

Laboratorio di Preparazioni Estrattive

Estrazione con Solventi



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

ESTRAZIONE

L'estrazione è anch'essa una tecnica molto usata in un laboratorio di chimica organica e consiste nella separazione di uno (o più) composti da una miscela attraverso lavaggio con un solvente organico. La miscela può essere solida, e allora si parla di **estrazione solido/liquido**, oppure liquida (in soluzione), e allora si parla di **estrazione liquido/liquido**.

I due casi si fondano su principi teorici identici ma richiedono, dal punto di vista sperimentale, tecniche ed apparecchiature molto diverse; anche il procedimento di estrazione liquido/liquido continua necessita di apparecchiature particolari, per cui in questo corso affronteremo soltanto il caso dell'estrazione liquido/liquido discontinua.

Principi generali

Il processo di estrazione è governato dalla legge di ripartizione, che stabilisce che, se a un sistema formato da due fasi liquide immiscibili (o poco miscibili) si aggiunge un componente solubile in entrambe le fasi, esso si distribuirà nei due liquidi in maniera tale che, raggiunto l'equilibrio, il rapporto fra le sue concentrazioni rimanga costante a parità di temperatura. Quindi:

$$K = C_A / C_B = \text{coefficiente di ripartizione}$$

dove C_A e C_B sono le concentrazioni del composto nelle due fasi A e B e K è il coefficiente di ripartizione. Si può anche scrivere:

$$K = S_A / S_B$$

dove S_A e S_B sono le solubilità della sostanza in esame nei due solventi

Coefficiente di Ripartizione

Il valore di K può quindi essere calcolato dal rapporto tra le solubilità di una data sostanza nei due liquidi puri A e B. Il fatto che due liquidi non sono mai *completamente* immiscibili altera leggermente le cose, nel senso che la piccola quantità di liquido A che si scioglie in B ne modifica il potere solubilizzante in modo tale che la solubilità di un composto in questo sistema non è mai esattamente uguale a quella nel liquido puro. Ad ogni modo, queste variazioni non sono praticamente mai molto sensibili e il calcolo di K dai valori di solubilità nei liquidi puri è sempre abbastanza accurato per la maggior parte degli usi.

Coefficiente di Ripartizione

Dato che la solubilità si può esprimere come grammi di sostanza per unità di volume di solvente, avremo che K sarà definito anche da:

$$K = \frac{g_A}{V_A} \times \frac{V_B}{g_B}$$

dove g_A e g_B sono i grammi della sostanza presenti rispettivamente nel volume V_A del solvente A e nel volume V_B del solvente B. Poiché K, per una certa sostanza e temperatura e per una data coppia di solventi, deve essere costante, l'equazione ci dice che, a parità di V_B , a un aumento della quantità di solvente A (V_A) deve corrispondere un aumento di g_A/g_B : perciò, com'è d'altra parte intuitivo, aumentare la quantità di solvente estraente significa aumentare la quantità di sostanza estratta.

Efficienza dell'Estrazione

Questo però non vuol dire che, per effettuare un'estrazione efficiente, bisogna usare grandi volumi di solvente!

Si può infatti dimostrare matematicamente che, a parità di quantità di sostanza e di volumi dei due liquidi, conviene fare n estrazioni successive con $1/n^{\text{mo}}$ di solvente estraente A piuttosto che un'unica estrazione in cui si usa tutto il volume disponibile di A.

Va quindi sempre ricordato che, ogni volta che verrà detto di effettuare un'estrazione senza che vengano specificati i dettagli dell'operazione, non si deve fare un'unica estrazione con una grande quantità di solvente, ma almeno 2-3 estrazioni successive con piccole quantità.

Valori di K superiori a 100 indicano un completo 'spostamento' della sostanza in esame nel liquido A (e in questo caso anche un'unica estrazione può essere sufficiente), mentre valori inferiori a 0.01 indicano che la sostanza rimane completamente nella fase B. Nelle normali estrazioni di laboratorio, il valore di K è compreso tra 0.1 e 10 (per valori particolarmente bassi bisogna usare la tecnica dell'estrazione *in continuo*).

Scelta del Solvente Estraiante

In gran parte delle estrazioni che si incontrano in un laboratorio di chimica organica **la fase da estrarre è una fase acquosa**, dalla quale si vogliono estrarre sostanze organiche con un solvente opportuno (sempre che i composti organici non abbiano una certa solubilità anche in acqua, il che a volte può succedere). La scelta del solvente è ovviamente un punto chiave di tutta la procedura e i criteri per la scelta si possono riassumere con le seguenti regole di base; il solvente estraiante:

- deve essere completamente *inerte* nei confronti delle sostanze da estrarre.
- deve essere *immiscibile* o quasi con la soluzione di partenza.
- deve essere *selettivo*, deve cioè rimuovere selettivamente il composto desiderato; questo vuol dire che il coefficiente di ripartizione K del prodotto da estrarre deve essere grande per tale composto e piccolo per tutte le altre sostanze presenti nella miscela.
- deve essere facilmente *allontanabile* dalla sostanza estratta, per cui normalmente si usa un solvente volatile che può essere eliminato per distillazione semplice.
- deve essere (possibilmente) *poco costoso* e utilizzabile con *bassi rischi*.

Scelta del Solvente Estraiante

Prima di effettuare l'estrazione su grande scala, può convenire fare delle prove con vari solventi su piccole quantità per verificare la bontà della separazione. Comunque, i solventi più comunemente usati per questo scopo sono **l'etere etilico** e **solventi alogenati** come il cloruro di metilene. A meno di particolari problemi di solubilità, il primo è sicuramente il più usato, poiché scioglie in genere molto bene i composti organici e per nulla i sali presenti nella fase acquosa; è praticamente inerte e ha un basso punto di ebollizione (35 °C), che lo rende molto pratico per la fase di allontanamento dai composti estratti. I suoi svantaggi sono l'alta infiammabilità, la sua estrema volatilità (rischi di perdite di solvente durante l'operazione) e il rischio di esplosioni dovuto alla possibile presenza di perossidi.

Scelta del Solvente Estraiante

Anche il cloruro di metilene è abbastanza inerte, anche se può contenere tracce di acidità che potrebbero danneggiare alcuni composti; ha un potere solvente molto forte e, in genere, maggiore dell'etere etilico, per cui si usa soprattutto per sostanze più difficili da estrarre; è anch'esso volatile (40 °C) ma, a differenza dell'etere etilico, poco infiammabile; è però un prodotto tossico per il fegato.

In casi particolari, è possibile usare esano, etere di petrolio o ligroina, che però, a causa della loro scarsa capacità solvente, sono in grado di estrarre soltanto pochi tipi di prodotti; tra gli idrocarburi, il toluene, grazie al suo potere estraiante maggiore, può essere una valida alternativa agli alcani; il suo alto punto di ebollizione (111 °C) non lo rende però particolarmente pratico; il benzene bollirebbe più basso (80 °C), ma va assolutamente evitato, poiché sicuramente cancerogeno (R45)!

Scelta del Solvente Estraiante

ATTENZIONE: ETERE ETILICO E CLORURO DI METILENE HANNO
DENSITA' MOLTO DIVERSE!!! Quando si estrae una fase acquosa con etere
etilico la fase organica si troverà nella parte SUPERIORE (l'etere è meno
denso dell'acqua) ma con cloruro di metilene la fase organica sarà quella
INFERIORE (il cloruro di metilene è più denso dell'acqua)!

Estrazione con Soluzioni Chimicamente Attive

Oltre alle normali estrazioni con solventi di composti organici da soluzioni acquose, in chimica organica è molto usata anche un'altra tecnica, del tutto analoga, che può tornare molto utile quando mediante estrazione si vogliono separare *più* sostanze organiche presenti nella soluzione di partenza. Supponiamo di avere una miscela contenente un'ammina, un acido carbossilico e un altro composto con caratteristiche né acide né basiche.

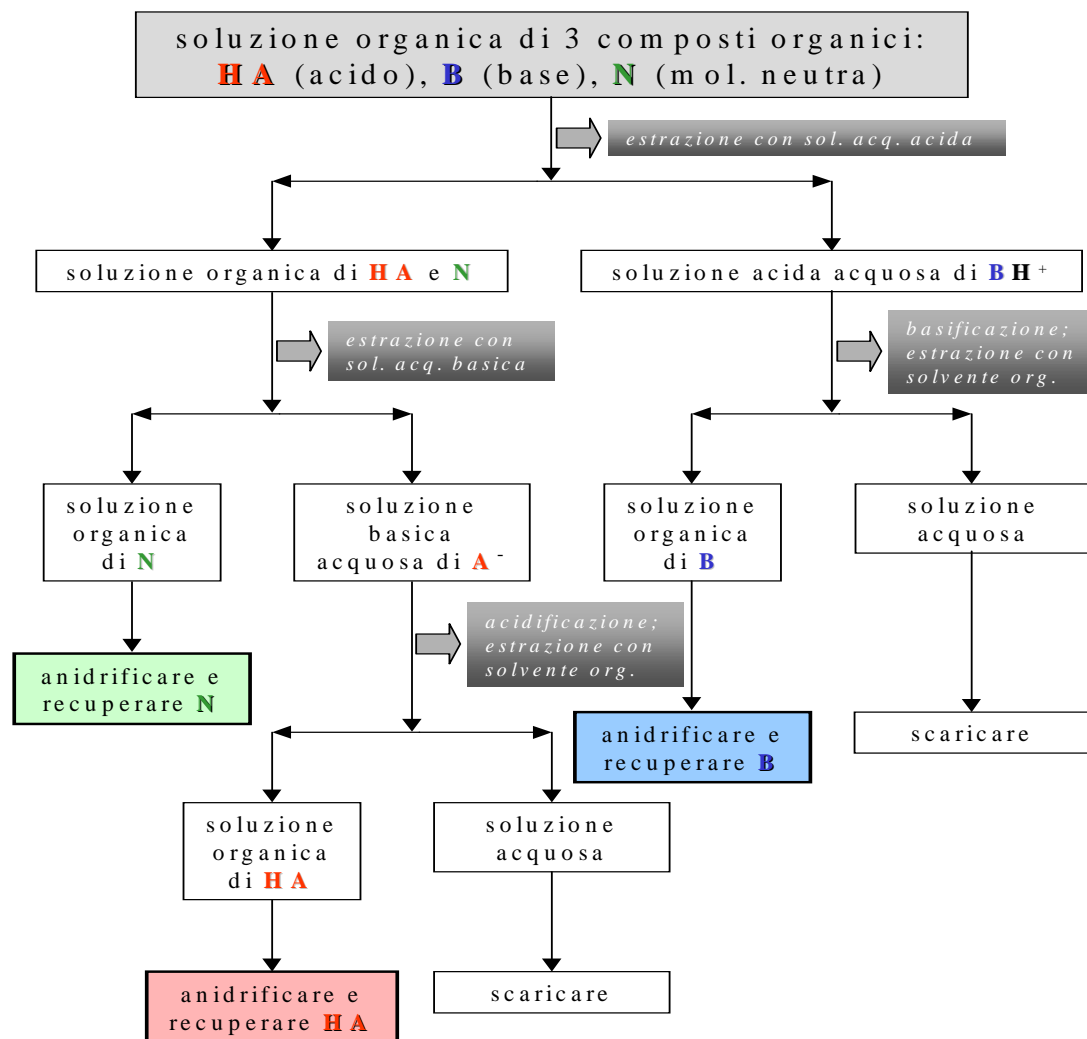
Se cerchiamo di ripartire questa miscela tra una fase acquosa e una organica, l'unico risultato, a *pH* ~ *neutro*, sarà l'estrazione in fase organica di *tutti* i composti, dato che il loro coefficiente di ripartizione ne favorisce sicuramente il passaggio nel solvente piuttosto che nella fase acquosa. Il risultato sarà quindi una *non* separazione delle sostanze. Immaginiamo ora di usare una fase acquosa basica ($\text{pH} > 10$).

L'acido carbossilico, in queste condizioni di pH , si troverà sotto forma di carbossilato e quindi sarà molto più solubile nella fase acquosa piuttosto che in quella organica: il trattamento col solvente mi estrarrà le altre due sostanze e lascerà l'acido in acqua e avrò quindi effettuato una separazione parziale della miscela.

Estrazione con Soluzioni Chimicamente Attive

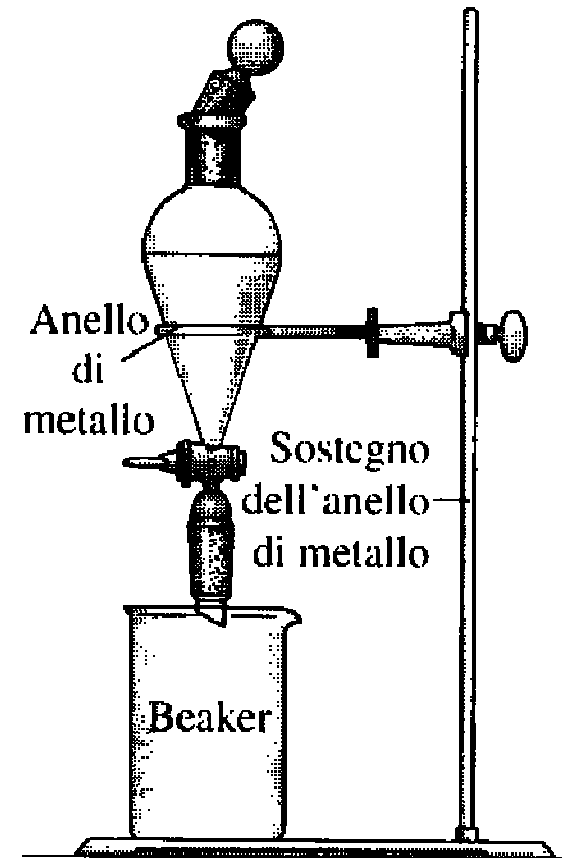
Supponiamo ora di effettuare un'estrazione di quest'ultima fase organica con una fase acquosa acida ($\text{pH} < 4$): in queste condizioni l'ammina si salifica dando il corrispondente sale d'ammonio che, essendo un composto ionico, avrà un'alta solubilità in acqua e bassissima tendenza ad essere estratto da un solvente organico. Questa seconda estrazione mi avrà quindi consentito di ottenere una fase organica contenente *soltanto* il composto organico neutro, che avrò quindi perfettamente separato dagli altri due. Per ottenere l'acido e l'ammina, posso trattare opportunamente le fasi acquose in cui si trovano. La soluzione acquosa basica contenente il carbossilato può essere acidificata fino a riottenere l'acido non salificato, che può adesso essere estratto col solvente organico; la soluzione acquosa acida contenente il sale d'ammonio può essere basificata fino a riottenere l'ammina libera, che può essere estratta col solvente organico. Il risultato finale sarà una *completa* separazione di tutti e tre i composti presenti nella miscela di partenza e avremo operato con quella che si può definire una "estrazione con soluzioni chimicamente attive"

Estrazione con Soluzioni Chimicamente Attive



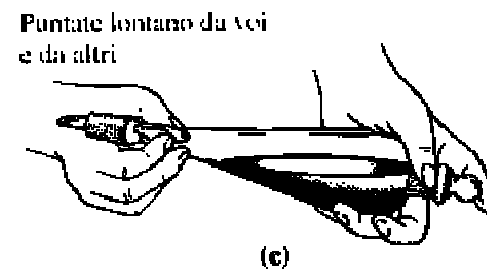
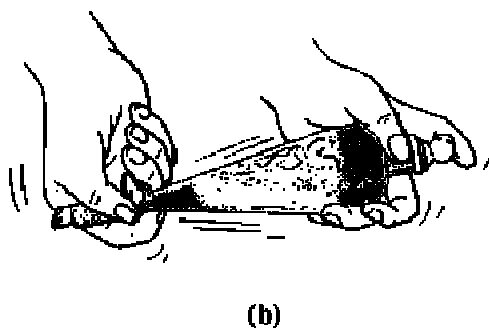
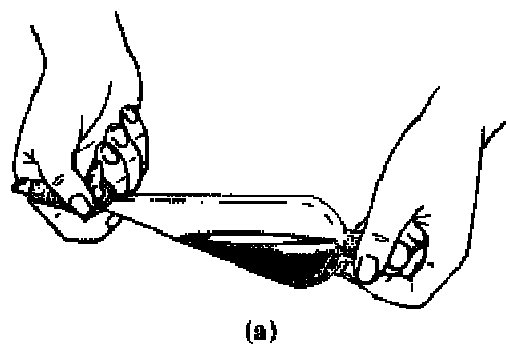
Procedura

Per eseguire un'estrazione, bisogna prima di tutto scegliere un imbuto separatore che abbia una capacità circa doppia del volume totale di liquido che dovremo usare. L'imbuto va poggiato su un anello fissato con morsetto a un sostegno. L'operazione va eseguita lontano da fiamme, superfici riscaldate o mantelli riscaldanti funzionanti.



Procedura

Dopo aver controllato che il rubinetto dell'imbuto sia chiuso, introdurre la soluzione da estrarre e il solvente per l'estrazione (in rapporto di circa 3:1); tappare l'imbuto e, tenendo ben fermo il tappo con una mano, capovolgere l'imbuto e sfiatarlo immediatamente aprendo con cautela il rubinetto (se si lavora con solventi volatili come l'etere etilico, nell'imbuto può formarsi immediatamente una sovrappressione che potrebbe far saltare il tappo!).



ATTENZIONE: non indirizzate mai tappo e/o rubinetto verso altre persone!

Procedura

Una volta sfiatato l'imbuto, chiudere il rubinetto e sbattere con moderazione per qualche secondo, dopodiché sfiatare nuovamente dal rubinetto. Vi accorgerete che, di volta in volta, la sovrappressione all'interno dell'imbuto diminuirà e, raggiunto l'equilibrio di ripartizione, ulteriori sbattimenti non provocheranno ulteriori aumenti di pressione. Ripetere questa serie di operazioni per 4-5 volte o, comunque, fino a non avere più sfiati sensibili all'apertura del rubinetto. A questo punto, chiudere il rubinetto, capovolgere di nuovo l'imbuto e riporlo nell'anello di sostegno **TOGLIENDO IL TAPPO**: lasciare l'imbuto chiuso ostacola la separazione delle fasi e non consente il prelievo del liquido dal rubinetto (a causa della depressione che si verrebbe a formare). Quando le fasi si sono ben separate, aprire il rubinetto e scaricare il liquido inferiore in una beuta pulita (e asciutta se stiamo scaricando una fase organica).

Procedura

ATTENZIONE: non aprire completamente il rubinetto! Il prelievo del liquido deve avvenire a velocità tale da non creare gorgi che potrebbero trascinare in basso la fase superiore! Man mano che l'interfaccia tra i due liquidi si avvicina al rubinetto, lo sgocciolamento deve essere progressivamente rallentato, in modo da poter chiudere con precisione il rubinetto non appena scende l'ultima goccia della fase inferiore (ricordate sempre di capire bene quale fase sta sotto e quale sopra!!!).

Se la fase rimasta nell'imbuto è quella acquosa (nel caso di estrazioni con cloruro di metilene), allora si può aggiungere nell'imbuto un'altra quantità di solvente 'fresco' e ripetere tutta l'operazione di estrazione come appena descritto. Se invece nell'imbuto è rimasta la fase organica (nel caso di estrazioni con etere etilico), la si scarica in una beuta pulita e asciutta attraverso il collo superiore, in modo da evitare eventuali contaminazioni da parte di piccole quantità di fase acquosa rimaste nel collo del rubinetto inferiore; la fase acquosa recuperata dal basso viene poi rimessa nell'imbuto, si aggiunge un po' di solvente fresco e si ripete tutta l'operazione.

Procedura

L'intera procedura va ripetuta 2-3 volte o comunque fino a che non si è certi di aver estratto completamente il/i prodotto/i dalla fase acquosa.

CONSIGLIO: poiché, nonostante gli avvertimenti, ogni tanto capita che si butti la fase sbagliata (!!!), è sempre bene conservare sempre entrambe le fasi di un'estrazione fino a che non si è sicuri di avere in mano ciò che si desidera!

Purtroppo, capita spesso che, dopo lo sbattimento delle due fasi, queste non si separino completamente a causa della formazione di un'emulsione o di una sospensione colloidale all'interfaccia. Se il fenomeno è di scarsa rilevanza, si può scaricare la fase sottostante lasciando nell'imbuto la parte emulsionata, nella speranza che questa scompaia alla seconda estrazione (cosa che spesso si verifica). Se invece l'emulsione è totale, o comunque notevole, bisogna cercare di distruggerla prima di continuare.

Procedura (Emulsioni)

Le tecniche da adottare (comunque non sempre garantite!) sono:

Lasciare riposare la miscela per un po' di tempo.

Ruotare dolcemente l'imbuto o smuovere con una bacchetta di vetro l'interfaccia (se evidente).

Aggiungere gocce di etanolo nella zona dell'interfaccia (depositandovele con una pipetta).

'Salare' la miscela, aggiungere cioè una soluzione satura di cloruro di sodio (in inglese "*brine*"): questa aumenta la densità della fase acquosa e contemporaneamente diminuisce la solubilità in essa di tutte le sostanze non polari, facilitando così lo smiscelamento.

Filtrare lentamente la miscela attraverso uno strato di lana di vetro o Celite (farina fossile).

Procedura: Anidrificazione

Terminata l'estrazione, la fase organica (risultante dalla riunione di tutte le fasi organiche separate) deve essere anidrificata, per eliminare le piccole quantità di acqua che vengono sempre trattenute da qualsiasi solvente. L'acqua residua va *sempre* eliminata, poiché può interferire nelle reazioni successive a cui dobbiamo sottoporre la nostra sostanza e crea senz'altro inconvenienti durante le determinazioni spettrali che servono all'identificazione di tale sostanza.

L'anidrificazione viene effettuata aggiungendo alla soluzione organica una piccola quantità di polvere di agente anidrificante, una sostanza che può 'catturare' chimicamente le molecole d'acqua (es. un sale anidro che si trasforma in sale idrato, reazione che viene sfruttata nella stragrande maggioranza dei casi) oppure che le 'intrappola' (caso delle zeoliti e dei setacci molecolari).

Procedura: Anidrificazione

Dopo l'aggiunta, il sale va tenuto a contatto con la miscela per qualche minuto, agitando di tanto in tanto. Se la quantità di anidrificante è sufficiente, agitando la miscela si deve poter vedere la polvere muoversi agevolmente all'interno del liquido, che deve risultare perfettamente trasparente, conservando il suo aspetto polverulento. Non si devono formare grumi e il sale non si deve appiccicare al fondo o alle pareti della beuta; se si verifica uno di questi casi, l'anidrificante è in difetto e bisogna aggiungerne dell'altro. E' sempre bene quindi non eccedere mai fin dall'inizio, ma aggiungere una *piccola* quantità di sale, osservare cosa succede agitando la miscela e poi eventualmente fare un'altra aggiunta. Un eventuale eccesso di sale può far diminuire le rese, poiché può adsorbire parzialmente la sostanza contenuta nella soluzione.

Procedura: Anidrificazione

La scelta dell'agente anidrificante va fatta sulla base delle seguenti considerazioni:

Non deve reagire con il composto organico né agire da catalizzatore di eventuali reazioni chimiche.

Deve agire rapidamente e con efficacia (cioè catturando più molecole d'acqua possibile a parità di quantità usata).

Non deve essere solubile nel solvente organico utilizzato.

Deve essere il più economico possibile.

Procedura: Anidrificazione

agente	acidità	prodotti	capacità	efficienza	velocità	limitazioni	uso
setacci molec.	neutro	-	alta	molto alta	alta	-	generale
MgSO ₄	neutro	MgSO ₄ ·H ₂ O MgSO ₄ ·7H ₂ O	alta	medio-alta	alta	-	generale
Na ₂ SO ₄	neutro	Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	alta	bassa	bassa	bassa T (T ≤ t.a.)	generale
CaCl ₂	neutro	CaCl ₂ ·H ₂ O CaCl ₂ ·2H ₂ O CaCl ₂ ·6H ₂ O	media	media	media	bassa T (T ≤ t.a.)	idrocarburi alogenuri eteri
CaSO ₄	neutro	CaSO ₄ ·½H ₂ O CaSO ₄ ·2H ₂ O	bassa	alta	alta	-	generale
K ₂ CO ₃	basico	K ₂ CO ₃ ·1½H ₂ O K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O	media	media	media	comp. sens. a basi	alcoli, esteri, chetoni, ammine, nitrili

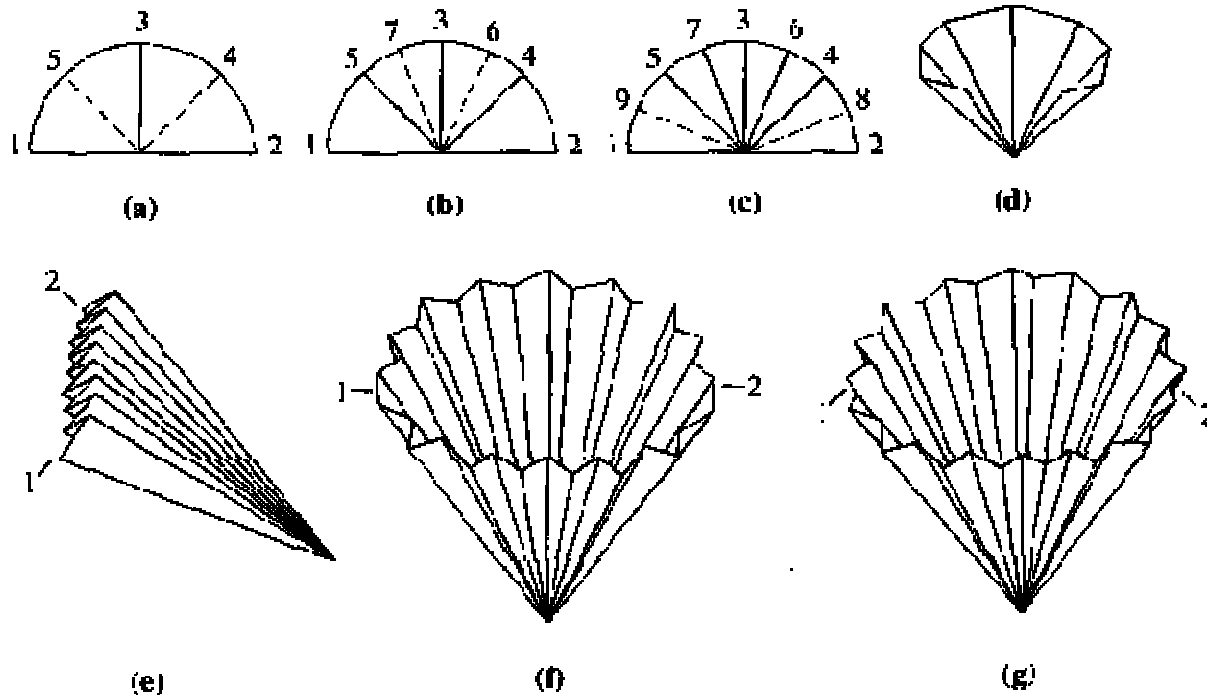
Procedura: Anidrificazione

I setacci molecolari (alluminosilicati) sono sicuramente i migliori, sia per efficienza che per mancanza di limitazioni; sono però piuttosto costosi. Ottimo ma costoso è pure il solfato di magnesio. Uno dei più usati, poiché d'impiego generale e pochissimo costoso, è il solfato di sodio, che ha però il grosso inconveniente di non poter essere usato al di sopra della temperatura ambiente, poiché a temperature superiori inizia a perdere l'acqua di cristallizzazione. La sua azione è inoltre lenta e piuttosto incompleta, per cui deve essere usato in quantità superiori rispetto agli altri sali.

Dopo trattamento con l'agente anidrificante, la soluzione deve essere decantata o filtrata con un filtro a pieghe, fatto con carta da filtro, poggiato all'interno di un normale imbuto di vetro.

Procedura: Filtrazione

La preparazione di un filtro a pieghe verrà spiegata in dettaglio a lezione. Ricordate comunque fin d'ora di prepararlo a partire da un quadrato di carta da filtro di almeno una quindicina di cm di lato, ritagliando poi il filtro finale fino alla dimensione richiesta.



Procedura: Evaporazione del Solvente