La matematizzazione dei processi chimico-fisici: estrazione con solvente

Francesco Giuliano*

francesco.giulianolt@libero.it

Riassunto

L'estrazione del soluto da una soluzione con un opportuno solvente, immiscibile con la soluzione, offre degli spunti didattici interdisciplinari significativi che richiedono la conoscenza e l'elaborazione di concetti chimici, fisici e geometrici. Al tempo stesso fa comprendere su quali basi teoriche è posta l'estrazione di molte sostanze dai vegetali.

Abstract

The extraction of the loose by a solution with an opportune solvent, not mixable with the solution, she offers some meaningful interdisciplinary didactic occasions that ask for the knowledge and the elaboration of chemical, physical and geometric concepts. At the same time it makes to understand on what theoretical bases she is set the extraction of a lot of substances by the vegetables.

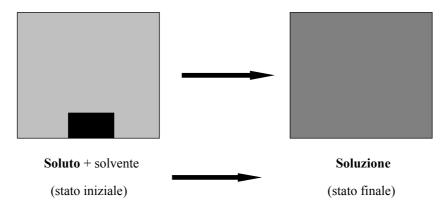
Premessa

La soluzione è un miscuglio omogeneo liquido, solido o gassoso in cui due o più i componenti sono distribuiti uniformemente in esso. Per motivazioni storiche la sostanza meno abbondante del miscuglio è chiamata soluto (che è sciolto), mentre quella più abbondante è detta solvente (che scioglie).

In questa trattazione vengono considerate soltanto particolari aspetti delle soluzioni liquide.

In definitiva, la dissoluzione di un soluto in un solvente dipende dalle proprietà chimiche e fisiche del solvente e da quelle del soluto.

La dissoluzione è caratterizzata da uno stato iniziale, in cui si distingue il soluto dal solvente (sistema in evoluzione), e da uno stato finale, caratterizzato da un sistema omogeneo che si chiama soluzione (sistema che ad una data temperatura rimane stabile nel tempo).



Il passaggio del sistema dallo stato iniziale (eterogeneo) allo stato finale (omogeneo) richiede un certo tempo che dipende da diversi fattori, tra cui la superficie di contatto offerta dalle particelle di soluto, la temperatura e la concentrazione.

La capacità di una sostanza di formare una soluzione con un'altra sostanza in termini generici viene detta solubilità. Data una certa quantità di solvente, aggiungendo quantità gradualmente crescenti di soluto, ad una data temperatura, si raggiunge una certa soglia di dissoluzione oltre la quale il soluto si deposita al fondo (**corpo di fondo**).

Per dare, allora, significato quantitativo all'argomento si definisce la **solubilità S**, ad una data temperatura, la quantità massima espressa in grammi di una sostanza che si scioglie in 100 grammi di solvente puro. Quando si supera la solubilità S, a quella temperatura, si viene ad avere un corpo di fondo e la soluzione si dice satura.

Similia similibus solvuntur è la regola empirica degli alchimisti medievali secondo la quale se un soluto e un solvente hanno affinità formano una soluzione. Oggi diciamo che, se le due sostanze sono caratterizzate da un legame chimico

^{*}già docente ordinario di "Chimica e tecnologie chimiche" nelle Scuole statali superiori e Supervisore di tirocinio nonché docente a contratto di "Didattica della chimica" presso la SSIS dell'Università Roma Tre – ind. SN.

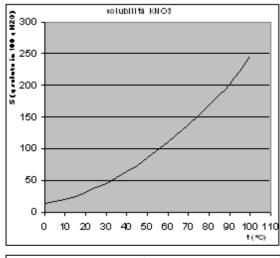
dello stesso genere, avviene la dissoluzione. La regola, in altre parole, si può formulare in questo modo: *una sostanza polare scioglie una sostanza polare, mentre una sostanza non polare scioglie una sostanza non polare*. È appena il caso di citare, come esempio, l'acqua che essendo un liquido polare discioglie tutti gli elettroliti e le sostanze molecolari polari o facilmente polarizzabili: l'acqua scioglie la glicerina (sostanza polare la cui solubilità è completa a 18°C), l'acqua non è miscibile con l'esano (sostanza apolare la cui solubilità in acqua a 20 °C è estremamente bassa: 0,0095 g/L).

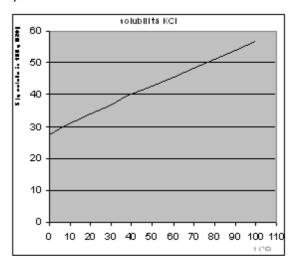
La solubilità S di una sostanza varia al variare della temperatura. Se in un piano cartesiano (t, S) si riportano le varie solubilità di una sostanza, determinate alle varie temperature considerate, si costruisce la curva di solubilità della sostanza. A tal proposito nella tabella 1 sono riportate le solubilità di alcuni elettroliti alle diverse temperature indicate (la solubilità è espressa in g di soluto per 100 g di H₂O):

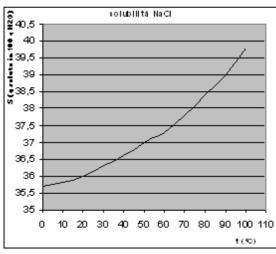
Tabella 1	1
------------------	---

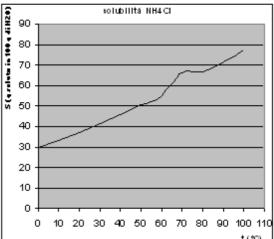
t°C)	NaCl	KCl	KNO3	NH4Cl
0	35,7	27,6	13,3	29,4
10	35,8	31	20,9	33,3
20	36	34	31,6	37,2
30	36,3	37	45,8	41,4
40	36,6	40	63,9	45,8
50	37	42,6	85,5	50,4
60	37,3	45,5	110	55,2
70	37,8	48,3	138	66,2
80	38,4	51,1	169	66,6
90	39	54	202	71,3
100	39,8	56,7	246	77,3

Con i dati della tabella, infatti, si costruiscono le curve di solubilità di ogni sostanza, da cui risulta evidente che, per le sostanze considerate, la solubilità aumenta al crescere della temperatura:









Due liquidi immiscibili o poco miscibili, non sottoposti ad agitazione, messi in un recipiente si stratificano in base alla loro densità: quello con densità maggiore si stratifica al fondo e quello con densità inferiore si dispone sopra di esso. La separazione dei due liquidi è facile se il recipiente ha alla base un adatto sistema di fuoriuscita (figura 1). Oppure si può eseguire l'operazione di prelievo del liquido soprastante con una pipetta Pasteur (se si tratta di piccoli volumi). Questo fatto può essere sfruttato per l'estrazione di una sostanza da una data soluzione.

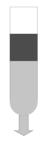


Figura 1.

L'estrazione con solvente è un metodo che permette, ad una data temperatura, di estrarre il soluto X da una soluzione con un opportuno solvente (immiscibile con la soluzione), nel quale il soluto è più solubile sulla base di un rapporto tra le concentrazioni del soluto in ciascuno dei due solventi. Tale rapporto è detto coefficiente di ripartizione che viene generalmente indicato con la lettera K.

În pratica, si forma un sistema costituito da due strati, immiscibili tra loro, in ognuno dei quali il soluto si distribuisce in maniera definitiva. Anche questo processo è caratterizzato da uno **stato iniziale** (fig. 2), in cui ancora si distingue la soluzione dal solvente puro (sistema in evoluzione), e da uno **stato finale** (fig. 3), contrassegnato da due sistemi omogenei (che ad una data temperatura rimangono stabili nel tempo).

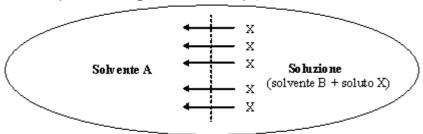


Figura 2. Sistema iniziale in evoluzione

Il raggiungimento dell'equilibrio dipende dall'area della superficie dell'interfaccia e dalla distanza che le particelle di soluto devono percorrere, oltre che dalla loro mobilità.

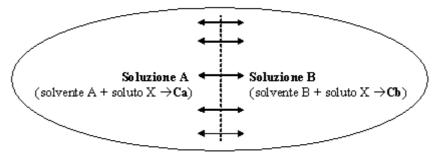


Figura 3. Sistema in equilibrio

In definitiva, l'estrazione richiede un certo tempo fino a quando non si ripristina l'equilibrio dettato dalla costante K di ripartizione

$$K = Ca / Cb$$

dove Ca è la concentrazione del soluto nella soluzione A e Cb è quella nella soluzione B.

Se si tiene conto della **solubilità S**, che esprime, a temperatura costante, la concentrazione massima che un soluto può raggiungere in un dato solvente, il coefficiente di ripartizione **K** si può esprimere anche con la seguente formula

$$K = Sa / Sb$$

dove Sa e Sb sono le solubilità rispettive del soluto nei due liquidi.

Per tutta l'estensione della superficie di contatto delle due fasi liquide, il soluto X passa dalla soluzione A al solvente puro con una certa velocità sulla base dei fattori indicati (figura 2), fino a che non si stabilisce la situazione di equilibrio (figura 3).

Per esempio, ad un sistema di due strati liquidi immiscibili, tetracloruro di carbonio ed acqua, si aggiunge iodio (solido). Questo si distribuisce tra i due strati sulla base della solubilità dello iodio in ciascuno dei due liquidi. Lo stesso si verifica se si prepara una soluzione di iodio in acqua e poi si aggiunge tetracloruro di carbonio.

A temperatura ambiente il coefficiente di ripartizione² corrisponde al raggiungimento dell'equilibrio:

$$\label{eq:Kappa} \mathrm{K} = \begin{array}{c} -\frac{\mathrm{Concentrazione~dello~iodio~in~CCl_4}}{-\frac{\mathrm{Concentrazione~dello~iodio~in~H_2O}}{-\frac{\mathrm{Concentrazione~dello~iodio~in~H_2O}}} = 85.1$$

Ciò vuol dire che a parità di volume dei due solventi, tetracloruro di carbonio e acqua, la quantità dello iodio nel solvente organico è 85,1 volte più elevata di quella che lo stesso soluto raggiunge nell'acqua.

Questo permette, dato che la solubilità dello iodio¹ in acqua a 20°C è 0,029 g/100 g di H2O, dal valore di K di determinare, in un sistema in equilibrio, la solubilità dello iodio in tetracloruro di carbonio:

$$C(I_2 \text{ in } CCl_4) = 85,1*0,029 \text{ g}/100 \text{ g H}_2O = 2,47 \text{ g}/100 \text{ g } CCl_4.$$

Quanto detto si può provare, in termini qualitativi, praticamente e facilmente, versando volumi identici di tintura di iodio, diluita con acqua, in due provette aventi dimensioni uguali e aggiungendovi circa un ugual volume di olio di oliva.

L'olio avendo una densità inferiore si dispone in alto, mentre la soluzione iodica si stratifica in basso.

Lasciando immobile una provetta e agitando l'altra, si osserva che in quest'ultima, dopo averla lasciata immota per un certo tempo, lo strato oleoso si colora di rosso scuro molto più velocemente della prima. In definitiva, senza agitazione l'estrazione dello iodio richiede molto tempo (diversi giorni!).

Quanto detto si può osservare nella figura 4:

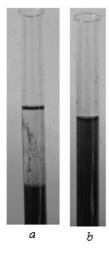


Figura 4. a) senza dibattimento, b) con dibattimento

Questo fatto sperimentale lascia supporre che la velocità di ripartizione sarà più grande se si aumenta la superficie di contatto tra i due strati immiscibili. Lo sbattimento del sistema, infatti, favorisce l'estrazione in termini temporali producendo un'emulsione, cioè lo strato di olio si suddivide in tante minute goccioline disperse nello strato acquoso. Questo vuol dire che la superficie di contatto tra i due liquidi non è più la superficie corrispondente alla sezione della provetta (Una provetta avente il diametro di 1,4 cm ha la sezione trasversale circolare la cui area è 1,54 cm²), ma è la somma delle superfici di tutte le goccioline formatesi e ogni gocciolina ha forma sferica. La superficie totale di tutte le goccioline sarà sicuramente maggiore di quella del singolo strato. Si riduce in questo modo notevolmente la distanza che le particelle di soluto devono percorrere (Se la provetta non si agita e il volume dello strato oleoso è 1 cm³, la distanza massima che le particelle di soluto devono percorrere nello strato oleoso è 0,65 cm) e il processo diventa più

veloce. Si può concludere allora che il dibattimento rende più rapido il trasferimento dello iodio dalla soluzione idroalcolica all'olio.

Valutazioni geometriche

Le seguenti considerazioni di natura geometrica dimostrano la predetta conclusione intuitiva.

Una sferetta avente il raggio r = 1 mm ha la superficie $\mathbf{St} = 12,57$ mm² e il volume $\mathbf{V} = 4,19$ mm³. Si immagini, adesso, di rompere la sferetta in tante sferette ognuna delle quali ha il raggio r = 0,5 mm. Si avranno 8 sferette, in quanto il volume della sferetta V si distribuisce in n sferette di volume v: V = n*v da cui n = V/v. Ognuna di queste ultime ha una superficie S = 3,14 mm², ma la superficie totale è aumentata. Essa è raddoppiata. Infatti \mathbf{St} passa da 12,57 mm² a $\mathbf{St} = 25,13$ mm².

Se immaginiamo di continuare a frazionare ulteriormente e supponiamo di ottenere delle sferette dal raggio pari a un terzo del raggio della sferetta di partenza, facendo i calcoli, si ottiene un valore triplo della $\mathbf{St} = 37,70 \text{ mm}^2$ complessiva. È intuitivo pensare che aumentando ancora il frazionamento aumenti di conseguenza anche la superficie totale \mathbf{St} .

Nella tabella, infatti, sono riportati alcuni valori relativi al frazionamento del raggio unitario di partenza, e si nota che all'aumentare del frazionamento accrescendo il numero delle sferette, si sviluppa la loro superficie totale.

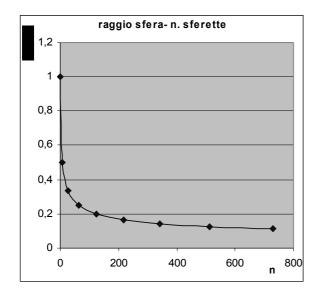
r (mm)	$s = 4r^2\pi \ (mm^2)$	$v = 4/3 r^3 \pi \ (mm^3)$	v (cm³)	n. particelle	St (mm²)
1	12,57	4,19	0,0042	1	12,57
0,5	3,14	0,52	0,00052	8	25,13
0,333	1,40	0,16	0,00016	27	37,70
0,25	0,79	0,066	6,55E-05	64	50,27
0,2	0,50	0,033	3,35E-05	125	62,83
0,167	0,35	0,019	1,94E-05	216	75,40
0,143	0,26	0,012	1,22E-05	343	87,96
0,125	0,20	0,0082	8,18E-06	512	100,53
0,111	0,16	0,0057	5,75E-06	729	113,10

Tabella 2

Trasferendo in un sistema di assi cartesiani il raggio in funzione del numero delle sferette (grafico 1), si osserva che dimezzando il raggio il numero delle particelle n è 2^3 , che dividendo il raggio in tre parti uguali il numero di particelle $n = 3^3$ e così via; per cui si può dedurre che se il raggio viene suddiviso in n parti il numero delle particelle ottenute sarà n^3

Riportando, inoltre, il raggio in funzione della **St** (grafico 2), si osserva l'esistenza di una proporzionalità inversa tra il numero di divisioni del raggio e la **St**.

Dimezzando, infatti, il raggio della sferetta iniziale la **St** raddoppia, se si divide il raggio della stessa sferetta in tre parti la **St** triplica, e così via.



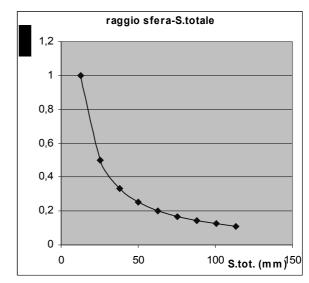
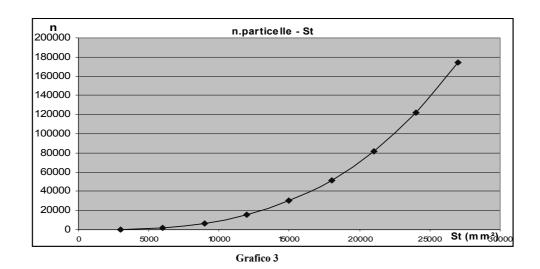


Grafico 1 Grafico 2

Sulla base di queste valutazioni teoriche di natura geometrica, se adesso, operando praticamente, si prende 1 cm 3 di olio (pari a 1000 mm 3) e si dibatte con 1 cm 3 di acqua fino ad avere delle goccioline di olio aventi ognuna il raggio r =1 mm a cui corrisponde il volume v = 4,19 mm 3 , sulla base dei dati riportati in tabella 2 si avranno n = 238,7 particelle a cui equivale una St = 3000 mm 2 . Se si dibatte ancora più energicamente, si avrà una frantumazione maggiore che può portare gradualmente ai dati raccolti in tabella 3. Da questa si evince che la **St** complessiva è inversamente proporzionale al raggio di ogni gocciolina. Dal grafico 3, invece, si deduce ovviamente che all'aumentare del numero delle particelle aumenta anche la superficie complessiva **St**.

Tabella 3

r (mm)	n part.= V/v	$v = 4/3 r^3 \pi \ (mm^3)$	St(mm ²)
1	238,7	4,19	3000
0,5	1909,9	0,523	6000
0,333	6445,8	0,156	9000
0,25	15278,9	0,0654	12000
0,2	29841,6	0,0335	15000
0,167	51566,2	0,0194	18000
0,143	81885,2	0,0122	21000
0,125	122230,9	0,00818	24000
0,111	174035,9	0,00575	27000



Aspetti quantitativi

Se si assume che il tempo di estrazione sia inversamente proporzionale alla superficie di contatto dei due liquidi, si può dire che, se non si dibatte il sistema, il tempo necessario al soluto per passare dalla soluzione al solvente risulterà molto elevato. In realtà, si può constatare molto facilmente che l'estrazione del soluto senza dibattimento è molto più lenta e in alcuni casi ci vogliono molte ore o addirittura diversi giorni per osservare una estrazione significativa.

Un esempio di quanto detto può essere offerto dall'estrazione dello iodio, disciolto in una miscela idroalcolica (tintura di iodio) di colore rosso-violetto, con olio di oliva (o di soia o altro).

Questo fatto può essere dedotto dal cambiamento di colore dell'olio che passa da un colore giallo-chiaro a uno rossobruno, molto caratteristico.

Se si prende una provetta avente il diametro di 1,4 cm, la sua sezione trasversale come già detto è un cerchio avente l'area = 1,54 cm². Questo vuol dire che se si aggiunge alla soluzione idroalcolica di iodio, già presente nella provetta, 1 cm³ di olio, questo si disporrà al di sopra della soluzione in quanto la sua densità è minore di quella della miscela idroalcolica. Se non si dibatte, l'estrazione dello iodio, da parte dell'olio attraverso un'interfaccia avente la superficie di 1,54 cm² pari a 154 mm², sarà molto lenta.



Osservando quello che succede dibattendo i due liquidi, si può constatare che l'olio si è suddiviso in tante goccioline. Ciò significa che la superficie di contatto tra i due liquidi non è più la superficie corrispondente alla sezione della provetta, ma è la somma delle superfici di tutte le goccioline formate. Se, quindi, si dibatte fino ad avere ipoteticamente goccioline aventi, ad esempio, il raggio di 1 mm, si avrà complessivamente una superficie di contatto Sc pari a 3000 mm², circa 20 volte più elevata. Se si dibatte ulteriormente si avrà presumibilmente un frazionamento maggiore. Supponendo, in questo caso, che l'unico fattore* che gioca un ruolo fondamentale sull'estrazione sia la superficie di contatto in quanto è diminuito notevolmente il "cammino" che il soluto deve percorrere, posto uguale a uno il tempo generico di estrazione senza dibattimento, con il dibattimento esso diventerà un ventesimo di quel dato valore. Se si dibatte ulteriormente si aumenterà la superficie di contatto e conseguentemente diminuirà il tempo di estrazione (tabella 4 e grafico 4).

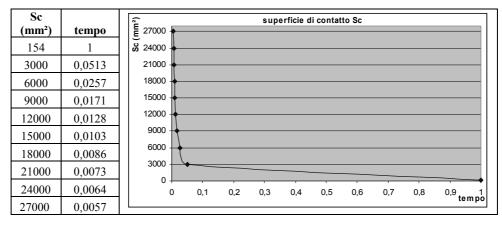


Tabella 4 Grafico 4

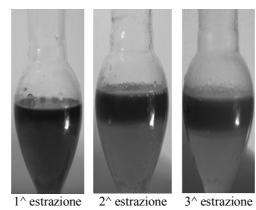
Lasciandolo a riposo, il sistema tenderà a ristabilire la separazione dei due strati. Questa volta però lo strato superiore avrà un colore tendente al rosso scuro, mentre quello inferiore si sarà parzialmente scolorito:



Se, adesso, con una pipetta Pasteur si preleva tutto lo strato oleoso superficiale e, al suo posto, si versa un ugual volume di olio, dibattendo allo stesso modo, si estrarrà altro iodio. Operando più volte, nel modo descritto, si potrà estrarre quasi completamente tutto lo iodio presente nella soluzione idroalcolica.

^{*} In effetti, c'è da considerare oltre alla superficie di contatto, anche la distanza che deve essere percorsa dalle particelle di iodio per arrivare a riempire tutto lo spazio a disposizione offerto dalla fase oleosa.

Le seguenti figure illustrano quanto detto:



Si osservi che la soluzione idroalcolica sottostante, passando dalla prima alla terza estrazione, si decolora vieppiù. Fatta questa premessa, lavoriamo adesso con la tintura di iodio.

La tintura di iodio contiene il 7% m/V di iodio in una soluzione il cui solvente, in 100 cm³ di tintura, è costituito da 93 cm³ di alcol etilico e di acqua q.b. (soluzione idroalcolica indicata con il pedice ia), ovvero 70 mg di iodio per cm³. Se si aggiungono per ogni cm³ della tintura 3 cm³ di acqua distillata, si avrà nella soluzione diluita una concentrazione di iodio pari a 17,5 mg/cm³.

Se si ipotizza che il rapporto **K** (coefficiente di ripartizione) delle concentrazioni dello iodio nei due liquidi, **Co** in olio e **Cia** in acqua-alcol, sia 20, risulta

$$Co/Cia = 20$$

Prendendo 5 cm³ della tintura di iodio diluita con acqua, essa conterrà una massa **Mia** = 87,5 mg di iodio. Aggiungendo 5 cm³ di olio di oliva e dibattendo il miscuglio ottenuto, lo iodio si ripartirà tra i due liquidi secondo il supposto coefficiente di ripartizione, per cui possiamo scrivere, indicando con **Mo** la massa di iodio estratta dall'olio:

$$\begin{cases} Mia + Mo &= 87,5 \\ Mo/5/Mia/5 &= 20 \end{cases}$$

da cui si ricava Mo = 20 Mia.

Risolvendo il sistema algebrico ottenuto con il metodo delle sostituzioni, si avrà

$$Mia + 20 Mia = 87.5$$
, cioè $Mia = 87.5/21 = 4.17$ e $Mo = 87.5 - Mia = 83.33$.

Si hanno dunque $83,33\,\text{mg}$ di iodio nell'olio, mentre $4,17\,\text{mg}$ di iodio sono rimasti nel solvente idroalcolico. Si ricavano, quindi i valori delle rispettive concentrazioni: Co = $16,67\,\text{mg/cm}^3$ nell'olio e Cia = $0,83\,\text{mg/cm}^3$ nella miscela idroalcolica, avendo ottenuto così un'estrazione pari a 95,24%.

Prelevando, adesso, lo strato di soluzione di iodio in olio con una pipetta Pasteur, e poi aggiungendo altri 5 cm³ di olio, possiamo scrivere

$$Mia + 20 Mia = 4,17$$
, ovvero $Mia = 4,17/21=0,20 e Mo = 3,97$

e le rispettive concentrazioni Cia = 0,040 mg/cm³ e Co = 0,79 mg/cm³, con un'estrazione pari a 99,77%. Operando come in precedenza e aggiungendo altri 5 cm³ di olio, si avrà Mia = 0,20/21= 0,0094 e Mo = 0,19 e le rispettive concentrazioni Cia = 0,0019 mg/cm³ e Co = 0,038 mg/cm³. Dopo tre estrazioni rimangono nel solvente idroalcolico 0,0019 mg su 87,5 mg iniziali, e abbiamo ottenuto un'estrazione pari a 99,99%. I risultati (teorici) del procedimento seguito sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 5

estrazioni	inizio	1^	2^	3^	iodio totale
iodio in acqua-alcol (mg)	87,5	4,17	0,20	0,0094	
iodio in olio (mg)	0	83,33	3,97	0,19	87,49
C in acqua-alcol = Cia (mg/cm³)	17,5	0,83	0,040	0,0019	0,87
C in olio = Co (mg/cm³)	0	16,67	0,79	0,038	17,50
Co/Cia		20	20	20	20
% estrazione		95,24	99,77	99,99	

Dall'analisi dei dati consegue che una sola operazione non permette di eseguire un'estrazione completa, ma con più estrazioni si avrà un'estrazione quasi completa.

Metodologia didattica

Sulla base di quanto esposto, agli studenti (tenendo conto della fascia scolare, di una classe terza media al finire dell'a.s. o di un biennio di un istituto superiore) si potrebbe far osservare il fenomeno dell'estrazione sia con dibattimento del sistema che senza, usando liquidi facilmente reperibili (tintura di iodio in farmacia e olio di oliva o qualunque altro olio di semi) e, tramite una serie di domande, indurli operativamente e gradualmente a pervenire alle conclusioni sopra esposte:

- 1. Che cosa determina il dibattimento?
- 2. Su quali fattori influisce il dibattimento?
- 3. Quale osservazione permette di verificare qualitativamente che è avvenuta l'estrazione dello iodio da parte dell'olio?
- 4. In seguito all'osservazione del fenomeno, si può affermare, in termini qualitativi, che la solubilità dello iodio nei due liquidi sia la stessa? Perché?
- 5. Quale relazione c'è tra la distribuzione dello iodio tra le due fasi liquide e la diversa solubilità dello iodio in ciascuna di esse?
- 6. Per un dato valore presunto del coefficiente di ripartizione, si può valutare a estrazione avvenuta la quantità di iodio presente nella fase oleosa?
- 7. Se si toglie lo strato di olio con lo iodio estratto, cosa succede se si ripete l'estrazione?
- 8. Per estrarre la maggior parte di iodio dalla tintura conviene eseguire una o più estrazioni?
- 9. Tritando una foglia verde di un vegetale, con quale o quali delle seguenti sostanze liquide, acqua, acetone o metanolo, è possibile estrarne in maggiore quantità i pigmenti?

Bibliografia

- 1) N.A. Lange, Manuale di chimica, USES, Fi, 1970
- 2) S. Glasstone, Trattato di chimica-fisica, Manfredi editore, Mi, 1963
- 3) F. Bagatti e altri, Chimica, Zanichelli, Fi, 1996

Sitografia

http://www.wikipedia.it/