

ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO

Processo di trasferimento di uno o più composti da una fase liquida, nella quale sono sospesi o disciolti, ad una diversa fase liquida immiscibile con la prima.

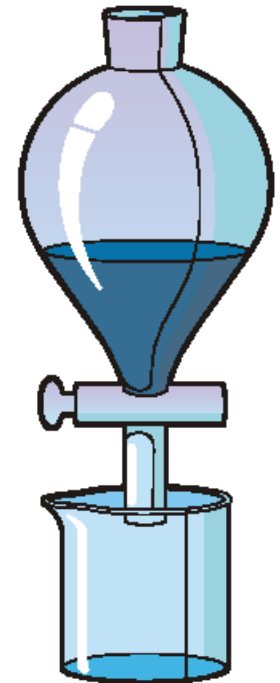
Ripartizione di una sostanza in due fasi tra loro immiscibili

Estrazione discontinua: con imbuto separatore

PER CONTATTO SEMPLICE
PER CONTATTO MULTIPLO

Estrazione in continuo: con estrattori che lavorano in modo analogo all'estrattore soxhlet.

PER CONTATTO MULTIPLO



ESTRAZIONE LIQUIDO-LIQUIDO

Immiscibilità dei solventi dipende dalle forze di interazione relative che si instaurano tra molecole uguali (A-A, B-B) e tra molecole diverse (A-B); sono le interazioni intermolecolari che mutuoano la reciproca miscibilità: A si scioglie in B quando le forze di attrazione A-A sono sovrastate dalle forze di attrazioni A-B.

In assoluto non c'è completa immiscibilità tra i solventi, ma esiste un grado di dissoluzione diverso: es.: nel sistema acqua/etere etilico l'acqua scioglie l'etere nella misura di 60 mg/g, mentre l'etere scioglie l'acqua nella misura di 13 mg/g.

Un solvente è caratterizzato da:

μ = momento di dipolo

ϵ = costante dielettrica

μ = vettore somma di tutti i singoli dipoli di legame della molecola, quando il legame è tra atomi con diversa elettronegatività. Espresso in Coulomb/metro = rq

Molecole DIPOLARI: dipolo permanente CHCl_3 , NEt_3

Molecole APOLARI: idrocarburi (cicloesano, esano, benzene) e alcuni composti simmetrici (CCl_4 , CH_2Cl_2) queste ultime sono apolari perché il vettore è nullo.

Non confondere con la capacità di un solvente di separare ioni di carica opposta, sciogliere un sale, che è dato dal parametro

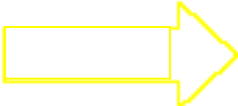
ϵ = costante dielettrica, esprime la misura della polarità

Alta costante dielettrica = solvente POLARE (acqua $\epsilon = 78.5$)

Bassa costante dielettrica = solvente APOLARE (idrocarburi $\epsilon = 2$)

Estrazione con solventi chimicamente attivi

- Si usano sostanze che reagiscono chimicamente con il composto da estrarre attraverso l'aggiustamento dei parametri chimici pH, forza ionica

Soluzione NaHCO_3 5%		Acidi carbossilici
Soluzione Na_2CO_3 5%		Acidi deboli
Soluzione NaOH 5%		Fenoli
Soluzione HCl 5%		Composti basici

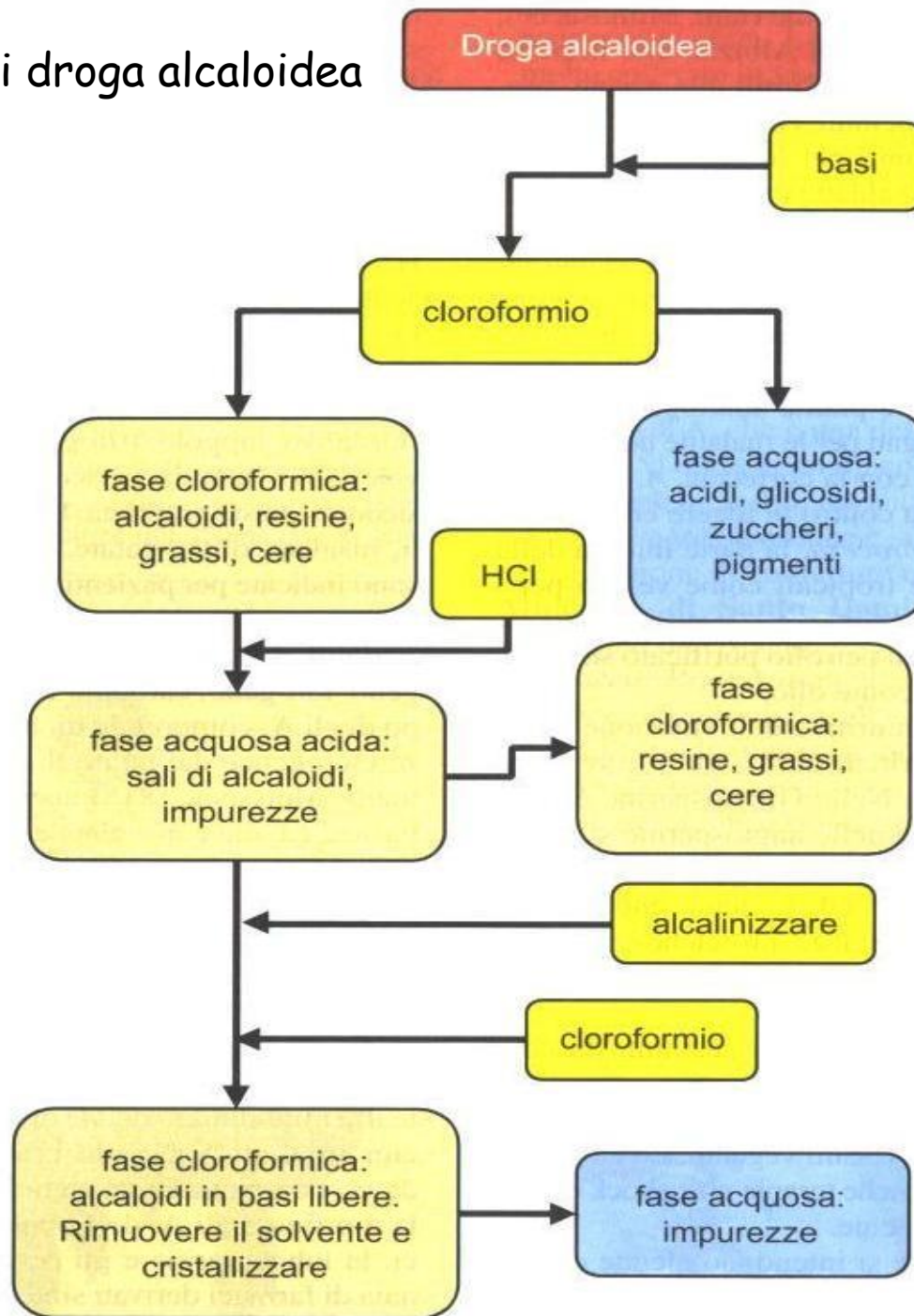
Esempio: separazione di chinina cloridrato e ac. acetil salicilico contenuti in miscela

Si stempera in soluzione diluita di NaHCO_3 e si estrae con CHCl_3

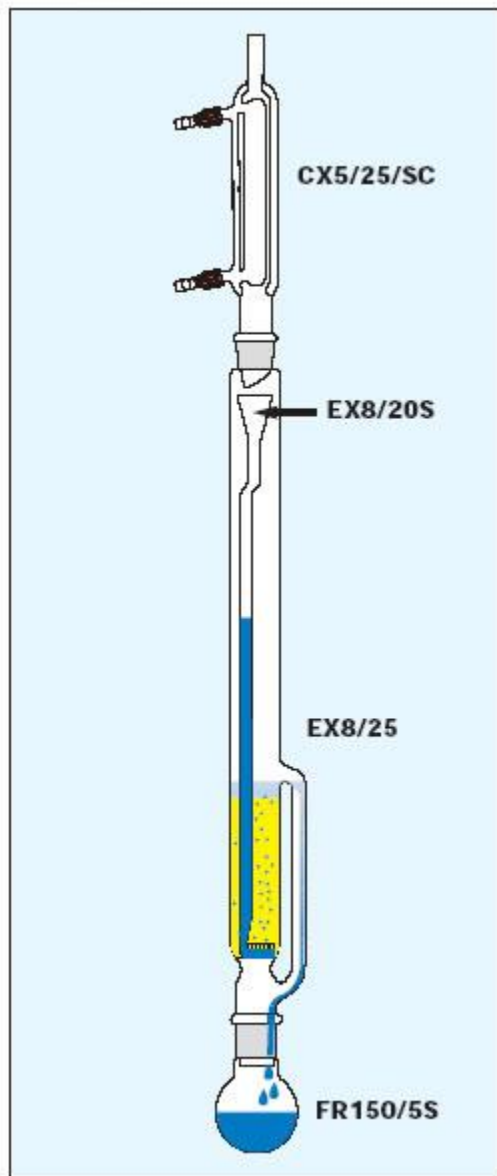
Aspirina sale sodico

Chinina base

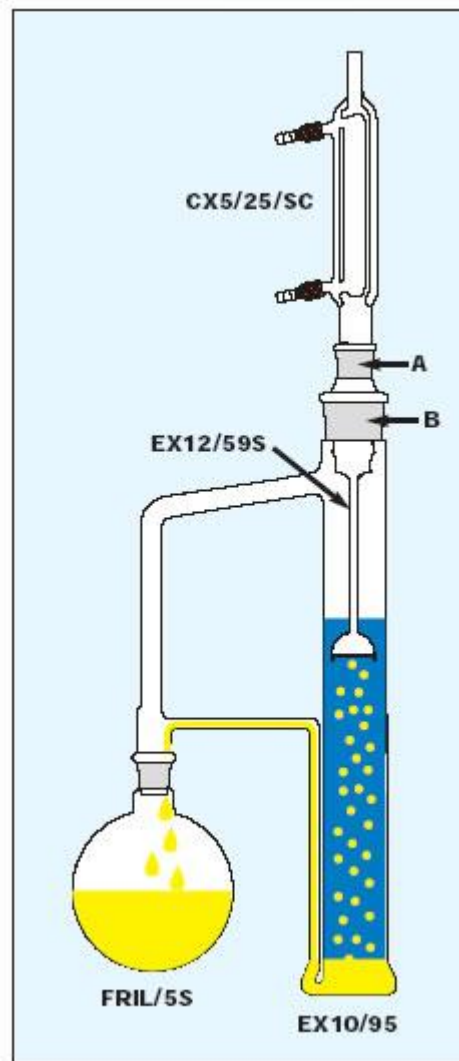
Esempio di estrazione di droga alcaloidea con variazione di pH



Estrazione liquido-liquido in continuo



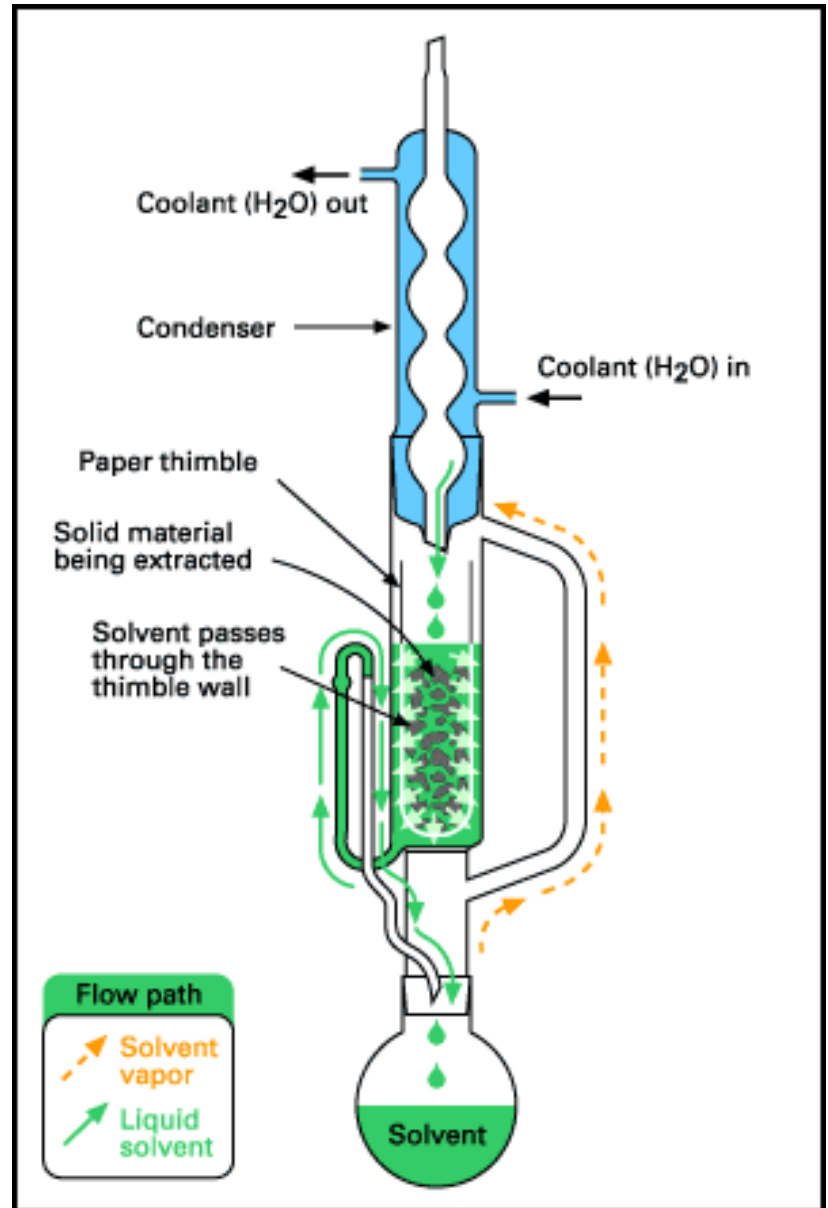
Solventi organici più leggeri



Solventi organici più pesanti

2. Estrazione con soxhlet:

Apparecchio ideato nel 1873 da Franz van Soxhlet: permette l'estrazione in fase liquida **in continuo**. Usato per resine, oli essenziali pesanti, resinoidi non recuperabili in corrente di vapore perché scarsamente volatili





ESSICCANTI

EFFICIENZA: capacità di un essiccante di tenere bassa l'umidità relativa del sistema

$U\% = P \text{ vapore nel sistema} / P \text{ parziale dell'acqua alla stessa } T^\circ \cdot 100$

CAPACITA': quantità di H_2O che l'essiccante può assumere rispetto al proprio PM

VELOCITA': quantità di H_2O assunta nell'unità di tempo

INTENSITA': è data dalla tensione di vapore della forma idrata dell'essiccante

Possono essere irreversibili, reagiscono chimicamente con l'acqua:

Metalli alcalini, idruri; P_4O_{10} produce H_3PO_4 , CaO forma $Ca(OH)_2$

Quelli reversibili sono generalmente Sali inorganici che formano degli idrati, la loro efficacia dipende dalla T° in quanto a bassa T° la tensione di vapore della forma idrata è minore.

Setacci molecolari, zeoliti cristallini (sodio e calcio alluminosilicati) perdono acqua di idratazione per riscaldamento e questo genera cavità di dimensione Molecolare, uniforme nel reticolo cristallino.

Vari tipi:

- 4Å sodio alluminosilicato, assorbono acqua, etano CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , MeOH, EtOH, etilene, acetilene
- 5Å calcio alluminosilicato oltre ai precedenti elimina idrocarburi lineari, ma non quelli ramificati
- 13X la dimensione del poro è di circa 10Å e permette di adsorbire molte
- sostanze ramificate

Tensione di vapor d'acqua sugli essiccanti di uso comune a 20°C

ESSICCANTE	T. vapore d'acqua (torr)
P_4O_{10}	0.00002
$Mg(ClO_4)_2$ (Anhydron)	0.0005
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (Deidrite)	0.002
KOH fusa	0.002
Al_2O_3	0.003
$CaSO_4$ (Drierite, Anidrite)	0.004
H_2SO_4 conc.	0.005
Gel di silice	0.006
NaOH fusa	0.15
CaO, $CaCl_2$	0.2
$CuSO_4$	1.3

COMPOSTI da essiccare	ESSICCANTI
Acetali	K_2CO_3
Acidi	$CaSO_4, MgSO_4, Na_2SO_4$
Alcoli	$CaO, CaSO_4, MgSO_4, K_2CO_3, Mg, Ca$
Aldeidi	$CaSO_4, MgSO_4$
Alogenuri	$CaCl_2, CaSO_4, MgSO_4$ Na_2SO_4, P_4O_{10}
Ammine	$CaO, BaO, KOH, NaOH, Na_2CO_3, K_2CO_3,$
Basi eterocicl.	$CaO, BaO, NaOH, K_2CO_3, Na$
Chetoni	$CaSO_4, MgSO_4, Na_2SO_4, K_2CO_3,$ setacci
Mercaptani	$Na_2SO_4, MgSO_4$
Nitrocomposti	$CaCl_2, MgSO_4, Na_2SO_4$

ESSICCANTI

GAS:

- Per raffreddamento (CO_2 solida/ Acetone, EtOH)
- Torri con materiale essiccante (KOH/ SiO_2)
- Bottiglie drexel

LIQUIDI:

- Distillazione (idrocarburi, acetone, metanolo)
- Meccanismo acido-base o ossidoriduttivo (uso di Na, P_4O_{10})
- Uso di anidrificanti reversibili:
 - CaH_2 eteri, diossano, THF, amine (Py), DMSO, non usare con aldeidi, chetoni, $-COCl$ perché ha potere condensante.
 - BaO per idrazina
 - **Solfati** (Ca, Na, Mg) per uso generale a freddo
 - K_2CO_3 amine, esteri, basi, alcoli,
 - **KOH, NaOH, CaO** per amine
 - B_2O_3 per acidi
 - P_4O_{10} eteri, idrocarburi, alogenuri, nitrili, reattiva con alcoli, acidi, amine, chetoni
 - **Na** eteri / THF, MAI con clorurati
 - **$LiAlH_4$** su eteri dopo trattamento con Na
 - **Al_2O_3** , viene trattenuta dal 15-20 % di acqua, reversibile, toglie perossidi - Setacci

SOLIDI:

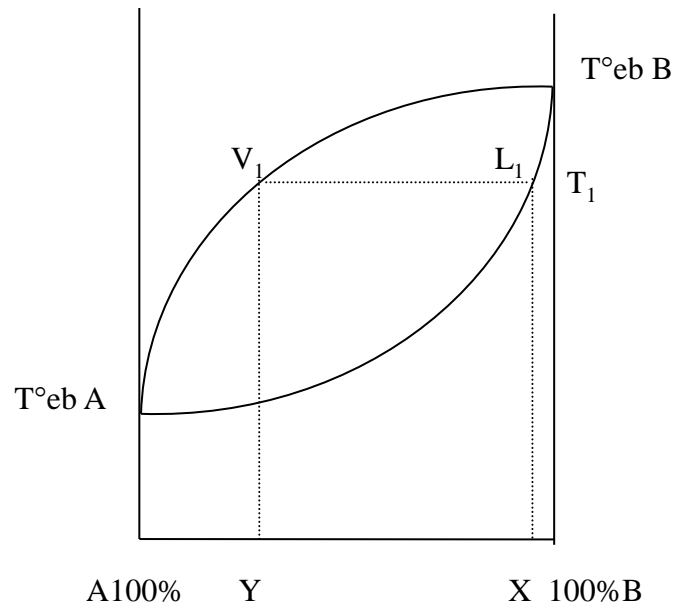
- CaCl_2 impuro di Ca(OH)_2 per cui non usare per acidi, alcoli, fenoli, amine, amidi
- CaSO_4 , CuSO_4 (bianco---azzurro)
- P_4O_{10} forma uno strato di $(\text{HPO}_3)_x$ che va tolto per favorire altro assorbimento di acqua
- H_2SO_4 per idrazine, ammoniaca, amine , ingiallisce
- NaOH/KOH per eliminare HCl , AcOH
- SiO_2 passa dal blu al rosa, trattiene acqua fino al 40%. Presenza di sali di cobalto



DISTILLAZIONE

- 1.DISTILLAZIONE SEMPLICE
- 2.DISTILLAZIONE FRAZIONATA
- 3.DISTILLAZIONE SOTTOVUOTO
- 4.DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE
- 5.DISTILLAZIONE MOLECOLARE
- 6.DISTILLAZIONE AZEOTROPICA

Per **PURIFICARE** liquidi e sostanze oleose
Per **SEPARARE** liquidi con p.eb. diversi



DISTILLAZIONE (semplice o frazionata)

Quando due liquidi (A, B) sono reciprocamente solubili (MISCIBILI) la tensione di vapore della miscela, per la legge di Dalton, sarà data:

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B$$

Ogni singolo componente avrà una tensione di vapore che dipenderà, secondo la legge di Rault, dalla volatilità del liquido puro (P°_A, P°_B) per la frazione molare (N_A, N_B ; frazione molare: $N_A = \text{numero di moli di A} / \text{numero di moli di A} + \text{numero di moli di B}$)

$$P_A = P^{\circ}_A N_A$$

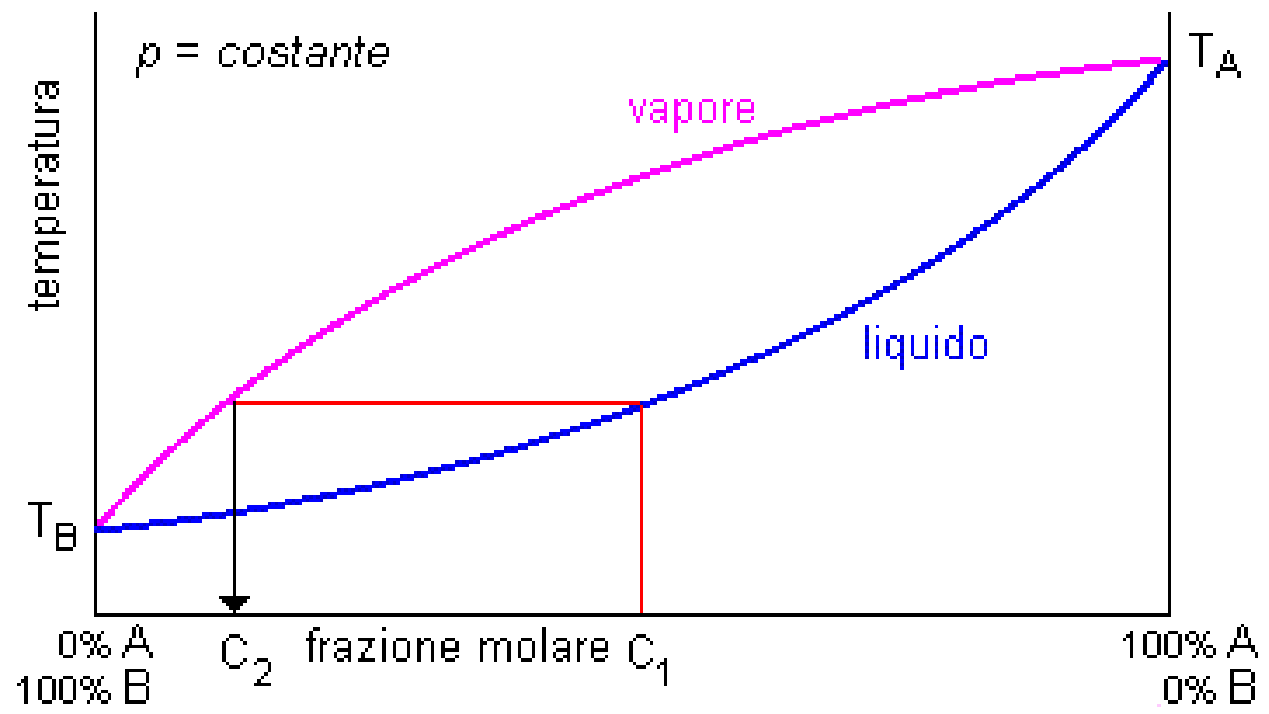
$$P_B = P^{\circ}_B N_B$$

Combinando le due leggi si ottiene:

$$P_{\text{tot}} = P^{\circ}_A N_A + P^{\circ}_B N_B$$

La tensione di vapore della miscela dipenderà dalle tensioni di vapore dei singoli componenti e dal loro rapporto molare: **la composizione del vapore è diversa** da quella del liquido all'equilibrio **e dipenderà dalle quantità relative di A e B** e varia nel corso della distillazione.

E possibile separare liquidi con diverso punto di ebollizione per ch  il vapore si arricchir  del componente pi  volatile (pi  bassobollente) mentre il liquido di quello meno volatile (pi  altobollente)



1. DISTILLAZIONE SEMPLICE (a P atmosferica)

- Per purificare liquidi o per separare liquidi con p.eb. molto diversi ($\Delta > 30^\circ$)
- Purezza al max 90%

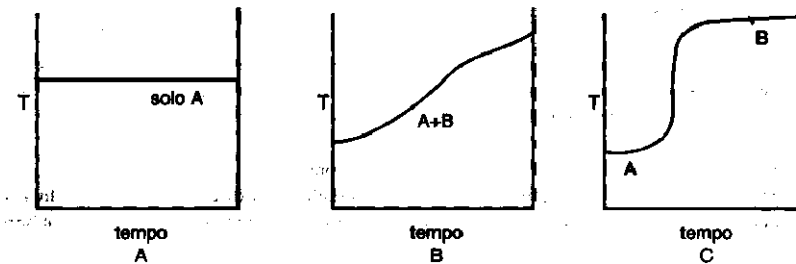


FIGURA 6-5. Tre tipi diversi di comportamento della temperatura in una distillazione semplice quando: A) si distilla un componente relativamente puro; B) si distilla una miscela di due componenti aventi punti di ebollizione simili; C) si distilla una miscela di due componenti che bollono a temperature molto diverse. Una buona separazione viene raggiunta solo nei casi A) e C)

Principio della rettifica /affinità

CARATTERISTICHE

- + elevato throughput (quantità di distillato prelevato)
- +basso hold up (bassa quantità di liquido per bagnare la colonna)
- +bassa caduta di pressione
- SCARSA EFFICIENZA

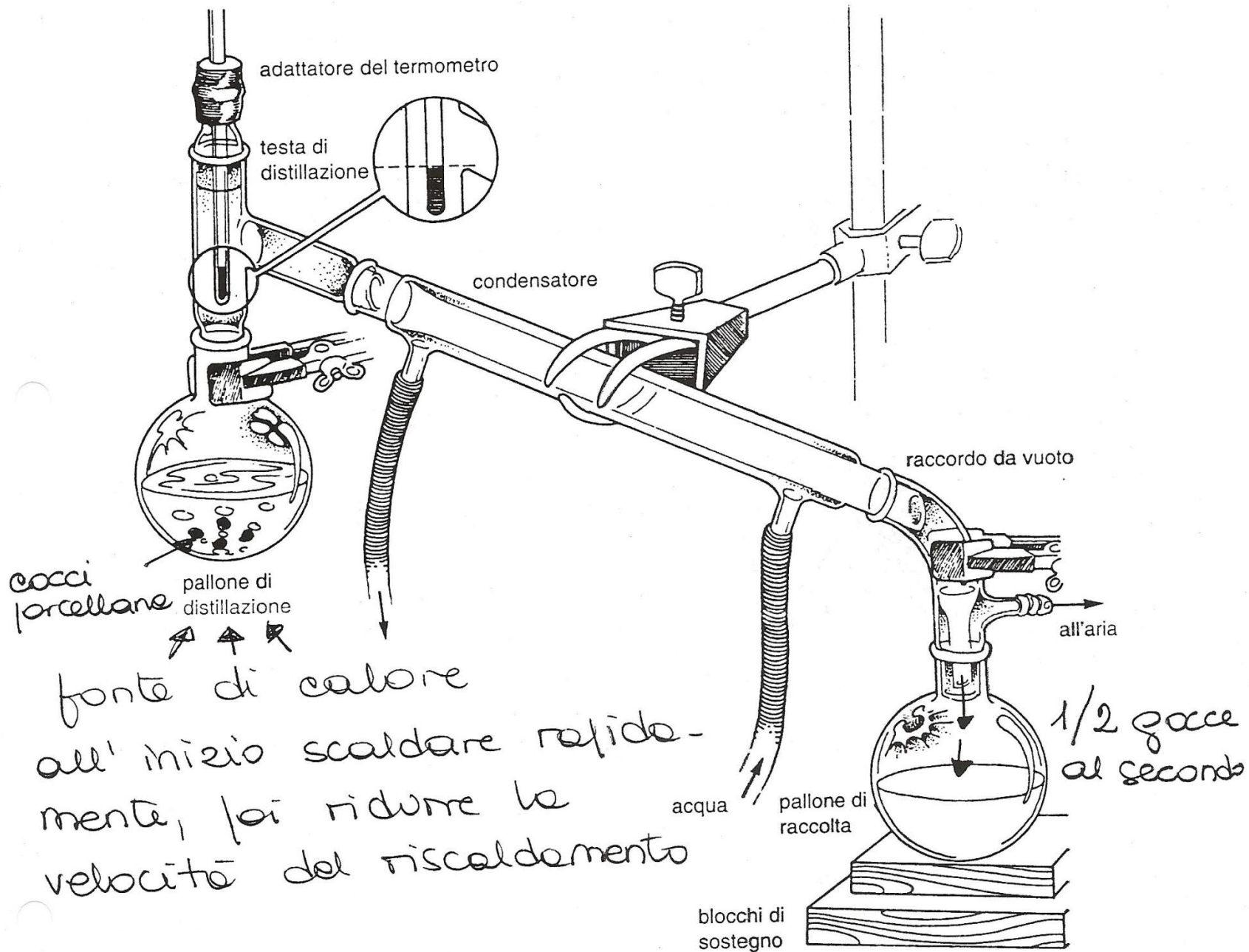
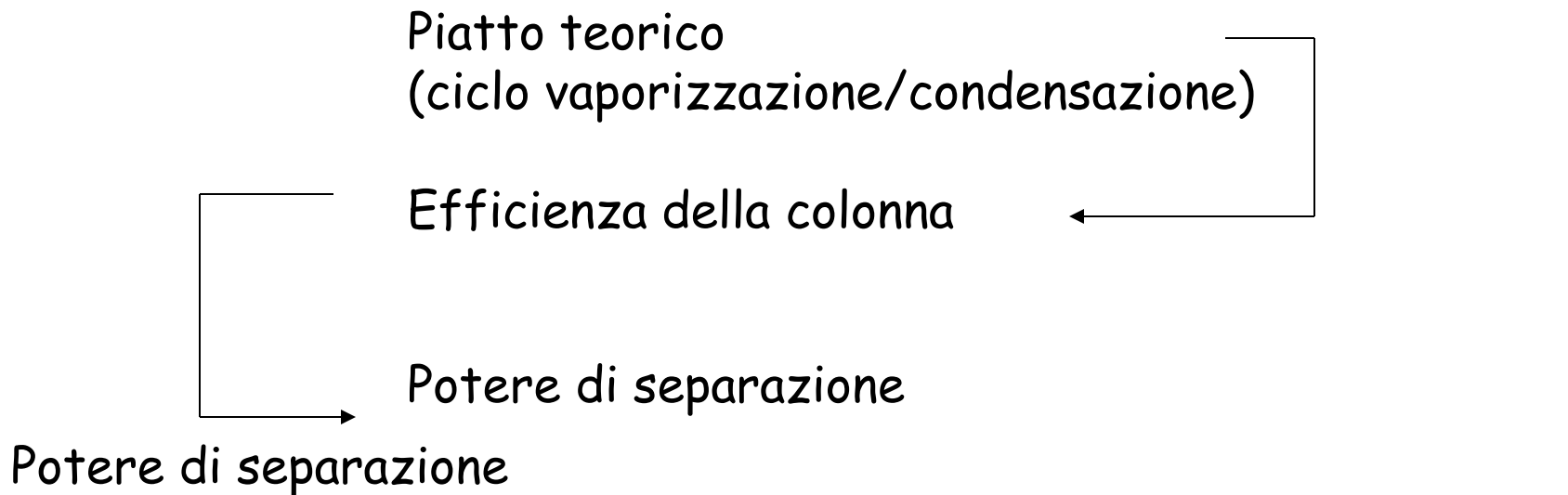


FIGURA 6-6. Apparecchiatura per distillazione semplice

2. DISTILLAZIONE FRAZIONATA

- per separare liquidi con $\Delta p.eb^\circ$. piccola
- è necessaria alta rettificazione
- si usano COLONNE di DISTILLAZIONE

CARATTERISTICHE



Capacità: Q_{liq}/Q_{vap} in controcorrente senza ingorgo della stessa

Rapporto di riflusso: Q_{liq} che torna al pallone/ Q_{liq} prelevato

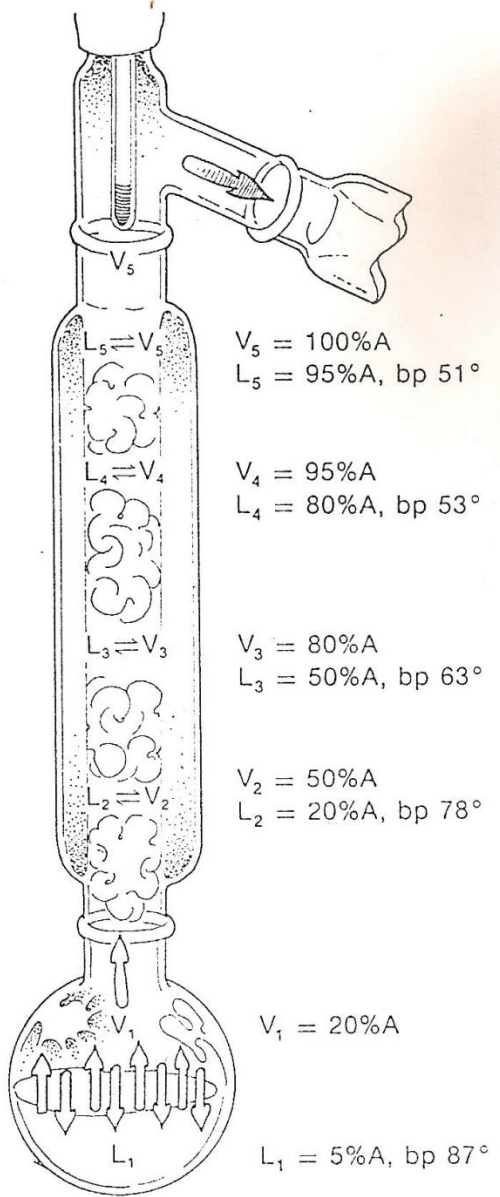


FIGURE 7-5. Vaporization-condensation in a fractionation column

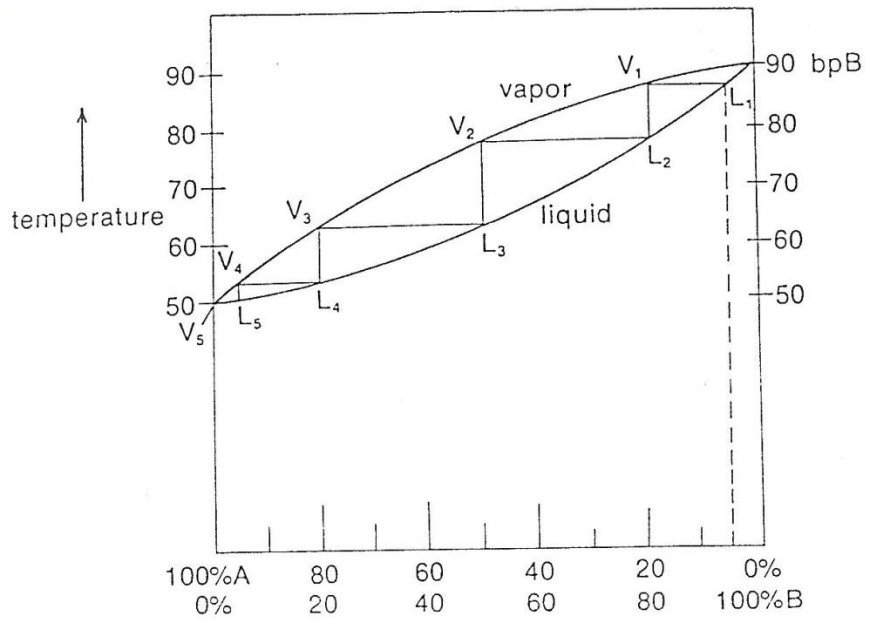
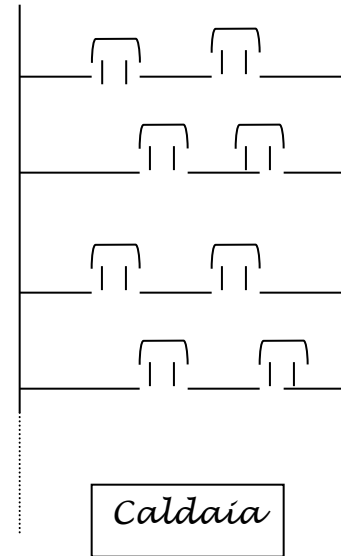


FIGURE 7-4. Phase diagram for a fractional distillation of an ideal two-component system

COLONNE DI DISTILLAZIONE

a) Colonne a piatti (industria)

- alto hold up
- + bassa caduta di P
- + alto throughput per efficienza f(piatti)



HEPT= altezza equivalente ad un piatto
teorico :

$$h \text{ colonna} / n^{\circ} \text{ piatti} = \text{cm}$$

TABLE 7-2. Theoretical Plates Required to Separate Mixtures, Based on Boiling-Point Differences of Components

BOILING-POINT DIFFERENCE	NUMBER OF THEORETICAL PLATES
108	1
72	2
54	3
43	4
36	5
20	10
10	20
7	30
4	50
2	100

b) Colonne Vigreux, colonna Dufton, colonna a bulbi, colonna Bruun, colonna impaccata: palline di vetro, lana di vetro, tubo di vetro a pezzi, spirali...,

aumenta e rende tortuoso il cammino liq/vap. (sist.statico)

- caduta di pressione
- + alta efficienza ($\Delta p_{eb} \approx 0.5^\circ\text{C}$)
- alto hold up
- basso trough put

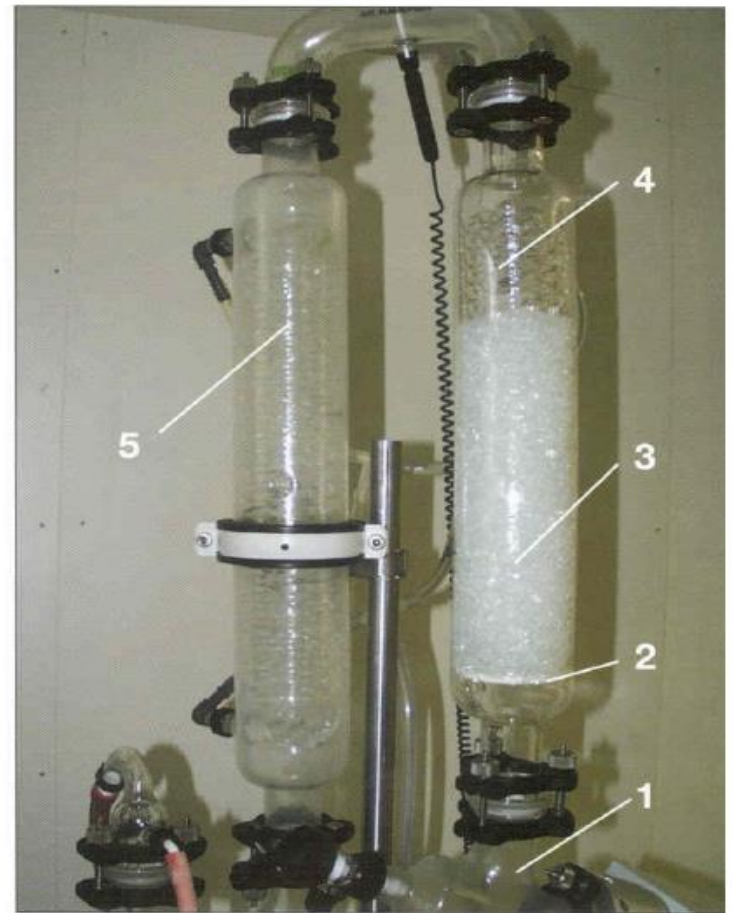
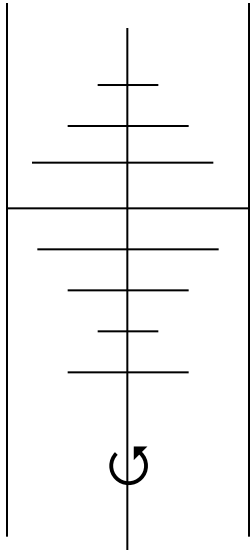


Fig. 4: Picture of the glass assembly with separation column

c) Distillatori a banda ruotante:



- Spirale metallica (acciaio inox, lega monel), $\Delta p_{eb} \sim 5^\circ$
- Spirale di teflon, » contatto liq/vap $\Delta p_{eb} 1^\circ - 1/4^\circ$

- + alta efficienza
- + modesta caduta di pressione
- + alto throughput
- + basso hold up
- alto costo
- isolamento termico

3. DISTILLAZIONE SOTTO VUOTO

P.eb $>200-230^{\circ}$ a P atm (760 mmHg)

P.eb $- 90^{\circ}$ a 20 mmHg

Sistema di riscaldamento

Sistema per il VUOTO

(760mm Hg = 1013 mbar = 1Atm)

Pompa ad acqua $25^{\circ}\text{C} \Rightarrow 24 \text{ mmHg}$

$10^{\circ}\text{C} \Rightarrow 9 \text{ mmHg}$

Pompa a membrana $\Rightarrow 8-3 \text{ mmHg}$

Pompa rotativa ad olio $\Rightarrow 0.1 \text{ mmHg}$

Problema del mantenimento

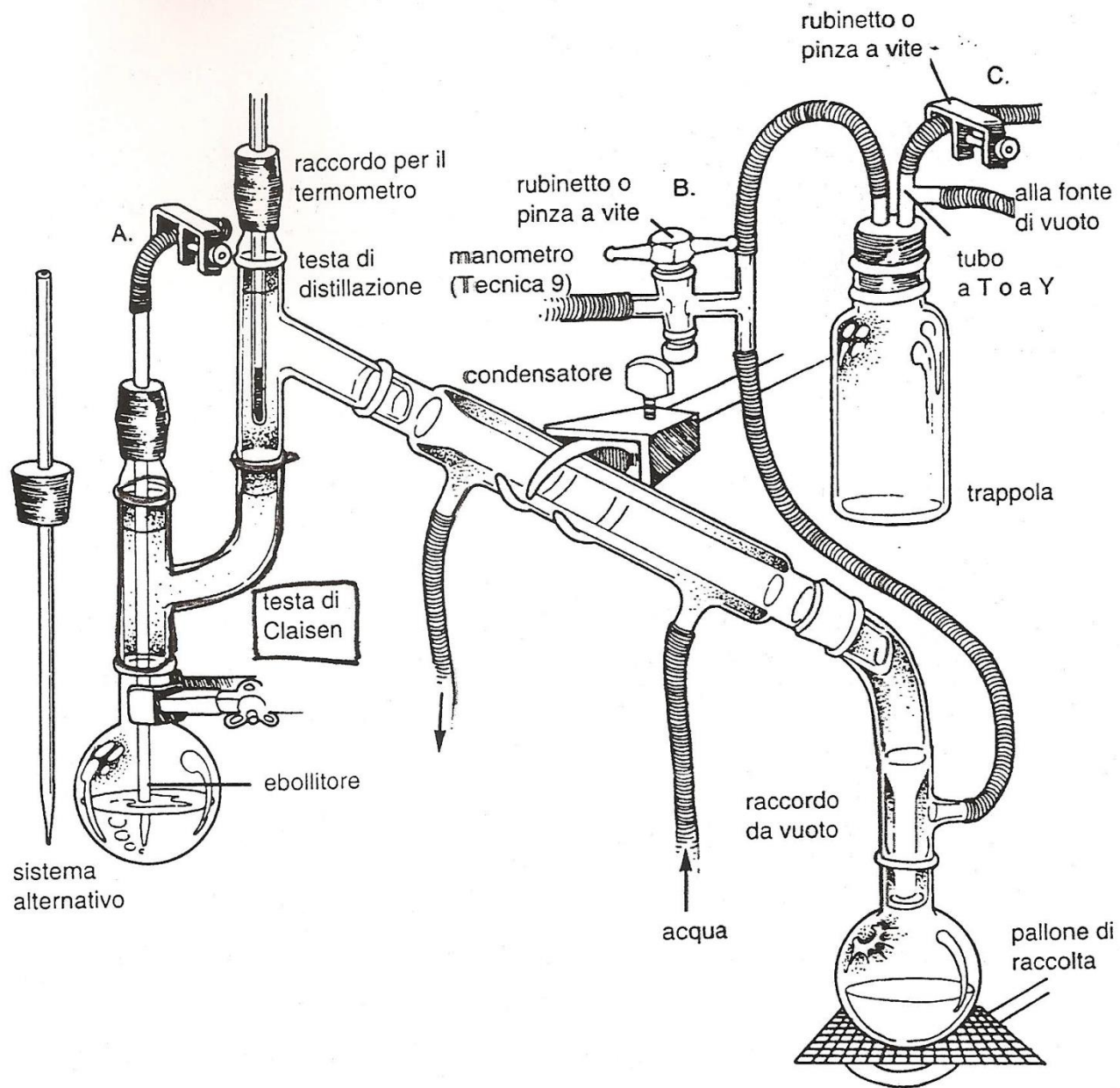
Prodotti con caratteristiche fisiche particolari:

Prodotti che schiumeggiano

Prodotti basso fondenti

Prodotti molto volatili





DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE

Tecnica che viene usata per estrarre gli oli essenziali dalle piante aromatiche: anice, cannella, origano, garofano, lavanda, menta, basilico, chiodi di garofano... composti liquidi altobollenti, p.eb° > 200°C.

Distinta dalla tecnica di DISTILLAZIONE (semplice o frazionata)

- DISTILLAZIONE: miscele di liquidi completamente solubili reciprocamente, che vengono separati o purificati attraverso il processo di vaporizzazione e condensazione DISTILLAZIONE in CORRENTE di VAPORE: applicata quando i liquidi sono IMMISCIBILI, non reciprocamente solubili, che sfrutta sempre il processo di vaporizzazione e condensazione.

4. DISTILL. IN CORRENTE DI VAPORE

Per liquidi altobollenti, tremolabili, olii essenziali, sostanze naturali .

Caratteristica : immiscibilità con acqua

T° eb. della miscela < a 100°C

Punti di ebollizione e composizioni di distillati in corrente di vapore

miscela	p.eb.sost. pura	p. eb. mix	% comp. acqua
Benzene-acqua	80.1	69.4	8.9%
Toluene-acqua	110.6	85.0	20.2%
Esano-acqua	69.0	61.6	5.6%
Eptano-acqua	98.4	79.2	12.9%
Ottano-acqua	125.7	89.6	25.5%

DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE

Se i due liquidi (A, B) sono completamente IMMISCIBILI la tensione di vapore di uno non è influenzata dalla presenza dell'altro, ogni componente esercita la propria tensione di vapore senza la componente della frazione molare.

$$P_{\text{tot}} = P^{\circ}_A + P^{\circ}_B$$

Infatti, la tensione di vapore di un liquido viene modificata soltanto quando in essa si scioglie una sostanza (solida o liquida) che interagisce intimamente con la prima.

Il sistema a due liquidi immiscibili raggiungerà la temperatura di ebollizione quando la somma delle tensioni di vapore uguaglierà la pressione atmosferica (760 mm Hg)

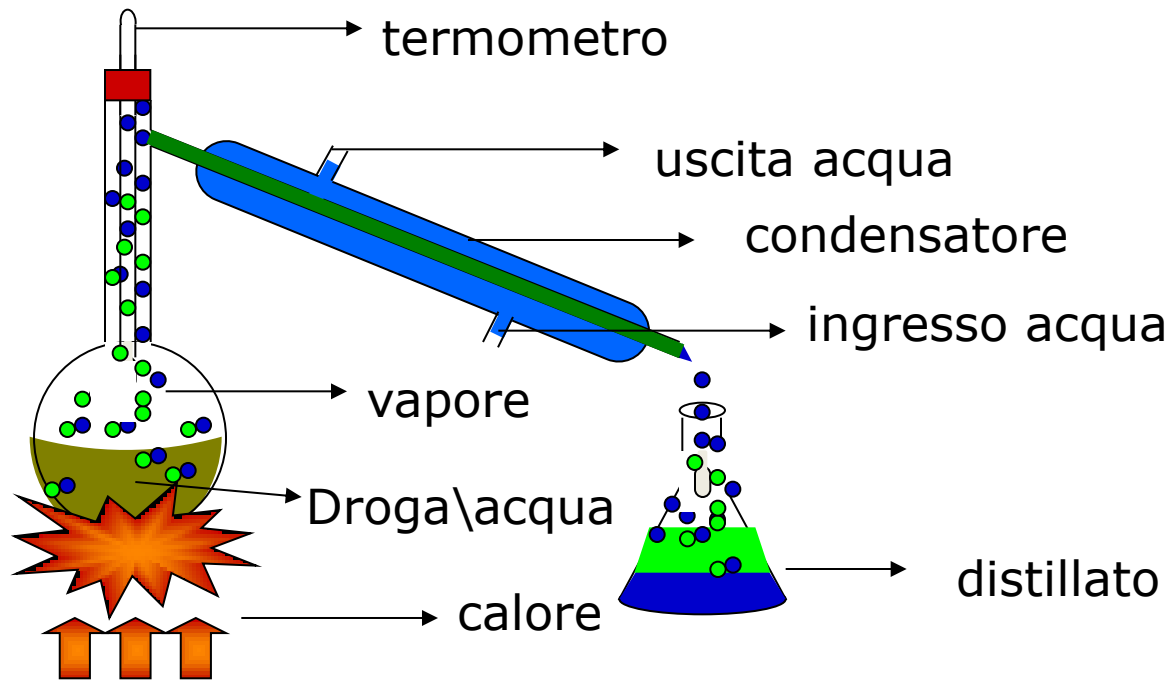
La **composizione del vapore** è indipendente dalle quantità di A e di B, rimane **costante** durante la distillazione e **dipende solo dalle tensioni di vapore dei due componenti A e B.**

I due liquidi si comportano come se venissero distillati contemporaneamente, in pratica si "miscelano" allo stato di vapore, codistillano.

La miscela bollirà ad una temperatura inferiore alla T° ebollizione del componente più bassobollente: $< 100^\circ$ se questo è acqua.

La temperatura di ebollizione della miscela rimarrà costante finché sono presenti i due componenti.

Distillazione in corrente di vapore



E' possibile calcolare la composizione del vapore:

$$PV = nRT$$

Se consideriamo i due componenti A e B e i valori V, R, T costanti:

$$P_A^{\circ}/P_B^{\circ} = n_A/n_B$$

Il rapporto tra le tensioni di vapore dei due componenti nella miscela A e B è uguale al rapporto tra le loro moli nel distillato

E' possibile calcolare il rapporto in peso (g) di A e B considerando il PM:

$$g_A/g_B = n_A PM_A / n_B PM_B$$

Quindi, sapendo le pressioni parziali dei componenti, poiché $n=P$ (VRT cost)

$$g_A/g_B = P^{\circ}_A PM_A / P^{\circ}_B PM_B$$

È possibile ricavare quanti g di componente A codistilla con il componente B (generalmente acqua, 760 mm Hg, p.eb° 100°C).

Es.: anilina è distillata in corrente di vapore a 98.5°C perché:

Anilina (PM 93) $P^{\circ} = 43$ mm Hg
Acqua (PM 18) $P^{\circ} = 717$ mm Hg } 760 mm Hg

$$g_A/g_B = P^{\circ}_A PM_A / P^{\circ}_B PM_B = 43 \times 93 / 717 \times 18 = 0.31 \text{ g anilina /g di acqua}$$

L'eugenolo (PM = 164) ha una temperatura di ebollizione di 254°C, ma in miscela con acqua mantenuta in agitazione, la temperatura di ebollizione è circa 99°C.

L'eugenolo è distillato in corrente di vapore a 99,5 °C perché:

Eugenolo (PM 164) P°= 30 mm Hg (0,04 atm)	} 760 mm Hg
Acqua (PM 18) P° = 717 mm Hg (0,96 atm)	

Possiamo calcolare quanti grammi di eugenolo vengono distillati per distillazione in corrente di vapore:

$$g_A/g_B = 30 \times 164 / 717 \times 18 = 0.38 \text{ g eugenolo/g di acqua}$$

Tecnica 8: distillazione in corrente di vapore

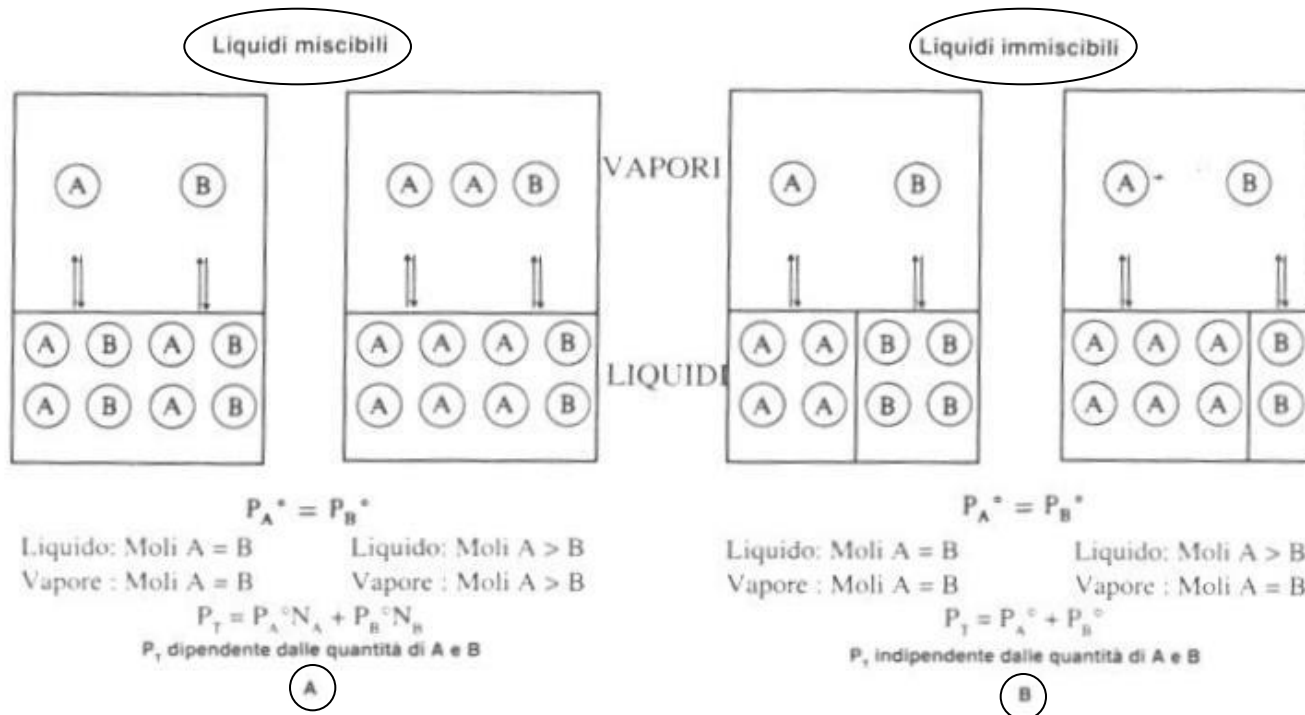


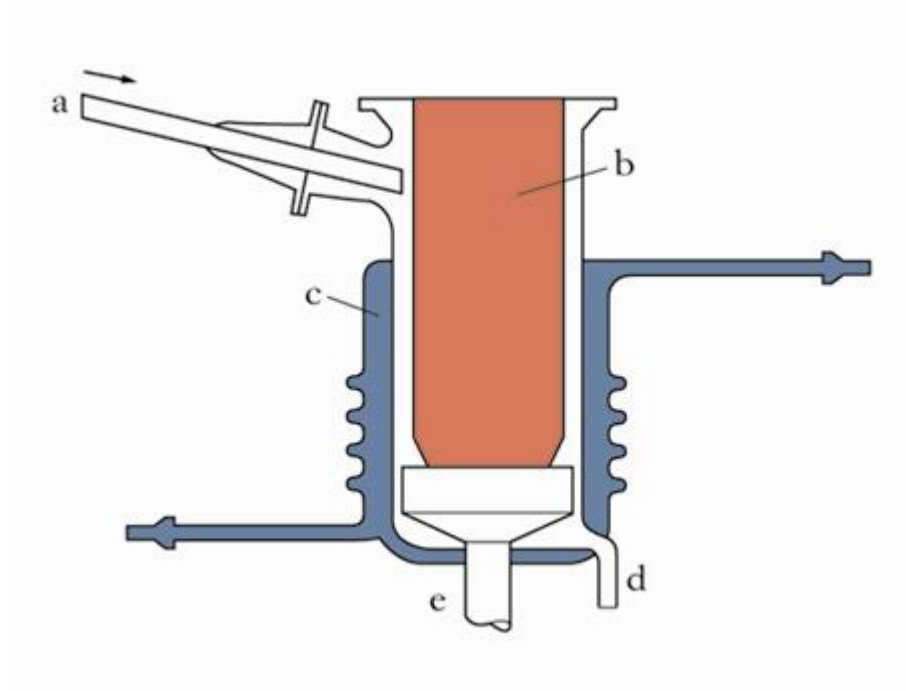
FIGURA 8-1. Tensioni totali di vapore per liquidi miscibili e immiscibili. A) Liquidi miscibili ideali che seguono la legge di Raoult: P_T dipende dalle frazioni molari e dalle tensioni di vapore di A e di B. B) Liquidi immiscibili che non seguono la legge di Raoult: P_T dipende solo dalle tensioni di vapore di A e di B

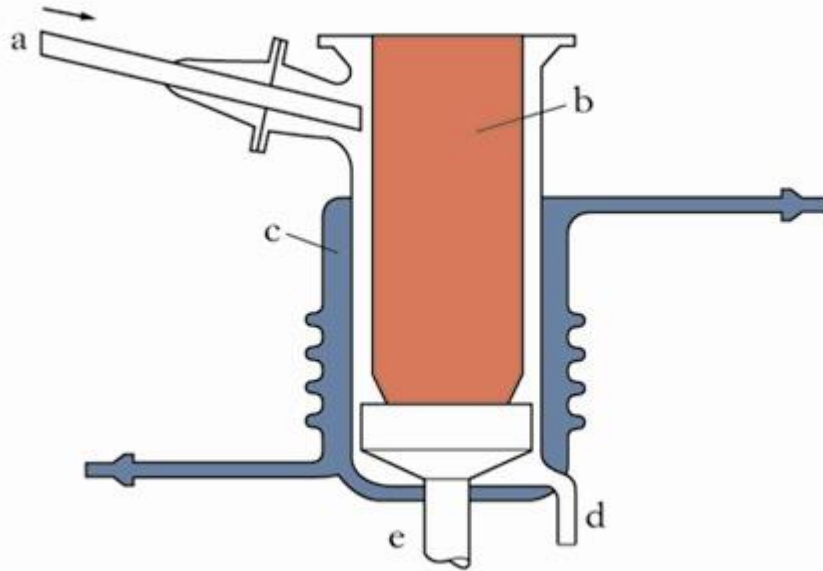
5. DISTILLAZIONE MOLECOLARE

Necessita alto vuoto (10^{-3} Torr.)

Per sostanze con alto PM, tremolabili

Per purificazione VIT. A e VIT.D, zuccheri oleosi non cristallizzabili,
produzione della penicillina



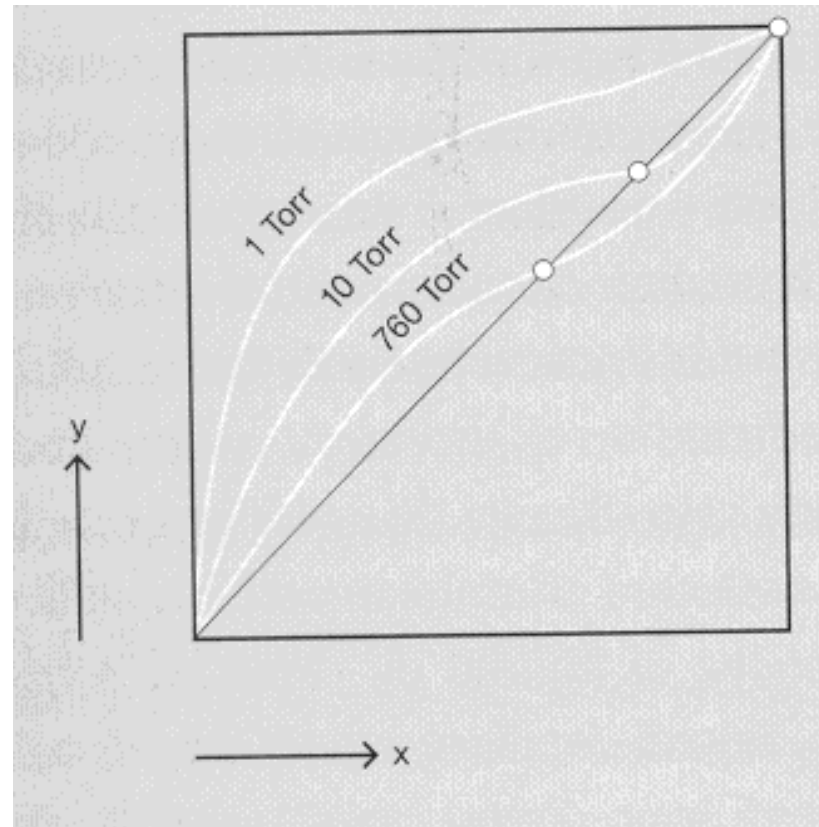


Distillazione molecolare È utile per sostanze facilmente alterabili. Viene condotta a temperatura moderata sotto un vuoto assai spinto ($\approx 10^{-2}$ Pa), operando in modo che il liquido, introdotto nell'apparecchio di d. ([fig. 7](#)) attraverso a, scorra sulla parete esterna del tubo b, riscaldato internamente, ed evapori rapidamente, sicché il fluido risultante, incontrando la parete interna dell'involucro c, mantenuta fredda da un mantello refrigerante, è condensato e raccolto attraverso il condotto d, mentre il rimanente liquido fuoriesce da e. Questa d., delicata e costosa, si applica alla produzione della penicillina, di vitamine ecc.

6. DISTILLAZIONE AZEOTROPICA

Miscele di liquidi non ideali
(non seguono la legge di RAOULT)

Influenza della pressione:



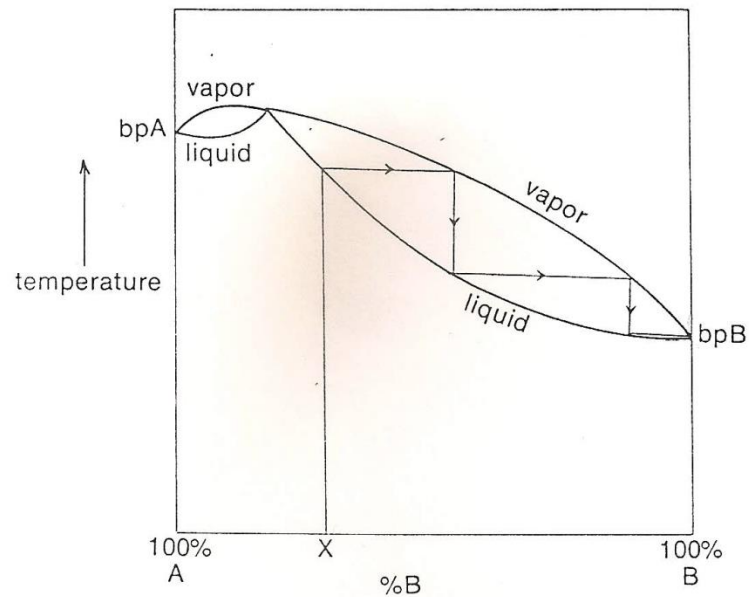


FIGURE 7-9. A maximum-boiling-point phase diagram

TABLE 7-5. Maximum-Boiling Azeotropes

AZEOTROPE	COMPOSITION (Weight percentage)	BOILING POINT (°C)
Acetone-chloroform	20.0% CH ₃ COCH ₃ , 80.0% CHCl ₃	64.7
Chloroform-methyl ethyl ketone	17.0% CHCl ₃ , 83.0% CH ₃ COCH ₂ CH ₃	79.9
Hydrochloric acid	20.2% HCl, 79.8% H ₂ O	108.6
Acetic acid-dioxane	77.0% CH ₃ COOH, 23.0% C ₄ H ₈ O ₂	119.5
Benzaldehyde-phenol	49.0% C ₆ H ₅ CHO, 51.0% C ₆ H ₅ OH	185.6

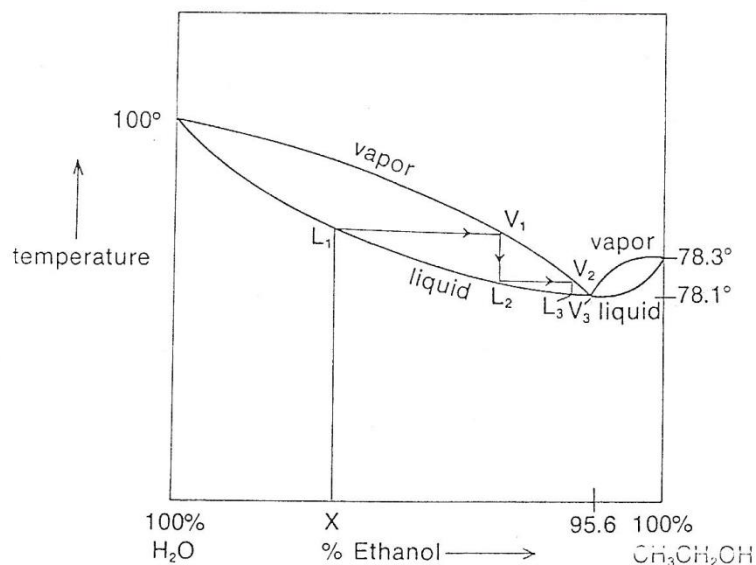


FIGURE 7-8. Ethanol-water minimum-boiling-point phase diagram

TABLE 7-4. Common Minimum-Boiling Azeotropes

AZEOTROPE	COMPOSITION (Weight percentage)	BOILING POINT (°C)
Ethanol-water	95.6% C_2H_5OH , 4.4% H_2O	78.17
Benzene-water	91.1% C_6H_6 , 8.9% H_2O	69.4
Benzene-water-ethanol	74.1% C_6H_6 , 7.4% H_2O , 18.5% C_2H_5OH	64.9
Methanol-carbon tetrachloride	20.6% CH_3OH , 79.4% CCl_4	55.7
Ethanol-benzene	32.4% C_2H_5OH , 67.6% C_6H_6	67.8
Methanol-toluene	72.4% CH_3OH , 27.6% $C_6H_5CH_3$	63.7
Methanol-benzene	39.5% CH_3OH , 60.5% C_6H_6	58.3
Cyclohexane-ethanol	69.5% C_6H_{12} , 30.5% C_2H_5OH	64.9
2-Propanol-water	87.8% $(CH_3)_2CHOH$, 12.2% H_2O	80.4
Butyl acetate-water	72.9% $CH_3COOC_4H_9$, 27.1% H_2O	90.7
Phenol-water	9.2% C_6H_5OH , 90.8% H_2O	99.5

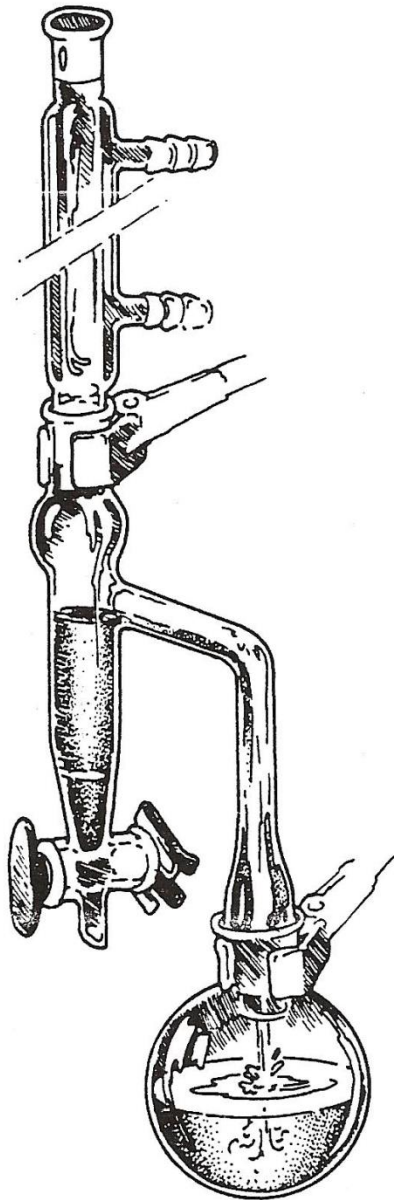


FIGURA 7-10. Separatore di Dean-Stark

Con l'apparecchio di Dean-Stark possiamo allontanare l'acqua che si forma nel corso di una reazione (es. esterificazione, formazione di immine..).

Si aggiunge nel pallone insieme ai reagenti un solvente inerte (tolene) e si riempie il braccio laterale con lo stesso solvente.

Man mano che la reazione va avanti, l'acqua che si forma viene trascinata via dall'azeotropo toluene-acqua (p.eb. 85° C) che viene ricondensato nel braccio laterale.

Qui le due fasi (toluene-acqua) si depositeranno e si stratificheranno, permettendo di evidenziare la quantità di acqua che si è formata dalla reazione.

Attenzione al p.eb. alcool che viene usato per la esterificazione!