

# Laboratorio di Preparazioni Estrattive

Estrazione con Solventi



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

## Termodinamica dell'Estrazione

Si considera il potenziale chimico del soluto nelle due soluzioni, quella acquosa (aq) e quella organica (o):

$$\mu_o = \mu_o^\circ + RT \ln a_o \quad \mu_{aq} = \mu_{aq}^\circ + RT \ln a_{aq}$$

mescolando le due soluzioni si avrà la ripartizione del soluto fino al raggiungimento dell'equilibrio, per cui i potenziali saranno uguali:

da cui si ricava: 
$$\mu_o^\circ + RT \ln a_o = \mu_{aq}^\circ + RT \ln a_{aq}$$

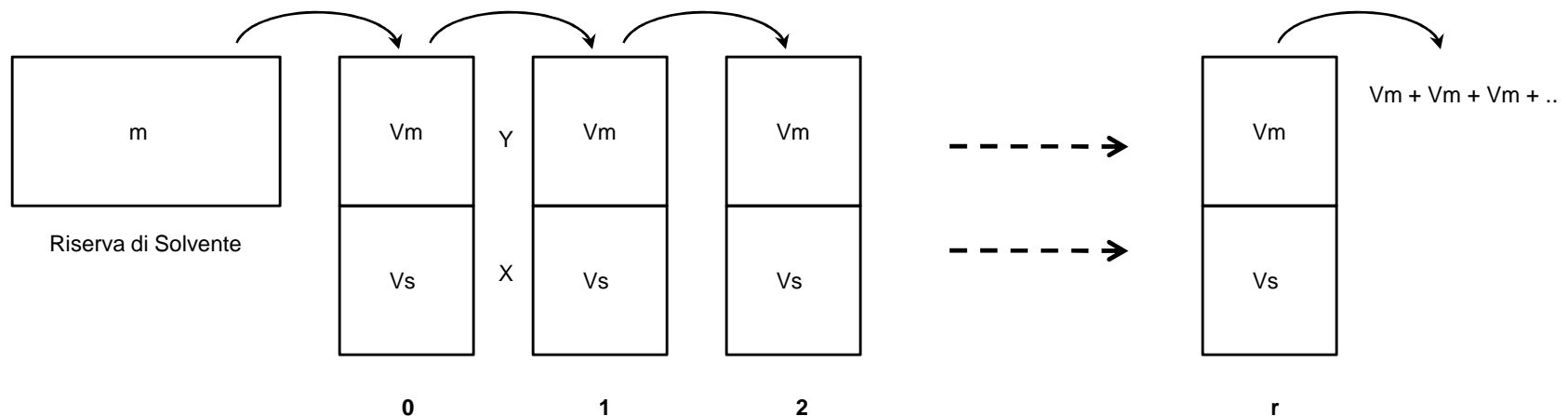
il rapporto tra le attività è quindi: 
$$\frac{\mu_o^\circ - \mu_{aq}^\circ}{RT} = \ln \frac{a_o}{a_{aq}}$$

Questo rapporto, che dipende solo dalla temperatura, è detto coefficiente di ripartizione (KD) ed è una grandezza termodinamica. Nell'uso più comune l'estrazione comporta la separazione di una molecola neutra da una soluzione acquosa verso un ambiente con polarità molto più bassa, in queste condizioni è possibile trascurare i coefficienti di attività per cui il coefficiente di ripartizione può essere inteso come rapporto tra le concentrazioni molari:

$$\frac{a_o}{a_{aq}} = e^{\frac{\mu_o^\circ - \mu_{aq}^\circ}{RT}} \quad K_D = \frac{[A]_o}{[A]_{aq}}$$

# Teoria della Estrazione con Solventi

Allo scopo di fare una trattazione semplice del modo di operare e della matematica dei processi di estrazione, consideriamo una serie di imbuto separatori identici, ciascuno contenente lo stesso volume  $V_s$  di fase stazionaria S (ad esempio acqua):



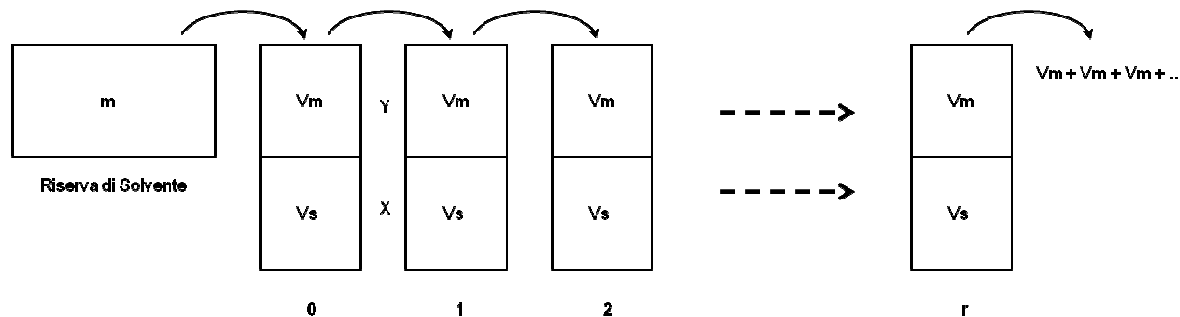
# Teoria della Estrazione con Solventi

Dalla riserva preleviamo un volume  $V_m$  di fase mobile  $m$  (solvente organico immiscibile con l'acqua) e lo aggiungiamo al primo imbuto.

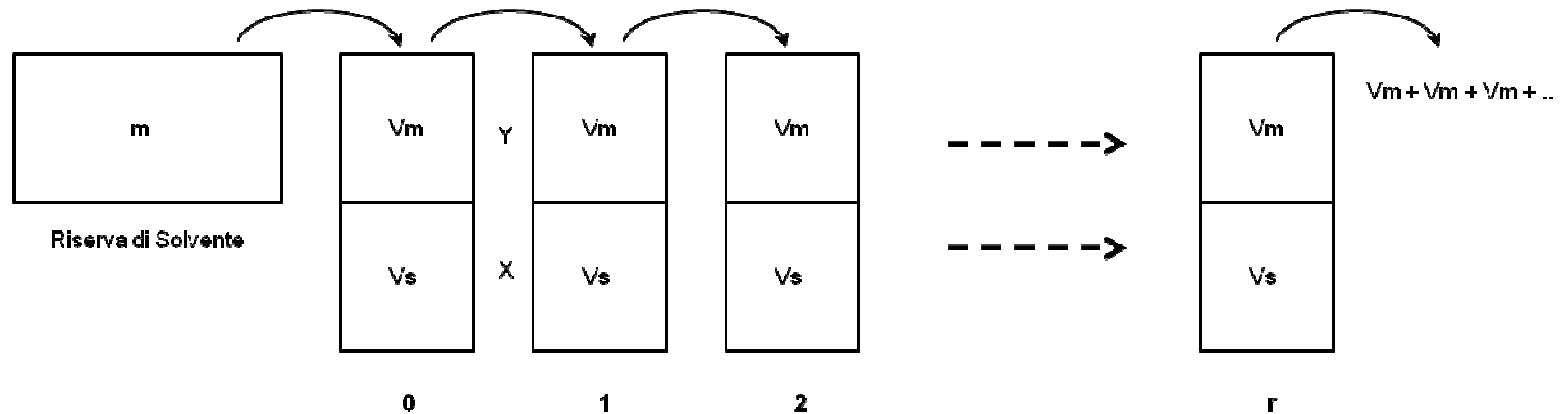
Immaginiamo anche di aggiungere  $w$  grammi di soluto al primo imbuto separatore, quindi agitiamo e poi lasciamo equilibrare facendo separare le fasi: i  $w$  grammi di soluto si distribuiscono tra i due solventi (fasi) in modo da soddisfare la relazione:

$$K_D = \frac{C_m}{C_s} = \frac{Y}{X} \times \frac{V_s}{V_m}$$

Dove  $K_D$  è il coefficiente di ripartizione e  $Y$  ed  $X$  sono i grammi di soluto che si trovano rispettivamente nella fase mobile e stazionaria e  $C_m$  e  $C_s$  le rispettive concentrazioni.



## Teoria della Estrazione con Solventi



Ad equilibratura avvenuta si trasferisce la fase organica dal primo al secondo imbuto separatore (contenente  $V_s$  ml di acqua) e introduciamo al primo imbuto altri  $V_m$  ml di fase mobile nuova. Agitiamo i due imbuti fino a che si raggiunga l'equilibrio di ripartizione, lasciamo separare le fasi e trasferiamo la fase organica dal secondo imbuto al terzo e quella del primo al secondo e nuovamente nel primo introduciamo altri  $V_m$  ml di fase mobile fresca.

La sequenza:

**Trasferimento → Equilibratura → Smescolamento → → → Trasferimento**

Accompagnate ogni volta dall'aggiunta di una porzione di solvente fresco al primo imbuto, fa avvenire lo spostamento del soluto lungo la serie degli imbuti.

# Teoria della Estrazione con Solventi

Si indica con  $\alpha$  il rapporto tra i grammi di soluto in fase mobile e stazionaria rispettivamente:

$$\alpha = \frac{Y}{X}$$

Considerando che durante tutto il processo  $V_m = V_s$  si ottiene che il rapporto tra i pesi del soluto nelle due fasi è uguale al rapporto tra le concentrazioni e ne consegue che:

$$\alpha = K_D$$

Altrimenti se  $V_m \neq V_s$  :

$$K_D = \alpha \times \frac{V_s}{V_m}$$

# Teoria della Estrazione con Solventi

Sviluppando si può dimostrare che:

$$Y = W - X \rightarrow \alpha = (W - X) / X \rightarrow Y = W (\alpha / 1 + \alpha) = \alpha W / 1 + \alpha \rightarrow \%E = (Y / W) \times 100$$

$$X = W - Y \rightarrow \alpha = (W - Y) / Y \rightarrow X = W(1 / 1 + \alpha) = W / 1 + \alpha \rightarrow \%NE = (X / W) \times 100$$

Dove %E e %NE rappresentano le percentuali di soluto passato in fase mobile e quello rimasto non estratto in fase acquosa, rispettivamente.

Ovviamente nel caso  $V_s$  non è uguale a  $V_m$  ( $V_m \neq V_s$ ) la situazione si complica matematicamente.

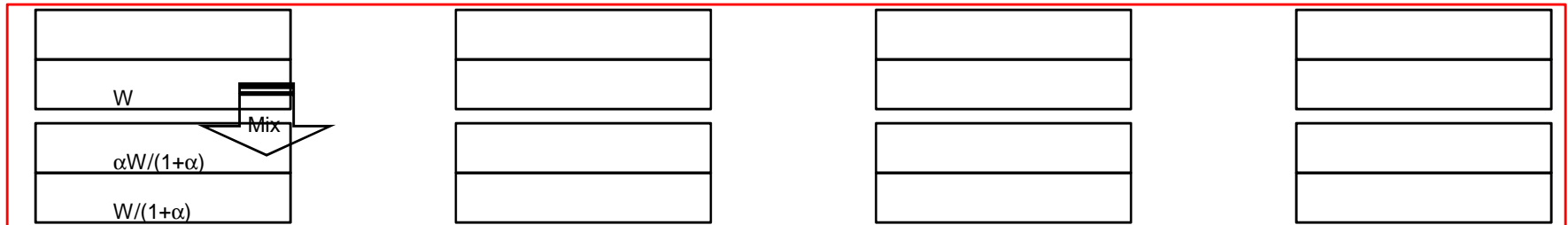
Le frazioni  $(1 / 1 + \alpha)$  e  $(\alpha / 1 + \alpha)$  ci danno la frazione di soluto che rimane in fase stazionaria e quella che viene spostata dalla fase mobile.

# Teoria della Estrazione con Solventi

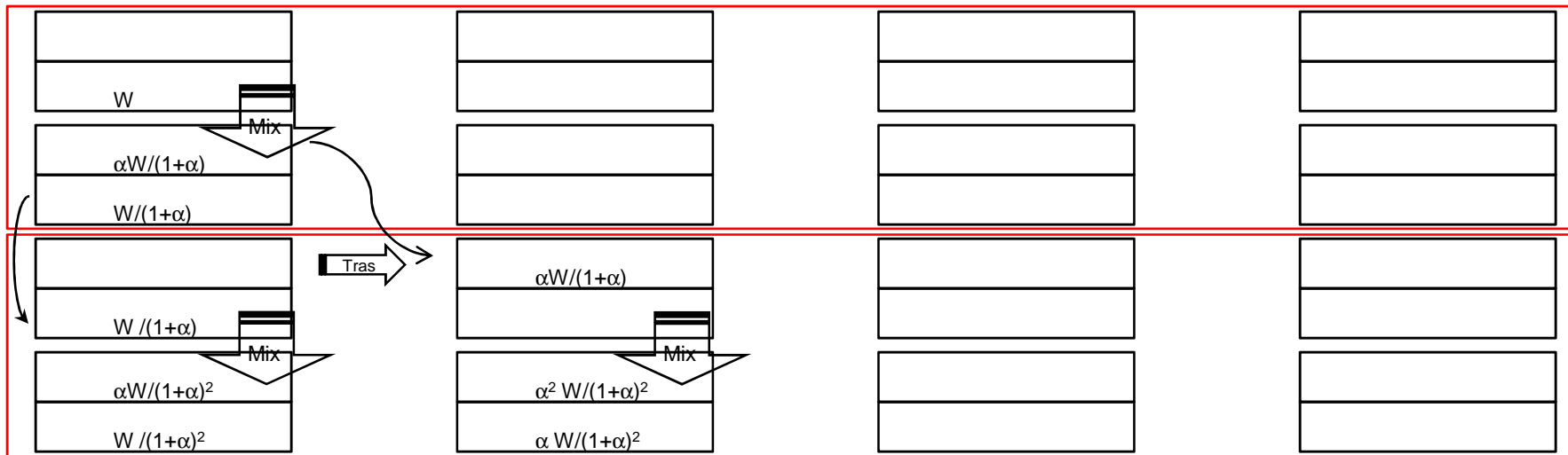
Immaginiamo di avere 4 imbuti separatori



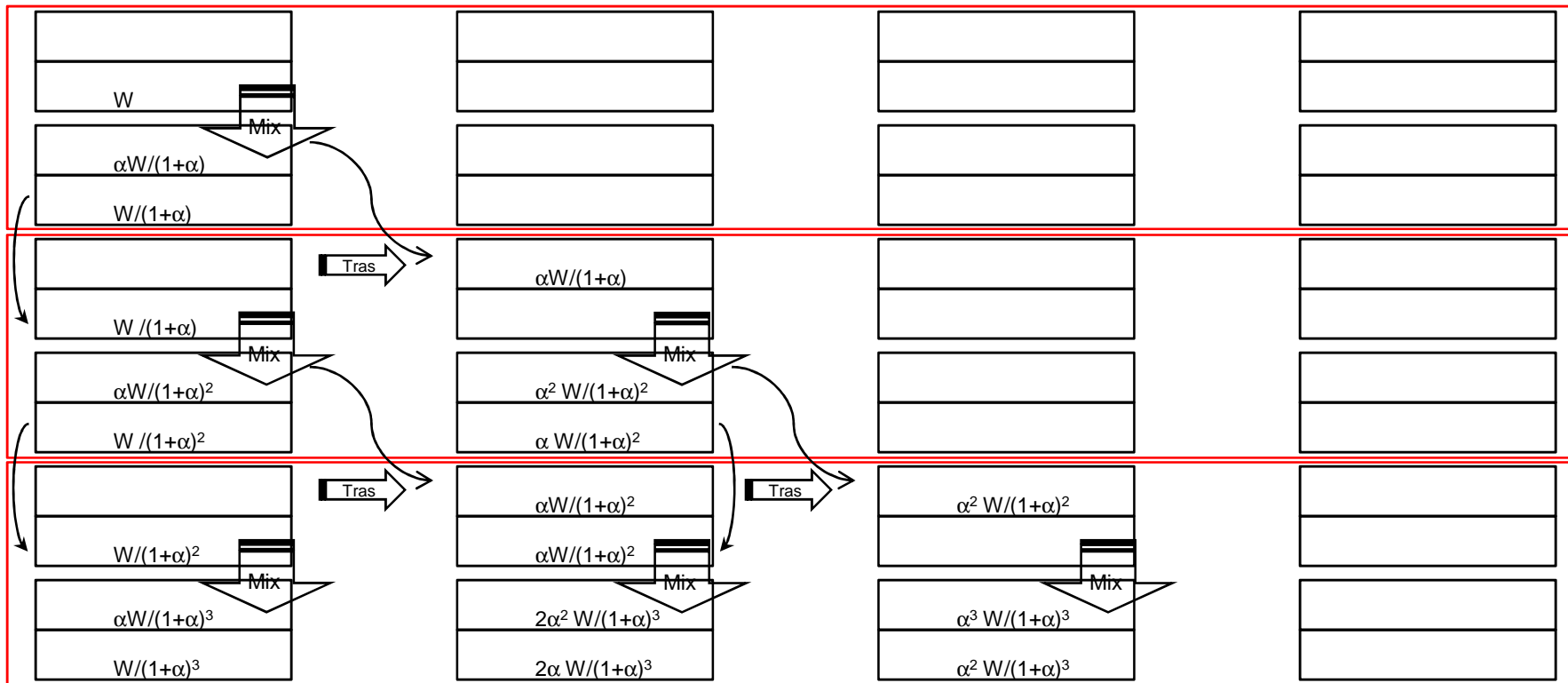

# Teoria della Estrazione con Solventi



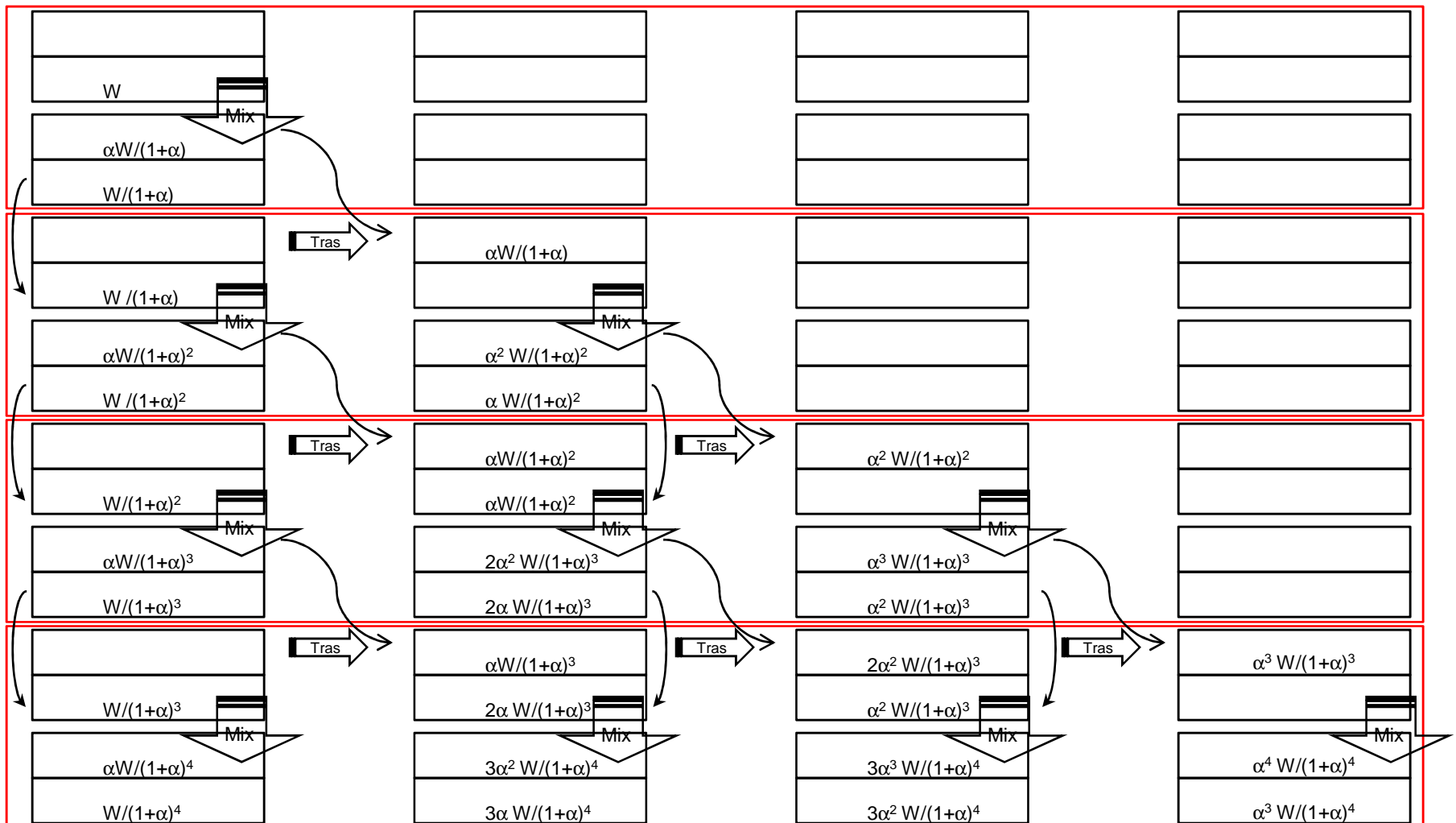
# Teoria della Estrazione con Solventi



# Teoria della Estrazione con Solventi



# Teoria della Estrazione con Solventi



Tecniche per la separazione e purificazione di miscele

# Teoria della Estrazione con Solventi

Osservando i dati della figura precedente, prima di esaminare il modo in cui il soluto si è distribuito, si possono fare alcune considerazioni sul processo di estrazione:

1. Quando una fase acquosa è estratta successivamente con  $n$  volumi uguali di solvente organico, la quantità di soluto che rimane non estratto (%NE) è data da  $X = W (1/1+\alpha)^n$  e più in generale se  $V_m \neq V_s$  allora la relazione diventa  $X = W[V_s/(K_D V_m + V_s)]^n$ .

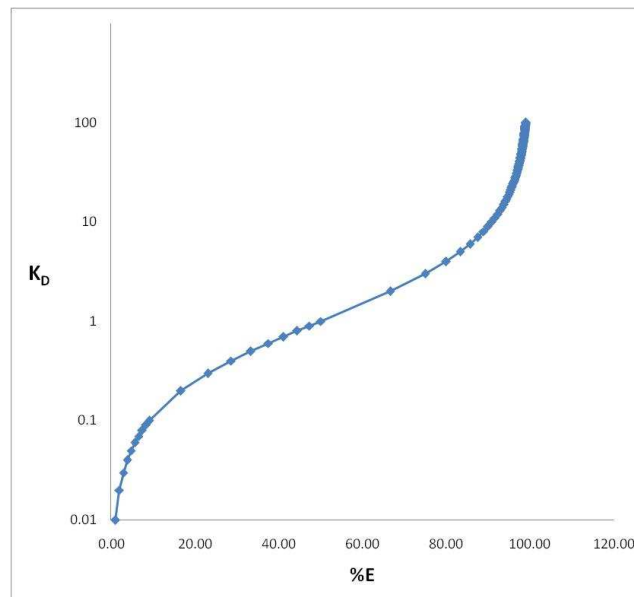
Quindi, conosciuto il valore di  $K_D$  ed noti i volumi delle due fasi  $V_m$  e  $V_s$ , si può calcolare quante volte la fase acquosa deve essere estratta per ottenere il grado desiderato di rimozione del soluto.

Si può facilmente dimostrare che per un soluto  $S$  avente  $K_D = 2,3$  tra due solventi  $S_1$  e  $S_2$  immiscibili tra loro, per estrarre da una soluzione  $5,00 \cdot 10^{-3}$  M di  $S$  in  $S_1$  il 99,5 % del soluto, sono necessarie 9,33 estrazioni con 5 ml di  $S_2$ .

## Teoria della Estrazione con Solventi

2. Al crescere di  $K_D$ , aumenta la quantità di sostanza che viene estratta come si può vedere dalla seguente tabella e che la relazione non è lineare in quanto una variazione del valore di  $K_D$  determina una maggiore variazione della % estratta per valori intorno a 1, rispetto all'intorno di 0,1 e 10.

$K_D$	0.10	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00	10.00	100.00
Y	9.09	50.00	66.67	75.00	80.00	83.33	85.71	87.50	88.89	90.00	90.91	99.01
X	90.91	50.00	33.33	25.00	20.00	16.67	14.29	12.50	11.11	10.00	9.09	0.99



## Teoria della Estrazione con Solventi

3. Dal momento che l'estrazione è un processo di equilibrio, ogni contatto con la fase organica fresca allontana una frazione costante della concentrazione totale di soluto. Dalla tabella si può vedere che la rimozione dell'ultimo 2-3% del soluto può richiedere tante estrazioni quante ne servono per il primo 97%.

g sostanza	1.00	Kd	4.00	
Vm	100.00	50.00	33.00	20.00
Vs	100.00	100.00	100.00	100.00
Estrazioni	% estratto			
1	80.00	66.67	56.90	44.44
2	96.00	88.89	81.42	69.14
3	99.20	96.30	91.99	82.85
4	99.84	98.77	96.55	90.47
5	99.97	99.59	98.51	94.71
6	99.99	99.86	99.36	97.06
7	100.00	99.95	99.72	98.37
8		99.98	99.88	99.09
9		99.99	99.95	99.50
10		100.00	99.98	99.72
11			99.99	99.84
12			100.00	99.91

## Teoria della Estrazione con Solventi

4. Si può infine osservare che a causa del carattere esponenziale della relazione  $X=W[V_s/(K_D V_m+V_s)]^n$  si otterrà l'estrazione di una maggior quantità di soluto utilizzando  $V_m/n$  porzioni di fase mobile che estraendo con una sola  $V_m$  porzione di solvente.

Così, ad esempio se abbiamo un soluto P con  $K_D = 7$  in Benzene/Acqua si dimostra che estraendo 50 ml di una soluzione acquosa di P con 50 ml di benzene si estrae l'87,5% di P, mentre con 5 estrazioni da 10 ml di benzene ciascuna si riesce ad estrarre il 98,7% del soluto!

# Tecniche di Estrazione con Solventi

Fino ad ora è stato considerato il caso di un soluto che si distribuisce tra due fasi liquide tra loro immiscibili; tuttavia l'estrazione liq/liq comporta spesso la separazione di una o più sostanze da un miscuglio di composti, per esempio tale tecnica è impiegata per separare un soluto da sostanze che possono interferire nella eventuale determinazione analitica. Questo scopo si può normalmente raggiungere trasferendo selettivamente il materiale da una fase nella quale è disciolto o disperso ad un'altra fase liquida.

La separazione dei componenti di una miscela mediante estrazione può essere effettuata con varie tecniche che sono scelte in base (1) ai valori relativi di  $K_D$  dei soluti, (2) all'attrezzatura disponibile (3) alla proprietà dei solventi, ecc ecc.

La possibilità di separare due componenti A e B per estrazione è legata alla differenza tra i relativi  $K_D$ . Si definisce quindi il coefficiente di separazione  $\beta$  tra A e B il rapporto tra i  $K_D$  di due sostanze ( $\beta = K_{DA}/K_{DB}$ ).

Le tecniche di estrazione sono essenzialmente:

1. Estrazione in Discontinuo
2. Estrazione in Continuo
3. Distribuzione in Controcorrente

## Estrazione in Discontinuo

È l'estrazione con imbuti separatori ed è anche chiamata **Batch Extraction** e consiste nell'estrazione di un soluto da uno strato immiscibile semplicemente agitando i due strati fino a che non si raggiunge l'equilibrio di distribuzione.

L'apparecchiatura per questa estrazione si chiama imbuto separatore e per poter separare due sostanze è necessario un valore di  $\beta$  dell'ordine  $10^4$ - $10^5$  e che il  $K_D A$  sia sufficientemente elevato in valore assoluto ( $\geq 10$ ) in modo da consentire elevate % di estrazione con poche equilibrizioni.

Fortunatamente molti prodotti organici possono essere estratti quantitativamente dalle fasi acquose anche con una o due equilibrizioni.