

V.10. Extracția

Extracția este una din operațiile de bază ale practicii chimiei organice fiind una din principalele metode de separare și purificare a substanțelor organice. Extracția este operația prin care unul sau mai mulți componenți ai unei faze (lichide sau solide) sunt transferați într-o altă fază (lichidă), nemiscibilă sau parțial miscibilă, adusă în contact cu prima.

În funcție de starea de agregare a produsului din care se face extracția, se deosebesc:

1. extracția solid – lichid (elutriere);
2. extracția lichid – lichid;
3. extracția gaz – lichid.

Repartiția unei substanțe dizolvate în doua faze este dată de legea de distribuție a lui Nernst ce constă în raportul concentrațiilor la echilibru a substanței în cele două faze lichide (A și B) nemiscibile ce este constantă la o temperatură dată.

$$\frac{C_A}{C_B} = K, \text{ unde } K - \text{coeficient de repartiție.}$$

Însă, legea lui Nernst nu este valabilă la concentrații mari ci numai la concentrații mici (comportare ideală) în care substanța dizolvată în ambele faze formează asocieri identice.

Extracția unei substanțe se realizează cu succes atunci când substanța de separat este mult mai solubilă într-una din faze decât în cealaltă, adică K diferă mult de valoarea 1. Astfel atunci când $K < 100$ o singură extracție nu mai poate fi eficientă și trebuie repetată de mai multe ori cu o soluție proaspătă.

În cazul în care avem de-a face cu două substanțe ai căror coeficienți de repartiție (K_1 și K_2) sunt net diferiți, atunci separarea se realizează printr-o extracție simplă.

$$\beta = \frac{K_1}{K_2}$$

Atunci când $\beta \geq 100$ substanțele se pot separa mulțumitor dintr-o singură extracție, iar când $\beta \leq 100$ se apelează la un procedeu multiplicativ. Deoarece, schimbul de substanță se realizează numai la interfața de separație a celor două faze, pentru a mări viteza de repartiție este necesară o agitare energetică și o interfață cât mai mare. Din păcate, în majoritatea cazurilor (în special în cazul substanțelor solide) echilibrul de repartiție nu poate fi atins în totalitate.

V.10.a. Extracția solid – lichid

Extracția solid-lichid urmărește separarea unei substanțe organice într-un anumit solvent în care componentul este solubil. Un solvent bun pentru extracție trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să solubilizeze cu ușurință substanța de extras;
- să fie selectiv;
- să nu reacționeze cu substanța de separat;
- să asigure o îndepărtare facilă după extracție;
- să fie ieftin și disponibil comercial.

Se cunosc diverse procedee de extracție a solidelor cu solvenți. Extracția din substanțe solide cu ajutorul solvenților se realizează cu ajutorul mai multor tipuri de operații:

Macerarea și digerarea

Macerarea este cel mai simplu procedeu de extracție ce constă în amestecarea fazei solide cu solventul urmată de filtrarea soluției obținute. Acest procedeu necesită o dispersare cât mai accentuată a substanței solide prin adăugare repetată de solvent și agitare continuă.

Digerarea este de fapt macerarea la cald.

Ambele operații pot fi realizate cu ușurință deoarece nu necesită aparatură complicată, având nevoie doar de un pahar Berzelius în care se face extracția și pâlnie Büchner și flacon Erlenmeyer de vid pentru realizarea filtrării.

Cele două procedee sunt des folosite în extracția substanțelor organice din plante sau organele animale.

Procedeu Soxhlet

Pe scară largă se aplică extracția continuă în aparatură specială (extractoare Soxhlet) în care, de obicei, solventul proaspăt este furnizat prin fierberea extractului.

Extractorul Soxhlet se compune dintr-un balon (1), un corp de extracție (2) și un refrigerent ascendent (3), legate între ele.

Materialul solid, mărunțit în prealabil pentru ca solventul să vină în contact cu o suprafață cât mai mare, se așează în spațiul de extracție, fie introdus într-un cartuș special de hârtie de filtru, fie vărsat direct în spațiul de extracție prevăzut cu un fund de sticlă poroasă. Faza extractoare (solventul) din balonul de fierbere distilă printr-un tub lateral, prevăzut eventual cu o izolație termică, iar vaporii condensăți în refrigerentul de reflux picură peste materialul din cartuș. Când spațiul de extracție se umple până la înălțimea stratului de preaplin, soluția cu extract trece prin sifonare în balonul de fierbere și procesul se repetă.

Uneori sunt suficiente câteva ore pentru extracția completă, însă la substanțele care trec mai greu în soluție sunt necesare chiar câteva zile.

La unele aparate Soxhlet, de construcție imperfectă, se întâmplă ca, după umplerea tubului de preaplin, soluția cu extract să nu se scurgă dintr-o dată, ci numai în picături, în ritmul în care picură dizolvantul din refrigerentul de reflux. Același defect apare și atunci când cartușul de extracție este greu permeabil, sau dacă este lipit de gura sifonului. Acest defect înrăutățește extracția. El se poate înlătura suflând în refrigerent.

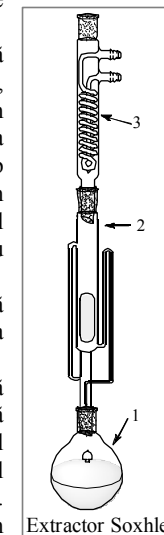
Principalii factori care influențează o extracție solid – lichid sunt:

- solubilitatea solidului în solvent;
- viteza de transfer a solidului în fază lichidă.

Solubilitatea solidului în solvent poate fi influențată din exterior prin alegerea unor solvenți adecvați.

Viteza de transfer a solidului în faza lichidă depinde de mai multe fenomene și mărimi fizice, ca de exemplu mărimea granulelor solidului, sistemul cristalin, viteza de pătrundere a solventului în solid, difuzia substanței solide în lichid, etc.

Extracțiile uzuale de laborator vizează influențarea, în sens favorabil, a trecerii solidului în solvent, de exemplu prin mărirea suprafeței solide, prin extracție continuă cu



Extractor Soxhlet

solvent proaspăt, prin agitare viguroasă. Ridicarea temperaturii mărește atât solubilitatea compusului (fenomen termodinamic), cât și viteza sa de transfer în faza lichidă (fenomen cinetic).

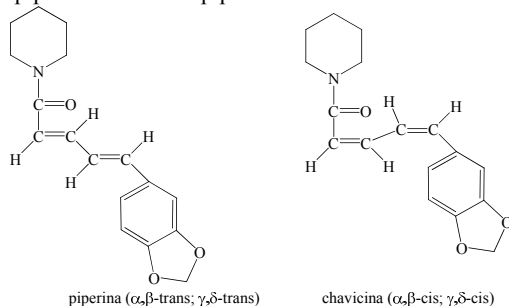
Extracția alcaloizilor din frunze, a substanțelor aromate din semințe, a esențelor de parfum din flori, a zahărului din trestia de zahăr se constituie drept exemple de extracții solid – lichid, utilizate în industria chimică organică pentru separarea și izolarea substanțelor din amestecuri naturale.

Solvenții utilizați în mod frecvent sunt: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CS_2 , CH_3COCH_3 , alcoolii, apa.

V.10. b. Extracția piperinei din piper

Alcaloidul piperina este unul din componentele cu gust arzător al piperului. O alta componenta principală din piperul negru este chavicina, care este un stereoisomer lichid al piperinei. Ea apare alături de piperină, dar în proporție mult mai mică decât aceasta în piperul negru.

Piperina este piperidida acidului piperic cu următoarea structură:



Partea experimentală:

5g piper se macină fin și se extrage piperina din piper cu ajutorul unui aparat Soxhlet timp de 2 ore, utilizându-se 75ml alcool etilic. Soluția obținută se filtrează, iar soluția limpede se distilă la vid, pe baie de apă, la 60°C . În reziduul obținut se adaugă 5ml sol. KOH alcoolic 10% și după un timp (10 minute) se decantează soluția. Soluția alcoolică se lasă peste noapte, când precipită cristale aciculare galbene de piperină cu p.t.= $125-126^\circ\text{C}$.

V.10.c. Extracția lichid – lichid

Extracția lichid-lichid operația este cea mai des aplicată, în laborator și industrie, în scopul separării și concentrării unor componente din faza inițială, unde aceștia se află alături de impurități. Această operație are la bază diferența de solubilitate a componentului extras în unul sau mai mulți solvenți nemiscibili sau parțial miscibili între ei.

Faza care conține inițial componentii interesați se numește *fază de extras*, iar faza cu care aceasta se aduce în contact poartă numele de *fază extractoare* sau *solvent*. La terminarea extracției, faza care a preluat componentii se numește *extract* iar faza rămasă *rafinat*.

Alegerea unui solvent bun pentru extracție, nu se face întâmplător, impunându-se următoarele condiții:

- să solubilizeze foarte bine substanța de extras;
- să fie, pe cât posibil, nemiscibil cu solventul din care substanța trebuie extrasă;
- să extragă cât mai puține impurități;
- să fie ușor de eliminat după terminarea extracției;
- să nu reacționeze cu substanța ce trebuie extrasă;
- să fie accesibil și la un preț de cost cât mai redus.

Echilibre de repartiție. Coeficient de repartiție

Se consideră un compus de extras A ce este solubil în doi solvenți nemiscibili sau parțial miscibili între ei. Într-o primă etapă peste soluția inițială a compusului A se adaugă cel de-al doilea solvent curat și astfel moleculele compusului de extras A vor străbate suprafața de separație, trecând în cel de-al doilea solvent. Pe măsură ce concentrația de A în cel de-al doilea solvent crește, începe și procesul invers de trecere a moleculelor de A înapoi în primul solvent (vezi figura 1). După un timp viteza celor două procese este egală, compoziția în cele două faze rămânând constantă, și astfel se stabilește un *echilibru dinamic de repartiție* atunci când compusul de extras A se găsește distribuit în anumite proporții în ambii solvenți.

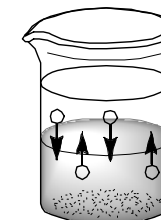


Figura 1. Deplasarea moleculelor de compus A în cursul stabilirii echilibrului de repartiție

Prescurtările uzuale, cele mai des întâlnite, sunt următoarele:

R – rafinat; S – extract; C_R – Concentrația componentului A în stratul R; C_S – Concentrația componentului A în stratul S;

Coeficientul de repartiție K reprezintă raportul dintre concentrația C_S a componentului A în stratul S și concentrația C_R a componentului A în stratul R.

$$K = \frac{C_S}{C_R}$$

În condițiile în care considerăm A_S și A_R ca fiind cantitățile absolute de component A dizolvate în cei doi solvenți, iar V_S și V_R volumele solvenților respectivi, atunci concentrațiile C_S și C_R se pot exprima astfel:

$$C_S = \frac{A_S}{V_S} \text{ și respectiv } C_R = \frac{A_R}{V_R}$$

Și în aceste condiții coeficientul de repartiție K va lua următoarea formă:

$$K = \frac{\frac{A_S}{V_S}}{\frac{A_R}{V_R}} = \frac{A_S \cdot V_R}{A_R \cdot V_S}$$

Deoarece coeficientul de repartiție K nu indică mărimea cantităților de component A distribuite în cei doi solvenți, întrucât acestea depind și de volumele de solvent, prin rearanjarea relației de mai sus se obține:

$$\frac{A_S}{A_R} = K \cdot \frac{V_S}{V_R} = G, \text{ unde } G \text{ este cifra de repartiție.}$$

În calcule, cantitățile absolute A_S și A_R sunt înlocuite cu cantitățile relative p și q , cu remarcă că $p+q=1$:

$$p = \frac{A_S}{A_{total}} = \frac{G}{G+1}; \quad q = \frac{A_R}{A_{total}} = \frac{1}{G+1}$$

Extracția lichid-lichid în laborator

Pentru o extracție cât mai eficientă se recomandă efectuarea mai multor extracții succesive cu porțiuni mici din cantitatea totală de solvent de extracție.

În laboratoare extracțiile se efectuează prin agitarea soluției cu solventul de extracție în pâlnii de separare, care datorită formei specifice oferă o suprafață de separație mare se fac prin agitarea soluției cu solventul de extracție.

Este recomandat ca umplerea cu lichid a pâlniei de separare să nu se facă mai mult de $\frac{3}{4}$ din volumul său. Pentru o extracție eficientă este necesară asigurarea unui contact optim între cele două faze este necesară agitarea intensă a pâlniei timp de 3-5 minute, după care aceasta se lasă în repaus până la separarea completă a celor două faze. În cazul apariției de emulsii nu mai este recomandată agitarea, ci în acest caz este suficientă efectuarea unor mișcări circulare în plan orizontal.

Din timp în timp este necesară efectuarea aerisirii, prin inversarea poziției pâlniei și deschiderea temporară a robinetului. Această operație este absolut necesară mai ales în cazul solventilor extrem de volatili (eter etilic, eter de petrol etc.).

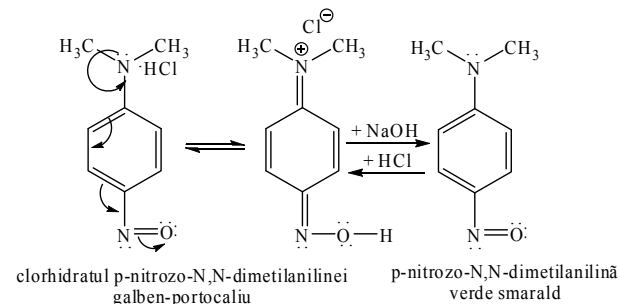
După separarea completă a celor două faze, se scoate dopul de la partea superioară a pâlniei și faza inferioară este separată cu grijă într-un flacon Erlenmeyer. Chiar dacă numai una din faze prezintă interes, după terminarea separării vor fi păstrate ambele faze până când avem dovezi certe că substanța vizată se găsește acolo unde trebuie.

Faza apoasă poate fi ușor deosebită de faza organică nemiscibilă pe baza densităților celor două faze (faza cu densitatea cea mai mare va constitui faza inferioară), sau și mai simplu prin efectuarea unui simplu test de laborator, prin adăugarea câtorva mililitri de apă într-o eprubetă și colectarea câtorva picături din faza inferioară, astfel faza apoasă va forma o soluție omogenă, iar faza organică un sistem bifazic.

Atunci când limita de separație dintre cele două faze se apropie de robinet, se reduce mult viteza de separație.

La final, pentru a se evita o eventuală impurificare, faza superioară se toarnă prin gura pâlniei într-un alt flacon, faza organică se usucă utilizând un agent de deshidratare convenabil (Na_2SO_4 anh., CaCl_2 anh., MgSO_4 anh. etc.), iar ulterior se îndepărtează solventul prin distilare.

V.10.d. Extracția para-nitrozo-N,N-dimetilanilinei



Pentru prepararea bazei libere se procedează astfel: 5g de clorhidrat de p-nitrozo-dimetilanilină se introduc într-o pâlnie de separare împreună cu 15ml apă și se agită, până se obține o pastă consistentă.

Se adaugă o soluție de NaOH 10%, la rece, sub agitare, până ce întreaga masă devine verde, iar amestecul are pH alcalin.

Se extrage baza liberă de două ori cu câte 10ml benzen, se usucă extractele benzenice cu puțin carbonat de potasiu anhidru, se decantează și se lasă să se concentreze în aer. Prin concentrarea soluției, p-nitrozo-dimetilanilina cristalizează sub formă de foițe verzi. Se filtrează la vid și se usucă în aer.

Notă:- baza liberă solidă se poate obține direct prin tratarea clorhidratului cu o soluție foarte concentrată de NaOH. Apa trebuie să fie în cantitate mică.

