

2.5 L'ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO

Maria Rosaria Iesce

Principi generali

L'estrazione è una procedura di trasferimento selettivo di uno o più componenti di una miscela solida, liquida o gassosa in una fase separata (solvente). In particolare si parla di estrazione liquido-liquido quando la miscela è una soluzione liquida che viene trattata con un solvente differente immiscibile con essa. I solventi più comunemente utilizzati in chimica organica sono l'acqua e l'etere etilico, o il cloroformio o l'acetato di etile. Il principio che regola la distribuzione di una sostanza tra due solventi A e B immiscibili tra loro è la legge di ripartizione o di distribuzione di Henry.

Se la soluzione di una sostanza in un solvente A viene posta a contatto con un altro solvente B immiscibile con esso, la sostanza migra dalla prima fase (solvente A) alla seconda fase (solvente B) attraverso la superficie di contatto, fino al raggiungimento di un equilibrio di ripartizione caratterizzato da una costante K. Questa rappresenta il rapporto tra le concentrazioni della sostanza nei due solventi A e B:

$$K = C_B/C_A.$$

K è detto *coefficiente di ripartizione* o *di distribuzione* ed è costante a temperatura costante.

La relazione $K = C_B/C_A$ può anche essere espressa come il rapporto tra le solubilità della sostanza nei due solventi:

$$K = g_B/g_A \cdot V_A/V_B.$$

Poiché K è una costante, è evidente che per aumentare il rapporto g_B/g_A (maggiore quantità di prodotto nel solvente estraente) è necessario che il rapporto V_A/V_B diminuisca e quindi che siano utilizzati grandi volumi di solvente B. Per motivi pratici ed economici non è conveniente usare grandi volumi di solvente estraente e in ogni caso, dato un determinato volume di B, risulta più vantaggioso effettuare una serie di estrazioni con piccole porzioni piuttosto che una singola estrazione eseguita con la stessa quantità complessiva di solvente. Detti:

V_a il volume della soluzione da estrarre (fase di origine);

g_0 la massa in grammi del soluto;

V_s il volume del solvente immiscibile che si usa per l'estrazione (fase estraente);

g_s la massa del soluto che viene estratto;

C_0 concentrazione del soluto nella fase di origine;

C_{solv} concentrazione del soluto nella fase estraente.

Dalla relazione $K = C_{solv}/C_0$ si ricava: $K = (g_s/V_s)/[(g_0 - g_s)/V_a]$ da cui:

$$g_s = g_0(KV_s)/(KV_s + V_a)$$

e se g_2 è la quantità che viene estratta con la seconda estrazione, si avrà:

$$g_2 = g_s(KV_s)/(KV_s + V_a) = g_0[(KV_s)/(KV_s + V_a)]^2$$

e per n estrazioni $g_n = g_0 [(KV_s)/(KV_s + V_a)]^n$. Da notare che K, V_a e V_s sono costanti.

Un'applicazione numerica rende evidente quanto esposto finora.

Si supponga di avere a disposizione 3 litri di etere etilico e di dover estrarre un prodotto (100 g) sciolto in 1 litro di soluzione acquosa e che il coefficiente di ripartizione sia $K=1$.

La quantità di prodotto che si recupera attraverso una sola estrazione con tutto il volume di etere etilico disponibile è:

$$g_s = 100 \text{ g } (1 \times 3 \text{ L}) / (1 \times 3 \text{ L} + 1 \text{ L}) = 100 \text{ g } (3/4) = 75 \text{ g}.$$

Se si effettuano più estrazioni utilizzando un litro di etere per volta si avrà:

- con la prima estrazione: $g_1 = 100 \text{ g } (1 \times 1 \text{ L}) / (1 \times 1 \text{ L} + 1 \text{ L}) = 100 \text{ g } (1/2) = 50 \text{ g};$
- con la seconda $g_2 = 100 \text{ g } [(1 \times 1 \text{ L}) / (1 \times 1 \text{ L} + 1 \text{ L})]^2 = 100 \text{ g } (1/2)^2 = 100 \text{ g } / 4 = 25 \text{ g};$
- con la terza $g_3 = 100 \text{ g } [(1 \times 1 \text{ L}) / (1 \times 1 \text{ L} + 1 \text{ L})]^3 = 100 \text{ g } (1/2)^3 = 100 \text{ g} / 8 = 12,5 \text{ g}.$

In totale con tre estrazioni si recuperano 87,5 g di sostanza piuttosto che 75 g.

La tecnica dell'estrazione discontinua e criteri operativi

Per coefficienti di ripartizione nettamente favorevoli per il solvente estraente si può utilizzare un imbuto separatore e può bastare un numero limitato di estrazioni per avere un recupero quasi totale della sostanza. In tal caso la procedura è detta estrazione discontinua.

L'estrazione si effettua agitando energicamente nell'imbuto separatore accuratamente tappato i due liquidi immiscibili in modo da favorirne la dispersione l'uno nell'altro in forma di emulsione fine con piccole gocce. Tale operazione aumenta significativamente la superficie di contatto tra le fasi e l'equilibrio di ripartizione è raggiunto più velocemente. Lasciando la miscela a riposo le gocce di ciascun liquido si riuniscono (coalescenza) portando alla separazione dei due liquidi in due strati sovrapposti che possono essere separati. Una corretta separazione delle fasi prevede che la fase inferiore venga raccolta in un recipiente opportuno (beaker o beuta) per apertura del rubinetto dell'imbuto separatore. Quando tutta la fase inferiore è defluita (l'interfaccia delle fasi deve giungere sul fondo dell'imbuto) si recupera la fase superiore versandola dal collo dell'imbuto in un altro recipiente. Il recipiente di raccolta della fase organica deve essere asciutto.

Al termine della procedura, è consigliabile lavare le fasi estraenti riunite contenenti il composto (i composti) che interessa(n) con un piccolo volume del solvente puro costituente la fase di origine, per rimuovere le impurezze residue derivanti dalla parziale solubilizzazione della fase di origine nella fase estraente.

La posizione relativa dei solventi è determinata dalle rispettive densità: ad esempio, se i due solventi sono acqua ($d = 1 \text{ g/mL}$) ed etere etilico ($d = 0,713 \text{ g/mL}$), quest'ultimo si stratifica nella parte superiore mentre la soluzione acquosa costituisce lo strato inferiore. Se non si conosce la densità del solvente organico, si può separare lo strato inferiore e aggiungere ad es. acqua: se si riformano le due fasi, ciò indica che lo strato inferiore è costituito da un solvente organico con densità maggiore dell'acqua (es. cloruro di metilene) ed è stata allontanata la fase acquosa, mentre se non si ha separazione lo strato inferiore è dato dalla fase acquosa.

I composti organici sono per lo più solubili in solventi organici e sono estraibili

in genere da soluzioni acquose con solventi quali etere etilico, cloroformio, acetato di etile.

La scelta del solvente più adatto per un'estrazione si basa sulle seguenti considerazioni:

- 1) il coefficiente di ripartizione deve essere il più alto possibile;
- 2) l'estrazione deve essere selettiva (il solvente di estrazione non deve estrarre altre sostanze eventualmente presenti nella miscela);
- 3) il solvente deve poter essere facilmente allontanato dalla sostanza per permettere il recupero;
- 4) il solvente deve essere immiscibile o quasi con il solvente della soluzione da estrarre;
- 5) i due solventi devono avere densità diverse perché si abbia una rapida separazione tra le fasi.

La separazione di due o più sostanze mediante estrazione può essere effettuata sfruttando i differenti coefficienti di ripartizione nei confronti di due liquidi. Nel caso di due sostanze X e Y e due solventi A e B tali che:

$$K = [X]_A/[X]_B \quad K' = [Y]_A/[Y]_B$$

se K è molto diverso da K' è possibile separare le due sostanze mediante estrazione liquido-liquido con un imbuto separatore.

Poiché le estrazioni liquido-liquido sono effettuate di norma con acqua e solventi organici, una condizione favorevole per una separazione efficace tra due o più composti organici si realizza quando uno dei componenti della miscela può formare legami a idrogeno ed è quindi maggiormente solubile in acqua. La solubilità in acqua di un composto è influenzata sia dalla natura e numero di gruppi funzionali che possono formare legami a idrogeno che dalla dimensione della componente idrocarburica: ad es., una lunga catena alifatica in cui è presente un gruppo OH conferisce alla molecola un comportamento simile a quello di un alcano ed è prevedibile che essa sia poco o per niente solubile in acqua. Di seguito è riportata a titolo di esempio la variazione della solubilità in acqua di alcuni alcoli in funzione del peso molecolare:

metanolo, etanolo, 1-propanolo	solubili completamente in acqua;
1-butanolo	8 g/100 g di acqua;
1-pentanololo	2 g/100 g di acqua;
1-esanololo	1 g/100 g di acqua.

Si può pertanto effettuare una parziale separazione tra metanolo e 1-esanololo sciolti in un solvente organico per semplice estrazione con acqua: il primo si distribuirà prevalentemente nella fase acquosa mentre il secondo sarà recuperabile nella fase organica.

Estrazione in continuo

Se il coefficiente di ripartizione è sfavorevole per il solvente estraente può essere necessario l'uso di grandi quantità di tale solvente. Per evitare questo problema si utilizzano sistemi di estrazione in continuo come quelli illustrati in Figura 2.5.1.

In Figura 2.5.1a è riportato un estrattore in continuo per solventi a densità minore di quella della soluzione da estrarre. La soluzione è posta in A mentre il solvente estraente è in E. Quando quest'ultimo viene riscaldato all'ebollizione, i vapori che salgono attraverso il tubo laterale vengono condensati dal refrigerante D

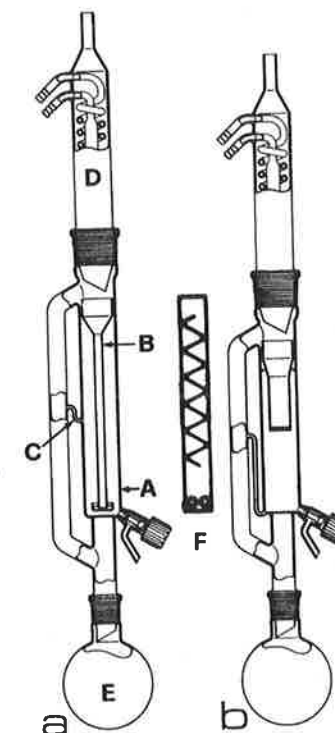


Figura 2.5.1 Estrattori in continuo per solventi.

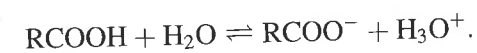
e ricadono nell'imbuto. Attraverso il setto poroso, il solvente passa nella soluzione ed essendo più leggero, si porta nella parte superiore attraversandola e quindi estraendo dalla soluzione il prodotto. Da qui defluisce attraverso il braccio C nel pallone portando con sé il prodotto. Man mano che l'estrazione procede, porzioni sempre fresche di solvente vengono a contatto con la soluzione mentre il prodotto si accumula nel pallone.

Quando il solvente estraente ha una densità maggiore si usa l'apparecchiatura in Figura 2.5.1b. Qui il solvente estrae il prodotto attraversando la soluzione dall'alto verso il basso raccogliendosi nel fondo, quindi ritorna nel pallone attraverso il tubo laterale. In entrambi i casi il processo di estrazione è lento perché la superficie di contatto tra le due fasi è limitata e va prolungato per molte ore o addirittura per giorni.

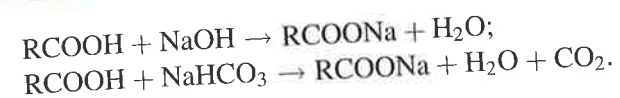
Estrazione di composti organici acidi e basici

Composti organici con proprietà acide o basiche possono diventare estremamente solubili in acqua per conversione nei corrispondenti sali. Pertanto tali composti possono essere separati selettivamente tra di loro e da sostanze neutre per estrazione da soluzioni in solvente organico con soluzioni acquose di appropriato pH, tale da trasformare i composti da estrarre in sali solubili in acqua e insolubili in solventi organici.

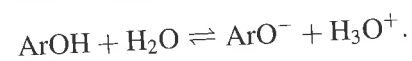
Gli acidi carbossilici presentano generalmente valori di pKa compresi tra 4 e 5.



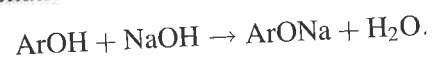
Essi sono pertanto più acidi dell'acqua e dell'acido carbonico ($\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,33$) e sono salificabili sia con gli ioni idrossido che con gli ioni carbonato e bicarbonato, trasformandosi in anioni carbossilato solubili in acqua:



L'aggiunta della soluzione acquosa di bicarbonato alla fase organica contenente un acido carbossilico va fatta con cautela per il possibile sviluppo di gas (CO_2). Altre sostanze acide sono i fenoli che si dissociano secondo l'equazione:

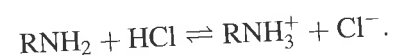


I fenoli presentano generalmente pK_a compresi nell'intervallo 9-11 per cui sono più acidi dell'acqua e reagiscono con idrossidi alcalini concentrati per dare i corrispondenti sali, i fenati:



È possibile pertanto estrarre insieme acidi carbossilici e fenoli da soluzioni organiche per trattamento con una soluzione acquosa di NaOH . Inoltre, è possibile separare i fenoli dagli acidi carbossilici in soluzione organica per estrazione con una soluzione acquosa di bicarbonato di sodio: in tali condizioni solo l'acido carbossilico (acido più forte) può essere salificato e passa in fase acquosa, mentre il fenolo non viene salificato e rimane nel solvente organico, e può essere successivamente estratto con la soluzione di NaOH .

Tra le sostanze basiche più comuni in chimica organica si possono citare le ammine. Esse reagiscono con acidi inorganici per formare sali di ammonio solubili in acqua:



Pertanto è possibile estrarre un'ammina da una soluzione in solvente organico mediante trattamento con una soluzione acquosa di HCl .

In genere, la separazione di sostanze acide e basiche può essere fatta in imbuto separatore. Come accennato, per l'estrazione delle sostanze acide si usano soluzioni acquose di NaOH o KOH al 5-10% e di carbonato di sodio o potassio al 5-10% e di bicarbonato di sodio al 5%; per l'estrazione delle sostanze basiche si usa generalmente HCl diluito (es. 2M). L'acidificazione a freddo con HCl degli estratti acquosi basici, oppure l'alcalinizzazione a freddo con NaOH o carbonato degli estratti acquosi acidi consentono quindi di riportare i soluti (es. carbossilati, fenati, oppure sali di ammonio) nelle rispettive forme non dissociate (acidi carbossilici, fenoli oppure ammine). In genere le forme non dissociate sono poco solubili in acqua e possono essere recuperate:

- per filtrazione su imbuto Hirsch o Büchner se la sostanza è solida e si separa come un precipitato;
- estraendo la fase acquosa con un solvente organico; questa operazione è più conveniente dell'evaporazione dell'acqua dalla soluzione in quanto 1) i solventi organici di solito utilizzati sono più volatili dell'acqua e possono essere facilmente allontanati per evaporazione sotto vuoto; 2) pur allontanando l'acqua, il prodotto risulterebbe inquinato dalla presenza dei sali di sodio o potassio.

Un esempio di procedura di estrazione di un acido carbossilico è presentato in Figura 2.5.2.

Come già detto, piccole quantità di acqua si solubilizzano nella fase organica e quando le soluzioni acquose sono a valori estremi di pH (fortemente basiche o fortemente acide) è necessario lavare con acqua la fase organica per non lasciare tracce di base o acido che potrebbero provocare reazioni di decomposizione o

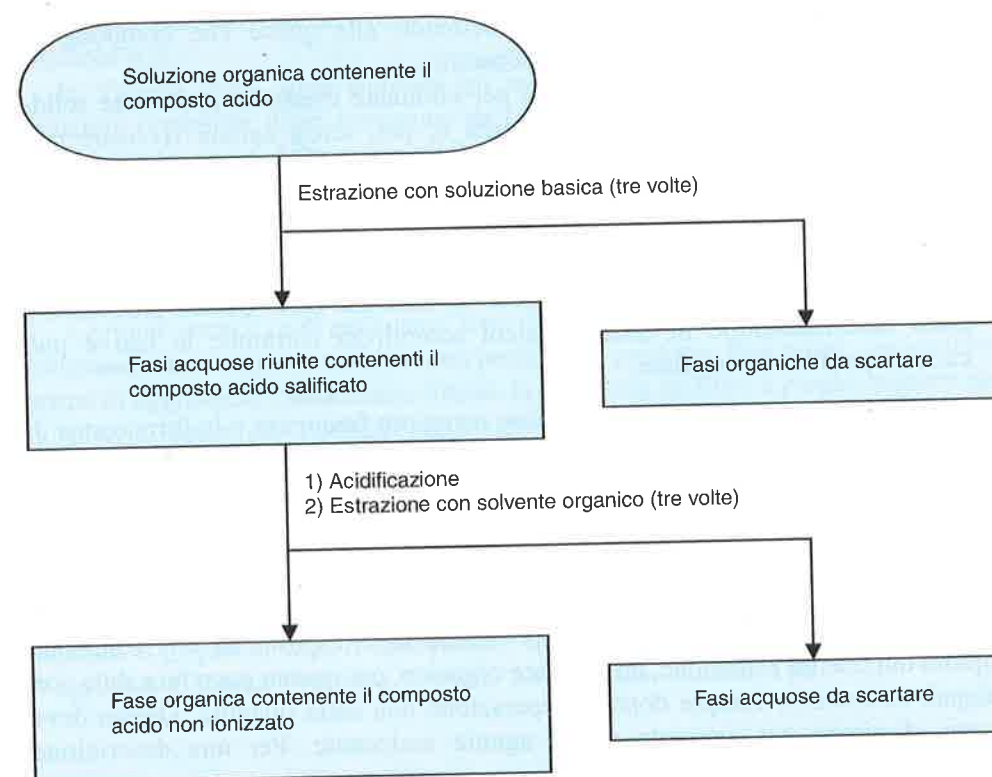


Figura 2.5.2 Schema semplificato di un processo di isolamento di un acido carbossilico mediante estrazione liquido-liquido.

idrolisi. Ad es. si può formare acido acetico in soluzioni di acetato di etile estratte da soluzioni fortemente acide in quanto l'acetato di etile è esso stesso suscettibile di idrolisi. Spesso il lavaggio è effettuato con soluzioni acquose sature di NaCl , CaCl_2 , o solfato di ammonio, che per l'elevata forza ionica favoriscono il trasferimento di ioni dalla fase organica alla fase acquosa. Inoltre, tali soluzioni solubilizzano la fase organica e i suoi componenti in misura minore rispetto all'acqua pura, riducendo così la perdita di materiale nella fase acquosa.

Problemi sperimentali nell'esecuzione di estrazioni liquido-liquido

Un inconveniente che può verificarsi durante l'estrazione è la formazione di un'emulsione, miscela in cui uno dei due liquidi è disperso nell'altro in forma di minutissime goccioline cosicché non è possibile separarli. Questo fenomeno, favorito dalla presenza di sostanze gommose o tensioattive che si concentrano alla superficie delle gocce, si verifica quasi sempre nell'estrazione di soluzioni acquose alcaline con etere etilico o, soprattutto, con cloroformio. Alcuni accorgimenti per rompere l'emulsione e far stratificare le due fasi sono:

- agitare lentamente con una bacchetta o far ruotare a vortice gli strati nell'imbuto separatore; in casi estremi centrifugare;
- aumentare il volume di solvente estrattore;
- aggiungere NaCl o una soluzione satura di sali di sodio o di ammonio che diminuiscono la solubilità del solvente organico nell'acqua e abbassano la

- tensione superficiale dell'acqua permettendo alle gocce che compongono l'emulsione di raccogliersi in strati separati;
- 4) filtrare la massa sotto vuoto su carta per eliminare eventuali impurezze solide concentrate nell'interfase dei due liquidi e, poi, senza agitare riversare nell'imbuto;
 - 5) far gorgogliare un gas nella massa o riscaldare delicatamente (se la stabilità dei composti lo consente);
 - 6) aggiungere all'interfaccia tra l'emulsione e la fase inferiore poche gocce di alcol per favorire lo smistamento delle gocce di ciascuna fase. Questa procedura è poco raccomandabile in quanto l'alcol solubilizza entrambe le fasi e può causare perdita di materiale.

Altro inconveniente che si presenta con maggiore frequenza è la formazione di ragnatele (piccole quantità di materiali insolubili) all'interfase. Il rimedio più adatto è la filtrazione sotto vuoto.

Essiccanti

Come accennato in precedenza, dopo essere stato esposto ad una soluzione acquosa durante un'estrazione, un solvente organico, per quanto poco miscibile con l'acqua, ne trattiene sempre dopo la separazione una certa quantità. Questa deve essere eliminata per aggiunta di un agente essiccante. Per una descrizione

Tabella 2.5.1 Alcuni agenti essiccanti comunemente usati per anidrificare solventi organici dopo estrazioni liquido-liquido.

Agente essiccante	Capacità ^a	Velocità ^b	Efficienza ^c	Applicabilità
Calcio cloruro	Alta, 90%	Lenta	Bassa	Da usare solo con idrocarburi o derivati alogenati, può reagire con composti che contengono N o O, può contenere CaO a carattere basico
Calcio solfato	Bassa, 7%	Molto veloce	Alta	Di uso generale, composto neutro
Magnesio solfato	Alta, 100%	Veloce	Media	Di uso generale, debole acido di Lewis, non si può adoperare per composti molto sensibili agli acidi
Setacci molecolari	Moderata, 20%	Veloce	Alta	Funzionano bene se attivati di fresco; le soluzioni devono essere preventivamente seccate con altri essiccanti
Potassio carbonato	Abbastanza alta	Abbastanza veloce	Abbastanza buona	Basico, reagisce con composti acidi; buono con composti contenenti N o O
Sodio solfato	Alta, 75%	Media	Bassa	Di uso generale, ma meno efficiente di MgSO ₄

^a Il numero indica la quantità di acqua assorbita per unità di peso. ^b Indica la velocità con cui l'essiccante agisce.

^c Si riferisce alla quantità di acqua che rimane in soluzione in equilibrio con l'essiccante.

dettagliata dei vari tipi di agenti essiccanti e delle loro proprietà si rimanda al Capitolo 6.2.

In Tabella 2.5.1 sono riportati gli essiccanti più utilizzati per anidrificare soluzioni organiche dopo estrazione da fasi acquose. La scelta dell'essiccante va fatta tenendo conto della compatibilità sia con il solvente organico che con la sostanza estratta. La quantità da usare dipende evidentemente dal volume di soluzione da anidrificare; di solito l'essiccante viene aggiunto a piccole porzioni agitando di tanto in tanto con moto rotatorio la beuta fino a che non si osserva il distacco del solido dal fondo della beuta ("svolazzamento").

Aggiunte eccessive di essiccante sono da evitare perché oltre all'acqua anche la soluzione viene in parte assorbita con perdita del prodotto. Può essere conveniente, prima di aggiungere l'essiccante, filtrare la soluzione su filtro a pieghe bagnato con il solvente usato per l'estrazione: in questo modo buona parte di acqua viene trattenuta dalla cellulosa del filtro ed è possibile utilizzare una quantità minore di essiccante.

Bibliografia

- Morassi R., Speroni G.P. *Il Laboratorio Chimico*. Piccin, 1987.
 Vogel A.I. *Chimica Organica Pratica*. Ambrosiana, Milano, 1967.