

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Laboratório de Cromatografia
(CROMA)

Unidade 2:
Extração com Solventes

Prof. Fernando Lanças



Extração com Solventes

- **Peligot (1842):** purificação do nitrato de uranila (éter:H₂O)
[Peligot, E., Ann. Chim. Acta 5, 7 (1842)]
- **Berthelot (1872):**
Primeiras "leis" da extração.
- **Nernst (1891):**
Propôs a lei da partição em extração.
- **Freiser:** Revisão 1965-1967:
1387 trabalhos publicados.



Tipos de Extração com Solvente

- A separação por extração é feita quando a determinação analítica desejada não pode ser realizada no ambiente inicial; portanto a remoção para um novo ambiente é necessária, de forma a possibilitar a análise.
- Extração sólido-líquido:
mais usada em indústrias químicas.
- Extração líquido-líquido:
mais usada no laboratório.
 1. Uma mistura de substâncias em um líquido (geralmente água) é colocada em contato com um segundo líquido, imiscível com o primeiro.
 2. Durante o período de contacto os componentes desejados (ou os indesejados) da mistura serão preferencialmente “distribuídos” no segundo líquido.
 3. As duas fases líquidas são então separadas mecanicamente estando prontas para operações subsequentes.
- Modos: Extração em Batelada, Contínua ou em Contracorrente.



Solubilidade - 2

- As forças de atração entre H₂O e Etanol são mais fracas que H₂O e H₂O devido à parte apolar do etanol, CH₃CH₂—.
- Substratos hidrocarbônicos se atraem muito fracamente como mostra o P.F. e P.E.

Comparação entre dados de P.E.

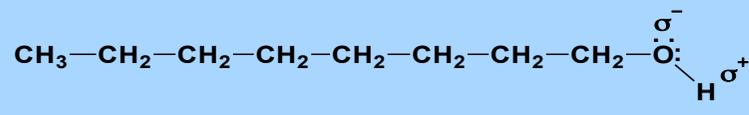
Nome	Fórmula	MW	P.E. (°C)
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46	78,3
Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	-42,2
Acetato de Metila	CH ₃ COOCH ₃	74	54
Éter Dietílico	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	74	34,6
Etileno	CH ₂ =CH ₂	28	-102
Metilamina	CH ₃ NH ₂	31	-6

- **Conclusão:** Espécies não associativas apresentam P.E. menores.

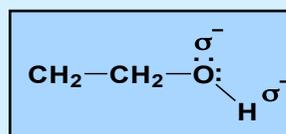


Solubilidade - 3

Por que octanol apresenta solubilidade em água inferior à 2% enquanto que o etanol é 100% solúvel ? Ambos são álcoois!



octanol



etanol

- ∴ No octanol, a parte estrutural dominante é a unidade apolar do radical alquílico C_8H_{17} —. Consequência: a atração do grupo hidroxil polar do álcool pela água não é suficientemente forte para sobrepor o caráter hidrofóbico da unidade hidrocarbônica não polar.



Por que octanol apresenta solubilidade 100% em éter etílico ?

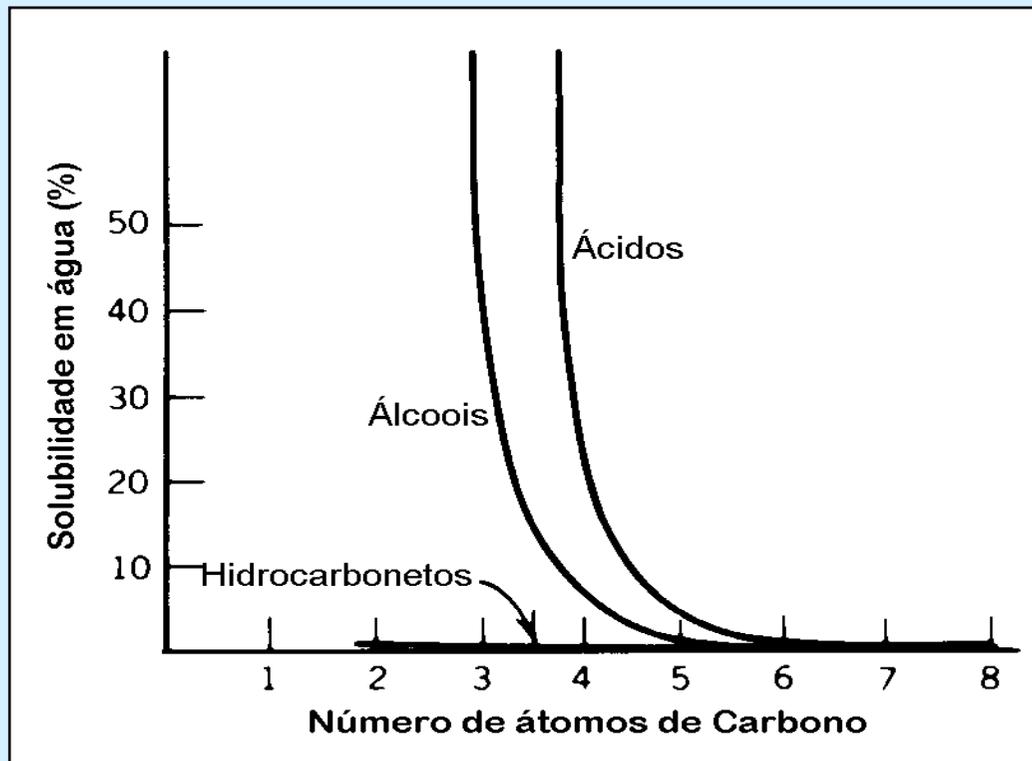


⇒ Características não polares predominam em ambos.



Solubilidade - 4

Curva de solubilidade de ácidos, álcoois e hidrocarbonetos



⇒ Os compostos com mais de 5 átomos de carbono possuem solubilidade similar aos hidrocarbonetos.



Solubilidade - Resumo

1. Compostos ramificados possuem maior solubilidade em água do que sua contrapartida de cadeia reta.

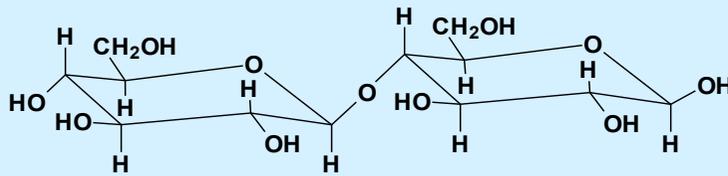
Solubilidade de álcoois em água

Nome	Fórmula	Solubilidade (g/100g H ₂ O)
Pentanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	4,0
2-Pentanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	4,9
2-Metil-2butanol	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	12,5

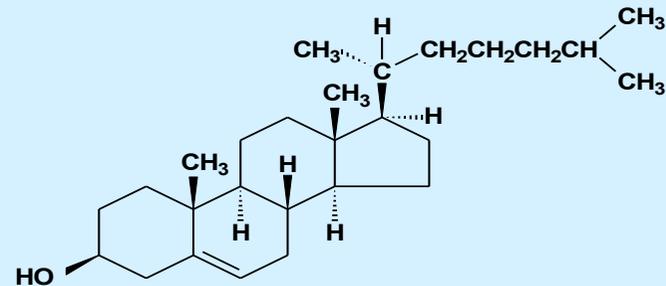


Solubilidade - Resumo

2. A presença de mais de um grupo polar em um composto aumenta a solubilidade em água.



Maltose



Colesterol

Solubilidade:

H₂O: solúvel
Éter: insolúvel

H₂O: insolúvel
Éter: solúvel



Solubilidade - Resumo

3. A presença de um átomo de cloro, mesmo pensando que possa dar algum caráter iônico parcial à ligação C-Cl, não confere a um composto solubilidade em água.

Fato: diclorometano, clorofórmio e CCl_4 são usados como solventes em extração (os 2 últimos estão sendo "banidos" devido ao caráter tóxico).



Solubilidade - Resumo

4. Qualquer grupo funcional capaz de formar ligação de hidrogênio com a água (se ele constitui a parte estrutural dominante) irá conferir à substância características de solubilidade em água - *lembrar a regra dos 5 átomos de carbono*.

Por exemplo, aminas derivadas de hidrocarbonetos (parentes orgânicas da amônia) devem apresentar solubilidade em água.

Solubilidade em água de algumas aminas

Nome	Fórmula	Solubilidade (g/100g H ₂ O)
Etilamina	CH ₃ CH ₂ NH ₂	∞
Dietilamina	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	∞
Trimetilamina	(CH ₃) ₃ N	91
Trietilamina	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	14
Anilina	C ₆ H ₅ -NH ₂	3,7
p-Fenilenodiamina	H ₂ N-C ₆ H ₄ -NH ₂	3,8



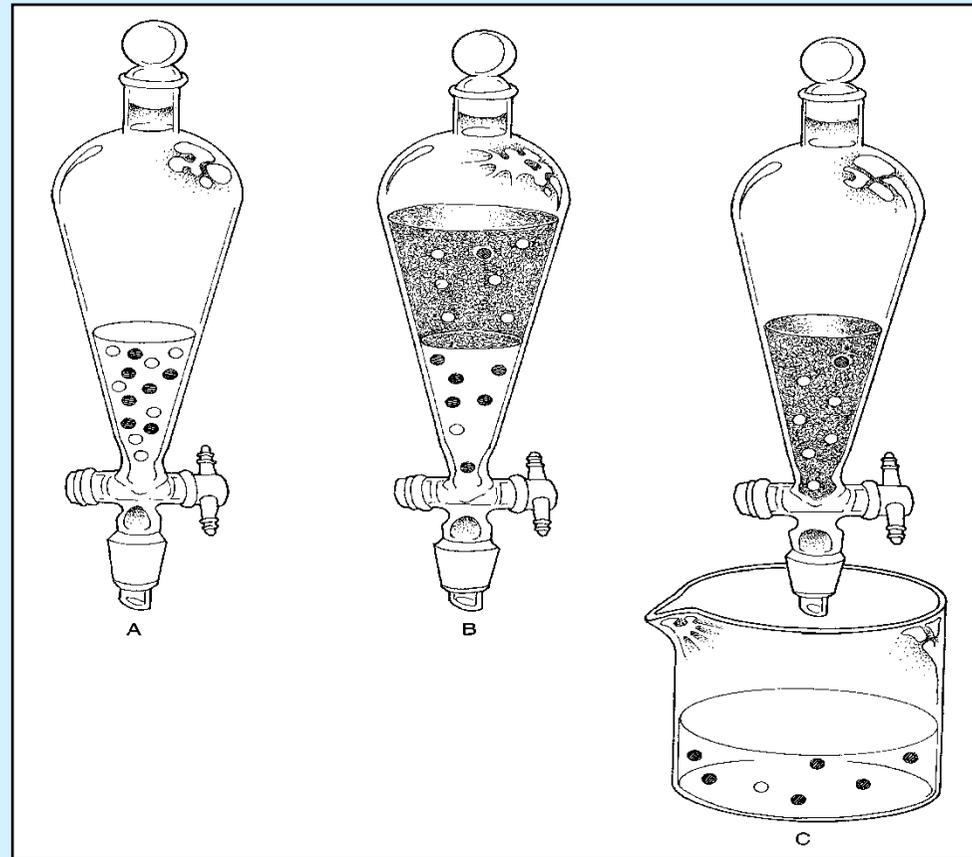
Extração em Batelada (Batch Extraction)





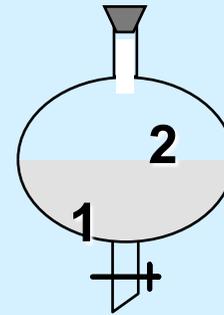
CROMA

O Processo de Extração em Batelada



O Coeficiente de Distribuição, K

$$K = \frac{C_2}{C_1}$$



C_1 = concentração, no equilíbrio, do soluto A no solvente 1.

C_2 = concentração, no equilíbrio, do soluto A no solvente 2.

Exemplo de Cálculo

Suponha uma extração na qual o coeficiente de distribuição é 10.

O sistema consiste de 5,0 g do composto orgânico dissolvidos em 100 mL de água (solvente 1). Comparar a eficiência de 3 extrações com porções de 50 mL de éter (solvente 2) com uma extração com 150 mL de éter.

χ = quantidade do composto que permanece na fase aquosa.

Cálculo:

$$K = 10 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{\left(\frac{5,0 - \chi}{50} \frac{\text{g}}{\text{mL eter}} \right)}{\left(\frac{\chi}{100} \frac{\text{g}}{\text{mL H}_2\text{O}} \right)} = \frac{(5,0 - \chi)(100)}{50 \chi}$$

$$500 \chi = 500 - 100 \chi$$

$$600 \chi = 500$$

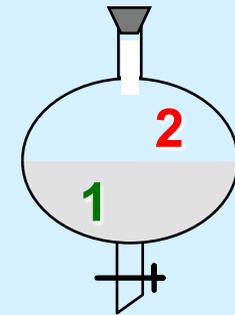
$$\chi = 0,83 \text{ g}$$

$$5,0 - \chi = 4,17 \text{ g}$$

(permanece na fase aquosa)

(na camada de éter)

(50 mL eter)



5,0 g
(100 mL H₂O)



Segunda extração usando 50 mL de éter "fresco", na fase aquosa **agora contendo 0,83 g do soluto**:

$$K = 10 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{\left(\frac{0,83 - \chi}{50} \frac{\text{g}}{\text{mL éter}} \right)}{\left(\frac{\chi}{100} \frac{\text{g}}{\text{mL H}_2\text{O}} \right)} = \frac{(0,83 - \chi)(100)}{50 \chi}$$

$$500 \chi = 83 - 100 \chi$$

$$600 \chi = 83$$

$$\chi = \mathbf{0,14 \text{ g}} \quad (\text{permanece na fase aquosa})$$

$$0,83 - \chi = \mathbf{0,69 \text{ g}} \quad (\text{fase éter})$$



Usando os mesmos cálculos, pode-se mostrar que uma terceira extração com 50 mL de éter removerá 0,12 g de soluto para o éter, deixando 0,02 g de soluto permanecendo na camada aquosa.

A quantidade total extraída nas 3 camadas combinadas será:

$$4,98\text{g } (4,17 + 0,69 + 0,12)$$



Se a mesma extração fosse feita em uma só extração com **150 mL**:

$$K = 10 = \frac{C_2}{C_1} = \frac{\left(\frac{5,0 - \chi}{150} \frac{\text{g}}{\text{mL eter}} \right)}{\left(\frac{\chi}{100} \frac{\text{g}}{\text{mL H}_2\text{O}} \right)} = \frac{(5,0 - \chi)(100)}{150 \chi}$$

$$1500 \chi = 500 - 100 \chi$$

$$1600 \chi = 500$$

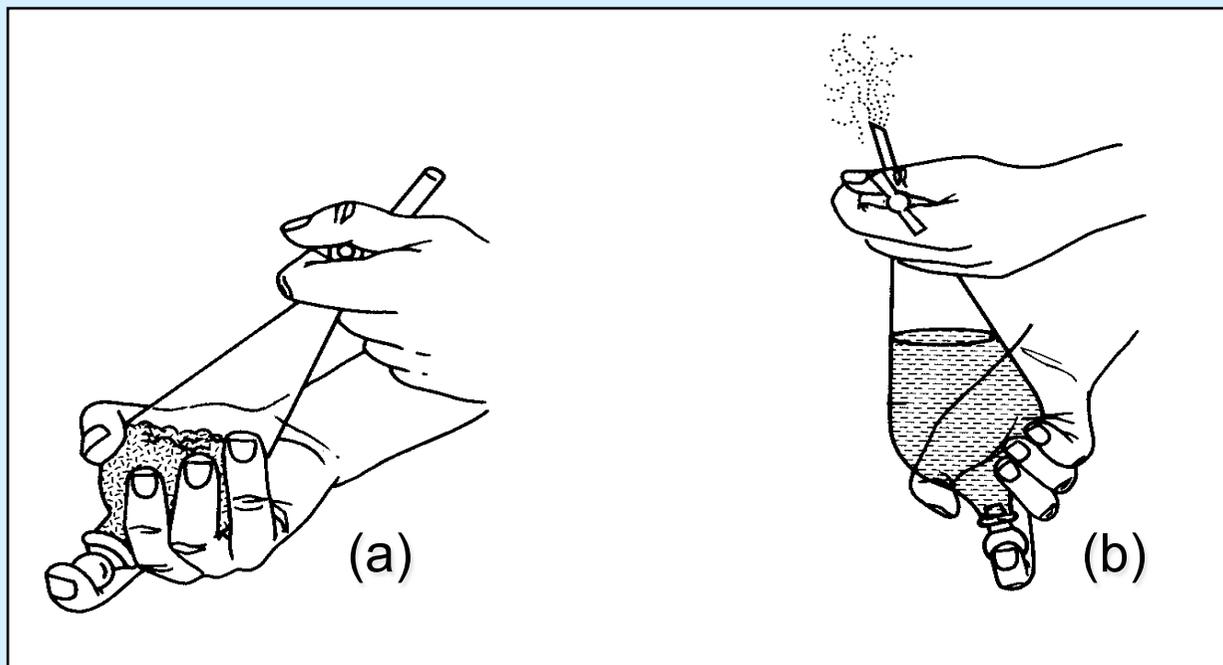
$$\chi = 0,31 \text{ g (permanece na camada aquosa)}$$

$$5,0 - \chi = 4,69 \text{ g (camada éter)}$$

Portanto a extração em 3 porções extrairá 0,29 g mais que em uma só etapa (5,8%).



Uso do Funil de Separação



- (a) posição correta para segurar o funil de separação durante a agitação.
- (b) posição correta para expulsar os gases.

Emulsão....o horror no Preparo de Amostras por LLE....



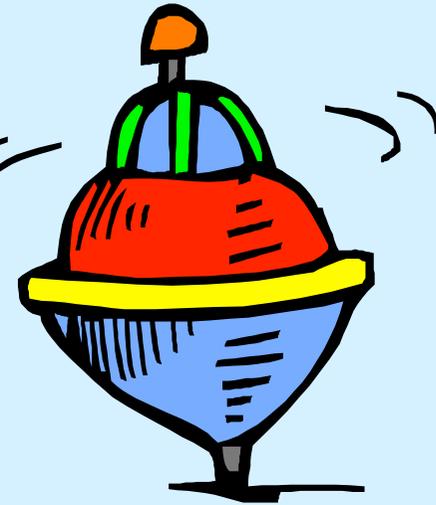
Formação de Emulsões

Emulsão é uma suspensão coloidal de um líquido em outro.

- Se um dos solventes é H_2O , adicionar uma solução aquosa saturada de cloreto de sódio para destruir a emulsão.
- A adição de pequena quantidade de detergente sóluvel em água pode ajudar a destruir a emulsão (o detergente auxilia a solubilizar as gotículas de óleo fortemente ligadas).
- Filtração (eliminação da pasta insolúvel) ou agitação branda à vezes ajuda.



Centrifugar

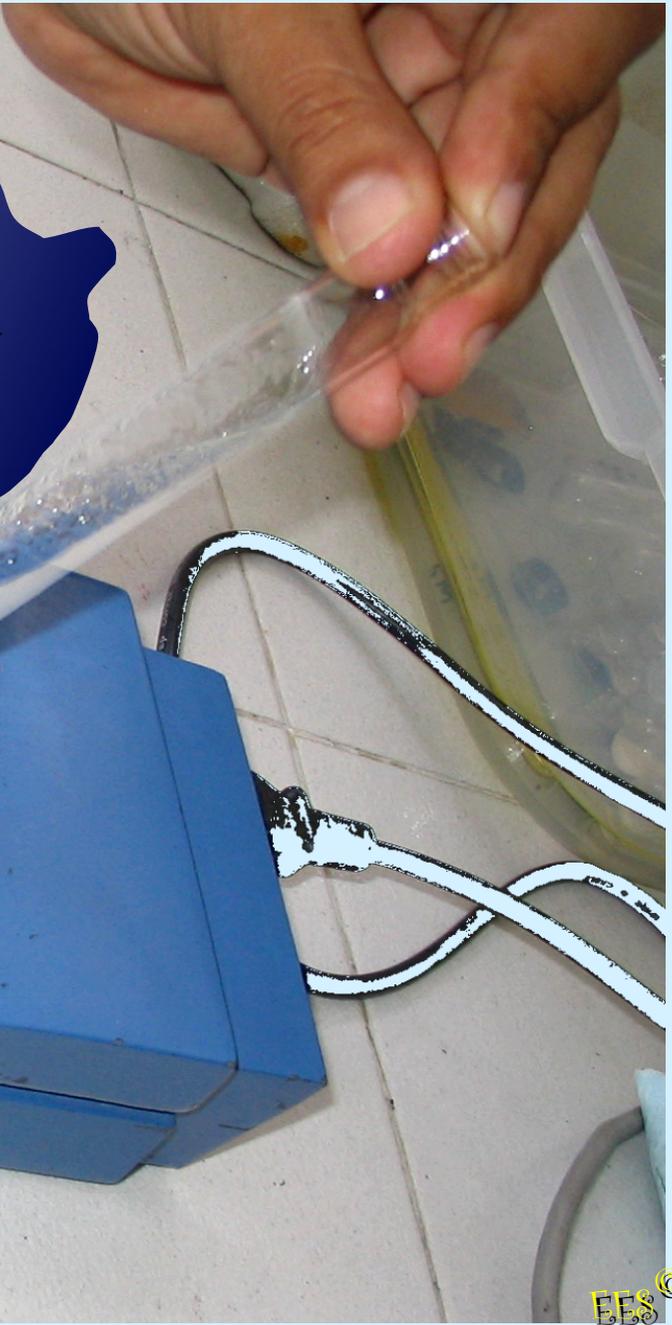


CROMA

EES®



Vortex



Agentes de Secagem

Após um solvente orgânico haver sido misturado e agitado com uma solução aquosa, ele estará "molhado", isto é, ele dissolverá certa quantidade de água, mesmo considerando que sua miscibilidade com água não é grande.

Solução: agentes secantes.

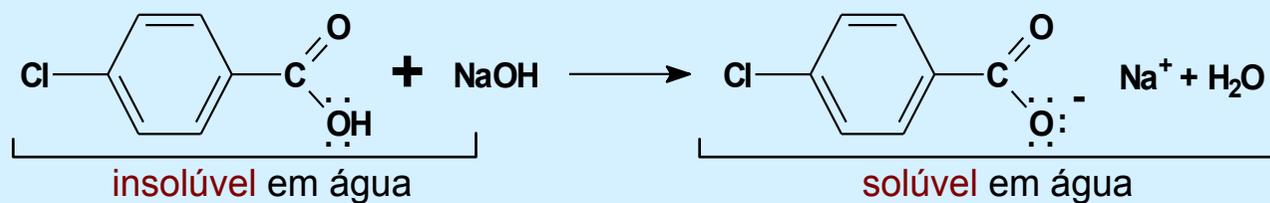


Agente secante	η
Na ₂ SO ₄	10
MgSO ₄	7
CaCl ₂	6
CaSO ₄	1/2



Separação de Misturas Contendo Múltiplos Componentes

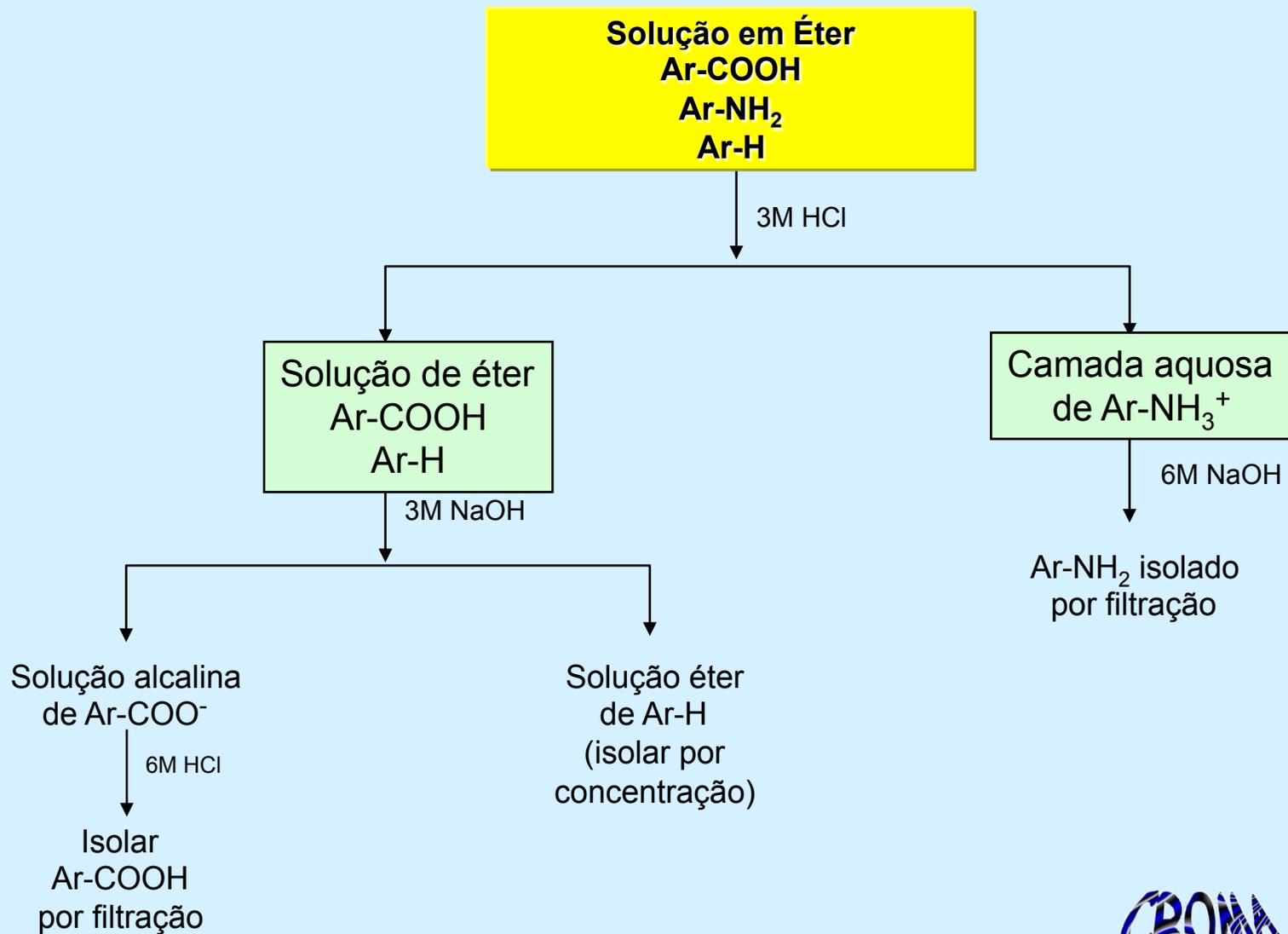
Exemplo 1:



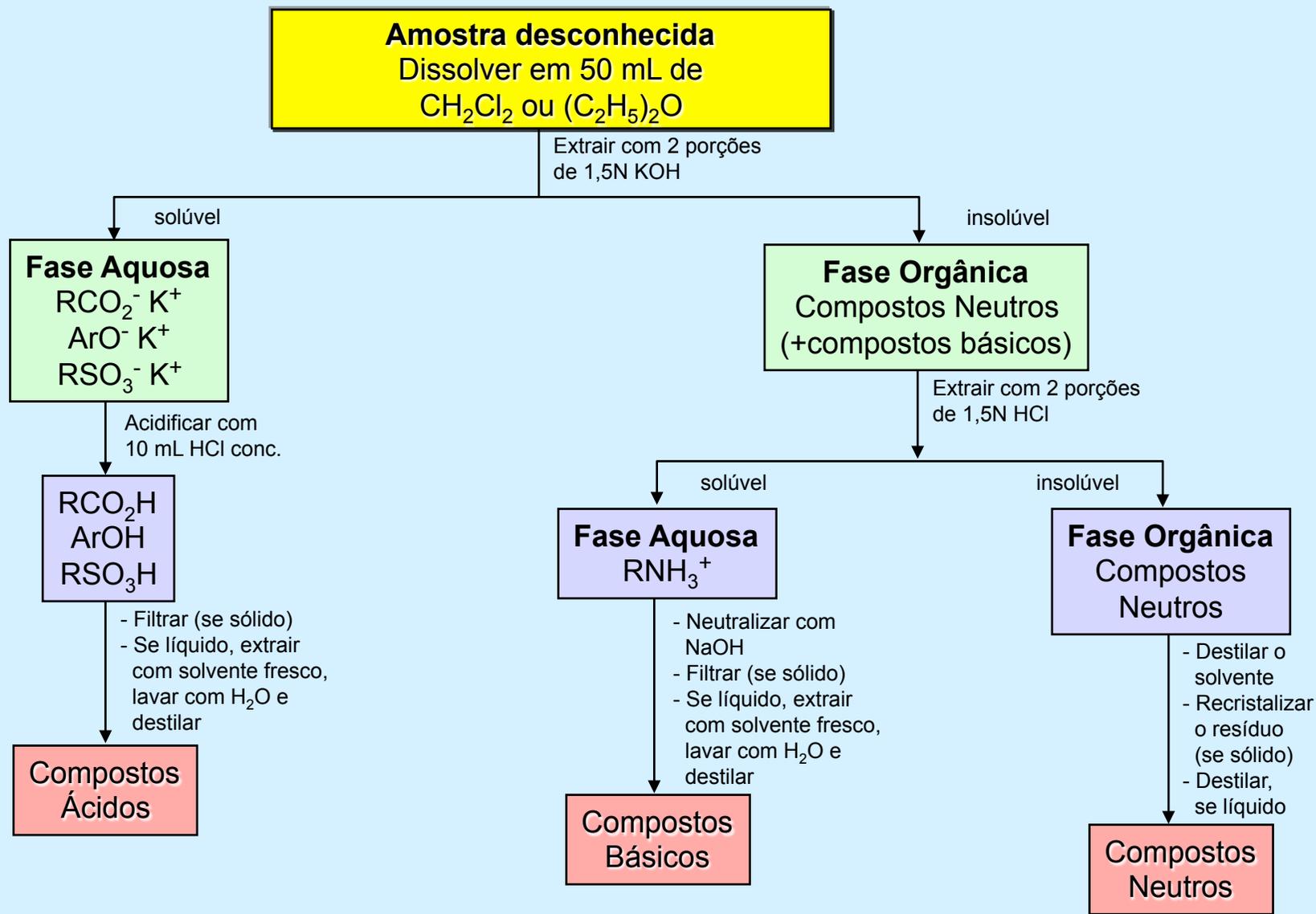
Exemplo 2:



Exemplo 3: mistura contendo Ar-COOH, Ar-NH₂, Ar-H



Esquema Geral para Separação de uma Amostra Desconhecida



O Efeito "Salting Out" em Extração

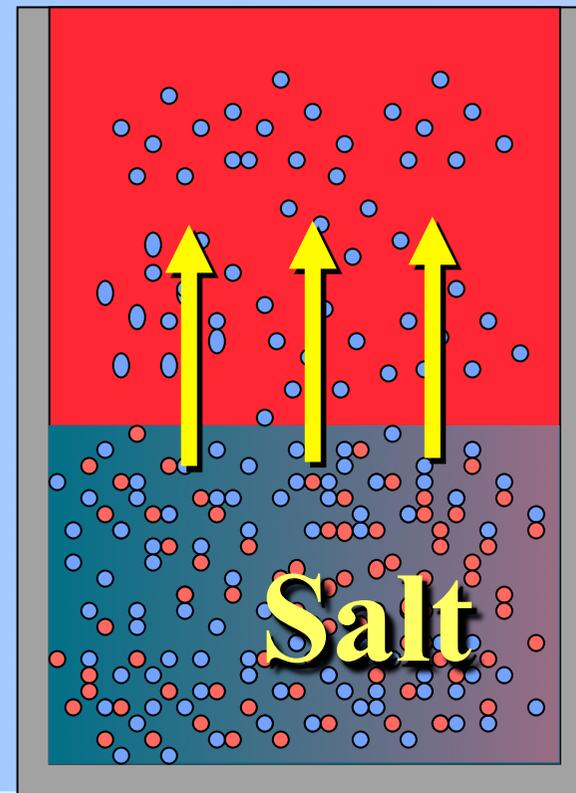
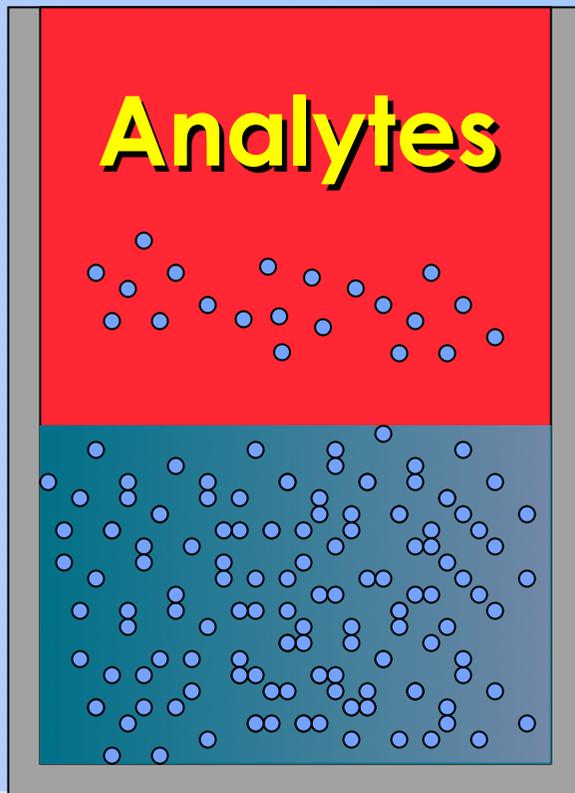
O Problema: Compostos orgânicos com pouco mais de 5 átomos de carbono, e aqueles com um ou mais grupos polares tendem a ser solúveis em água.
Consequência: $K \leq 1$ (difícil extrair com solvente orgânico).

A Solução: Adição de um sal inorgânico, tal como o cloreto de sódio, à fase aquosa.
Resultado: *a extração das moléculas polares da água pelos íons inorgânicos será mais forte do que para as espécies orgânicas.*

Consequência: o composto orgânico estará livre para ser extraído com um solvente orgânico.



Salting-out effect



What are the differences between “salting-in” and “salting-out” effects?

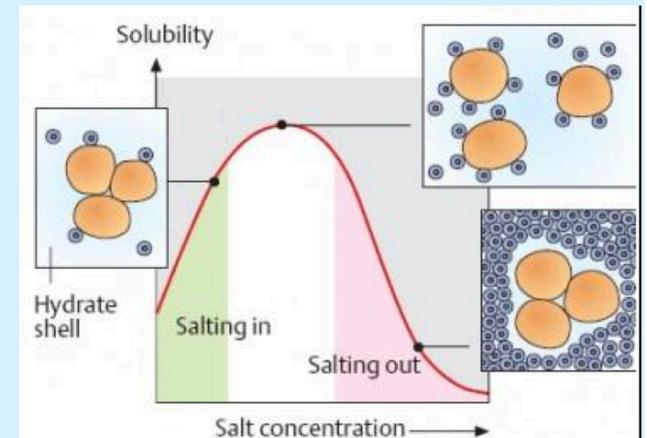
Answer:

Salting in quando **umenta-se** a solubilidade de algo em (por exemplo) água através da adição de um sal à água.

Salting out é quando **diminui-se** a solubilidade pela adição de um sal – às vezes, apenas adicionando-se mais sal.

O efeito “Salting Out” pode causar precipitação de proteínas dissolvidas, por exemplo.





A solubilidade de uma proteína em baixa concentração iônica aumenta à medida em que um sal é adicionado, fenômeno denominado "*salting in*". Os íons adicionais blindam as múltiplas cargas iônicas, enfraquecendo as forças atrativas entre as moléculas individuais de proteínas (estas forças podem levar a agregação e precipitação).

Entretanto, à medida em que mais sal é adicionado, particularmente no caso de sulfatos, a solubilidade da proteína novamente diminui. Este efeito, denominado "*salting out*" é, primariamente, um resultado da competição entre os íons do sal adicionado e os outros solutos dissolvidos (moléculas de proteína) pelas moléculas do solvente (água).

Em concentrações de sal bastante altas, a maior parte dos íons adicionados são solvatados de forma que haverá muito menos solvente disponível para dissolver outras substâncias, incluindo as proteínas.

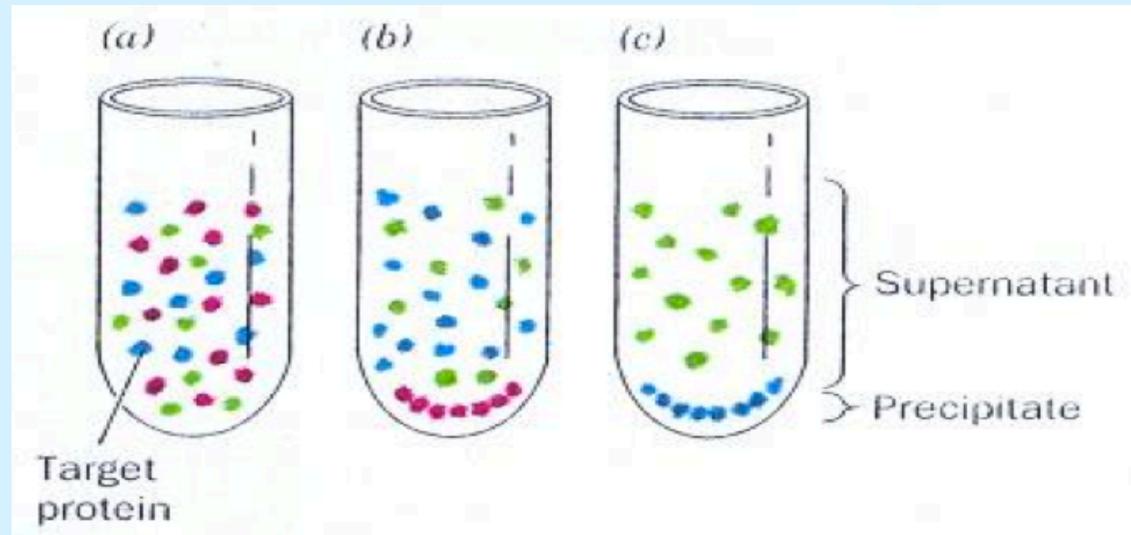


Uma vez que proteínas precipitam em diferentes concentrações de sal, o efeito “salting out” é a base de um dos mais comumente utilizados procedimentos de purificação de proteínas.

Ajustando a concentração de sal em uma solução contendo uma mistura de proteínas para próximo (logo abaixo) do ponto de precipitação da proteína a ser purificada elimina muitas proteínas indesejadas da solução.

A seguir, após a remoção (por filtração ou centrifugação) das proteínas precipitadas, a concentração de sal remanescente na solução é aumentada de forma a precipitar a proteína desejada.

Fracionamento através do efeito “salting out”



(a) O sal de escolha é adicionado a uma solução de proteínas em uma concentração próxima do ponto de precipitação da proteína de interesse.

(b) Após precipitação, as proteínas indesejadas precipitadas (**esferas vermelhas**) são eliminadas e mais sal é adicionado ao sobrenadante em uma concentração suficiente para provocar o efeito “salt out” da proteína de interesse.

(c) Após uma segunda centrifugação, a proteína é recuperada como um precipitado (**esferas azuis**), e o sobrenadante é descartado.



Atualidade do tema “salting in – salting out”

Article ← Prev.

Salting-In and Salting-Out of Water-Soluble Polymers in Aqueous Salt Solutions

Rahmat Sadeghi* and Farahnaz Jahani
Department of Chemistry, University of Kurdistan,
Sanandaj, Iran

J. Phys. Chem. B, 2012, 116 (17), pp 5234-5241
DOI: 10.1021/jp300665b
Publication Date (Web): April 9, 2012
Copyright © 2012 American Chemical Society

*E-mail: rsadeghi@uok.ac.ir and rahsadeghi@yahoo.com.
Tel./Fax: +98-871-6624133.

CCS Section: **Physical Properties of Synthetic High Polymers**

Hi-Res PDF[870 KB]	Abstract
PDF w/ Links[430 KB]	Supporting Info ->
Full Text HTML	Figures
	Reference QuickView
	Citing Articles



Toward an Understanding of the Salting-Out Effects in Aqueous Ionic Liquid Solutions: Vapor–Liquid Equilibria, Liquid–Liquid Equilibria, Volumetric, Compressibility, and Conductivity Behavior

Rahmat Sadeghi *, Bahar Mostafa , Elham Parsi , and Yasaman Shahebrahimi

Department of Chemistry, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

J. Phys. Chem. B, 2010, 114 (49), pp 16528-16541

DOI: 10.1021/jp108609b

Publication Date (Web): November 16, 2010

Copyright © 2010 American Chemical Society

* Corresponding author. E-mail: rsadeghi@uok.ac.ir, rahsadeghi@yahoo.com. Phone/Fax: +98-871-6624133.

 Section:

Phase Equilibria, Chemical Equilibria, and Solutions



Hi-Res PDF[926 KB]

Abstract



PDF w/ Links[450 KB]

Supporting Info ->



Full Text HTML

Figures

Reference QuickView

Citing Articles



Salting-Out Effect in Aqueous NaCl Solutions: Trends with Size and Polarity of Solute Molecules

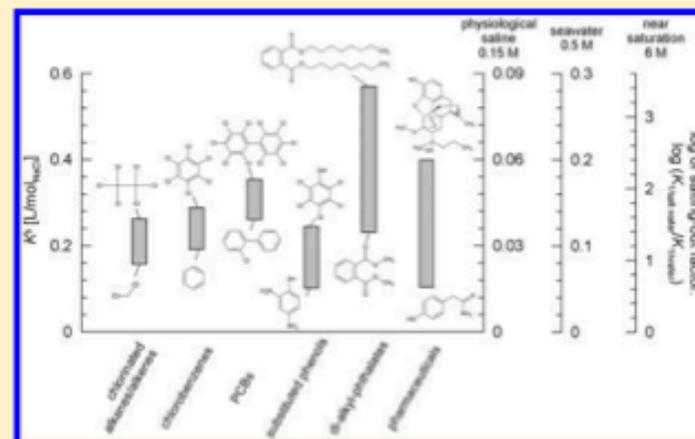
Satoshi Endo,^{†,*} Andrea Pfennigsdorff,[†] and Kai-Uwe Goss^{†,‡}

[†]Department of Analytical Environmental Chemistry, UFZ – Helmholtz Centre for Environmental Research, Permoserstrasse 15, D-04318 Leipzig, Germany

[‡]Institute of Chemistry, University of Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Strasse 2, D-06120 Halle, Germany

Supporting Information

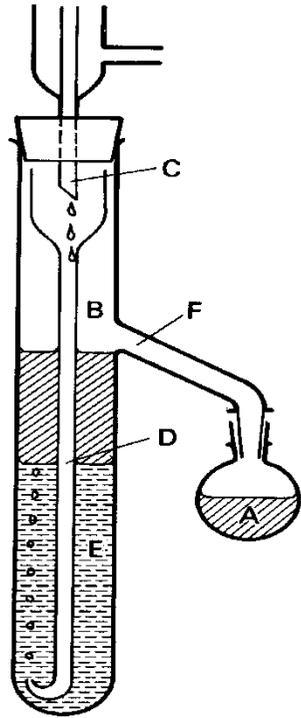
ABSTRACT: Salting-out in aqueous NaCl solutions is relevant for the environmental behavior of organic contaminants. In this study, Setschenow (or salting-out) coefficients (K^s [M^{-1}]) for 43 diverse neutral compounds in NaCl solutions were measured using a shared headspace passive dosing method and a negligible depletion solid phase microextraction technique. The results were used to calibrate and evaluate estimation models for K^s . The molar volume of the solute correlated only moderately with K^s ($R^2 = 0.49$, $SD = 0.052$). The polyparameter linear free energy relationship (pp-LFER) model that uses five compound descriptors resulted in a more accurate fit to our data ($R^2 = 0.83$, $SD = 0.031$). The pp-LFER analysis revealed that Na^+ and Cl^- in aqueous solutions increase the cavity formation energy cost and the polar interaction energies toward neutral organic solutes. Accordingly, the salting-out effect increases with the size and decreases with the polarity of the solute molecule. COSMO-RS, a quantum mechanics-based fully predictive model, generally overpredicted the experimental K^s , but the predicted values were moderately correlated with the experimental values ($R^2 = 0.66$, $SD = 0.042$). Literature data ($n = 93$) were predicted by the calibrated pp-LFER and COSMO-RS models with root mean squared errors of 0.047 and 0.050, respectively. This study offers prediction models to estimate K^s , allowing implementation of the salting-out effect in contaminant fate models, linkage of various partition coefficients (such as air–water, sediment–water, and extraction phase–water partition coefficients) measured for fresh water and seawater, and estimation of enhancement of extraction efficiency in analytical procedures.



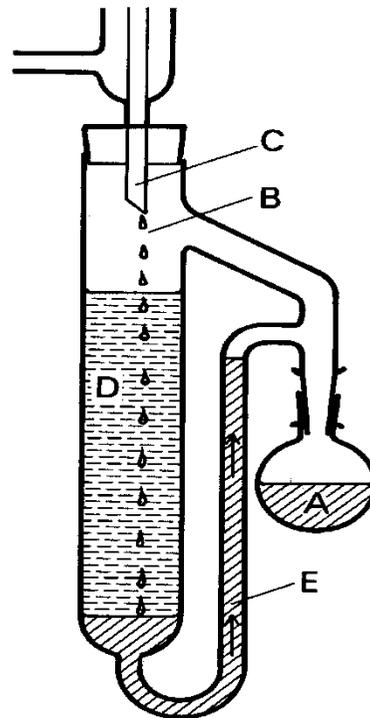
Extração Contínua (Continuous Extraction)



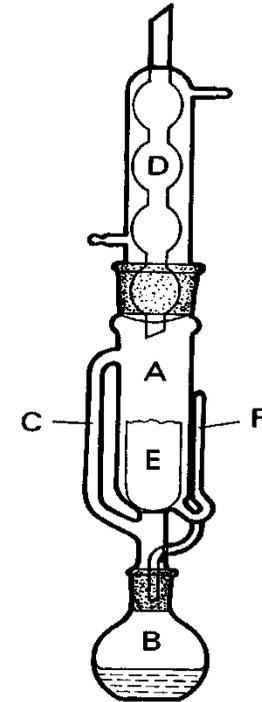
Extração Contínua



Extractor for use
with solvents
lighter than water.



Extractor for
solvents heavier
than water.

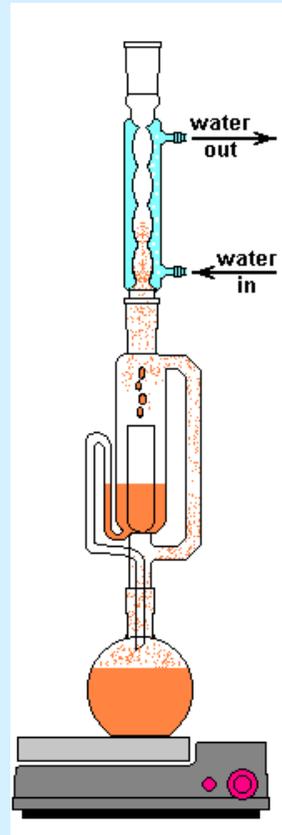


Soxhlet extractor
for solid-liquid
extractions.





Soxhlet extractor for solid-liquid extractions



**Extração em
Contra-Corrente
(Counter-Current Extraction)**



Extração em Contra-Corrente (1)

- Emprego: separação de compostos que possuem **coeficientes de distribuição próximos**.

Exemplo: separação de M+N
(1 g de cada em 50 mL de clorofórmio)

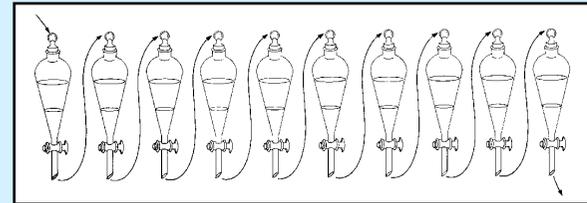
$$K_M (\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}) = 0,5$$

$$K_N (\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}) = 2,0$$



Etapas da Extração

- Prepara-se 10 funis, cada um contendo 50 mL de H₂O.



- Adiciona-se a solução ao primeiro funil e agita-se. O resultado será:

Solvente	M (K=0,5)	N (K=2,0)
clorofórmio	0,33g	0,67g
H ₂ O	0,67g	0,33g

- Transferir a camada CHCl₃ do 1° para o 2° funil, adicionar 50 mL de CHCl₃ ao 1° funil e agitar ambos.

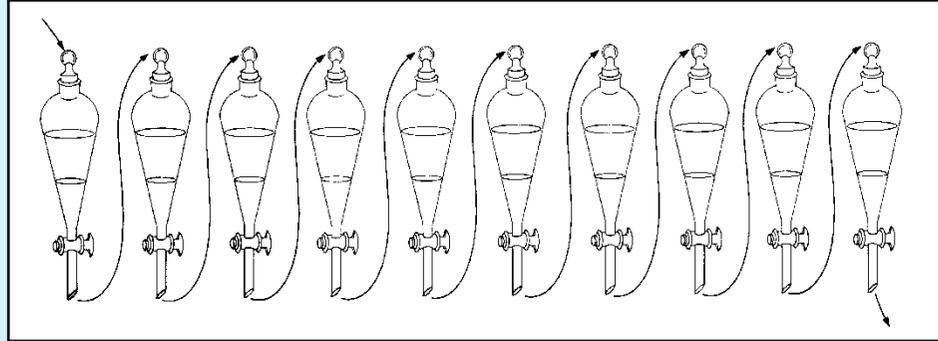
Resultado (M e N em CHCl₃/H₂O) :

Funil	M	N
1	0,22g/0,44g	0,22g/0,11g
2	0,11g/0,22g	0,44g/0,22g

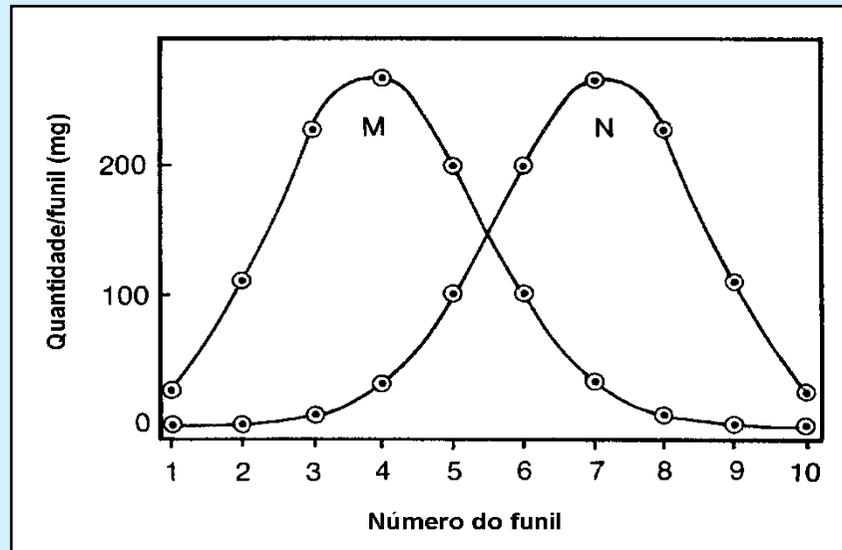


Extração em Contra-Corrente (2)

- Repetir a operação mais 8 vezes. Cada vez que transferir a camada orgânica para o próximo funil, adicionar 50 mL de clorofórmio ao 1° e agitar.



- No final do processo os 10 funis terão 50 mL de clorofórmio e solução aquosa.

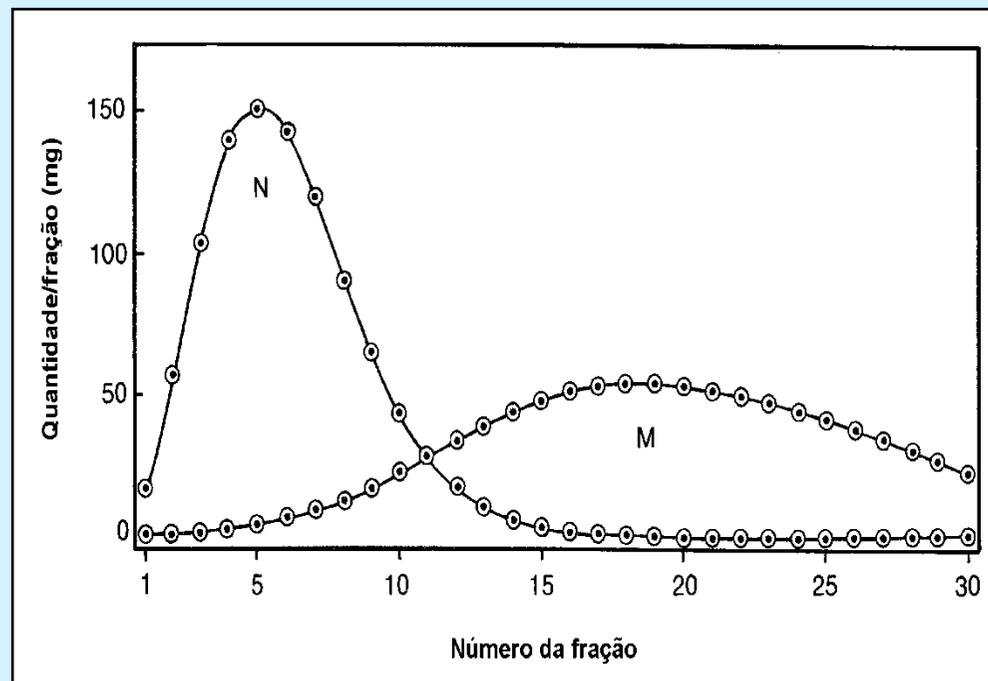


- A camada CHCl_3 é removida do 10° funil e evaporada para obter-se o que denominaremos [fração 1](#).
As frações remanescentes de clorofórmio serão sequencialmente transferidas para o próximo funil (9 → 10; 8 → 9; ... ; 1 → 2).
50 mL de CHCl_3 são adicionados ao funil 1 e todos os 10 são agitados novamente.
- A [fração2](#) será agora removida do 10° funil, e as demais etapas repetidas tantas vezes quantas forem necessárias.



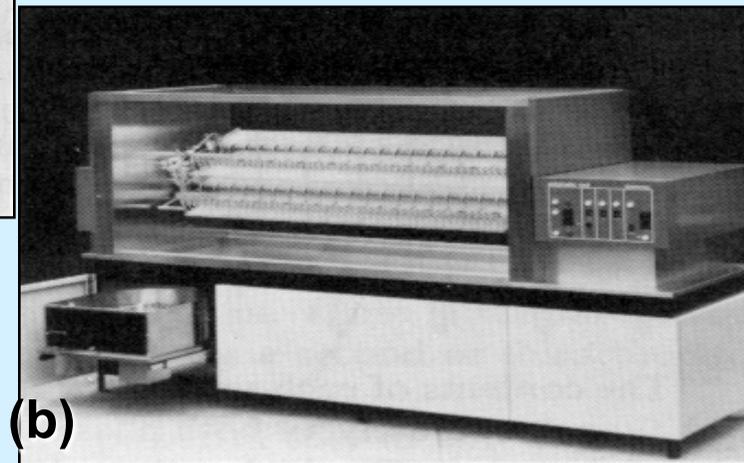
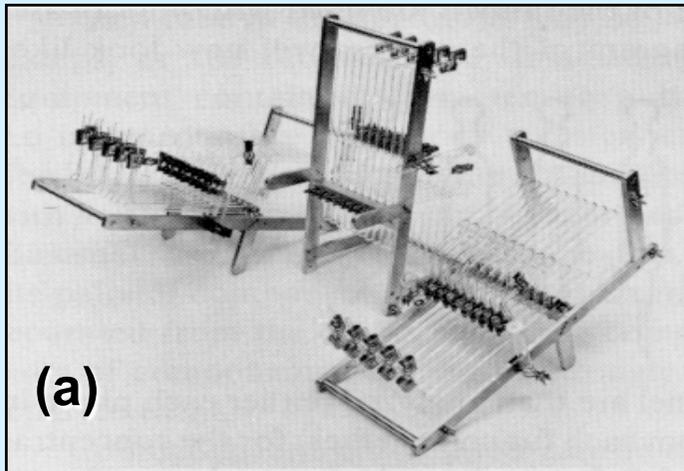
Extração em Contra-Corrente (3)

- ⇒ Frações 1 a 7 contém 0,75g de N (pureza 98%)
Frações 14 a 30 contém 0,74g de M (pureza 98%)



Problema: Tediioso

Solução: Sistema de Craig



(a) Aparelho **manual** para distribuição em contra-corrente.

(b) Aparelho **automático** para distribuição em contra-corrente.

CROMA

Conclusões sobre Extração com Solventes

- 1. LLE (Extração Líquido-Líquido)
- 2. SLE (Extração Sólido-Líquido)
- 3. Extração Contínua x Batelada
- 4. Extração em Contra-Corrente
- 5. Extração Industrial x Extração Laboratorial

