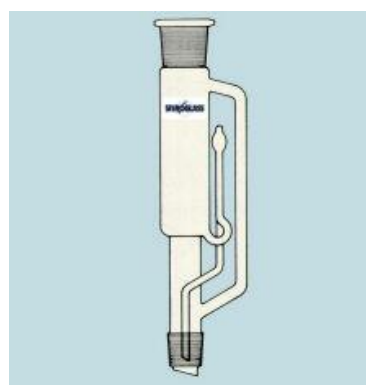
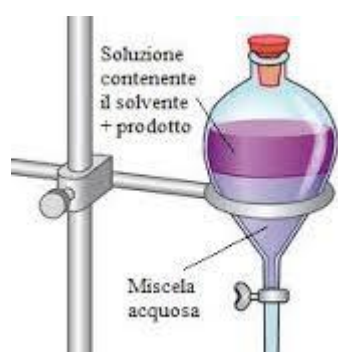


## Tecniche generali laboratorio

### 04 – Estrazione con solventi

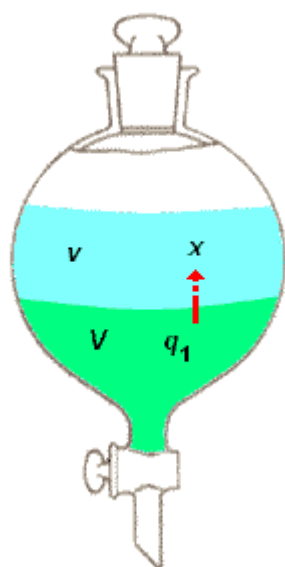
Sono tecniche che permettono la separazione di miscele, anche complesse, sfruttando la **diversa solubilità di un composto organico in due liquidi immiscibili tra di loro**. Con queste metodiche è possibile purificare e/o estrarre dei composti organici dai materiali naturali solidi che li contengono e proprio per questo sono largamente utilizzate nell'analisi degli alimenti, nelle tecnologie delle sostanze organiche naturali.

Nei casi più semplice l'estrazione richiede l'utilizzo di un imbuto separatore in cui agitare i due solventi, mentre processi di separazione più complessi richiedono una apparecchiatura di vetro, l'estrattore Soxlet, contenente un contenitore di carta in cui è posto il materiale da estrarre.



La tecnica si basa sul **trasferimento selettivo di uno dei componenti della miscela solida o liquida da un solvente ad un altro immiscibile con il precedente** e consiste nel trattare il campione in esame, con un solvente in cui il composto da separare è molto più solubile di tutti gli altri componenti presenti. Solitamente il solvente A è l'acqua (polare), mentre il solvente B è una sostanza organica apolare.

Quando i due solventi A e B vengono in contatto tra di loro, il composto da separare inizia a trasferirsi dalla fase acquosa A alla fase estraente organica B fino a raggiungere un equilibrio, detto equilibrio di ripartizione o di distribuzione.



Questo equilibrio è regolato da una **costante di distribuzione o coefficiente di ripartizione,  $K_r$**  che è il rapporto tra le concentrazioni del composto in esame nei due liquidi:

$$K_r = \frac{C_B}{C_A}$$

$C_A$  = concentrazione g / 100 mL nella fase acquosa

$C_B$  = concentrazione g / 100 mL nella fase organica

Il coefficiente di ripartizione è un numero adimensionale che dipende dalla temperatura e dalla coppia dei solventi.

Maggiore è il suo valore, più l'estrazione è selettiva (la tecnica non si può eseguire se  $K_r \leq 1$ ).

A meno che  $K_r$  non abbia un valore particolarmente elevato (maggiore 100), non è sufficiente un'unica operazione di estrazione per allontanare quantitativamente la sostanza in esame ma è necessario effettuare diverse estrazioni adoperando piccole quantità di solvente puro. A parità di quantità di liquido estraente, si ottengono risultati migliori eseguendo più estrazioni condotte con piccole quantità piuttosto che un'unica con la totalità del solvente, come si può vedere dal seguente esempio.

Utilizzando 100 mL totali di solvente (per esempio, etere etilico) per l'estrazione di 4 g di una sostanza A (in 100 mL di acqua) che ha, in etere etilico,  $K_r = 3$ , cioè:

$$K_r = C_A \text{ in etere} / C_A \text{ in acqua} = 3$$

i g totali di sostanza estratta sarebbero:

- a) se si esegue **una sola estrazione** con la quantità totale (100 mL) del solvente, si ottengono, facendo le sostituzioni e risolvendo l'equazione:

$$C_A \text{ in etere} = x_A / 100 \text{ mL} \quad ; \quad C_A \text{ in acqua} = (4 - x_A) / 100 \text{ mL} \quad \text{e quindi}$$

$$\frac{x_A / 100 \text{ mL}}{(4 - x_A) / 100 \text{ mL}} = 3 \quad \longrightarrow \quad x_A = 12 - 3 x_A \quad \longrightarrow \quad \mathbf{x_A = 3 \text{ g} \quad (75 \%)}$$

- b) se si eseguono **due successive estrazioni** entrambe con 50 mL di etere:

- nella prima operazione se ne estraggono:

$$C_A \text{ in etere} = x_A / 50 \text{ mL} \quad C_A \text{ in acqua} = (4 - x_A) / 100 \text{ mL}$$

$$\frac{x_A / 50 \text{ mL}}{(4 - x_A) / 100 \text{ mL}} = 3 \quad \longrightarrow \quad 2 x_A = 12 - 3 x_A \quad \longrightarrow \quad \mathbf{x_A = 2,4 \text{ g}}$$

- nella seconda estrazione, ricordando che, avendo già allontanato con la prima 2,4 g di A, in soluzione acquosa ne restano solo 1,6 g, si estraggono:

$$C_A \text{ in etere} = x_A / 50 \text{ mL} \quad C_A \text{ in acqua} = (1,6 - x_A) / 100 \text{ mL}$$

$$\frac{x_A / 50 \text{ mL}}{(1,6 - x_A) / 100 \text{ mL}} = 3 \quad \longrightarrow \quad 2 x_A = 4,8 - 3 x_A \quad \longrightarrow \quad \mathbf{x_A = 0,96 \text{ g}}$$

$$\text{e quindi } \mathbf{\text{in totale}} \quad 2,4 \text{ g} + 0,96 \text{ g} = \mathbf{3,36 \text{ g} \quad (84 \%)}$$

Per sapere quante estrazioni è necessario eseguire per ottenere un risultato efficiente si può ricorrere alla seguente formula:

$$m_n = m \left[ \frac{V_1}{K_r \cdot V_2 + V_1} \right]^n$$

dove  $m_n$  = massa in g del soluto che resta dopo n estrazioni ;  $m$  = massa in g iniziale del soluto  
 $V_1$  = volume del solvente iniziale ;  $V_2$  = volume del solvente estraente  
 $K_r$  = coefficiente di ripartizione ;  $n$  = numero di estrazioni

Il solvente utilizzato nell'estrazione deve avere le seguenti caratteristiche:

- deve permettere un'estrazione selettiva;
- deve essere immiscibile con la fase di origine;
- deve avere una densità sufficientemente diversa da quella dell'altro liquido;
- deve essere facilmente allontanabile (volatile);
- non deve formare emulsioni stabili o schiume con l'altro liquido.

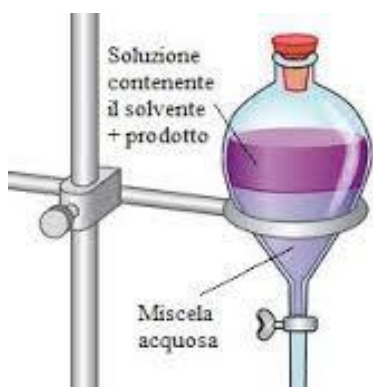
I solventi estraenti più utilizzati sono:

- con densità minore di quella dell'acqua: etere etilico, etere di petrolio, acetato di etile, benzene
- con densità maggiore dell'acqua: cloroformio, diclorometano, tetracloruro di carbonio

## Parte operativa

### a) Con l'imbuto separatore

È una **metodica discontinua** che si utilizza quando  $K_r$  è piuttosto elevata. Consiste nel trattare in un imbuto separatore, due / tre volte, la miscela da estrarre con piccole porzioni di solvente. Di solito, uno dei due solventi è l'acqua, l'altro un solvente organico non polare. Operativamente:



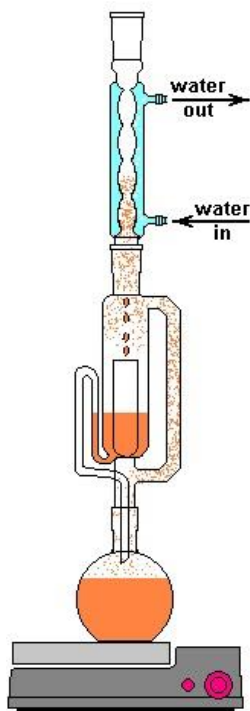
- Si tappa l'imbuto e si agita evitando la formazione di schiuma. Se all'interfaccia se ne formasse, conviene aggiungere qualche goccia di etanolo o un po' di NaCl o di un sale di ammonio nella fase acquosa
- Dopo ogni agitazione, si apre il rubinetto e si sfiata verso l'alto in modo da diminuire la pressione interna
- Si lasciano stratificare i solventi fino a completa separazione delle fasi
- Si toglie il tappo e, aprendo il rubinetto, si allontana il liquido più denso dal basso
- Il liquido meno denso, di norma, si allontana dall'alto

Il grande vantaggio di questa tecnica è la semplicità e il basso costo dell'attrezzatura.

### b) Con l'estrattore Soxhlet

Se  $K_r$  è basso si ricorre ad una **tecnica continua** che consente di non utilizzare quantità troppo grandi di solvente, adoperando una apparecchiatura in vetro, l'estrattore Soxhlet, inventato dall'omonimo chimico tedesco nel 1879, in cui la soluzione da estrarre viene ripetutamente a contatto con porzioni fresche di solvente riciclato. L'altro vantaggio della metodica è relativa al

fatto che il sistema è automatico e quindi l'estrazione, una volta avviato il processo, non richiede particolari interventi da parte dell'operatore.



L'**estrattore Soxhlet** è formato da tre componenti sovrapposti: in basso un pallone, a metà l'apparecchiatura di estrazione vera e propria, in alto un refrigerante a ricadere o a bolle.

Il materiale solido che contiene la sostanza che si vuole separare è collocato in una camera di estrazione, generalmente in un filtro a ditale di carta filtrante pressata permeabile dal solvente che si posiziona nella sezione centrale dell'apparecchiatura.

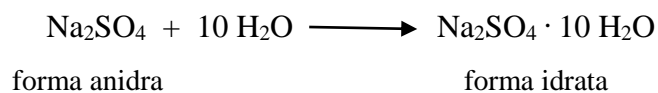
L'estrattore è formato da due camere sovrapposte separate: quella superiore comunica con la camera inferiore, che è in continuità con il pallone sottostante, in cui avviene il riscaldamento, grazie ad un condotto laterale per il passaggio del solvente portato allo stato di vapore e ad un sifone per lo scarico del liquido in eccesso), mentre il collo della camera centrale è comunicante con il refrigerante a ricaduta, in modo da avere un ricircolo continuo di solvente fresco.

Operativamente il ciclo continuo di estrazione prevede:

- 1) I vapori del solvente, portato ad ebollizione nel pallone, raggiungono, tramite il raccordo laterale, il refrigerante dove condensano e, ricadendo nella camera di estrazione, attraversano il filtro a ditale ed estraggono il soluto.
- 2) Quando il livello del liquido (contenete la miscela sostanza da estrarre e solvente) aumenta fino a sfiorare la curva superiore del sifone, questo viene risucchiato nel pallone e il solvente può ricominciare un nuovo ciclo.

**N.B.** – Al termine delle operazioni di estrazione, prima di ottenere la sostanza estratta pura, allontanando il solvente organico per distillazione, è necessario eliminare le tracce di acqua dal solvente stesso, utilizzando un disidratante.

A questo scopo sono sfruttati molti sali inorganici che sottraggono l'acqua idratandosi. Il **disidratante** più frequentemente utilizzato è il **solfato di sodio anidro** ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )



in alternativa si può utilizzare il **solfato di magnesio anidro** ( $\text{MgSO}_4$ )

