
2. *ser imiscível, ou praticamente imiscível, com o solvente da solução original*
3. *dissolver facilmente a substância a extrair*
4. *extrair apenas a substância desejada e não extrair, ou extrair na menor extensão possível, outras substâncias presentes*
5. *ser facilmente separável da substância pretendida após a extracção (o que equivale a um solvente de baixo ponto de ebulição e, portanto, facilmente removível por destilação ou evaporação).*

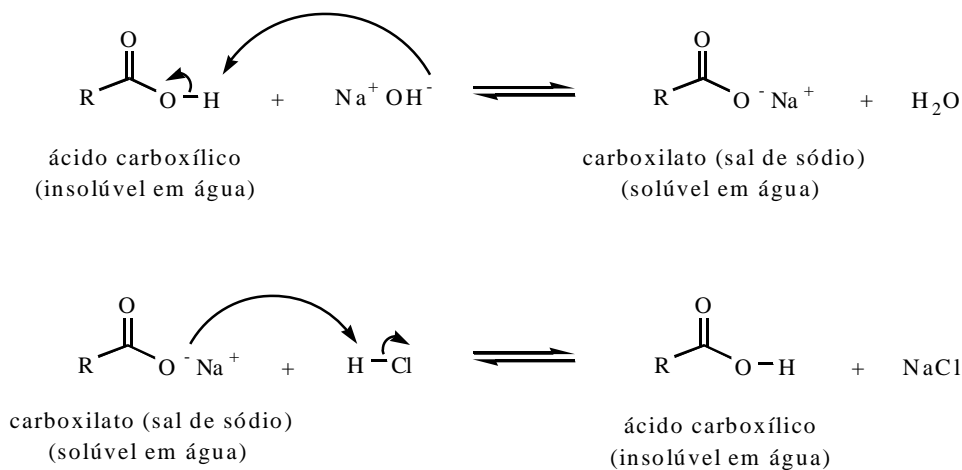
Solventes orgânicos comuns que preenchem estes requisitos incluem muitos hidrocarbonetos como o *n*-hexano [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ], o benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) e o tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ), derivados clorados de hidrocarbonetos como o diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), o clorofórmio ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) e o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), bem como compostos como o acetato de etilo ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ) e o éter dietílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).

A discussão anterior centrou-se na partição de uma substância entre dois líquidos imiscíveis. Os mesmos princípios são aplicados a uma mistura de dois ou mais componentes desde que o valor de  $K_D$  para um seja significativamente maior que 1 e que os outros possuam

valores de  $K_D$  substancialmente inferiores a 1.

Muitas vezes é possível utilizar reacções químicas facilmente reversíveis, tal como as reacções ácido-base, para efectuar separações por extracção. Procura-se deste modo alterar o coeficiente de distribuição de um dado composto por reacção química com o solvente ou com a solução.

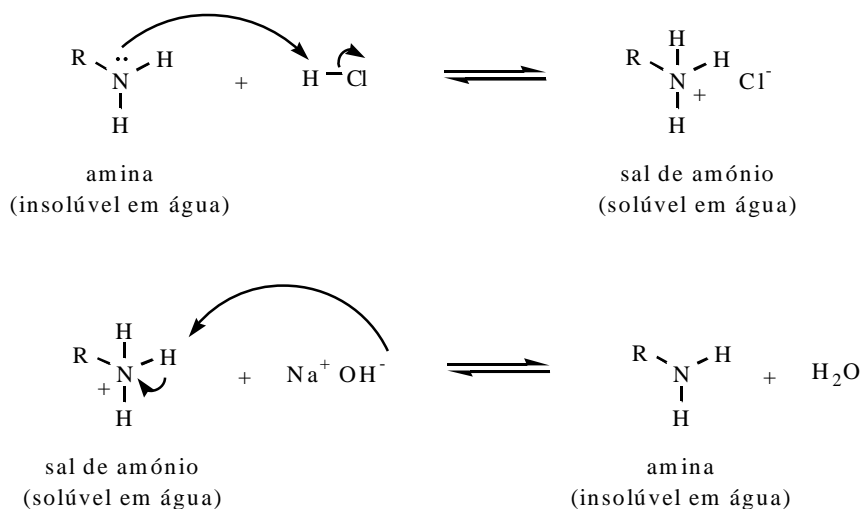
Por exemplo, o hidróxido de sódio aquoso (uma base inorgânica) converte ácidos orgânicos nos seus sais de sódio (Figura 1). Embora um dado ácido possa não ser solúvel em água, o seu sal de sódio é mais polar e, geralmente, é solúvel. Quando uma mistura de um composto neutro (ou básico) e de um ácido é misturada com uma solução aquosa diluída de hidróxido de sódio, o ácido é convertido no correspondente sal de sódio, o qual se dissolve na fase aquosa, enquanto o composto neutro (ou básico) se mantém na fase orgânica. Após separação das fases por decantação, o ácido é recuperado por acidificação da fase aquosa com um ácido forte; ou precipita e é recolhido por filtração ou é removido por extracção com um solvente orgânico, do qual é isolado após evaporação do solvente. Desta forma, os ácidos podem ser facilmente separados de compostos neutros ou básicos por extracção com uma base aquosa.



**Figura 1** – Extracção de um ácido carboxílico com hidróxido de sódio.

Do mesmo modo, uma amina insolúvel em água pode ser separada de um composto neutro (ou ácido) por extracção com uma solução aquosa diluída de um ácido como, por exemplo, o ácido clorídrico (Figura 2). O sal de amónio resultante, mais polar, é solúvel na

fase aquosa. Após separação da fase orgânica por decantação, a amina pode ser recolhida da fase aquosa tornando a solução básica por adição de uma base forte.

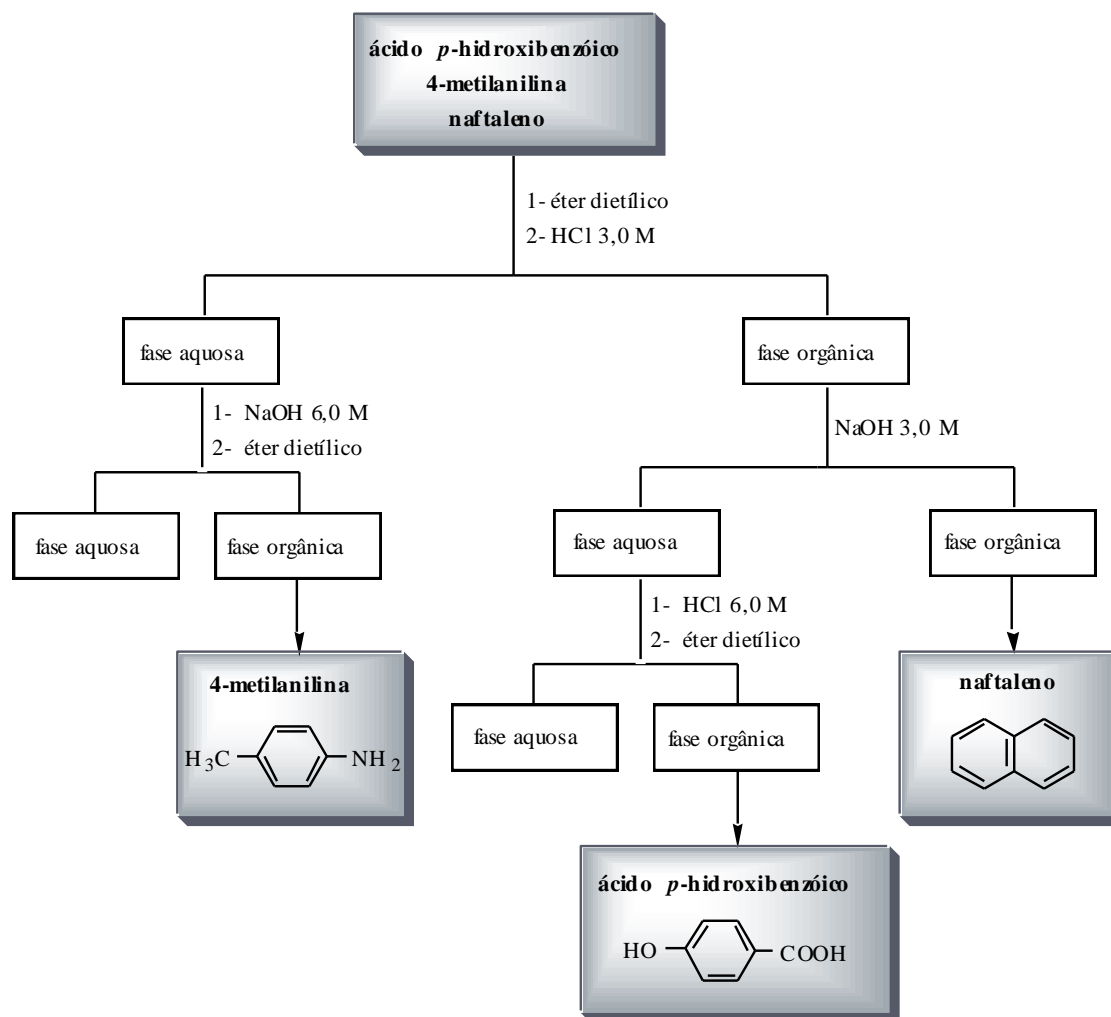


**Figura 2** – Extração de uma amina com ácido clorídrico.

Neste trabalho ir-se-á aplicar os princípios anteriores à separação de uma mistura sólida constituída por um ácido orgânico forte (ácido *p*-hidroxibenzóico), uma base orgânica (4-metilnilina) e um composto neutro (naftaleno). O procedimento experimental encontra-se resumido no Esquema 1.

Para verificar a eficácia da separação utilizar-se-á a cromatografia em camada fina (c.c.f.), uma das técnicas cromatográficas rotineiramente utilizadas num laboratório de Química Orgânica na análise qualitativa de misturas e para a verificação da pureza de compostos orgânicos. A c.c.f. deve a sua grande popularidade a vantagens sobre outros métodos analíticos como a velocidade de execução, simplicidade, custo e quantidade de amostra necessária.

Tal como noutras técnicas afins, a c.c.f. baseia-se na distribuição diferencial de uma substância entre duas fases: uma móvel e uma estacionária, de tal modo que os componentes de uma mistura são separados de acordo com as suas afinidades relativas pelas duas fases. A separação de substâncias por c.c.f. depende da diferente adsorção por parte de um sólido polar, vulgarmente sílica-gel ou alumina, depositado sob a forma de uma fina camada sobre



**Esquema 1** - Fluxograma do procedimento experimental.

a superfície de uma placa de vidro, plástico ou alumínio. As placas deste último tipo são as mais usadas dado poderem ser facilmente cortadas com uma tesoura de modo a terem as dimensões pretendidas. À medida que o solvente que constitui a fase móvel se desloca, por acção da capilaridade, ao longo da placa, de baixo para cima, os vários componentes da mistura são arrastados a velocidades diferentes pela fase móvel de acordo com a intensidade da interacção de adsorção que estabelecem com a fase estacionária relativamente à facilidade com que se dissolvem na fase móvel. Os compostos menos fortemente adsorvidos movem-se em direcção ao topo da placa mais rapidamente que os mais fortemente adsorvidos. Dado a natureza das forças atractivas entre o sólido adsorvente e as moléculas migrantes, em geral, quanto mais polar for a substância, mais lenta é a sua migração ao longo da placa. Assim, os

componentes de uma mistura distribuir-se-ão, em princípio, por ordem crescente de polaridade do topo para a base da placa cromatográfica.

Uma c.c.f. pode ser dividida em três partes: a aplicação da amostra na placa cromatográfica, o desenvolvimento do cromatograma e a sua visualização. As amostras, normalmente dissolvidas num solvente volátil, são colocadas ao longo de uma linha na parte inferior da placa, com o auxílio de tubos capilares, na forma de pequenas manchas. Após a evaporação do solvente das amostras, a placa é colocada numa câmara fechada (câmara de eluição) na qual se deposita uma pequena quantidade de solvente (eluyente), ficando a parte inferior da placa imersa. Esta é deixada no interior da câmara até que a frente do solvente se situe a cerca de 1 cm do topo, sendo então retirada e deixada secar ao ar. A visualização subsequente do cromatograma, frequentemente realizada por irradiação com luz UV, permite então a localização da posição de cada um dos componentes de uma mistura.

Com já se referiu, a c.c.f. pode ser utilizada como meio de identificação de um composto. Uma vez que o tipo de interações entre cada substância e as duas fases é, de certa forma, específico, duas amostras da mesma substância, nas mesmas condições cromatográficas, dão origem a manchas com idêntica localização, ou seja, percorrerão a mesma distância relativa. Esta é designada por factor de retardação,  $R_f$ , e define-se como:

$$R_f = \frac{\text{distância média percorrida pelo soluto}}{\text{distância percorrida pela frente do eluyente}}$$

Deve ter-se em conta que o facto de duas substâncias possuírem, em idênticas condições, o mesmo  $R_f$ , não é, contudo, condição suficiente para se poder afirmar tratar-se da mesma substância. De facto, dois compostos diferentes podem, por coincidência, possuir o mesmo  $R_f$ . Apenas quando a posição das manchas é diferente se pode concluir que as duas substâncias não são de facto a mesma. Assim, na tentativa de identificação, a comparação de um composto desconhecido com um padrão deve ser realizada com vários sistemas de eluição e, se possível, com diferentes adsorventes.

**MATERIAL NECESSÁRIO**

- 5 Tubos de ensaio
- Espátula
- Proveta de 10 mL
- Pipetas de Pasteur
- Papel indicador universal
- Vareta de vidro
- Capilares para aplicação de amostras em c.c.f.
- Placa de sílica-gel para c.c.f.
- Câmara de eluição (goblet de 500 mL com placa de Petri)
- Câmara de luz UV
- Agitador de vórtice

**REAGENTES**

- Mistura de ácido *p*-hidroxibenzóico, 4-metilanilina e naftaleno
- Soluções aquosas de NaOH 3,0 M e 6,0 M
- Soluções aquosas de HCl 3,0 M e 6,0 M
- Acetona
- Éter dietílico
- Solução etérea de ácido *p*-hidroxibenzóico
- Solução etérea de 4-metilanilina
- Solução etérea de naftaleno
- Solução etérea da mistura de compostos
- *n*-Hexano

**PROCEDIMENTO****I - Separação da mistura de ácido *p*-hidroxibenzóico, 4-metilanilina e naftaleno**

- ▶ Transfira 100 mg da mistura sólida a separar para um tubo de ensaio (T1) e adicione-lhe 4,0 mL de éter dietílico. Agite bem até dissolução completa do sólido.
- ▶ Adicione 2,0 mL de solução aquosa de HCl 3,0 M e agite vigorosamente, durante um minuto, num agitador de vórtice. Deixe repousar e, após separação das fases, retire a fase orgânica, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, para um segundo tubo de ensaio (T2).
- ▶ Repita a extracção desta solução etérea com 2,0 mL de HCl aquoso 3,0 M.

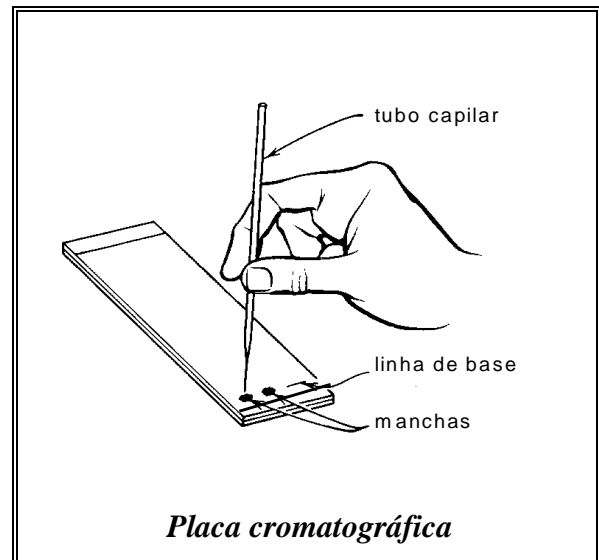
- ▶ Junte a fase aquosa ácida de extracção no primeiro tubo de ensaio (**T1**) e reserve.
- ▶ Adicione 2,0 mL de solução aquosa de NaOH 3,0 M ao tubo de ensaio (**T2**) que contém a fase etérea e agite, durante 1 minuto, num agitador de vórtice. Deixe repousar e, após separação das fases, retire a fase etérea, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, para outro tubo de ensaio (**T3**)
- ▶ Repita a extracção desta solução etérea com 2,0 mL de NaOH aquoso 3,0 M.
- ▶ Junte a fase aquosa básica de extracção no tubo de ensaio **T2** e reserve. Guarde igualmente a fase orgânica remanescente no tubo **T3**.
- ▶ Arrefeça a solução ácida contida no tubo de ensaio **T1** num banho de gelo e adicione-lhe cuidadosamente, gota a gota, solução aquosa de NaOH 6,0 M até se verificar o pH básico (cerca de 2,0 mL de solução). Use papel indicador universal para testar a basicidade da solução.
- ▶ Extraia a mistura resultante com 2,0 mL de éter dietílico e recolha a fase etérea para um tubo de ensaio (**T4**).
- ▶ À solução básica contida no tubo de ensaio **T2**, depois de arrefecida em banho de gelo, adicione cautelosamente, gota a gota, solução aquosa de HCl 6,0 M até pH ácido (cerca de 2,0 mL de solução). Use papel indicador universal para testar a acidez da solução.
- ▶ Extraia a mistura resultante com 2,0 mL de éter dietílico e recolha a fase etérea para um tubo de ensaio (**T5**).

## II - Análise por cromatografia em camada fina

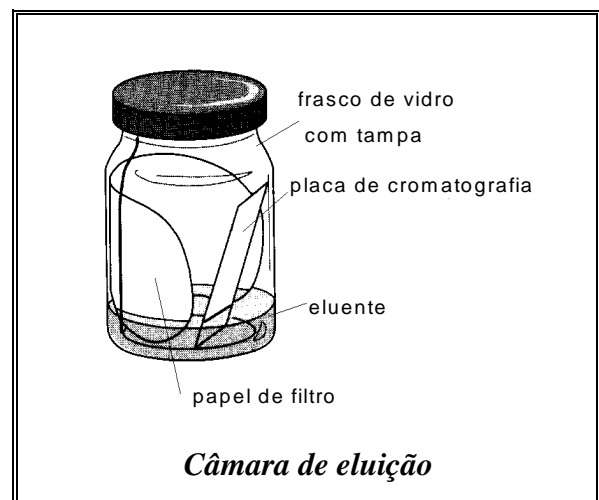
- ▶ Prepare uma placa de sílica para cromatografia em camada fina para a colocação de sete amostras. Para tal, trace com um lápis, ao de leve, uma linha horizontal a cerca de 1 cm das extremidades inferior e superior da placa. Sobre a linha inferior marque 7 pontos e acima da linha superior, no alinhamento de cada ponto, identifique a substância que irá depositar.



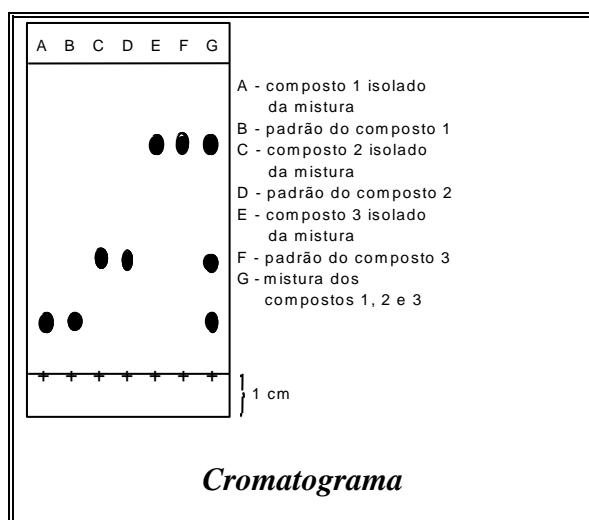
- ▶ Com a ajuda de um capilar deposite sobre cada ponto, separadamente, uma pequena porção de cada uma das soluções etéreas obtidas, bem como uma pequena porção de cada um dos padrões fornecidos e da mistura dos três compostos. Observe a placa sob luz UV para se certificar de que colocou uma quantidade suficiente de cada amostra.



- ▶ Após a secagem das manchas, introduza a placa na câmara de eluição previamente preparada com papel de filtro e um pouco de uma mistura de acetona/*n*-hexano (3/2). Feche o recipiente e deixe o cromatograma em desenvolvimento até o eluente atingir o traço superior marcado na placa.



- ▶ Retire então a placa, deixe secar ao ar e observe-a sob luz UV. Assinale a posição das manchas no cromatograma com um lápis e determine o R<sub>f</sub> de cada um dos compostos isolados.



**QUESTIONÁRIO**

1. Escreva as equações de todas as reacções químicas que ocorrem no processo de extracção efectuado.
2. Discuta os cromatogramas obtidos em termos da pureza dos compostos isolados.
3. Com base nos valores de  $R_f$  determinados para cada um dos compostos isolados, compare as respectivas polaridades.
4. Suponha que está a extrair uma solução aquosa com um solvente orgânico e não tem a certeza qual das fases é a aquosa. Como pode certificar-se qual delas é?
5. Que camada (superior ou inferior) se formará com cada um dos seguintes solventes quando se utiliza cada um deles na extracção de uma solução aquosa diluída:  
éter dietílico: \_\_\_\_\_ clorofórmio: \_\_\_\_\_  
acetato de etilo: \_\_\_\_\_ *n*-hexano: \_\_\_\_\_  
diclorometano: \_\_\_\_\_ tolueno: \_\_\_\_\_
6. Diga se as seguintes afirmações são verdadeiras ou falsas e justifique as falsas:
  - a) O ácido benzóico e a *p*-nitroanilina formam sais solúveis mas o antraceno não.
  - b) O antraceno é mais solúvel em diclorometano do que em benzoato de sódio.
  - c) Uma mistura de aspirina (ácido acetilsalicílico) e de ácido benzóico podem ser separados por um método de extracção semelhante ao referido em **I** depois de dissolvidos num solvente orgânico.
  - d) Se tivermos ácido benzóico contaminado com um composto orgânico neutro podemos purificá-lo dissolvendo a mistura num solvente orgânico e lavando a solução resultante com NaOH aquoso. Na fase aquosa fica o composto neutro e na fase orgânica fica o ácido benzóico na forma do correspondente sal de sódio.
7. Um estudante preparou um éster (sólido) por reacção de um ácido carboxílico com um álcool. O éster estava contaminado com uma certa porção de ácido que não reagiu. Sugira

um método de remoção do ácido antes de proceder à recristalização do éster.

## **BIBLIOGRAFIA**

- Ault, A. "Techniques and Experiments for Organic Chemistry", 6ª Ed., University Science Books, Califórnia, **1998**.
- Williamson, K. L. "Macroscale and Microscale Organic Experiments", 3ª Ed., Houghton Mifflin Company, Boston, **1999**.