

ALGUNS ASPECTOS SOBRE A SECAGEM DOS PRINCIPAIS SOLVENTES ORGÂNICOS

Vitor Francisco Ferreira

Universidade Federal Fluminense - IQ - Departamento de Química Orgânica - 24210 - Niterói - RJ

Recebido em 6/1/92

A survey in the chemical literature of the methods for drying the most common organic solvents has been accomplished. A series of alcohols, amines and dipolar aprotic solvents of widely varying type were dried with several kind of desiccants and its efficiencies compared. Among the desiccants used for drying the solvents, molecular sieves are widely used due economic reasons and by its almost universal applicability.

Keywords: Solvents, drying agent, dried solvent

Solventes e suas misturas normalmente contêm várias impurezas, que na maioria dos casos são substâncias não voláteis em suspensão ou em solução. Dentre as impurezas mais comuns, podem-se citar ácidos, bases, peróxidos, fósforo, água, graxas, etc.¹. A maioria das substâncias não voláteis pode ser removida por uma destilação simples ou fracionada. Porém, é necessário que se tenha segurança de que o solvente não contém impurezas sensíveis ao calor (peróxidos) ou que causam modificações na sua composição química (ácidos e bases). Nestes casos, tais impurezas devem ser removidas antes de qualquer outro tipo de tratamento²⁻⁷.

Este trabalho abordará a remoção de água dos principais solventes orgânicos, pois para muitas reações em Química Orgânica, é necessária a utilização dos mesmos totalmente secos. Reações envolvendo carbanion, organometálicos em geral e muitas outras, precisam utilizar solventes anidros, pois traços de água diminuem consideravelmente seus rendimentos.

A secagem de um solvente não é uma tarefa trivial, e normalmente consome bastante tempo de laboratório. Alguns solventes são mais fáceis de serem secados do que outros. Por exemplo, os solventes miscíveis em água são os mais difíceis de serem secados. Porém, alguns são extremamente fáceis, como por exemplo, o benzeno. A remoção de água é feita com um dessecante, que absorve ou adsorve essa substância. Uma destilação fracionada fornece então solvente puro e anidro. A eficiência desses agentes dessecantes depende da estrutura química dos solventes e dos próprios dessecantes. A secagem pode ser estática, com agitação ou com refluxo. A dessecagem estática é menos eficiente em períodos curtos, porém, sua eficiência aumenta com o tempo. Portanto, é aconselhável uma secagem com refluxo ou a utilização conjunta de uma secagem estática seguida de refluxo. Na tabela 1 pode-se observar claramente que a secagem da dioxana com refluxo é mais eficiente, apesar de não existirem dados suficientes para comparação com a secagem com agitação⁸.

Tabela 1. Efeito das condições experimentais na dessecagem da dioxana*

Dessecante	t (h)	Água residual (ppm)		
		estático	refluxo	agitação
CaH ₂ (5% p/v)	2	200	100	-
	6	50	29	-
	24	30	14	4
	168	23	-	2
Na (5% p/v)	24	20	5	-
	48	-	3	-

* quantidade inicial de água = 2300 ppm

Existem vários dessecantes disponíveis no mercado, os quais devem ser escolhidos cuidadosamente para obter-se o melhor rendimento possível na dessecagem. O mecanismo de atuação pode variar dependendo do agente dessecante, a saber: absorção, adsorção e reação química. Para exemplificar esse ponto, pode-se afirmar que a alumina atua por adsorção⁸, que as zeólitas (peneira molecular) atuam por absorção⁹ e que o sódio metálico atua através de uma reação química. Das tabelas 2 a 5, onde estão resumidos os principais solventes orgânicos, os dessecantes mais utilizados e suas respectivas eficiências, podem-se extrair as seguintes relações entre solventes/dessecantes: acetona (3A pó e Mg/I₂), metanol (3A e Mg/I₂), etanol (3A pó e Mg/I₂), 2-butanol (3A pó e CaH₂), *t*-butanol (3A pó), benzeno (4A, CaH₂, Al₂O₃, LiAlH₄ e CaCl₂), 1,4-dioxana (4A, CaH₂ e Na), acetonitrila (P₂O₅ e 3A), piridina (CaH₂ e CaCl₂), 2-metilpiridina (3A e BaO), 2,6-dimetilpiridina (3A), etilenglicol (dest. azeotrópica *c/* benzeno), trietilamina (3A, 4A e KOH), diisopropilamina (3A, 4A, BaO e CaC₂), 1,3-propilendiamina (3A, 4A e CaC₂), HMPT (P₂O₅), DMSO (P₂O₅) e DMF (P₂O₅).

Para que se possa fazer uma melhor comparação entre os diversos dessecantes, todos foram utilizados na mesma relação de 5% p/v, a qual foi demonstrada ser a relação mais econômica-eficiente¹⁰. Pelos dados apresentados nas tabelas, pode-se observar que as zeólitas são os melhores dessecantes para a maioria dos solventes.

As zeólitas são aluminossilicatos sintéticos ou naturais, contendo uma macro estrutura cristalina, com canais internos de tamanhos determinados¹¹⁻¹². Existem quatro tipos de zeólitas sintéticas disponíveis no mercado, adequadas para o uso como dessecante ou para outras purificações em geral, a saber: 3A, 4A, 5A e 13X. Cerca de 17% de todas as aplicações das zeólitas estão voltadas para seu uso como dessecante¹². Esses dessecantes podem ser recuperados facilmente, bastando para isso aquecê-los a 250-300°C por oito horas e deixá-los esfriar em um dessecador. Sua eficiência é reduzida em apenas 35% após 5.000 processos de dessecagem¹³, fazendo com que a economia com seu uso seja grande. Porém, é necessário estar alerta para o uso da mesma zeólita sempre no mesmo solvente, para evitar contaminações. Alguns solventes, como acetona e 1,1,1-tricloroetano, reagem com esse dessecante¹.

Nas tabelas 2 a 5 não se encontram o dietiléter e o tetrahydrofurano (THF), dois importantes solventes para a Química Orgânica. Não existem dados na literatura comparando os diversos dessecantes para esses solventes. Ambos podem ser secados com hidreto de lítio e alumínio, hidreto de sódio, hidreto de cálcio e sódio metálico/benzofenona. O procedimento envolve o refluxo desses solventes nos dessecantes indicados, sob nitrogênio, sendo então recolhido em um sistema fechado.

Tabela 2. Eficiência dos diversos dessecantes no benzeno, dioxana, acetonitrila⁸ e acetona¹⁷.

Dessecante (24 h)	Eficiência do dessecante (%)			
	Benzeno	Dioxana	Acetonitrila	Acetona
4A	99.8	98.3	83.9	67.3
CaH ₂	99.8	98.7	32.1	-
Al ₂ O ₃	99.9	26.1	42.8	-
LiAlH ₄	99.8	60.9	-	-
Na	99.0	99.1 99.7 ^c	-	-
P ₂ O ₅	88.0	82.6	99.7	-
CaCl ₂	99.9	86.9	57.1	-
3A	-	-	98.2 99.0 ^c	99.4
B ₂ O ₃	-	-	97.9	99.4 ^a 98.4 ^b
KOH (pó)	-	93.5 99.4 ^c	21.4	-
CuSO ₄	-	-	-	78.6
CaSO ₄	-	-	-	41.0
K ₂ CO ₃	-	-	-	17.0

a. dest. após agitação por 24h seguida de nova secagem; b. dest. após agitação por 24h; c. sete dias de estocagem no dessecante.

Tabela 3. Secagem de álcoois de baixo peso molecular¹⁸

Dessecante (24 h)	Eficiência do dessecante (%)				
	MeOH	EtOH	2-butanol	t-Butanol	etilenoglicol
3A	90.6	93.4	35.5 99.1 ^a	58.4	29.6 ^b
3A (pó)	6.9	98.8	98.6	98.7	86.7
Mg/I ₂	90.4 98.8 ^d	96.7	-	-	94.4 97.2 ^c
CaH ₂	87.6	93.4	98.3	60.6	-
Na (met.)	-	0	0	60.6	-
Na ^e	-	93.9	96.4	-	-
4A	56.4	73.3	-	60.6	-
5A	53.0	41.7	-	-	-
CaC ₂	51.5	77.8 80.1 ^a	59.1	58.2	63.3
BaO	0.9	0	-	-	0
Ca	0.9	0	-	16.5	0
K ₂ CO ₃	0	0	-	27.2	-
CaO	0	0	-	27.3	0
Dest. ^f	-	-	-	-	97.6
Al (met.)	-	-	-	-	85.2

a. Período de 168 horas de secagem; b. dest. após 600h de repouso com o dessecante; c. dest. seguida de tratamento com Mg/I₂; d. 10% de Mg/I₂ e zeólita 3A por 48 horas; e. sódio com éster dicarboxílico; f. destilação azeotrópica com benzeno.

Com a utilização de hidreto de lítio e alumínio, não é necessário o uso de nitrogênio seco, sendo suficiente um tubo secante na aparelhagem de destilação. Apenas o tempo de refluxo

Tabela 4. Secagem de aminas aromáticas e alifáticas¹⁹.

Dessec. %	Piridina	2-Metil-piridina	2,6-Dimetil-piridina	Et ₃ N	i-Pr ₂ NH	H ₂ N(CH ₂) ₃ NH ₂
CaH ₂	98.4 99.4 ^a	96.6	90.0 94.5 ^a	97.3 98.6 ^b	94.0	80.0
CaC ₂	98.2 99.6 ^a	97.2	79.2	96.1 96.8 ^b	99.0	99.0
BaO	96.0	98.9	85.6	96.4 97.9 ^b	99.0	56.0
4A	95.8	-	89.3	98.7	99.0	99.0
3A	95.3	99.9	99.2	98.6	99.0	99.0
KOH (pó)	93.9	93.0	87.0	98.5 99.1 ^b	70.0	45.2
CaO	61.5	-	62.6	97.8	-	-
Al ₂ O ₃	91.1	-	-	-	-	-
Dest. ^c	95.0	98.4	91.7	-	-	-

a. amostra obtida após destilação; b. alíquota analisada após 168 horas de secagem; c. destilação azeotrópica com benzeno.

Tabela 5. Secagem de solventes apróticos de alta constante dielétrica¹⁷.

Dessecante %	HMPT	DMSO	DMF
P ₂ O ₅	99.2 ^a	99.9 ^b	99.9 ^c
CaH ₂	86.7 96.9 ^a	28.9 29.6 ^b	96.4 96.7 ^a
B ₂ O ₃	92.7 ^c	65.0 ^c	89.4 ^a
3A	90.9	89.5	96.6
4A	89.7	87.3	96.2
KOH (pó)	84.6	16.8	89.4 ^a
BaO	60.3	30.8	60.1
CaO	-	32.0	-
Al ₂ O ₃	-	25.0	-

a. amostra analisada após destilação; b. amostra agitada por 24 horas seguida de destilação; c. amostra obtida após uma destilação fracionada.

é que deve ser maior. A dessecagem do THF com hidreto de lítio e alumínio deve ser muito cuidadosa, pois há relatos na literatura de explosões no final da destilação¹⁴. Um outro procedimento muito eficaz para esses dois solventes, é o refluxo destes em sódio ou potássio metálico com benzofenona¹⁵. Esta mistura forma o anion radical "Ketyl", que tem uma cor azul quando o meio está anidro, e que se descolore rapidamente com água ou oxigênio. A persistência da cor azul durante algum tempo pode indicar que o solvente está anidro. Sugere-se que o mesmo seja destilado somente algumas horas depois do refluxo.

O controle da quantidade de água nos solventes pode ser realizado através de uma titulação de Karls-Fisher antes e depois da dessecagem. No entanto, para determinação de quantidades mínimas, não detectadas pelo método anterior, utiliza-se o método da marcação radioativa com água tritiada¹⁶.

Uma outra aplicação para os dessecantes em Química Orgânica é na secagem de fases orgânicas úmidas obtidas das extrações de soluções aquosas "(work up)". Os solventes mais comuns utilizados nas extrações são: CHCl₃, CH₂Cl₂, benzeno, hexano, acetato de etila e éter. Com exceção deste último, todos os outros absorvem pequena quantidade de água durante esse procedimento. A água absorvida deve ser eliminada com um dessecante de baixo custo, rápido e eficiente^{20,21}.

As substâncias mais comuns utilizadas para esse fim, são sais inorgânicos, zeólitas²² ou poliácidoamidas²³. Os sais inorgânicos formam hidratos facilmente e são relativamente

inertes frente à maioria das substâncias orgânicas e solventes em geral. As zeólitas em pó são os dessecantes mais eficientes para uso rotineiro. A poliacrilamida, além de ter alto preço, apresenta problemas de inchamento com alguns solventes.

- CaSO_4 - Absorve 1/2. H_2O rapidamente, porém é necessário uma quantidade muito acima de 10% p/v. Em soluções etéreas sua eficiência é de apenas 22% após 15 minutos de dessecação.

- Na_2SO_4 - Absorve 10. H_2O muito lentamente, é pouco complexante e de custo extremamente baixo. Em soluções etéreas tem um eficiência de 18%.

- MgSO_4 - Absorve 7. H_2O com velocidade moderada, tem um caráter ligeiramente ácido e parcialmente solúvel em alguns solventes orgânicos. Tem uma grande eficiência (80%) para secagem de soluções etéreas.

- CaCl_2 - Absorve 6. H_2O rapidamente, porém é altamente complexante, principalmente com substâncias contendo nitrogênio. Alta eficiência (86%) para soluções etéreas.

- 4A(pó) - Remove água rapidamente da maioria dos solventes, e é extremamente eficiente (99%) para as soluções etéreas. Pode causar desidratação em substâncias sensíveis.

Atualmente o preço do Na_2SO_4 é 1/6 do MgSO_4 e 1/8 do CaCl_2 . Com exceção de soluções etéreas, pode-se utilizar o Na_2SO_4 em maior proporção (>10% p/v) para obter-se o mesmo resultado do MgSO_4 e CaCl_2 .

Os dados disponíveis na literatura, reunidos neste trabalho, demonstram o quanto é importante a purificação e a dessecação adequada dos solventes para uma determinada reação química. Em termos de economia de dessecante aconselha-se o uso de zeólitas sempre que possível, ao invés de outros dessecantes caros e de manuseio difícil, principalmente para os alunos de graduação e os iniciantes em pós-graduação.

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho à memória de meu pai José Francisco Ferreira. Agradeço, em especial, as sugestões e o incentivo à confecção desse trabalho aos Professores Angelo C. Pinto e Helena M.C. Ferraz.

REFERÊNCIAS

1. Perrin, D.D.; Armarego, W.L.P.; "Purification of Laboratory Chemicals"; Pergamon Press; New York; 3ª Ed. (1988) 4.

2. Sedivec, V.; Flek, J.; "Handbook of Analysis of Organic Solvents"; John Willey & Sons; New York (1976) 16.
3. Gordon, A.J.; Ford, R.A.; "The Chemists' Companion"; John Wiley & Sons; New York; (1972) 437.
4. Wortel, T.M.; van Bekkum, H.; *J. Org. Chem.* (1980) **50**, 4763.
5. Johnson, R.M.; Siddiqi, I.W.; "The Determination of Organic Peroxides"; Pergamon Press; New York (1970).
6. Jackson, H.L.; *J. Chem. Ed.* (1970) **47**, A175.
7. Wiberg, K.B.; "Laboratory Techniques in Organic Chemistry"; McGraw-Hill; New York (1960) 248.
8. Burfield, D.H.R.; Lee, K.-H.; Smithers, R.H.; *J. Org. Chem.* (1977) **42**, 3060.
9. Snyder, L.R.; "Chromatography-2ª Ed."; Reinhold Pub. Co.; New York (1980) 43.
10. Smithers, R.H.; Gan, G.H.; Burfield, D.R.; *J. Appl. Chem. Biotechnol.* (1978) **28**, 23.
11. Jewur, S.S.; *Quim. Nova* (1985) **8**, 99.
12. Van Bekkum, H.; Kouwenhoven, H.W.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* (1989) **108**, 283.
13. Boletim; "Union Carbide Molecular Sieves for Selective Adsorption"; The British Drug Houses Ltd e Fieser, M. e Fieser, L.; "Reagents for Organic Synthesis"; John Wiley & Sons; New York (1967), **1**, 703.
14. Partridge, J.J.; Chadha, N.K. e Uskokovic, d.; *Org. Synth.* (1984) **63**, 48 e Brown, H.C.; van der Plas, H.C.; Evans, R.F.; *Org. Synth.* (1973) **5**, 976.
15. Seebach, D. e Beck, A.K.; *Org. Synth.* (1971) **51**, 39 e 76; Seebach, D. e Hidber, A.; *Org. Synth.* (1981) **61**, 42.
16. Burfield, D.R.; *Anal. Chem.* (1976) **48**, 2285.
17. Burfield, D.R.; Smithers, R.H.; *J. Org. Chem.* (1978) **43**, 3966.
18. Burfield, D.R.; Smithers, R.H.; *J. Org. Chem.* (1983) **48**, 2420.
19. Tan, A.C.S.; Burfield, D.R.; Smithers, R.H.; *J. Org. Chem.* (1981) **46**, 629.
20. Gordon, A.J.; Ford, R.A.; "The Chemists' Companion"; John Wiley & Sons; New York; (1972) 446.
21. Fieser, L.F.; Fieser, M.; "Reagents for Organic Synthesis"; John Wiley & Sons; New York (1967) **1**, 107.
22. Smithers, R.H.; Burfield, D.R.; *J. Chem. Ed.* (1982) **59**, 703.
23. Piel, E.; *J. Chem. Ed.* (1979) **56**, 695.