

## PRÁCTICA 7

### MÉTODOS DE SEPARACIÓN I : EXTRACCIÓN

#### OBJETIVOS

- Ensayar la metodología de la extracción, con el fin de aislar el ácido benzoico, aprovechando sus propiedades ácidas, de una disolución orgánica que lo contenga.
- Precipitar un ácido insoluble a partir de su sal soluble. Filtrar a vacío.
- Caracterizar el producto obtenido a partir de su punto de fusión.

#### FUNDAMENTO TEÓRICO

La **extracción** es la técnica más empleada para proceder a la separación y purificación de los componentes de una mezcla o para aislar un compuesto orgánico de sus fuentes naturales. Puede definirse como la separación de un componente de una mezcla por medio de un disolvente orgánico (inmiscible con el agua) en contacto con una fase acuosa. Lo que en realidad se realiza en una extracción es la transferencia de una sustancia de una fase a otra, normalmente de una fase acuosa a una orgánica.

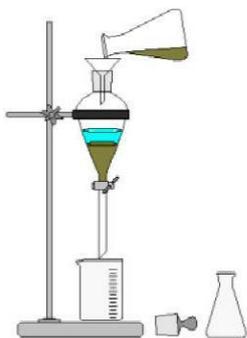


Figura 1

En una **extracción** los diferentes componentes de una mezcla se distribuyen entre las fases orgánica y acuosa de acuerdo con sus solubilidades relativas. Por ejemplo, consideremos una mezcla constituida por un compuesto orgánico parcialmente soluble en agua y diferentes sales inorgánicas solubles en agua, con todos los componentes de la mezcla disueltos en la suficiente cantidad de agua para disponer de una disolución homogénea. Para separar y aislar el compuesto orgánico de esta mezcla se dispone la disolución en un **embudo de separación** o **decantación** (figura 1), se añade un disolvente orgánico inmiscible con el agua (por ejemplo, diclorometano o éter dietílico), se tapa el embudo y se procede

tal como se indica en el apartado del procedimiento experimental. La cantidad total del compuesto orgánico presente en la disolución acuosa inicial se repartirá entre la fase orgánica y la fase acuosa de acuerdo con las solubilidades de dicho compuesto en el disolvente orgánico y en agua. Ahora bien, como el compuesto orgánico suele ser mucho más soluble en disolventes orgánicos que en agua, la mayor parte del compuesto orgánico habrá quedado disuelto en la fase orgánica y las sales inorgánicas, que no son solubles en disolventes orgánicos, permanecerán en la fase acuosa. Mediante una decantación en el embudo de separación se separan las dos fases, se recoge la fase orgánica y se aísla el compuesto orgánico mediante una destilación del disolvente empleado.

El disolvente ideal para una extracción debería cumplir los siguientes requisitos:

- a) debe disolver fácilmente el (los) compuesto(s) orgánico(s) a extraer.
- b) debe tener un punto de ebullición lo más bajo posible para que se pueda destilar fácilmente.
- c) deber ser totalmente inmiscible con el agua.
- d) no debe reaccionar con los compuestos orgánicos a extraer.

e) no debe ser inflamable ni tóxico.

f) debe ser relativamente barato.

Sin embargo, en la realidad no existe ningún disolvente que los cumpla todos.

El **coeficiente de distribución o coeficiente de reparto, k**, es el parámetro físico-químico que determina la distribución de un soluto entre dos disolventes no miscibles. Se define como la relación entre las concentraciones del soluto en cada uno de los dos disolventes, y es, aproximadamente, igual al cociente entre las solubilidades del soluto (S) (expresadas a la misma concentración) en cada uno de los dos disolventes.

$$k = \frac{\text{concentración de S en éter}}{\text{concentración de S en agua}} \approx \frac{\text{solubilidad de S en éter (g/100 mL)}}{\text{solubilidad de S en agua (g/100 mL)}}$$

Un aspecto muy importante de la técnica de extracción es que para un mismo volumen de disolvente orgánico es más efectivo realizar varias extracciones con un volumen menor, aunque se mantenga el volumen total del disolvente, que una única extracción con todo el volumen.

La extracción de una sustancia orgánica desde una disolución acuosa se facilita extraordinariamente si se procede a la saturación de la fase acuosa con sales inorgánicas muy solubles tales como el cloruro sódico, ya que se provoca una disminución muy significativa de la solubilidad de los compuestos orgánicos en agua. Este efecto se conoce como **exclusión salina** y se utiliza habitualmente en el aislamiento de los compuestos orgánicos por extracción.

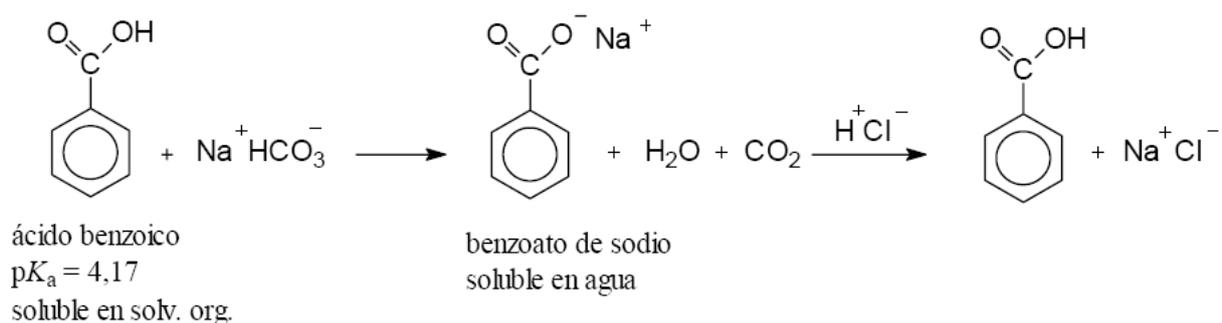
## EXTRACCIÓN ÁCIDO-BASE

Con frecuencia se consiguen unas separaciones excelentes de los componentes de una mezcla de compuestos orgánicos utilizando disoluciones acuosas ácidas o básicas que pueden convertir algunas de las sustancias de la mezcla en sales solubles en agua e insolubles en los disolventes orgánicos mediante una sencilla reacción ácido-base. Este tipo de extracción involucra reacciones simples entre ácidos y bases. El cambio de solubilidad que experimentan entre sí el ácido y su base conjugada, permite su separación. Consideremos, por ejemplo, un alcohol, un ácido carboxílico y una amina.

	Par conjugado	
alcohol	<b>R-OH / R-O<sup>-</sup></b>	alcóxido
ácido carboxílico	<b>RCOOH / RCOO<sup>-</sup></b>	carboxilato
amina	<b>RNH<sub>2</sub> / RNH<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	amonio

Las especies iónicas, alcóxido y carboxilato, son solubles en soluciones acuosas como sales de metales alcalinos, al igual que los cloruros de RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>, mientras que las especies no disociadas (alcohol, ácido carboxílico y amina) son muy solubles en solventes orgánicos; de igual manera lo son las sustancias neutras (ej.: hidrocarburos). El valor de pK<sub>a</sub> de los ácidos y pK<sub>b</sub> de las bases permite estimar las especies que predominan a distintos valores de pH.

En la práctica se va a extraer ácido benzoico de una disolución orgánica. En el siguiente esquema se muestran los procesos involucrados:



Para extraer el ácido benzoico, disuelto por ejemplo en diclorometano, se deberá agitar la disolución orgánica con una disolución saturada de carbonato ácido de sodio (base débil). El carbonato ácido reaccionará con el ácido para formar benzoato (como benzoato de sodio), soluble en la fase acuosa, pudiéndose separar en un embudo de decantación.

## PUNTO DE FUSIÓN

Después de la síntesis y/o separación de cualquier compuesto es necesario aplicar alguna caracterización de dicha sustancia que nos permita confirmar la identidad de la sustancia en cuestión y, por supuesto, su grado de pureza.

Las técnicas de caracterización se basan en la medida de alguna propiedad intensiva. Para el caso de los compuestos orgánicos sólidos, la determinación del punto de fusión es una técnica muy utilizada. El punto de fusión es la temperatura a la que el sólido se transforma en líquido a la presión de 1 atmósfera. Varias razones prácticas justifican esta elección: es rápida y requiere temperaturas moderadas, los cambios de la temperatura con la presión son muy pequeños, es fácil de medir experimentalmente y se necesita muy poca cantidad de muestra. La técnica del punto de fusión es capaz de revelar la presencia de sustancias impuras o adulteradas. Generalmente, las impurezas suelen ser solubles en el sólido fundido y consecuentemente provocan un descenso crioscópico en la temperatura de fusión; este hecho se refleja además en que tiene lugar en un rango.

Finalmente, se deben mencionar algunas limitaciones de esta técnica, por ejemplo existen sustancias orgánicas que sufren reacciones químicas de descomposición al elevar la temperatura y otras pueden sublimar en vez de fundir a la presión atmosférica.

## MATERIAL Y REACTIVOS

### Material

Matraz erlenmeyer de 100 mL (× 4)

Embudo cónico

Varilla de vidrio

Embudo de extracción de 250 mL con tapón de teflón

Vidrio de reloj

Embudo Büchner

Matraz kitsatos de 250 mL

Soporte metálico

Pinza, aro metálico, nueces (× 3)

Vaso de precipitados (100 mL)

Aparato de punto de fusión (*material común*)

Placa calefactora

Papel indicador de pH

Capilares de punto de fusión

### Reactivos

Ácido benzoico

Diclorometano

NaHCO<sub>3</sub> sat.

HCl 35%

## PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- El ácido clorhídrico es irritante y tóxico. Debe manipularse con guantes.
- Los disolventes orgánicos empleados son volátiles.
- El ácido benzoico puede ser irritante. Si se produce contacto con la piel, lavar la zona afectada con abundante agua fría.
- El embudo de decantación debe estar bien cerrado para evitar pérdidas durante la agitación.
- ¡Cuidado con el desprendimiento gaseoso! Destapar de vez en cuando el embudo de decantación.
- Al separar la fase orgánica de la acuosa, el embudo debe estar destapado.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Comprobar que el embudo de decantación funciona perfectamente. Tanto el tapón como la llave deben ajustar perfectamente para evitar pérdidas. Si la llave es de vidrio debe darse una pequeña cantidad de grasa en el esmerilado (muy poca, para no obstruir el canal) para que ésta gire perfectamente sin que haya pérdidas. Esto no es necesario si la llave es de teflón. El tapón no debe engrasarse nunca. Para evitar que se quede adherido deben estar perfectamente limpios tanto el tapón como la boca, sin restos de compuestos orgánicos.

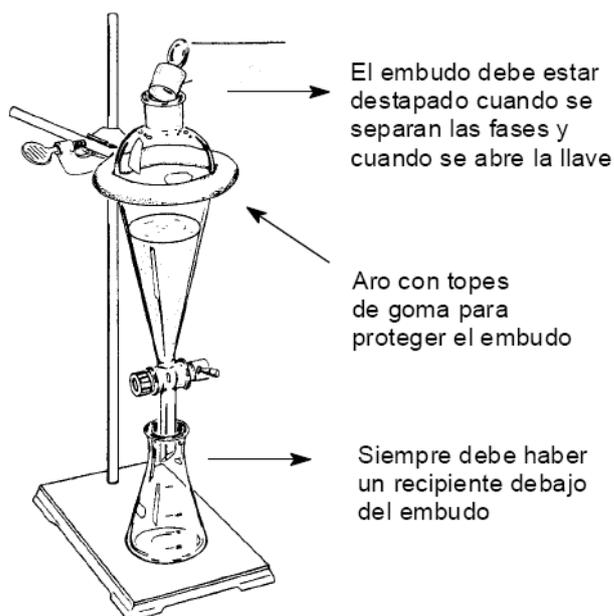


Figura 2

Colocar el embudo en un soporte (con la ayuda de una pinza o un aro metálico) y comprobar que la llave está cerrada. Por precaución colocar debajo un recipiente (vaso de precipitados o erlenmeyer) con capacidad suficiente para contener el volumen total de las disoluciones que se van a introducir en el embudo (figura 2). Introducir la muestra problema con la ayuda de un embudo cónico (ver figura 1). A continuación tapar la parte superior.

El embudo de decantación debe manejarse con ambas manos (figura 3), una mano debe estar sujetando el tapón, y la llave del embudo se abre y se cierra con la otra mano, manteniendo el embudo ligeramente inclinado hacia arriba.

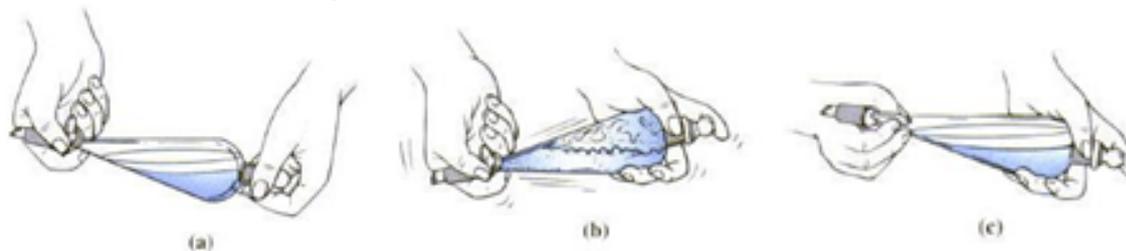


Figura 3

En un vaso de precipitados preparar una disolución de 1,0 g de ácido benzoico en 30 mL de diclorometano. Con ayuda de un embudo cónico introducir la disolución en un embudo de decantación y extraer (agitando vigorosamente el embudo al menos tres veces) con 10 mL de una disolución saturada de carbonato ácido de sodio (bicarbonato sódico). Se deja reposar hasta que las fases se separen completamente y a continuación, éstas se separan. Repetir la operación otras dos veces. Se reúnen las fases acuosas. La fase orgánica se reserva en un vaso de precipitados por si hiciera falta repetir la extracción.

Para recuperar el ácido benzoico de la fase acuosa, neutralizar el contenido gota a gota con HCl concentrado. No hay inconveniente con la extracción si se excede en la cantidad de ácido agregado. Este paso debe realizarse con precaución debido a que durante la neutralización se desprende  $\text{CO}_2$ . Se controla el pH con papel indicador. Se calienta la fase acuosa en una manta calefactora (con cuidado para evitar proyecciones) hasta disolver el ácido precipitado y se deja enfriar a temperatura ambiente. La solubilidad del ácido benzoico es 1,9 g/L a  $0^\circ\text{C}$  y de 68 g/mL a  $95^\circ\text{C}$ . Se filtra el ácido benzoico (ver figuras 3 y 4 de práctica 6), se seca, se pesa y se mide su punto de fusión.

Para medir el punto de fusión se introduce una pequeña cantidad de nuestra sustancia extraída perfectamente seca y pulverizada, en un tubo capilar de vidrio (si fuese necesario se deberá moler en un mortero y machacar o pulverizar sobre un trozo de papel de filtro con una espátula pequeña). La forma de realizar esta operación puede verse en la Figura 4.

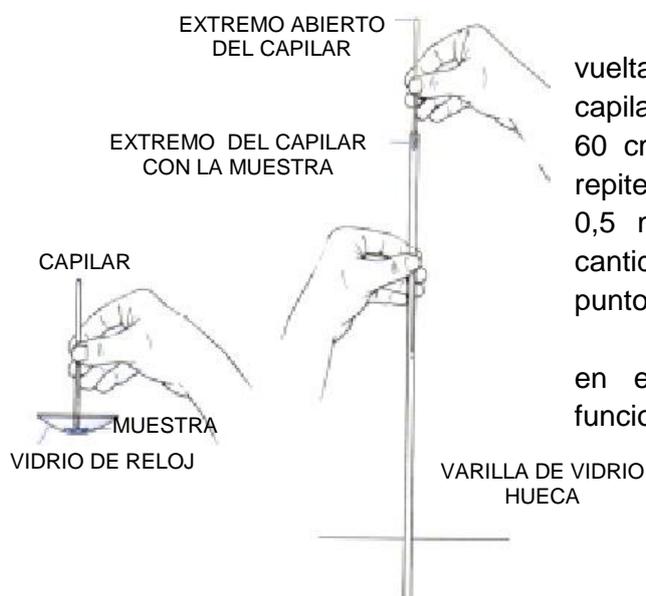


Figura 4

Una vez introducido el sólido se le da la vuelta y se baja al fondo del tubo dejando caer el capilar por el interior de una varilla hueca de unos 60 cm puesta verticalmente sobre la mesa. Se repite la operación hasta llenar aproximadamente 0,5 mm de dicho tubo. Introducir una mayor cantidad de muestra puede inducir a errores en el punto de fusión.

Para medir el punto de fusión se introduce en el aparato específico a tal efecto cuyo funcionamiento se consultará con el profesor.

Básicamente los aparatos para medir el punto de fusión constan de un calefactor eléctrico programable, un termómetro o un termopar para medir la temperatura, un portamuestras con capacidad para varios capilares y una lupa que facilita la detección virtual del punto de fusión.

La calefacción se inicia rápidamente hasta llegar a unos 20 °C por debajo del punto de fusión de la muestra y después de una forma más lenta se observa y anota el intervalo del punto de fusión, desde el momento en que la muestra reblandece y se separa de las paredes del capilar hasta que se ha transformado en un líquido transparente.

## RESULTADOS Y CUESTIONES

1. Indicar el peso de ácido benzoico obtenido después de la extracción y el porcentaje recuperado. ¿Cuál es el valor de su punto de fusión medido experimentalmente?
2. Imaginar que se ha llevado a cabo la separación del benzoato sódico en la fase acuosa, pero al añadir HCl hasta pH 2-3 no se observa la formación de precipitado ¿cómo se conseguiría separar dicho ácido de la fase acuosa? Describir detalladamente el procedimiento que se emplearía.
3. Si tenemos 2 g de un compuesto **X** disueltos en 200 mL de agua y disponemos de 100 mL de diclorometano, ¿cuándo se extraerá más compuesto **X**, al extraer una vez con los 100 mL de diclorometano, o dos veces con 50 mL de diclorometano cada vez? Demostrarlo cuantitativamente a partir del valor del coeficiente de reparto **K** del compuesto **X** en los disolventes indicados

$$K = C_{\text{diclorometano}}/C_{\text{agua}} = 7,8 \quad (c = \text{g}/100 \text{ mL})$$

4. ¿Cómo se podría separar por extracción una mezcla de un compuesto ácido **A**, un compuesto básico **B** y un tercer compuesto neutro **C**? Realizar un esquema del procedimiento experimental propuesto.

## BIBLIOGRAFÍA

- Leo, A.; Hansch, C.; Elkins, D. "Partition Coefficients and Their Uses", *Chemical Reviews* **1971**, *71*, 525.
- Palleros, D. "Liquid-liquid Extraction: Are  $n$  Extractions with  $V/n$  mL of solvent Really More Effective than One Extraction with  $V$  mL?", *Journal Chemical Education* **1995**, *72*, 319.
- Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15<sup>a</sup> ed. Cap. 5. Ed. McGraw-Hill, 1999.
- Windholz, M. *The Merck Index*, 10<sup>a</sup> ed. Ed. Merck & Co., 1983.
- Martínez Grau, M. A.; Csáky, A. G. *Técnicas experimentales en síntesis orgánica*. Cap. 6. Ed. Síntesis, 1998.