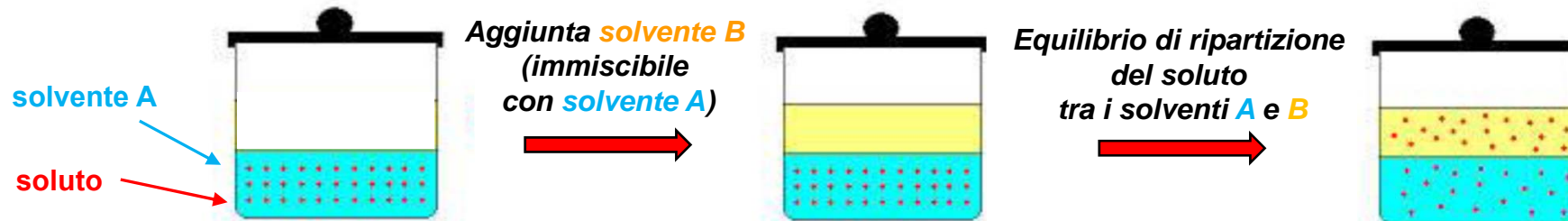


ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO

- Trasferimento selettivo di un composto da un solvente ad un altro, così permettendone la purificazione da altri componenti di una miscela
- **Tecnica utilizzata per separare composti in base alle loro differenti solubilità in due solventi che non sono miscibili tra di loro**
- **Tecnica utilizzata per isolare una sostanza organica dalla sua fonte naturale mediante un solvente**

PRINCIPI TEORICI



Legge di ripartizione (o di distribuzione) di Nernst

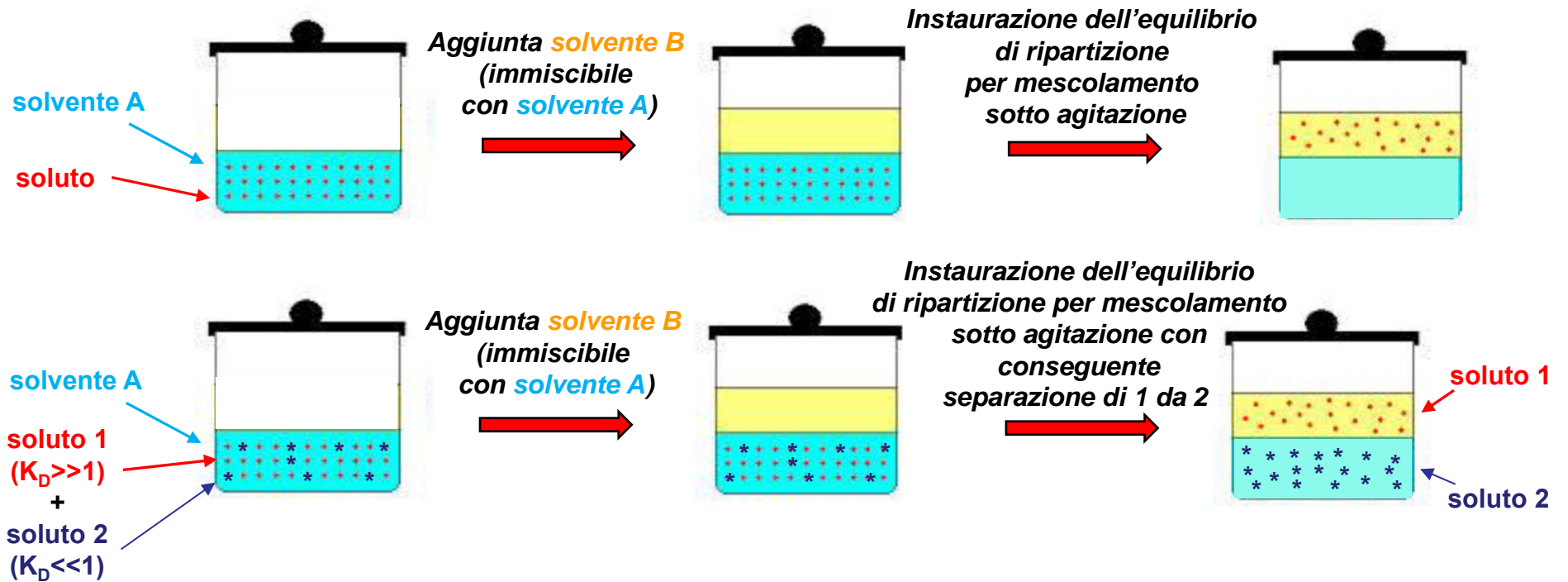
$$K_D \text{ (coefficiente di ripartizione)} = C_B/C_A$$

Se $K_D \gg 1$ il soluto possiede un'affinità nettamente maggiore per il solvente B

Se $K_D \sim 1$ il soluto possiede un'affinità paragonabile per i solventi A e B

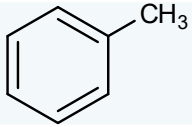
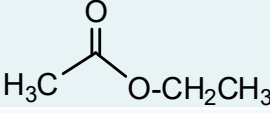
Se $K_D \ll 1$ il soluto possiede un'affinità nettamente maggiore per il solvente A

L'estrazione liquido-liquido prevede il mescolamento sotto agitazione di una soluzione contenente la sostanza da purificare con un solvente immiscibile nel quale la sostanza desiderata è nettamente più solubile che nel solvente di partenza ($K_D \gg 1$)



SCELTA DEL SOLVENTE ESTRAENTE (solvente B)

- Affinità del soluto nettamente maggiore per il solvente B rispetto al solvente A (K_D alto)
- Immiscibile nel solvente originale
- Diversa densità rispetto al solvente originale (le due fasi devono separarsi)
- Selettivo
- Facile da allontanare per evaporazione
- Non tossico

Solvente A	Solvente B (immiscibile con solvente A)	
H ₂ O*	esano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
H ₂ O*	toluene	
H ₂ O*	acetato d'etile	
H ₂ O*	diclorometano	CH ₂ Cl ₂
H ₂ O*	etere dietilico	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃
H ₂ O*	1-ottanolo	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ -OH
CH ₃ OH	esano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃

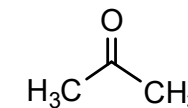
* o soluzione acquosa (p.es. HCl_{aq}, NaHCO_{3aq}, NaOH_{aq} etc.)



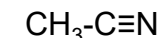
Uno dei due solventi dell'estrazione liquido-liquido è quasi sempre l'acqua o una soluzione acquosa

Solventi miscibili con H₂O

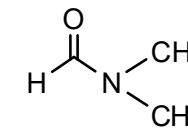
Acetone



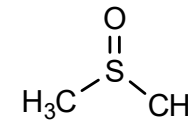
Acetonitrile



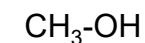
N,N-Dimetilformammide (DMF)



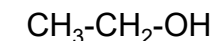
Dimetilsolfossido (DMSO)



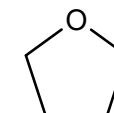
Metanolo



Etanolo



Tetraidrofurano (THF)



Quali sono i composti solubili nella fase non acquosa (fase idrofobica)?

«Il simile scioglie il simile» —→ Composti medio-poco polari

Molecole con gruppi funzionali poco polari (p.es. eteri, esteri, aloalcani)
e/o con catene carboniose medio-lunghe

Quali sono i composti solubili nella fase acquosa (fase idrofila)?

«Il simile scioglie il simile» —→ Composti altamente polari

Composti ionici (sali) e molecole con gruppi funzionali polari in grado di formare legami a H
(p.es. alcoli, ammine, acidi carbossilici) (parte idrofila) e con catene carboniose piccole

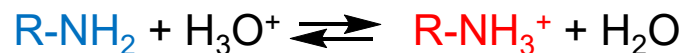
Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
CH ₃ OH	metanolo	32	65	infinita
CH ₃ CH ₃	etano	30	-89	insolubile
CH ₃ CH ₂ OH	etanolo	46	78	infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₃	propano	44	-42	insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	1-propanolo	60	97	infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	butano	58	0	insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-butanolo	74	117	8 g/100 g
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	pentano	72	36	insolubile
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1-pentanololo	88	138	2.3 g/100 g
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,4-butandiolo	90	230	infinita
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	esano	86	69	insolubile

PURIFICAZIONE DI COMPOSTI ORGANICI ACIDI O BASICI PER ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO

- I sali sono solubili in acqua e insolubili in solventi organici
- **Composti organici con proprietà acide o basiche** possono diventare solubili in acqua per conversione nei rispettivi sali
- I composti organici acidi o basici possono essere separati selettivamente da sostanze neutre per estrazione da soluzioni in solvente organico utilizzando soluzioni acquose di appropriato pH, tale da trasformare i composti da estrarre in sali

COMPOSTI BASICI

AMMINE



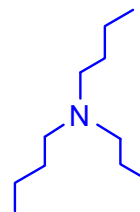
pK_b ~ 10-11

Le **ammine** reagiscono con acidi inorganici per formare **sali di ammonio** solubili in acqua

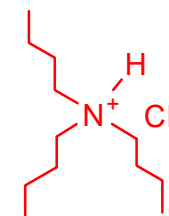
P.es.:

***n*-tributil-ammina**: solubilità in H₂O a 298K = 0.05 g/L

***n*-tributil-ammonio cloruro** : solubilità in H₂O a 298K = ∞



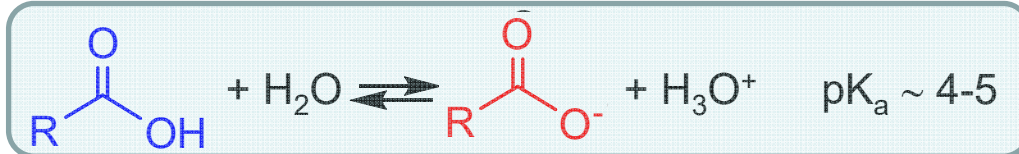
n-tributil-ammina



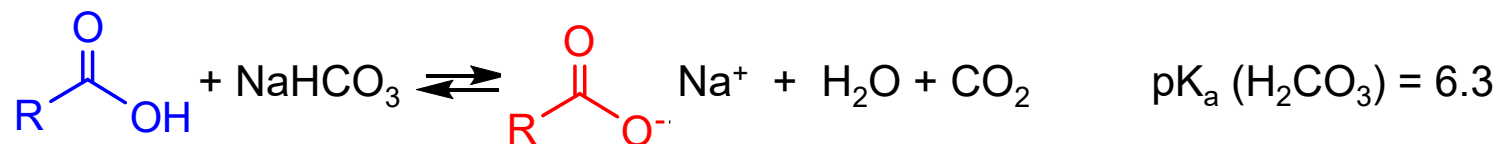
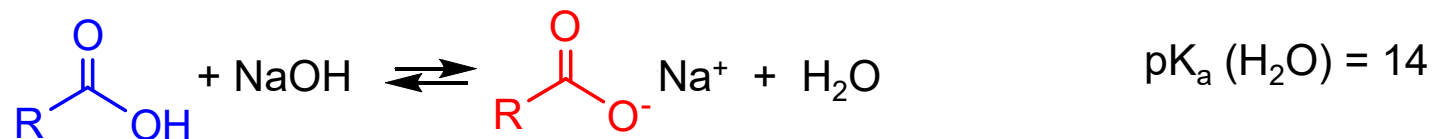
n-tributil-ammonio
cloruro

COMPOSTI ACIDI

1) ACIDI CARBOSSILICI



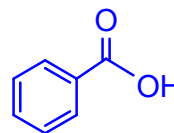
Gli **acidi carbossilici** salificabili sia con gli ioni idrossido che con gli ioni carbonato e bicarbonato trasformandosi in **anioni carbossilato** molto più solubili in acqua



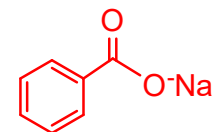
P.es.:

Acido benzoico: solubilità in H_2O a 298K = 2.2 g/L

Benzoato di sodio: solubilità in H_2O a 298K = 556 g/L



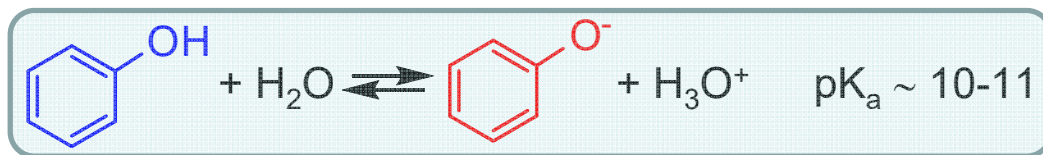
Acido benzoico



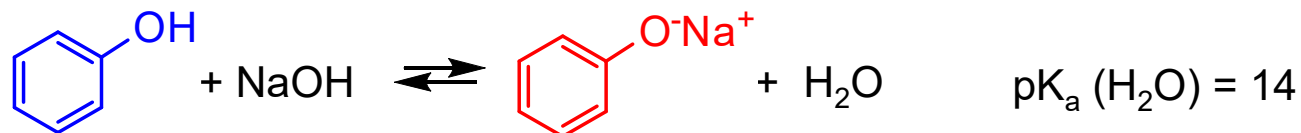
Benzoato di sodio

COMPOSTI ACIDI

2) FENOLI



I **fenoli** sono salificabili con ioni idrossido trasformandosi in **anioni fenato (o fenossido)** molto più solubili in acqua



P.es.:

2-Nitrofenolo: solubilità in H_2O a 298K = 2.0 g/L

2-Nitrofenato di sodio: solubilità in H_2O a 298K = 39.6 g/L

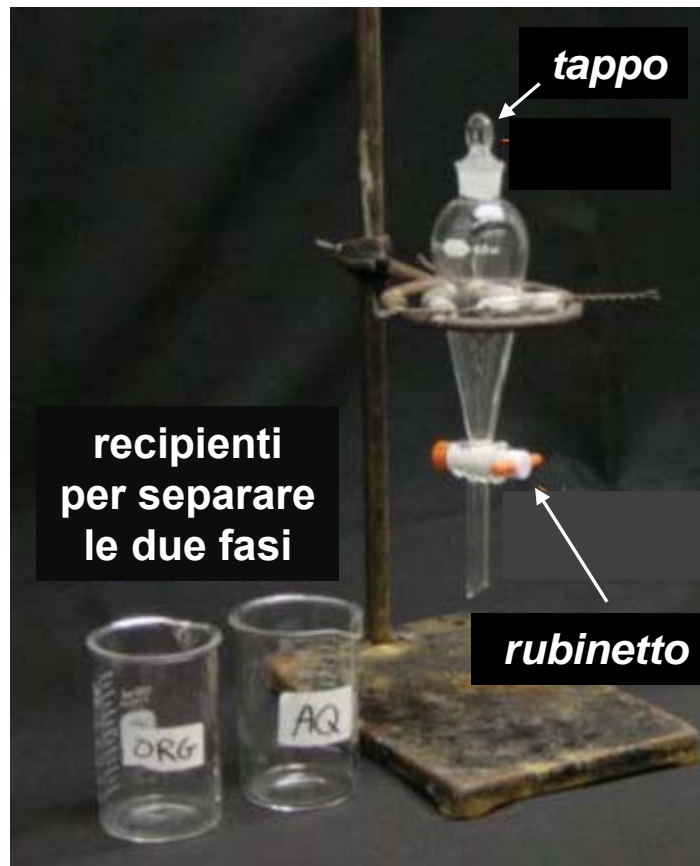


ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO IN DISCONTINUO

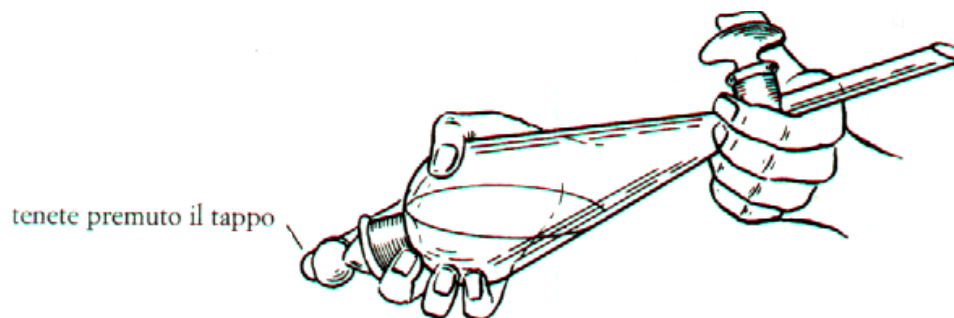
$K_D > 10$



UTILIZZO DI UN IMBUTO SEPARATORE



- 1) Chiudere il rubinetto e versare nell'imbuto, fissato al sostegno con un anello o una pinza, la soluzione da separare e il solvente estraente
- 2) Chiudere l'imbuto con un tappo e capovolgere l'imbuto tenendo chiuso il tappo con la mano e stretto il rubinetto con l'altra



- 3) Con il gambo dell'imbuto rivolto verso l'alto e lontano da voi aprire lentamente il rubinetto per scaricare la pressione che si è formata all'interno dell'imbuto
- 4) Richiudere il rubinetto e ripetere i passaggi 2) e 3) per due o tre volte

5) Infilare di nuovo l'imbuto nell'anello e togliere subito il tappo

6) Lasciare a riposo per permettere una buona separazione delle due fasi

7) Scaricare lentamente la fase inferiore attraverso il rubinetto in una beuta

8) Se lo strato superiore deve essere trasferito in un altro recipiente versarlo attraverso il collo dell'imbuto separatore



Per ottenere un'estrazione completa, essa viene ripetuta più volte poiché fare più estrazioni (almeno due) con piccoli volumi di solvente è più efficace che fare un'unica estrazione con un volume di solvente maggiore



Video sui passaggi dell'estrazione (@ITT «Galilei» Bolzano)

<https://www.youtube.com/watch?v=9GWQvhHS308>

Qual è la fase acquosa (idrofila) e quale l'organica (idrofobica)?

La posizione relativa dello strato acquoso e di quello organico dipende dalle **densità** dei due liquidi: il solvente più denso costituirà lo strato inferiore.

Solvente	Densità [g/mL] a 298K
Esano	0.65
Etere di petrolio	0.67-0.69
Etere dietilico	0.71
Acetato di etile	0.90
Acqua	1.00
Diclorometano	1.34
Cloroformio	1.50



ANIDRIFICAZIONE DELLA FASE ORGANICA SEPARATA

Dopo essere stato esposto ad una soluzione acquosa durante l'estrazione, un solvente organico, per quanto poco miscibile con l'acqua, dopo la separazione ne trattiene comunque una certa quantità



Uso agente essiccante, aggiunto a piccole porzioni agitando fino a quando non si osserva il distacco del solido dal fondo della beuta (“**svolazzamento**”)

Agente essiccante	Capacità	Velocità	Efficienza	Applicabilità
CaCl ₂	90%	lenta	bassa	da usare solo con idrocarburi o alogenocalcani. Può reagire con composti contenenti N o O. Può contenere CaO (basico)
MgSO ₄	100%	veloce	media	Debole acido di Lewis. Può reagire con composti molto sensibili agli acidi
CaSO ₄	7%	molto veloce	alta	generale
Na ₂ SO ₄	75%	media	bassa	generale

Aggiunte eccessive di agente essiccante sono da evitare poiché oltre all'acqua viene assorbita anche la soluzione con conseguente perdita di prodotto

Problemi ricorrenti nell'esecuzione di un'estrazione liquido-liquido

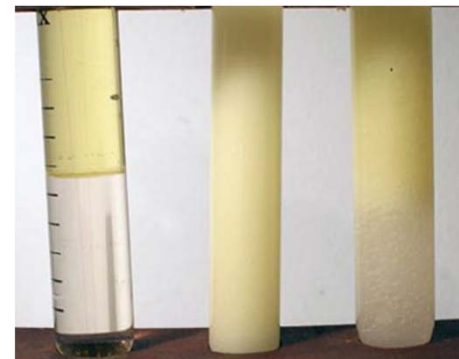
1. Formazione di ragnatele (piccole quantità di materiali insolubili) all'interfase:

- Filtrazione sotto vuoto

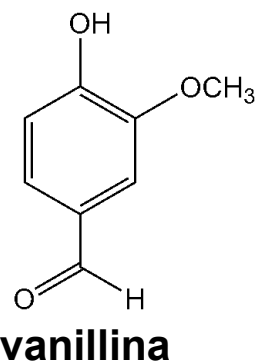
2. Formazione di un'emulsione

(quasi sempre nell'estrazione di soluzioni acquose alcaline con etere etilico, CH_2Cl_2 e CHCl_3)

- Aumentare il volume del solvente estrattore
- Riscaldare delicatamente (se il composto da purificare non è termolabile)
- Agitare lentamente una bacchetta all'interno dell'emulsione o far ruotare a vortice gli strati nell'imbuto separatore
- Aggiungere NaCl solido o una soluzione salina concentrata che diminuiscono la solubilità del solvente organico nell'acqua



↳ ULTERIORE VANTAGGIO: **AUMENTO K_D**



Estrazione 1-ottanolo – H_2O (K_D 15.38)

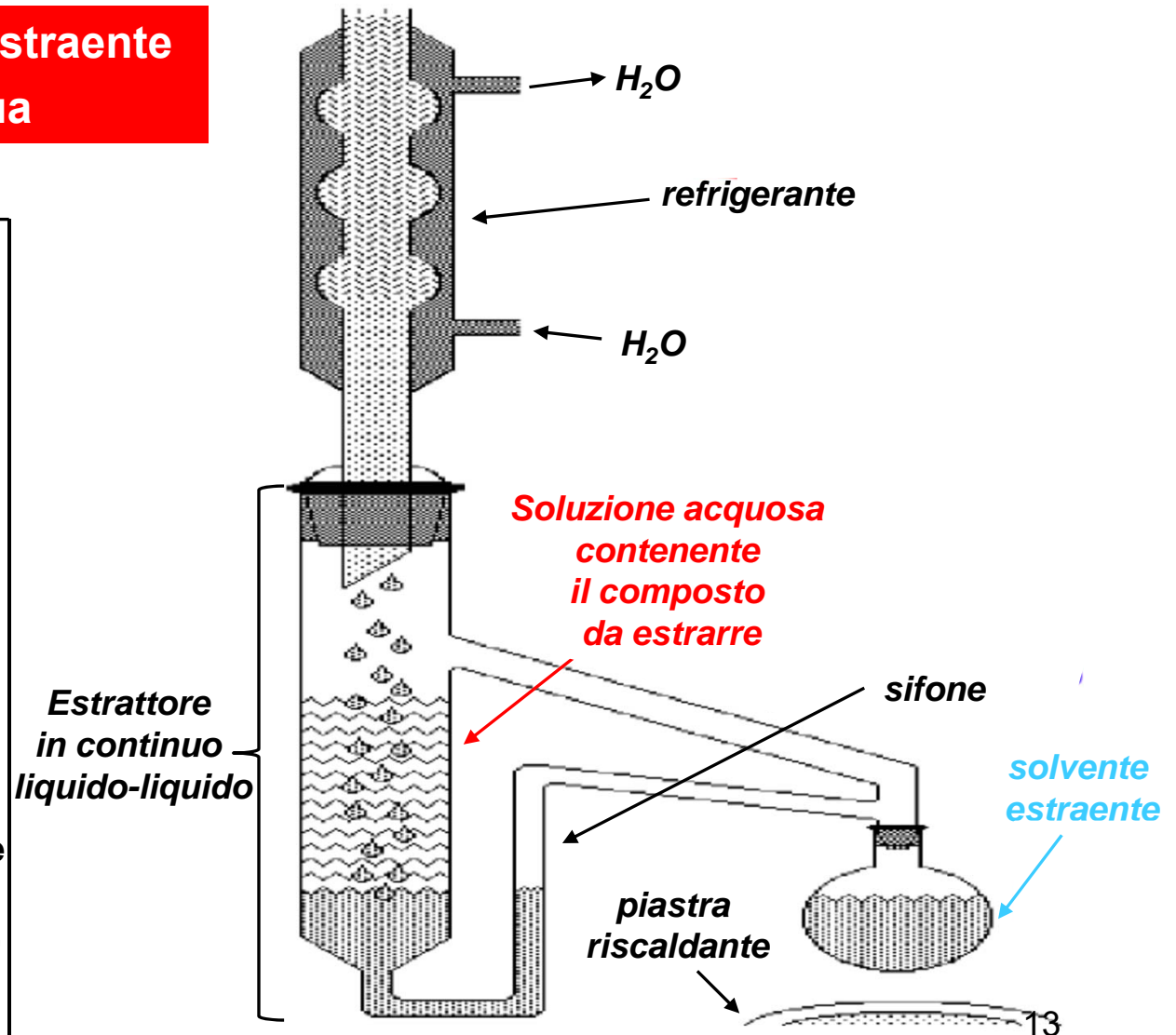
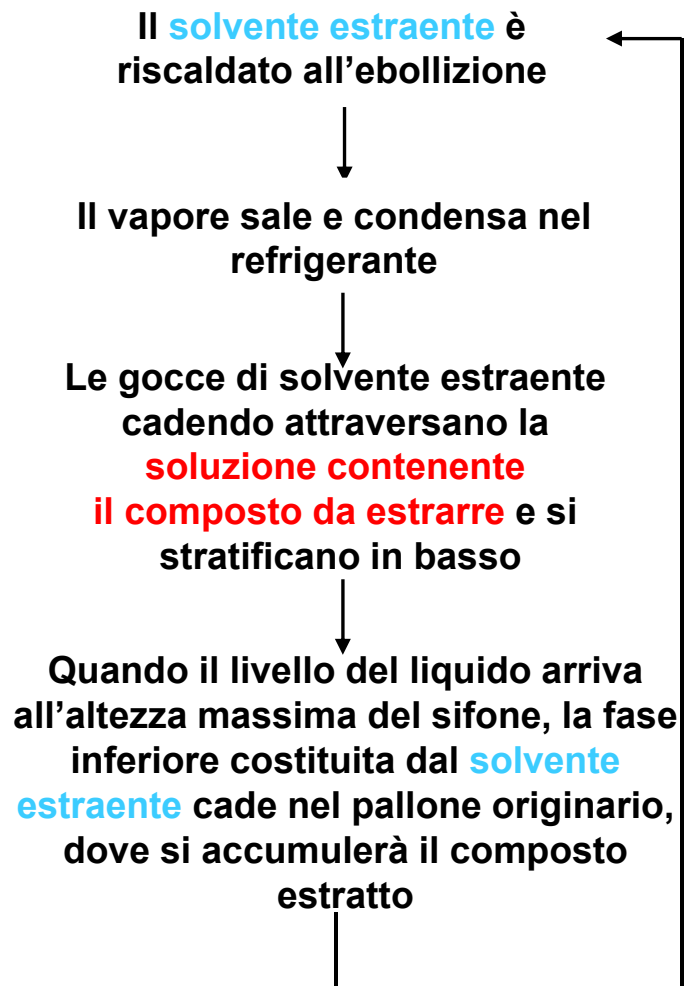
LiCl (M)	K_D	NaCl (M)	K_D	KCl (M)	K_D
1.0	27.77	1.0	25.60	1.0	21.54
2.0	38.55	2.0	36.70	2.0	31.43
3.0	51.56	3.0	47.57	3.0	36.6
3.5	58.02	3.5	53.11	3.5	40.95

ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO IN CONTINUO

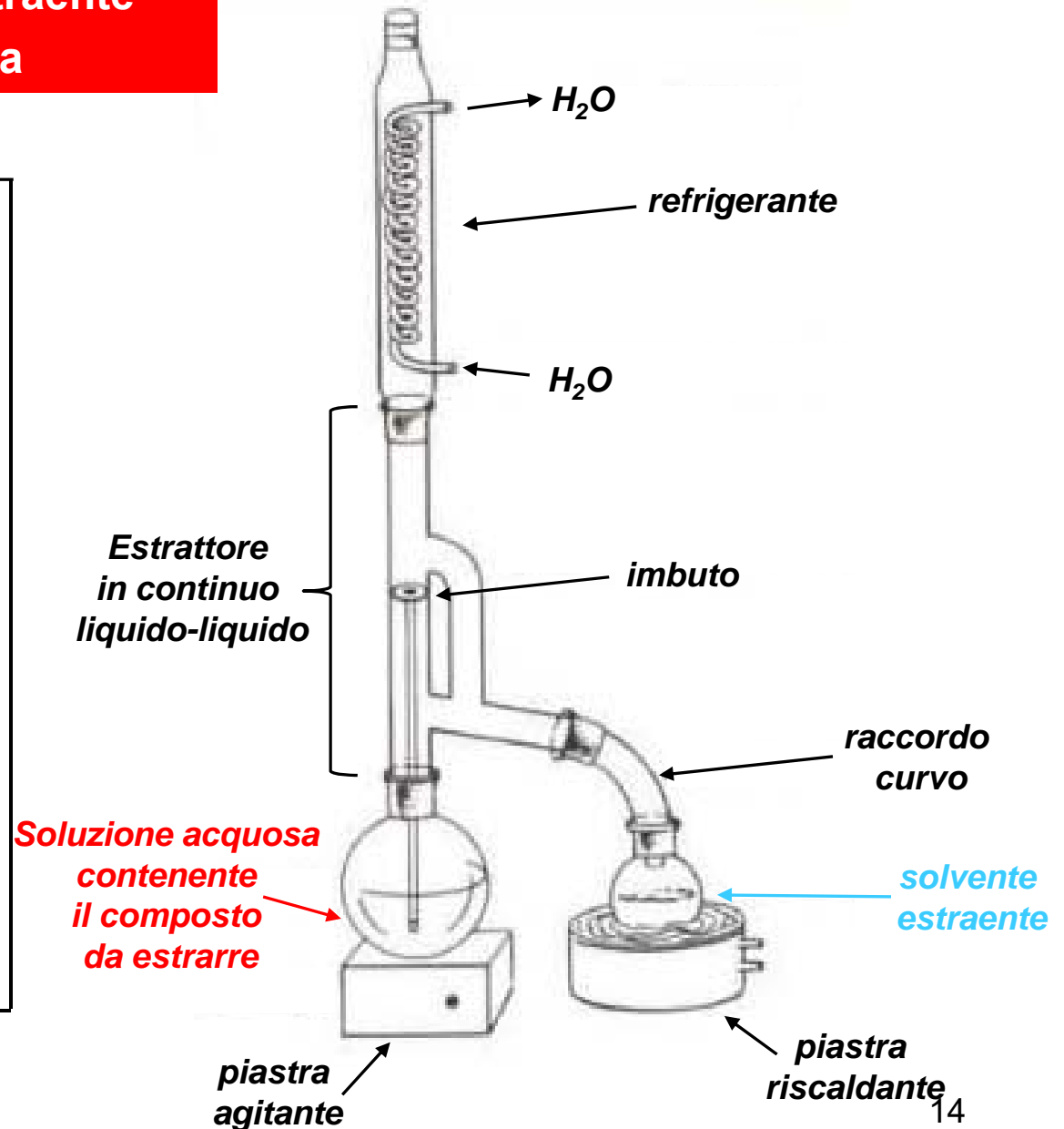
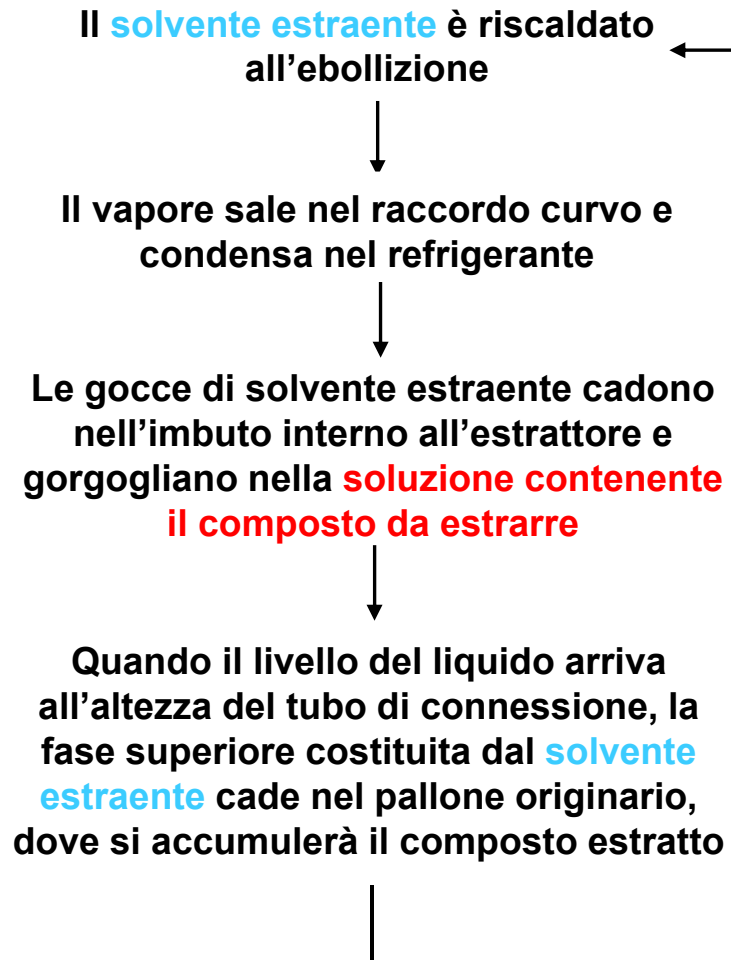
$K_D < 10$

UTILIZZO DI UN ESTRATTORE IN CONTINUO

**Estrazione con solvente estraente
più denso dell'acqua**



Estrazione con solvente estraente meno denso dell'acqua



ESTRAZIONE SOLIDO-LIQUIDO IN CONTINUO

Estrazione con apparato Soxhlet

Il **solvente estraente** è riscaldato all'ebollizione

↓

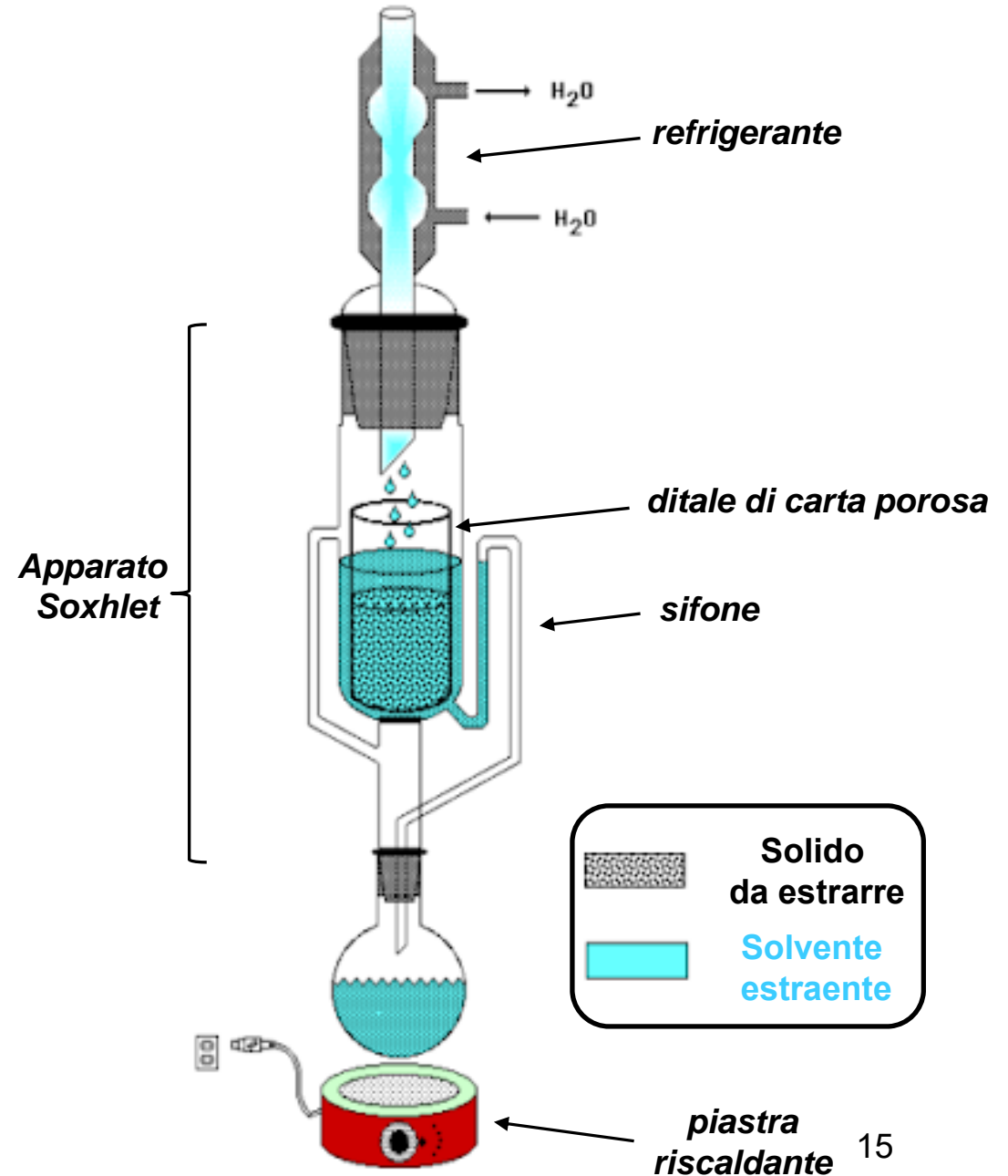
Il vapore sale nel braccio laterale e condensa nel refrigerante

↓

Le gocce di **solvente estraente** cadono nel ditale estraendo il composto dal solido e riempiendo gradualmente il ditale

↓

Quando il livello del liquido arriva all'altezza massima nel sifone, si ha lo svuotamento completo del ditale con ricaduta del **solvente estraente** nel pallone originario, dove si accumulerà il composto estratto



ESERCITAZIONE DI LABORATORIO

Separazione di un **composto acido** da un **composto neutro** tramite estrazione liquido-liquido in discontinuo

