

Laboratorio di Preparazioni Estrattive

Estrazione con Solventi



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Estrazione con Solventi

L'operazione di estrazione con solvente può essere eseguita soltanto se si opera in un campo nel quale si abbiano due fasi, che in condizioni di equilibrio* si dividono in due strati immiscibili (liquido/liquido) oppure in una fase solida ed in una liquida (solido/liquido).

Estrazione Liquido-Liquido: processo che si chiama anche DISTRIBUZIONE.

La distribuzione di un soluto tra due liquidi immiscibili immiscibili è chiamato RIPARTIZIONE.

*Equilibrio: quando le due fasi sono state in contatto abbastanza a lungo che la velocità di trasferimento del soluto in una direzione, lungo l'interfaccia che divide le due fasi, è identica con la velocità nella direzione opposta.

Estrazione liquido-liquido: quando

- Le sostanze da separare hanno volatilità molto simile
- Le sostanze formano miscele azeotropiche
- Le sostanze sono termolabili
- Le sostanze sono in presenza di polimeri
- Una delle sostanze è presente come impurezza

Usi comuni:

- Allontanamento da una soluzione acquosa dei prodotti di una reazione organica
- Allontanamento dei Sali inorganici da un miscuglio di reazione
- Separazione di sostanze acide, basiche e neutre

Regola delle Fasi

Quando un terzo componente è aggiunto ad un sistema di due fasi, esso si distribuirà nelle due fasi in una maniera definita. La regola delle fasi di Gibbs* ci dà il grado di varianza per questo sistema a due fasi** a tre componenti:

$$v = c + 2 - f = 3 + 2 - f = 3 + 2 - 2 = 3$$

- v è la varianza o grado di libertà, cioè il numero di variabili che si possono modificare senza che nel sistema scompaiano una o più fasi (non si alteri l'equilibrio)
- C rappresenta il numero di componenti indipendenti del sistema ($C_{\text{totali}} - R$)
- F corrisponde al numero di fasi presenti nel sistema
- 2 rappresenta in qualche modo le due variabili pressione e temperatura.

Quindi, tre variabili P , T e composizione devono essere specificate per definire il sistema completamente. Ma a temperatura e pressioni costanti (condizioni normali: temperatura ambiente e pressione atmosferica) rimane solo una variabile che deve essere definita. Questo significa che se abbiamo la concentrazione del soluto in una fase, ne consegue che la concentrazione nella seconda fase è fissata automaticamente. Percui esiste una relazione tra la concentrazione del soluto in ciascuna fase e questa relazione è quantitativamente descritta nella legge di distribuzione.

*Se il numero di equazioni è uguale al numero di variabili, il sistema ammette solo un ben determinato valore per ciascun parametro di ogni componente in ogni fase. Se il numero di variabili eccede il numero di equazioni, cioè se $(C+2) > F$, allora la differenza di $(C+2) - F$ rappresenterà il numero di variabili, necessarie e sufficienti, che è possibile fissare arbitrariamente per definire univocamente il sistema.

**le fasi liquide si considerano non in equilibrio con l'atmosfera sovrastante ed il sistema si dovrebbe descrivere come un sistema ternario a due fasi.

Legge di Distribuzione e Coefficiente di Ripartizione

Tutti i metodi di estrazione liquido-liquido seguono la **legge di distribuzione di Nerst**, in cui è descritto che il rapporto delle attività di una specie soluto in due liquidi immiscibili, all'equilibrio, è una costante ad una data temperatura.

Normalmente le attività sono sostituite con le concentrazioni e questa approssimazione si può giustificare per un uso essenzialmente pratico che si fa della distribuzione; quindi scrivendo le concentrazioni al posto dell'attività si compie un'approssimazione trascurabile per soluzioni diluite che tendono ad un comportamento ideale e sarà invece meno trascurabile per soluzioni concentrate.

$$K_D = C_s / C_i$$

C_s = concentrazione nella fase superiore

C_i = concentrazione nella fase inferiore

K_D = coefficiente di ripartizione o distribuzione

Legge di Distribuzione e Coefficiente di Ripartizione

$$K_D = C_s / C_i$$

Secondo tale relazione K_D dipende solo dalla temperatura e non è funzione dei volumi delle fasi o delle concentrazioni assolute. Questo significa che che il trasferimento di un soluto da una fase liquida, in cui è disciolto, ad un'altra immiscibile con la prima, avviene attraverso un processo di equilibrio regolato dalla solubilità della sostanza nei due solventi e quindi dalla sua ripartizione fra le due fasi.

Determinazione di K_D

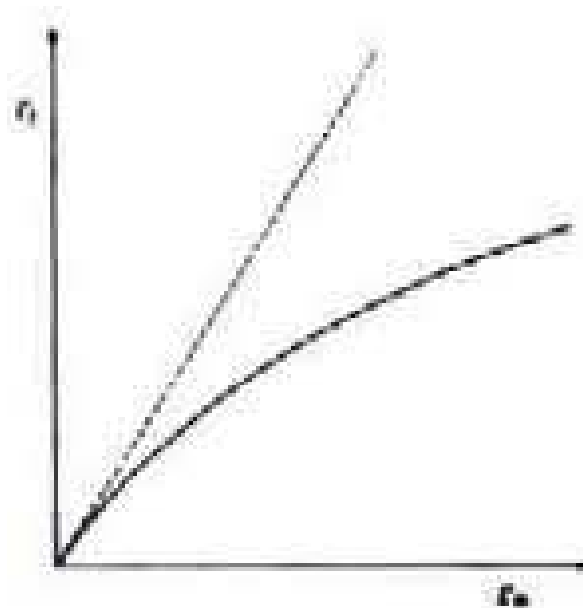
La determinazione di K_D si può fare molto semplicemente: il soluto, presente in quantità abbastanza piccola, e che la sua solubilità non sia nettamente inferiore in uno dei due solventi, è distribuito tra le due fasi immiscibili.

Questa distribuzione può essere fatta in un imbuto separatore.

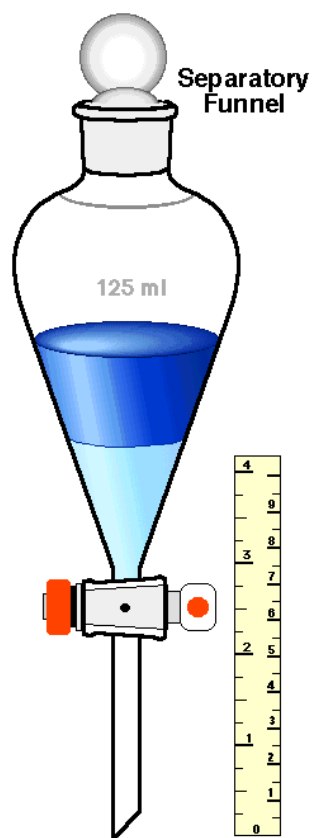
Video

All'equilibrio le due fasi sono separate e ed analizzate per determinare le concentrazioni del soluto con le quali si calcola K_D

È buona norma ripetere la determinazione a diverse concentrazioni assolute di soluto e accertarsi che il valore di K_D sia costante a meno che non avvengano processi di dissociazione o associazione in uno dei solventi. Riportando i vari valori in un grafico si ottiene l'isoterma di ripartizione.



Imbuto Separatore

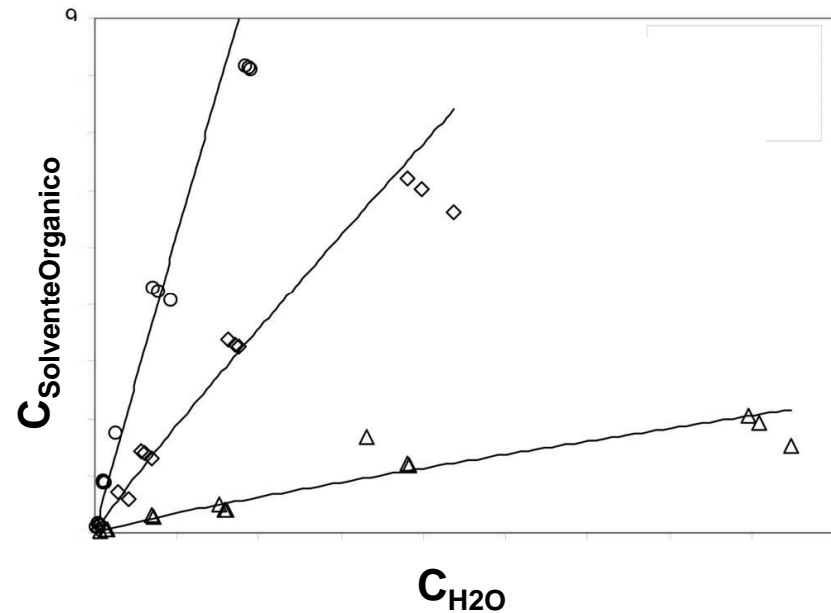


Tecniche per la separazione e purificazione
di miscele

Isoterma di Ripartizione

Analizzando le diverse isoterme di ripartizione la pendenza di queste curve è determinata dal valore di K_D . Per sostanze idrosolubili la retta tende all'asse delle ascisse, mentre per sostanze liposolubili all'asse delle ordinate.

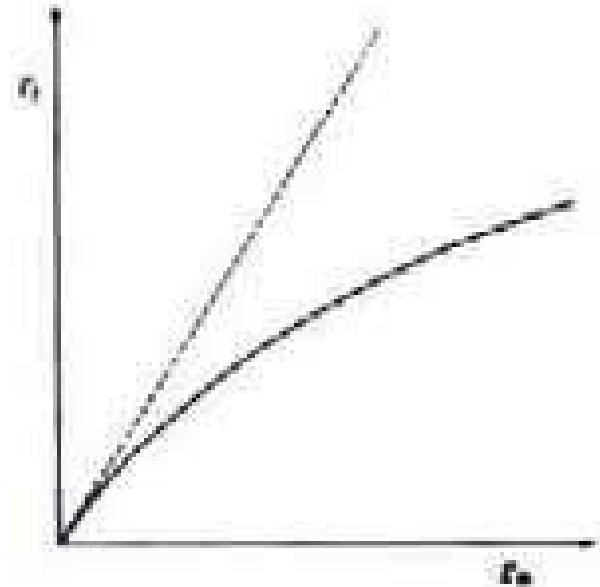
Tale tendenza può invertirsi a seconda del solvente organico usato!



Deviazioni dalla Legge di Distribuzione

Tuttavia i coefficienti di distribuzione variano frequentemente in maniera apprezzabile in quanto sono determinati dalla concentrazione totale del soluto in ciascuna fase piuttosto che dalla concentrazione di una singola specie molecolare.

Poichè la legge di distribuzione descrive il solo comportamento di una singola specie chimica, come si distribuisce tra le due fasi, allora ogni tendenza per il soluto ad essere distribuito in maniera anormale in una delle due fasi introdurrà un divergenza dal normale coefficiente di distribuzione. Le deviazioni possono essere dovute al fatto che in entrambe le fasi non è presente la stessa specie molecolare. Ogni tendenza del soluto a cambiare forma attraverso reazioni di associazione o dissociazione produrrà un comportamento anomalo. Tale comportamento è subito visibile quando si grafica l'isoterma di distribuzione in quanto non si avranno rette, ma curve.



Coefficiente di Ripartizione Apparente

Quindi la legge di distribuzione di Nerst stabilisce che un soluto si distribuirà tra due solventi essenzialmente immiscibili in maniera che, all'equilibrio, il rapporto delle concentrazioni del soluto nelle due fasi, ad una data temperatura, sarà una costante se il soluto ha lo stesso peso molecolare in ciascuna fase (stessa specie molecolare). A causa delle possibili complicazioni, il coefficiente di ripartizione abitualmente determinato deve essere chiamato **coefficiente di ripartizione apparente** che riflette il comportamento alla distribuzione di tutte le specie presenti. Il coefficiente di ripartizione per come è definito si riferisce ad una sola specie e potrebbe essere calcolato mediante espressioni più complicate. Il coefficiente di ripartizione apparente si può anche chiamare **RAPPORTO DI DISTRIBUZIONE D**:

$$D = \frac{\text{Concentrazione totale nella fase superiore}}{\text{Concentrazione totale nella fase inferiore}}$$