

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.

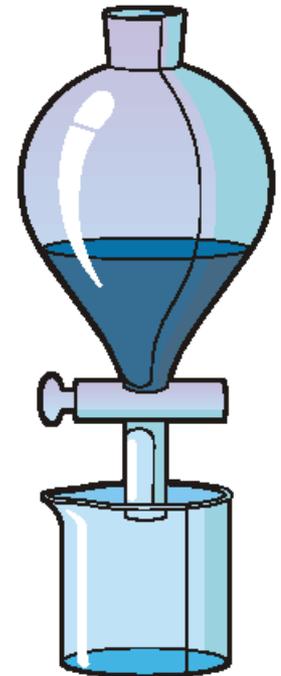
Ripartizione di una sostanza in due fasi tra loro immiscibili

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

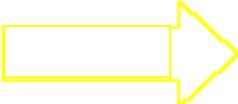
ϵ = costante dielettrica, esprime la misura della polarità

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

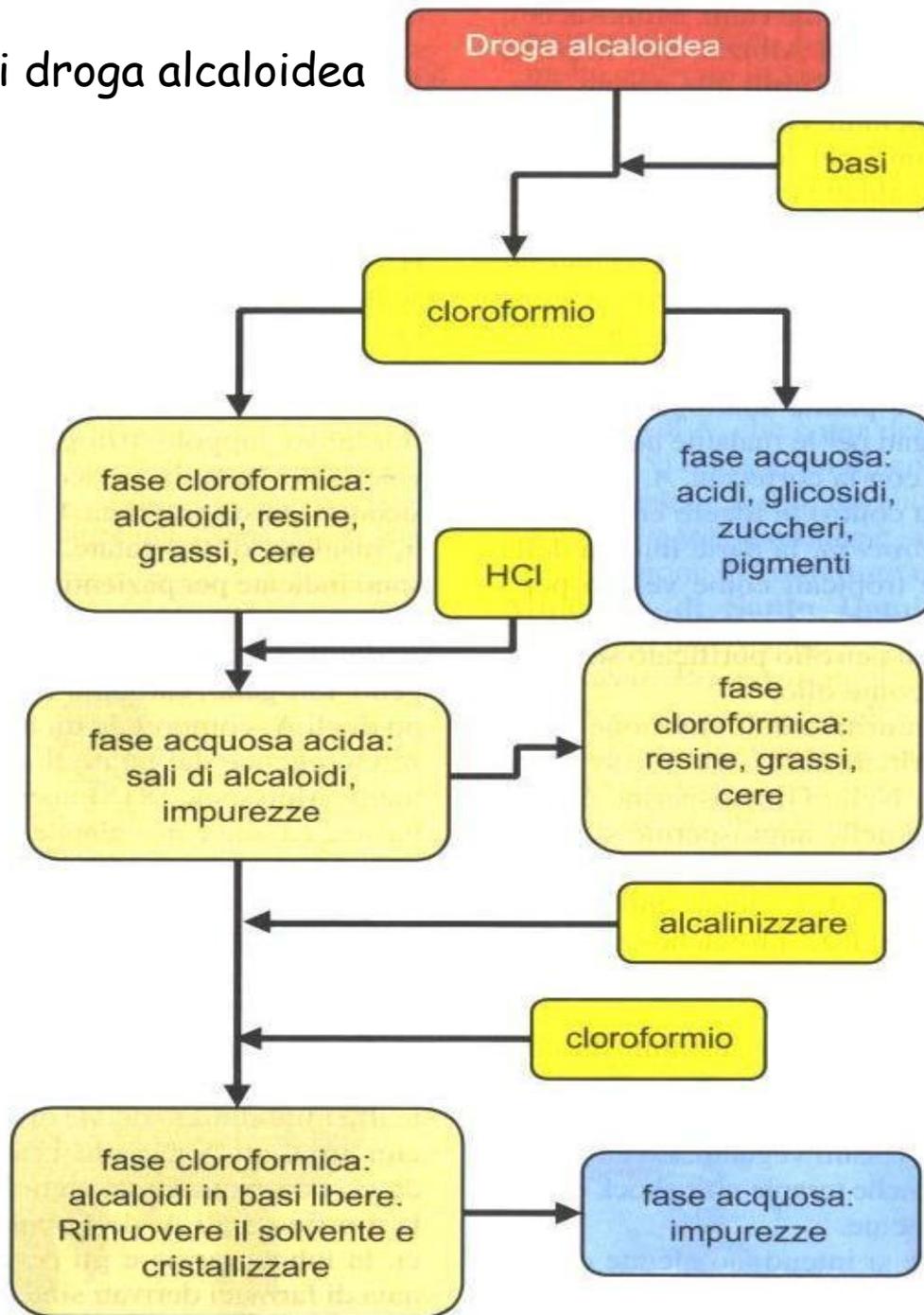
Esempio: separazione di chinina cloridrato e ac. acetil salicilico contenuti in miscela

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

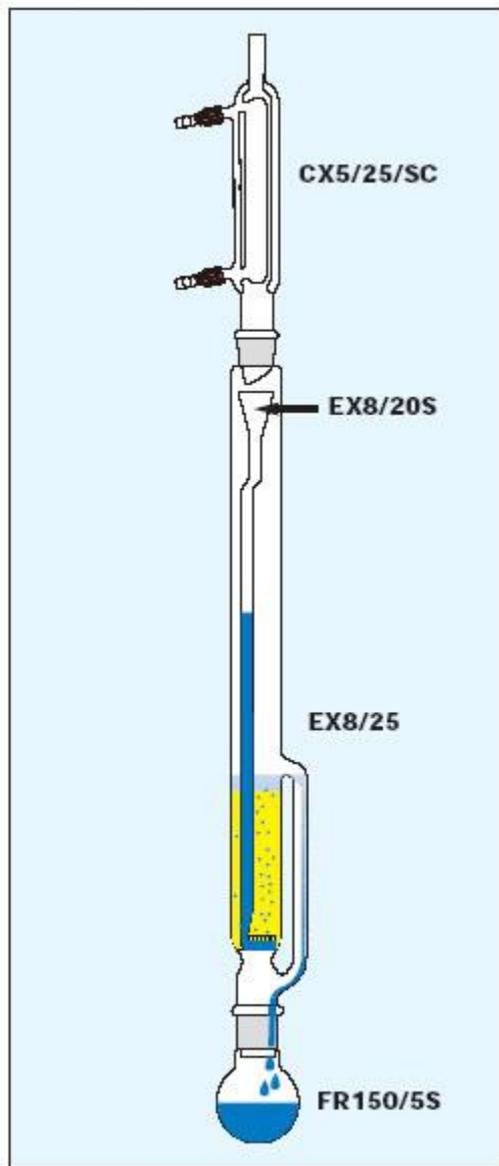
Aspirina sale sodico

Chinina base

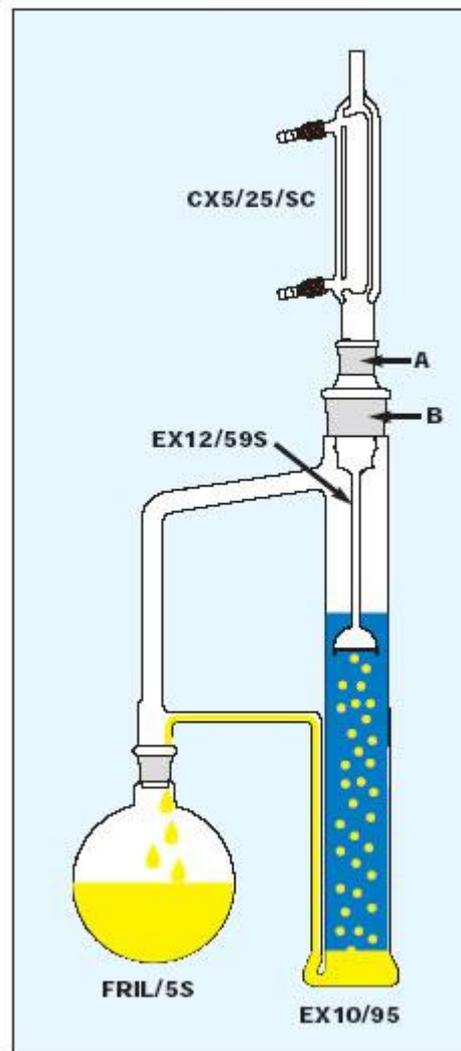
Esempio di estrazione di droga alcaloidea con variazione di pH



Estrazione liquido-liquido in continuo



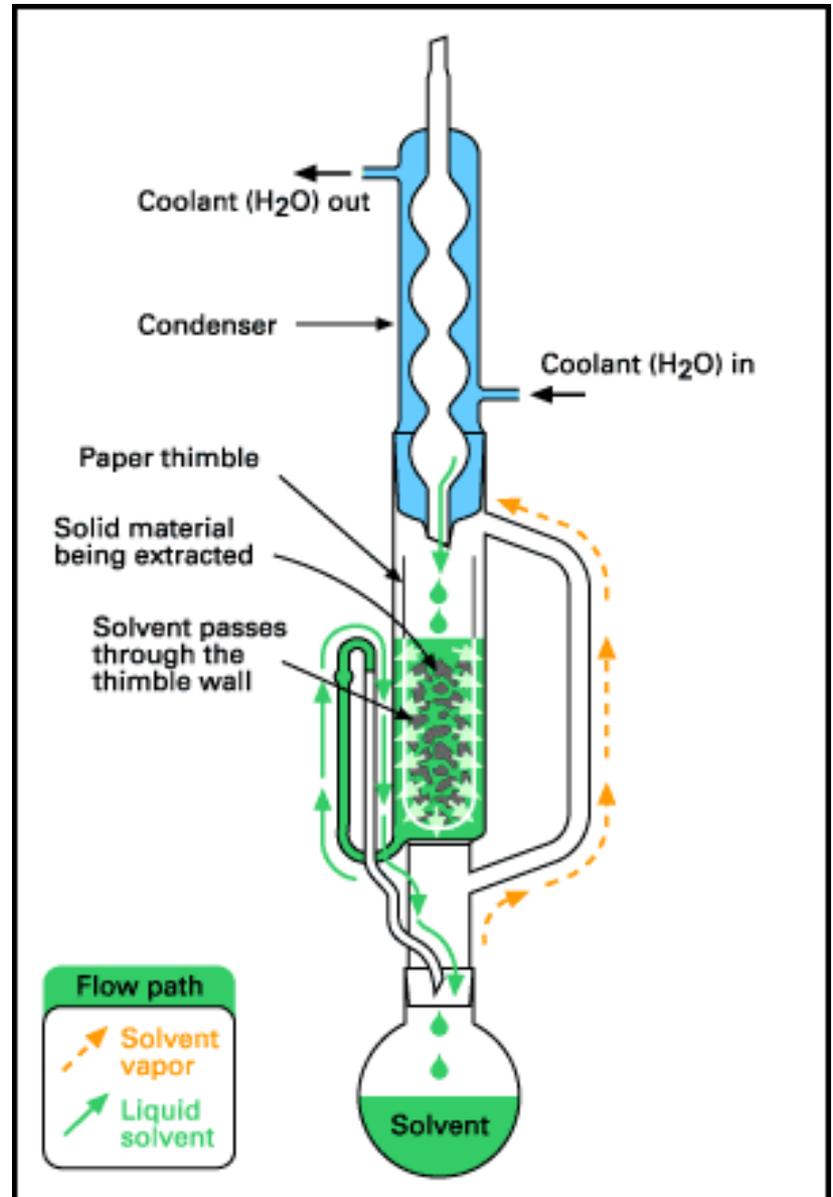
Solventi organici più leggeri



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:

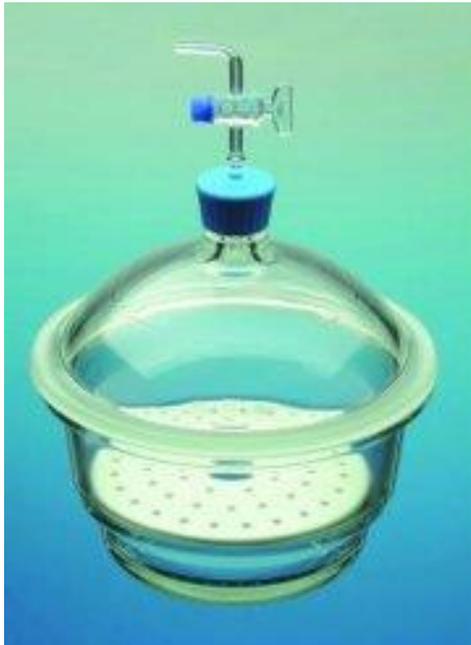
- Per raffreddamento (CO_2 solida/ Acetone, EtOH)
- Torri con materiale essiccante (KOH/ SiO_2)
- Bottiglie drexel

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:

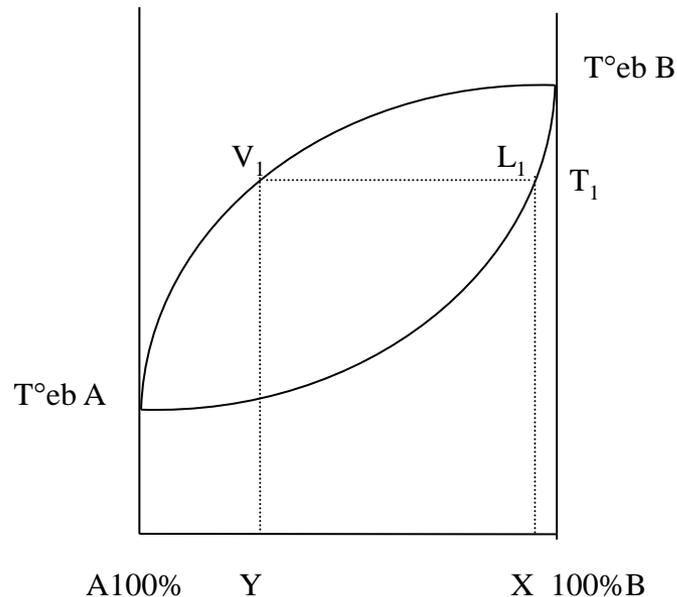
- CaCl_2 impuro di Ca(OH)_2 per cui non usare per acidi, alcoli, fenoli, amine, amidi
- CaSO_4 , CuSO_4 (bianco---azzurro)
- P_4O_{10} forma uno strato di $(\text{HPO}_3)_x$ che va tolto per favorire altro assorbimento di acqua
- H_2SO_4 per idrazine, ammoniaca, amine , ingiallisce
- NaOH/KOH per eliminare 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: $N_A = \text{numero di moli di A} / \text{numero di moli di A} + \text{numero di moli di B}$)

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

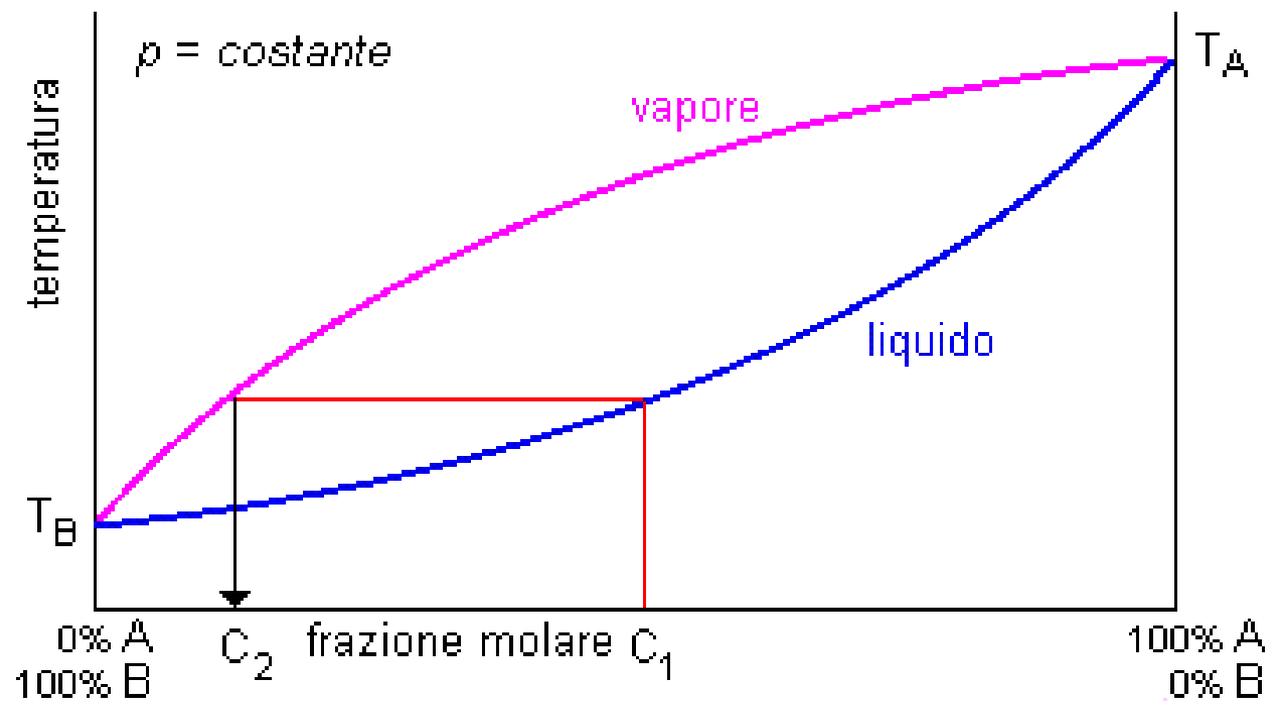
$$P_B = P^{\circ}_B N_B$$

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 chè il vapore si arricchirà del componente più volatile (più bassobollente) mentre il liquido di quello meno volatile (più 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%

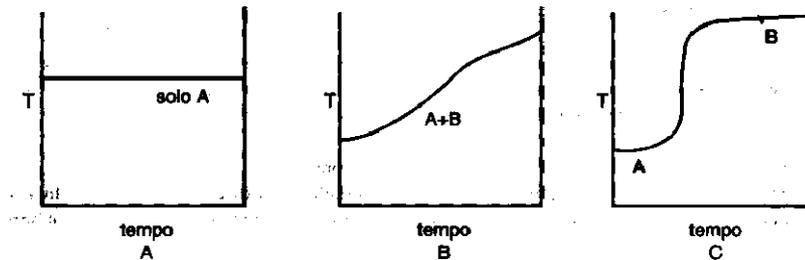


FIGURA 6-5. Tre tipi diversi di comportamento della temperatura in una distillazione semplice quando: A) si distilla un componente relativamente puro; B) si distilla una miscela di due componenti aventi punti di ebollizione simili; C) si distilla una miscela di due componenti che bollono a temperature 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

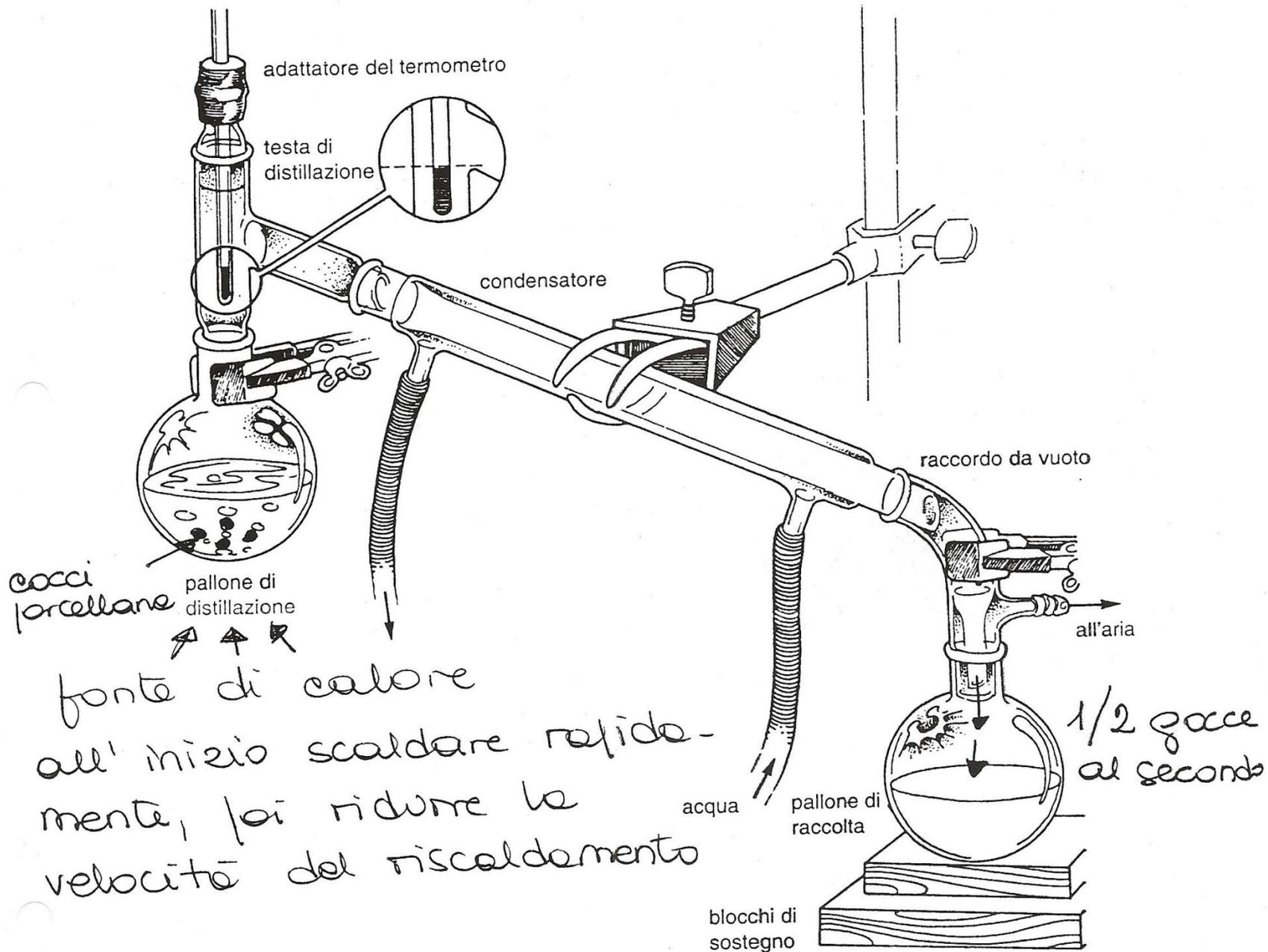
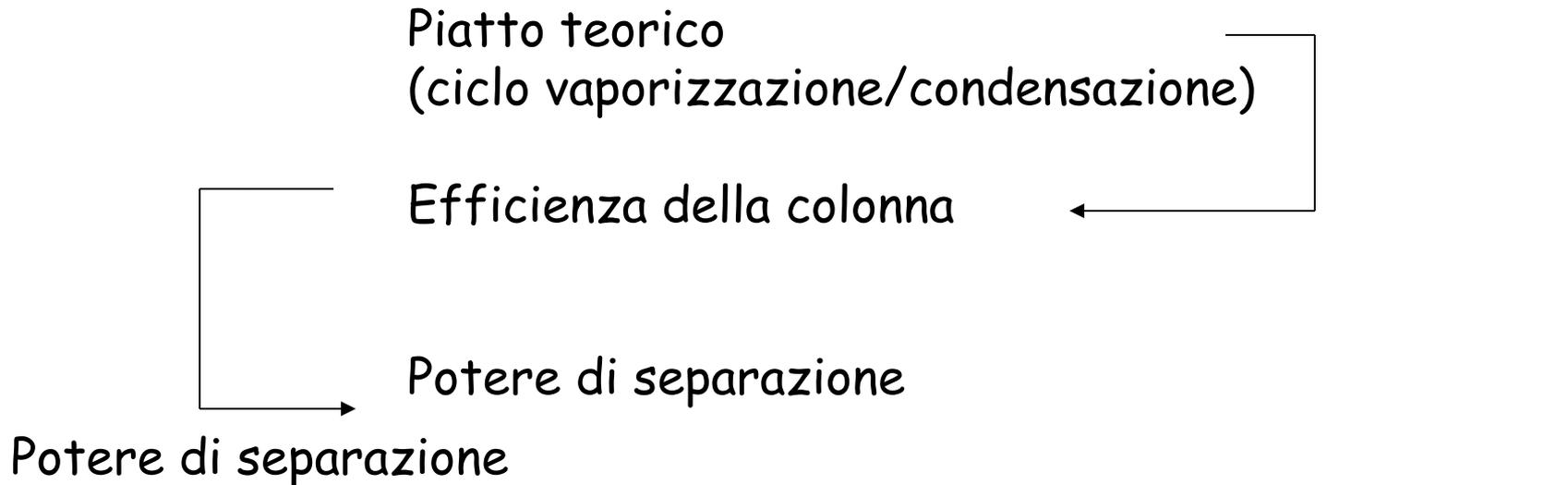


FIGURA 6-6. Apparecchiatura per distillazione semplice

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

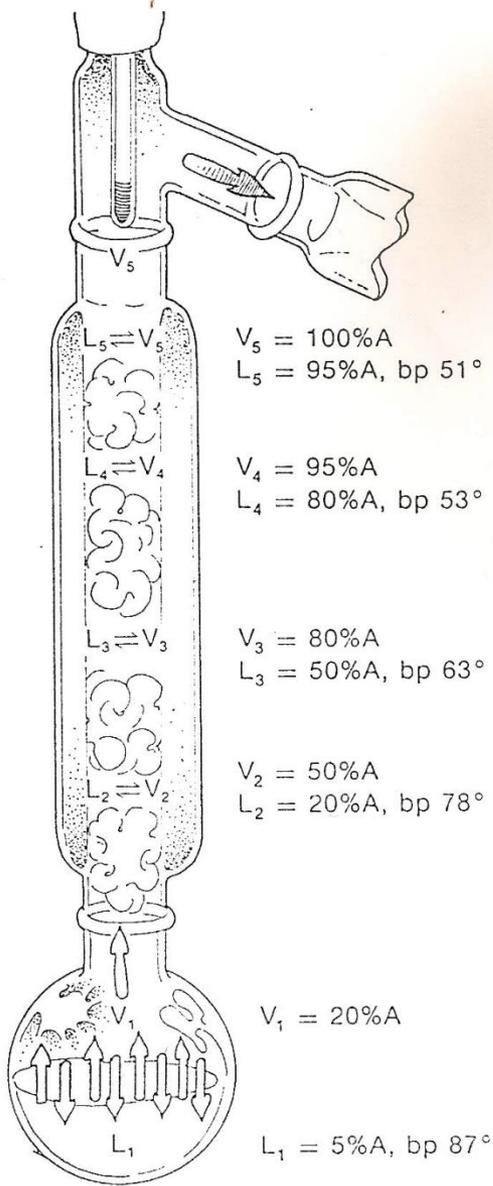


FIGURE 7-5. Vaporization-condensation in a fractionation column

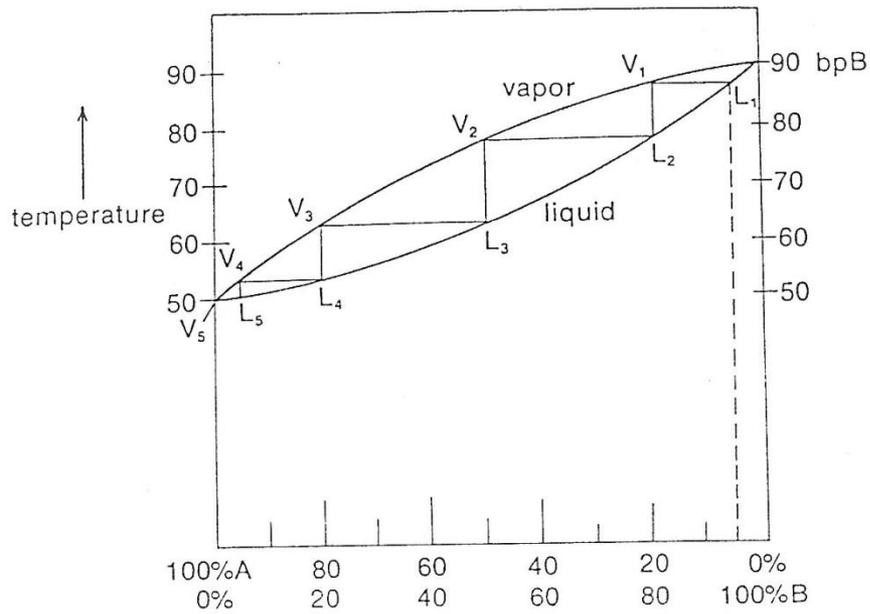
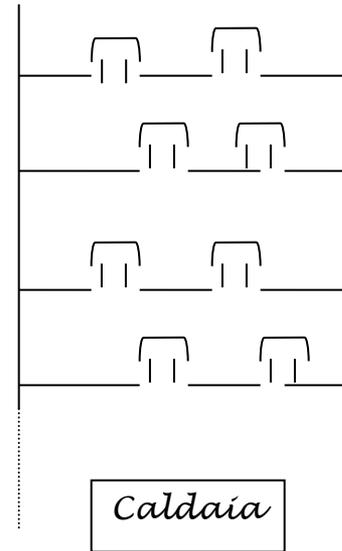


FIGURE 7-4. Phase diagram for a fractional distillation of an ideal two-component system

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...,

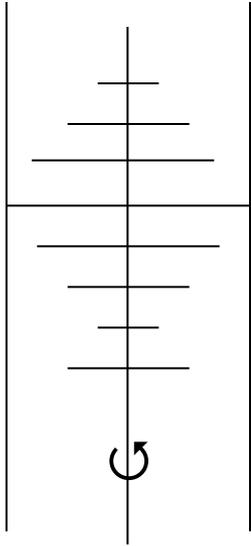
aumenta e rende tortuoso il cammino liq/vap. (sist.statico)

- caduta di pressione
- + alta efficienza ($\Delta p_{eb} \approx 0.5^\circ C$)
- 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), $\Delta p_{\text{eb}} \sim 5^\circ$
- Spirale di teflon, » contatto liq/vap $\Delta p_{\text{eb}} 1^\circ - 1/4^\circ$

- + 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

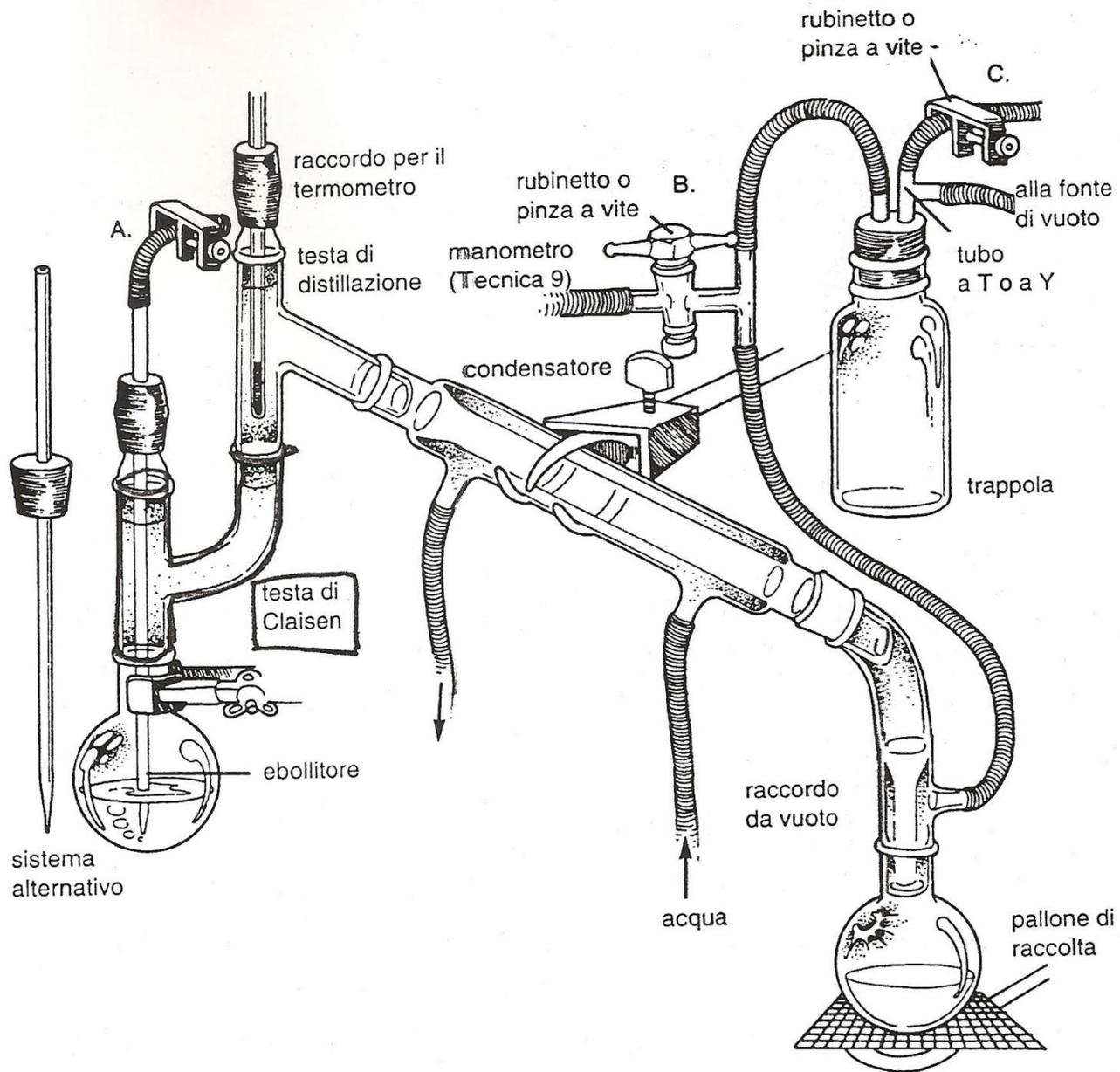
Prodotti con caratteristiche fisiche particolari:

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)

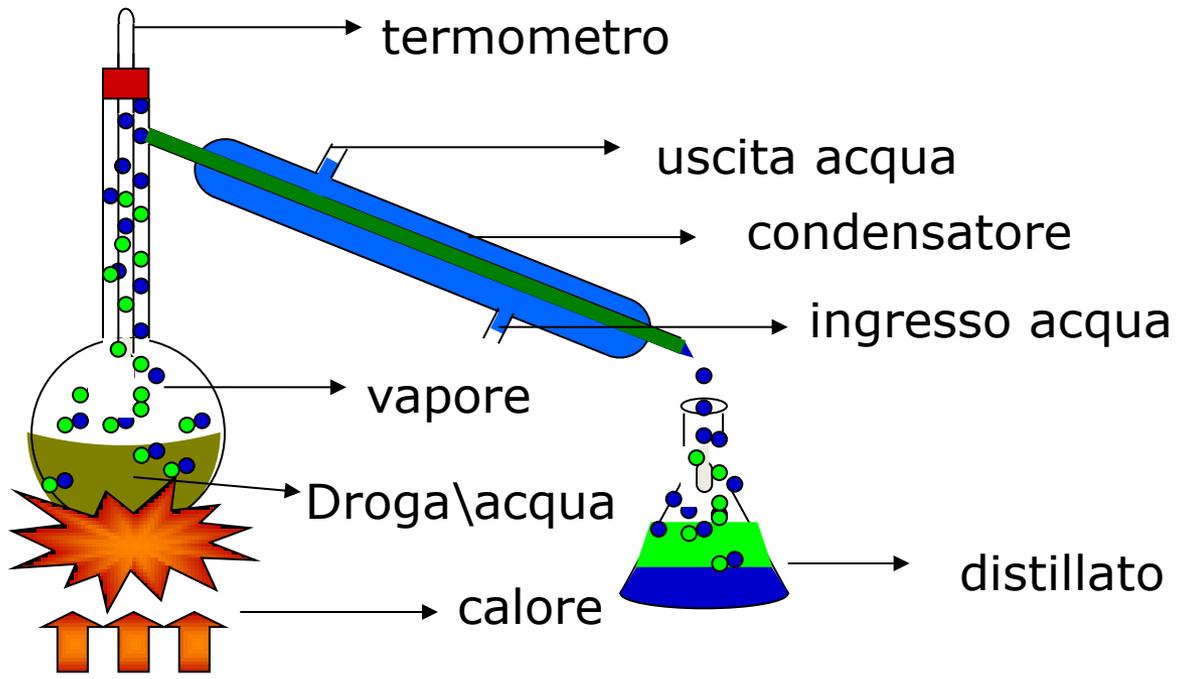
La **composizione del vapore** è indipendente dalle quantità di A e di B, rimane **costante** durante la distillazione e **dipende solo dalle tensioni di vapore dei due componenti A e B.**

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

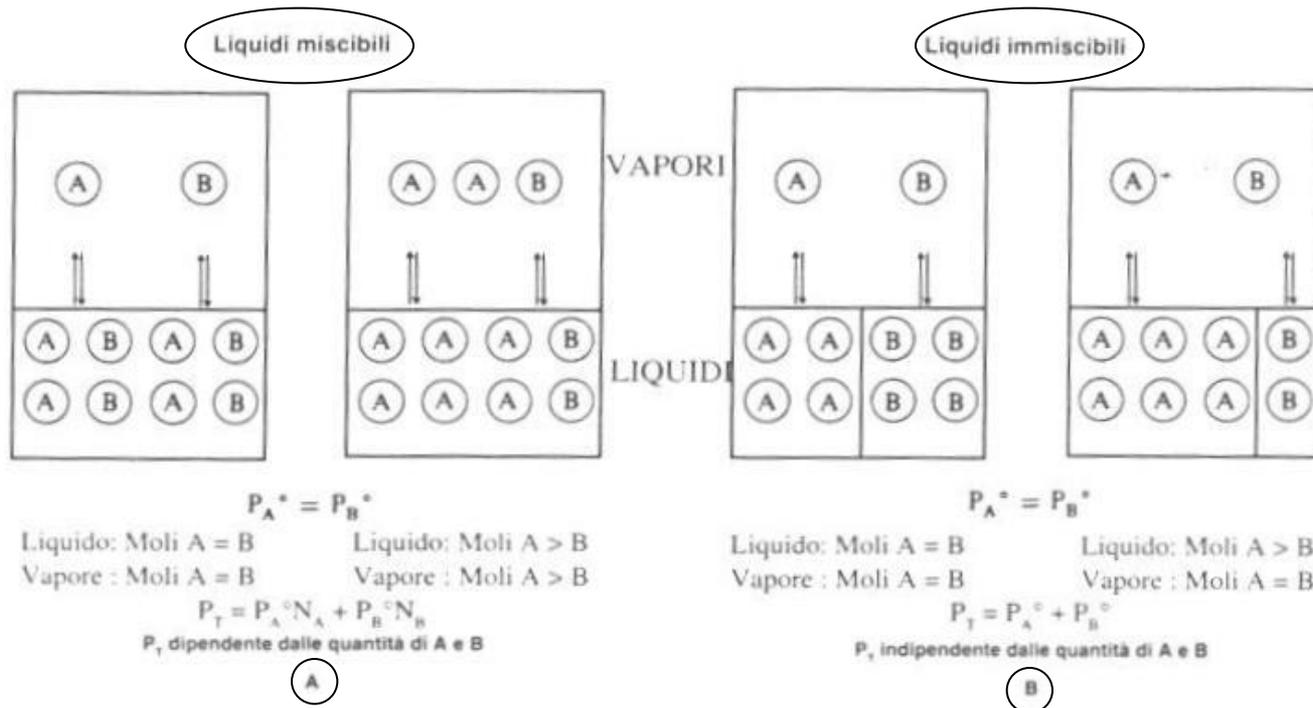


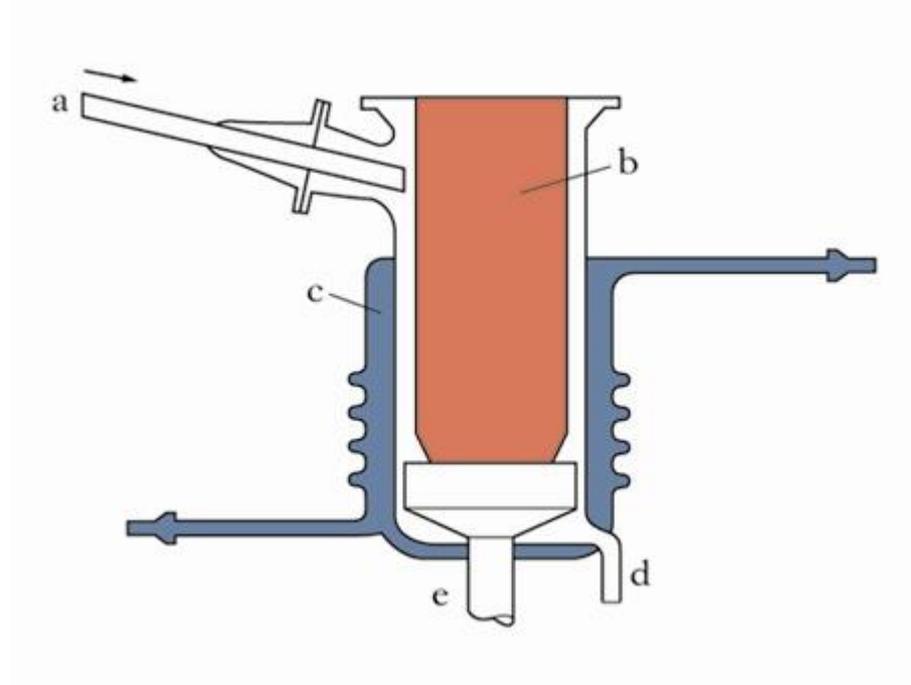
FIGURA 8-1. Tensioni totali di vapore per liquidi miscibili e immiscibili. A) Liquidi miscibili ideali che seguono la legge di Raoult: P_T dipende dalle frazioni molari e dalle tensioni di vapore di A e di B. B) Liquidi immiscibili che non seguono la legge di Raoult: P_T dipende solo dalle tensioni di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

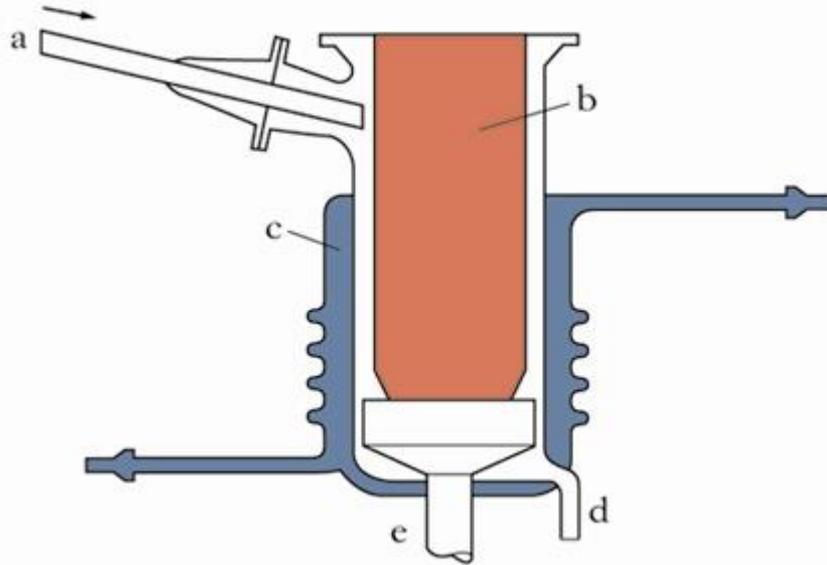
5. DISTILLAZIONE MOLECOLARE

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



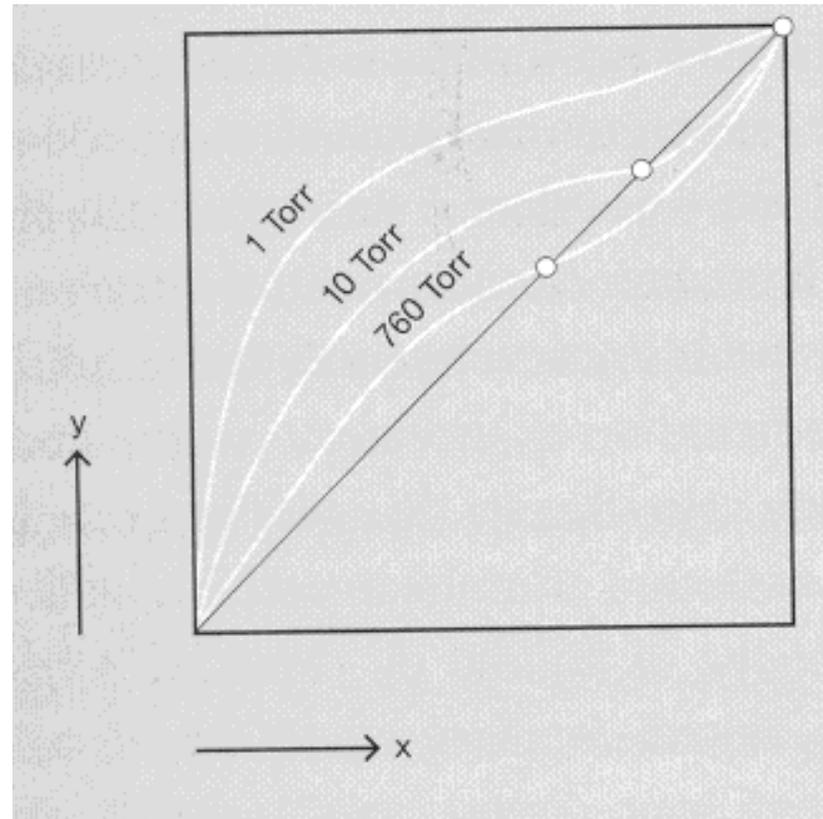


Distillazione molecolare È utile per sostanze facilmente alterabili. Viene condotta a temperatura moderata sotto un vuoto assai spinto ($\approx 10^{-2}$ Pa), operando in modo che il liquido, introdotto nell'apparecchio di d. ([fig. 7](#)) attraverso a, scorra sulla parete esterna del tubo b, riscaldato 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

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

Influenza della pressione:



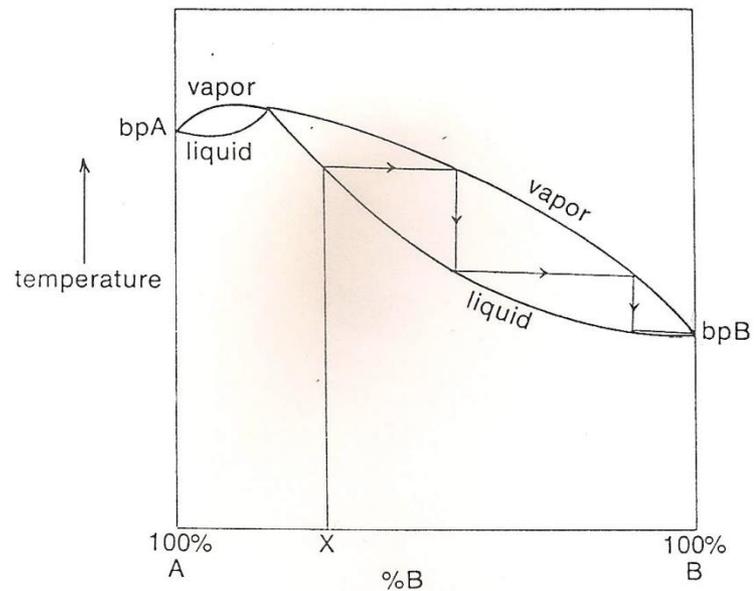


FIGURE 7-9. A maximum-boiling-point phase diagram

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

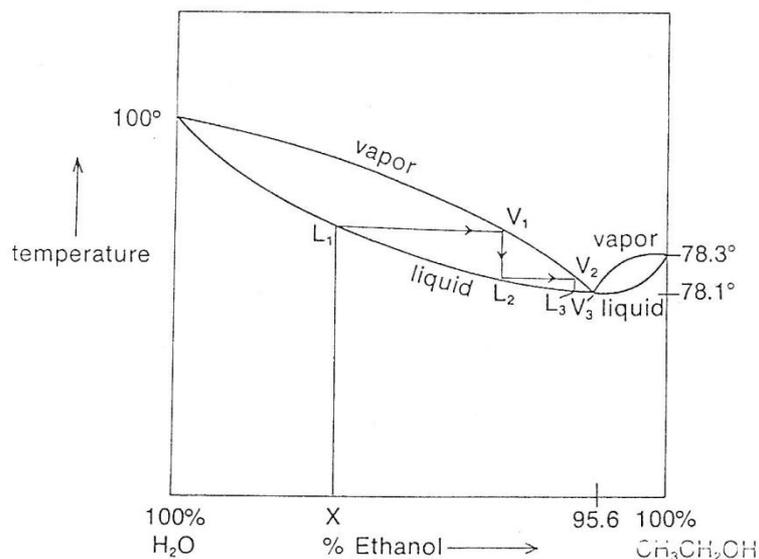


FIGURE 7-8. Ethanol-water minimum-boiling-point phase diagram

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

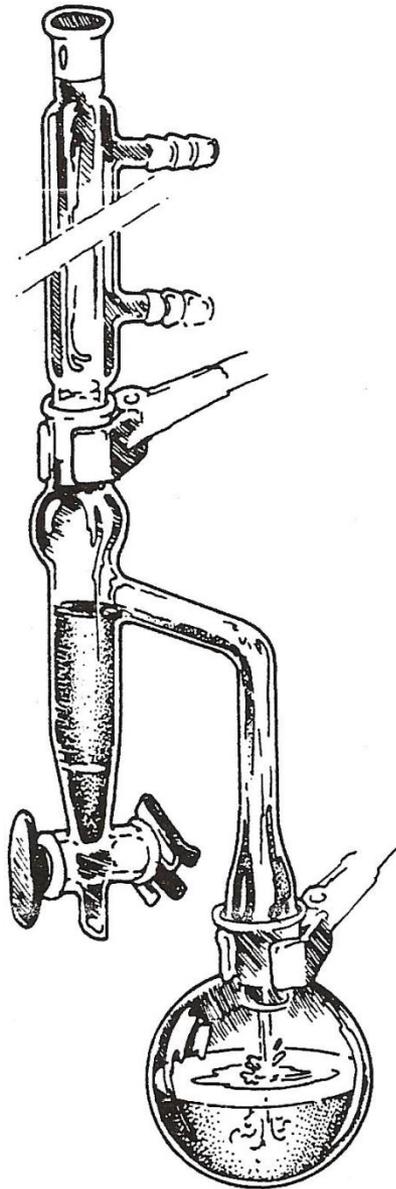


FIGURA 7-10. Separatore di Dean-Stark

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!