

2. Tehnici de separare. Extracția.

2.1. Generalități

Extracția este una dintre metodele de perspectivă de separare și concentrare. Procesul de extracția se bazează pe distribuția unui speciei de analizat (care prezintă interes) între două faze lichide imiscibile. De obicei, în practică, sunt utilizate sisteme în care o fază este o soluție apoasă, iar a doua este un solvent organic. Cu toate că experimental extracția a fost folosită pentru prima oară circa 200 ani în urmă, o dezvoltare furtunoasă această metodă a cunoscut abia la mijlocul secolului trecut în legătură cu elaborarea tehnologiilor nucleare. Lucrările în domeniul extracției oligoelementelor au fost efectuate, desigur, mai devreme. Bromul elementar a fost extras din 1825. În anii 60 ai secolului al XIX-lea, a fost propusă extracția tiocianaților metalici. Această metodă este folosită până în zilele noastre. În anii 1920, Fisher a investigat extracția ditizonaților metalelor și a relevat dependența distribuției elementelor de concentrația reactivului, a ionilor metalici și de hidrogen.

Kolthoff și Săndel pentru prima oară au încercat să elaboreze baza teoretică a extracției, propunând ecuația care descrie extracția chelaților. Mai târziu cercetările în acest domeniu au fost continuate de către Irwing și Williams care au pus în evidență chimismul majorității proceselor de extracție. Metodele moderne de extracție sunt destul de diverse. Practic toate tipurile de compuși chimici pot fi extrași din amestecuri policomponente. Metoda de extracția permite separarea sistemelor policomponente mai eficient și mai rapid decât aceasta se poate realiza prin alte metode. Metodele de extracție sunt potrivite pentru concentrarea absolută și relativă, extragerea oligoelementelor sau a matricei într-un extract, izolarea individuală și a grupelor de elemente. Efectuarea separării și concentrării prin metoda extracției nu necesită, de obicei, echipamente complexe și costisitoare. În laborator, aceasta este cel mai adesea o pâlnie separatoare. O extracție periodică se efectuează folosind o pâlnie. Soluția apoasă de probă și solventul organic sunt amestecate complet agitând manual sau folosind un dispozitiv mecanic. După separarea fazelor contactante imiscibile, faza inferioară este scursă din pâlnie drenată printr-un robinet. Agitația viguroasă este nedorită, deoarece poate duce la formarea emulsiilor stabile, ceea ce face dificilă separarea celor două faze. Dacă extracția speciei ce prezintă interes este incompletă, extragerea se repetă prin separarea fazelor și adăugarea unei noi porțiuni de fază organică.

Extracția este un proces fizic și chimic complex. Teoria extracției se află la hotarul dintre diferite ramuri ale chimiei: termodinamica chimică, teoria soluțiilor, cinetica chimică, chimia organică și chimia coordinativă. Pentru a descrie procesele de extracție, este necesar să se utilizeze și teoria transferului de masă. Scopul unei extracții este de a transfera cantitativ și

selectiv specia care prezintă interes din faza apoasă în faza organică. Pentru aceasta este necesar să fie create condițiile formării compușilor coordinativi respectivi (de exemplu, compușii coordinativi ai metalelor), sub forma cărora componentul poate fi trecut în faza organică.

Principalele avantaje ale metodei de extracție sunt selectivitatea ridicată și puritatea separării, capacitatea de a lucra atât cu concentrații ridicate, cât și cu concentrații mici, absența contaminării produsului, ușurința proiectării tehnologice și instrumentale, posibilitatea desfășurării unui proces continuu, automatizarea și, în cele din urmă, productibilitatea ridicată. Aceste caracteristici fac ca metoda de extracție să fie promițătoare pentru utilizare în diverse ramuri ale industriei. Aplicarea extracției se extind rapid. În prezent, se pot numi chimia analitică, radiochimia, tehnologia nucleară, tehnologia metalelor neferoase și rare. În plus, trebuie remarcat importanța mare a extracției în scopuri pregătitoare și analitice în cercetarea științifică, de exemplu, în studiul proceselor de complexare și starea substanțelor în soluții. Dezvoltarea metodelor de extracție a atins o astfel de etapă încât, în prezent, este posibilă extragerea oricărui element sau separarea oricărei perechi de elemente utilizând diferite sisteme de extracție sau alegând condițiile de extracție corespunzătoare.

Pentru a prezice capacitatea diferitor compuși de a participa în procesul de extracție în anumite condiții, se folosesc realizările termodinamicii, chimiei coordinative, teoriei soluțiilor și chimiei organice. Prin urmare, rezultatele cercetărilor din domeniul sistemelor de extracție contribuie la dezvoltarea chimiei în general.

2.2. Tipuri de sisteme de extracție

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

- *extracția solid – lichid (elutriere);*
- *extracția lichid – lichid;*
- *extracția gaz – lichid.*

Extracția solid-lichid urmărește separarea unei substanțe organice într-un anumit solvent în care componentul este solubil. Un solvent bun pentru extracție solid-lichid 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;
- să nu fie toxic.

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 Buchner și flacon Erlenmayer de vid pentru realizarea filtrării.

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

Procedeeul Soxhlet

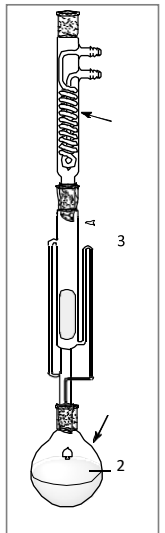
Pe scară largă se aplică extracția continuă în aparatură specială (extractoare Soxhlet) în care, de obicei, solventul proaspăt este furnizat prin fierberea extractului.

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 trece 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 condensați 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 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 , alcooli, apa.

Extracția lichid-lichid

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

Terminologia de bază folosită în extracția lichid - lichid:

- extracție – proces fizico-chimic de trecere a speciei sau grupului de specii ce prezintă interes din faza apoasă în faza organică;
- faza de extras – soluția apoasă din care trebuie separată specia care prezintă interes;
- faza extractoare – solventul organic care conține în formă dizolvată reactivul ce interacționează cu specia de extras formându-se compusul care trece în faza organică;
- extragent sau extractant - substanța chimică care este dizolvată în faza organică și care formează cu specia de analizat compusul chimic care trece din faza apoasă în faza organică;

- extract – faza organică care conține forma speciei extrase din faza apoasă și separată de aceasta;
- componentul extras – compusul care se formează la contactarea fazei apoase cu extragentul și trece în faza organică;
- diluant - un solvent inert (organic) utilizat pentru a îmbunătăți proprietățile fizice (densitate, vâscozitate etc.) sau de extracție (de exemplu, selectivitate) ale faze organice. Inertitatea se referă la incapacitatea de a forma compuși cu materialul de recuperat;
- rafinat - soluția apoasă după extragerea speciei respective și separată de faza organică.
- re-extracție - procesul de extracție inversă a unei substanțe dintr-un extract în faza apoasă;
- agent de re-extracție - o soluție (de obicei apoasă sau numai apă) utilizată pentru a extrage o substanță dintr-un extract;
- re-extract - o fază separată (de obicei apoasă) conținând o substanță extrasă din extract ca urmare a re-extracției;
- desalinizare - îmbunătățirea extracției unei substanțe prin adăugarea unui electrolit, care contribuie la formarea unui compus extractibil în faza apoasă.

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

- să solubilizeze foarte bine substanța de extras;
- să fie, pe cât posibil, imiscibil 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.

În extracția lichid – lichid deosebim două tipuri de sisteme:

Sisteme de extracție tip I. În aceste sisteme de extracție, solvenții organici sau amestecurile lor sunt folosiți ca fază organică și soluțiile apoase sunt utilizate ca fază apoasă. Utilizarea pe scară largă a unor astfel de sisteme de extracție se datorează costului redus a apei ca solvent, miscibilității sale limitate cu mulți solvenți organici și faptului că în majoritatea covârșitoare a cazurilor, specia care urmează să fie extrasă este fie inițial într-o soluție apoasă, fie este transferată într-o stare solubilă în apă în timpul preparării probei de analizat.

În unele cazuri, sistemele de extracție de tip I nu sunt adecvate pentru funcționare, în acest caz sunt utilizate sisteme de extracție de tip II.

Sisteme de extracție tip II. În aceste sisteme de extracție în calitate de faza nepolară, se utilizează o hidrocarbură alifatică, în timp ce a doua fază este fie un solvent organic polar, fie soluția sa apoasă, fie o soluție de halogenură de zinc într-un solvent organic polar. De regulă, hidrocarburile cu fierbere scăzută, în special hexanul, heptanul, octanul, ciclohexanul sau eterul de petrol, sunt cel mai des utilizate ca hidrocarbură alifatică.

2.3. Factorii care îmbunătățesc procesul de extracție

Pentru eficientizarea procesului de extracție a unei specii chimice este necesar de îndeplinit un șir de condiții printre care se poate de evidențiat:

1. Pentru ca ionul metalic și alte particule cu sarcină electrică să treacă cât mai cantitativ în faza organică, sarcina acestuia trebuie neutralizată. Aceștia pot fi legați în compuși coordinativi electroneutri sau forma asociații de ioni care se extrag.

2. Extracția este posibilă dacă solubilitatea compusului extras un solventul organic este mai mare decât în apă; cu cât energia de solvatare este mai mare, iar energia de hidratare este mai mică, cu atât recuperarea este mai bună.

3. Pentru ca un compus să fie foarte solubil într-un solvent organic, acesta trebuie să fie hidrofob, adică ar trebui, de regulă, să fie lipsit de grupări hidrofile ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ etc.) iar partea organică externă a chelaților să fie cât mai voluminoasă pentru a bloca partea hidrofilă a moleculei.

4. Odată cu creșterea dimensiunilor moleculare ale compusului extras, recuperarea crește de obicei, deoarece moleculele mari deformează mai puternic structura apei.

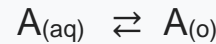
5. Extracția este facilitată de „solvatarea” ionului metalului de către moleculele extragentului. De exemplu, extracția cadmiului, cobaltului și a altor ioni dublu încărcăți formează cu 8 - oxichinolina compușii cu compoziția $\text{Me}(\text{Ox})_2 \cdot n\text{HOx}$ care asigură extragerea în cloroform.

6. La extragerea asociaților ionici, sarcina și dimensiunea ionilor sunt importante: extracția se înrăutățește odată cu creșterea sarcinii și micșorarea dimensiunii ionilor. În condiții egale de regulă mai bine se extrag ionii monovalenți, mai slab cei bivalenți și încă mai slab ionii trivalenți.

7. În condiții egale, se extrag mai bine compușii coordinativi care au o stabilitate mai înaltă.

2.4. Legile de bază ale extracției lichid - lichid

Distribuția substanței A în condiții de echilibru într-un sistem format din două faze lichide imiscibile poate fi reprezentată cu ecuația:



Schimbarea energiei Gibbs pentru echilibru eterogen este descrisă cu ecuație:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \cdot \ln \frac{(a_A)_{(o)}}{(a_A)_{(aq)}} \quad (2.1)$$

Deoarece în condiții de echilibru $\Delta G = 0$, obținem:

$$\Delta G^o = -RT \cdot \ln \frac{(a_A)_{(o)}}{(a_A)_{(aq)}}$$

$$\frac{(a_A)_{(o)}}{(a_A)_{(aq)}} = e^{-\Delta G^o/RT} = K_D^o \quad (2.2)$$

Prin urmare, rezultă că la temperatură și presiune constante, raportul dintre activitățile aceleiași forme a unei substanțe dizolvate în aceste faze este valoare constantă (legea distribuției Nernst). Se numește valoarea K_D^o constantă termodinamică de distribuție. În condiții reale, deoarece coeficienții de activitate, în special în faza organică, sunt rar cunoscuți, se utilizează constanta de distribuție reală:

$$K_D = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(aq)}} \quad (2.3)$$

Valoarea limitantă K_D găsită la puterea ionică $I \rightarrow 0$ este aproape de constantă termodinamică de distribuție. Dacă ambele faze sunt soluții saturate în raport cu substanța dizolvată, iar substanța extrasă există într-o singură formă, atunci la echilibru constanta de distribuție este egală ce raportul solubilităților în faza organică și faza apoasă:

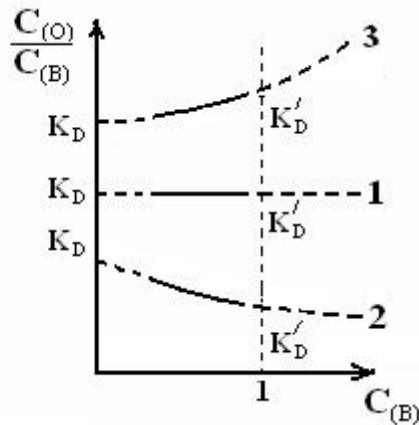
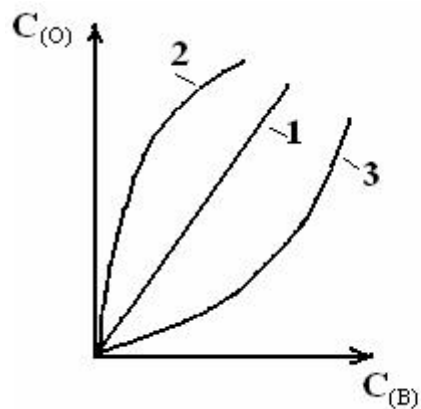
$$K_D = \frac{S_{(A)(o)}}{S_{(A)(aq)}} \quad (2.4)$$

unde $S_{(o)}$ și $S_{(aq)}$ sunt solubilitățile substanței în fazele organică și apoasă respectiv.

Valoarea constantei de distribuție depinde de natura substanței care urmează să fie distribuită și a extractantului, precum și de temperatura la care se efectuează extracția și nu depinde de concentrațiile la echilibru ale substanței extrase și de volumele fazelor.

Pentru a găsi constanta de distribuție, se efectuează o serie de experimente pentru extragerea substanței la diferite concentrații inițiale și, prin urmare, la echilibru. În acest caz, este necesar să se investigheze o gamă cât mai largă de concentrații de echilibru. Pe baza datelor experimentale obținute, se trasează dependența grafică $C_{(o)} = f(C_{(aq)})$. Aceste dependențe sunt utile mai ales când concentrațiile speciei respective în faza organică $C_{(o)}$ și în faza apoasă $C_{(aq)}$ (B) diferă cu câteva ordine sau când substanța studiată se află într-o stare asociată într-una dintre faze.

Cel mai des se obțin trei tipuri de dependențe $C_{(A)(o)} = f(C_{(A)(aq)})$ (figura 2.1).



1) Substanța extrasă la echilibru nu formează asociați nici în una din fazele contactante. În aceste cazuri, dependența $C_{(o)}$ de $C_{(aq)}$ reprezintă grafic o linie dreaptă care trece prin originea coordonatelor (Figura 2.1, 1). Tangenta unghiului acestei drepte este egală cu constanta de distribuție:

$$C_{(A)(o)} / C_{(A)(aq)} = K_d = \operatorname{tg} \alpha \text{ și } C_{(A)(o)} = K_D \cdot C_{(A)(aq)} \quad (2.5)$$

Ecuția acestei drepte în realitate reprezintă ecuația izotermei

extracției. Raportul $C_{(o)} / C_{(aq)}$ rămâne constant, egal cu constanta de distribuție.

2) Substanța extrasă formează un asociat (dimer) în solventul organic. $nA_{(aq)} \rightleftharpoons A_{n(o)}$

Graficul dependenței lui $C_{(o)}$ de $C_{(aq)}$ este o curbă cu o convexitate orientată spre axa ordonatelor (Figura 2.1. 2). Nici valorile individuale $C_{(o)}$ și $C_{(aq)}$ corespunzătoare, nici întreaga curbă nu permit să se determine direct constanta de distribuție. În așa cazuri distribuția se descrie cu ecuația lui

Șilov:

$$K_D' = \frac{C_{(A)(o)}}{C_{(A)(aq)}^n} \quad (2.6)$$

Figura 2.1. Izotermele extracției. Figura 2.2. Dependentele $\frac{C_{(o)}}{C_{(aq)}}$ de $C_{(aq)}$. K_D^i nu este egală cu constanta reală de distribuție. Așa egalitate poate fi numai dacă $n = 1$. Dacă asociatul se formează în faza organică atunci $n > 1$. $K_D^i < K_D$.

În cazul 3 substanța extrasă formează asociat în soluție apoasă și respectiv vom avea:

$$K_D^i = \frac{C_{(A)(o)}^n}{C_{(A)(aq)}} \quad (2.7)$$

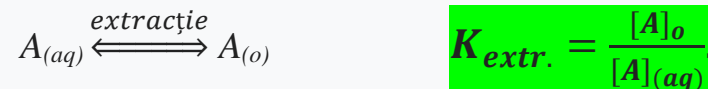
În așa caz constanta aparentă de extracție $K_D^i > K_D$.

Extracția este privită ca distribuția unui solut între două faze. Prin urmare, la fel ca alte echilibre eterogene, extracția respectă regula fazei Gibbs

$$N + F = K + 2,$$

unde F este numărul de grade de libertate, adică numărul parametrilor independenți (P , T , C) care permit descrierea sistemului; N este numărul de faze; K este numărul de componente a sistemului.

Numărul gradelor de libertate reprezintă numărul parametrilor, care pot varia în anumite intervale, fără a duce la dispariția uneia din faza sau la apariția unei faze noi. Astfel, numărul de grade de libertate este determinat de numărul de componente și faze în conformitate cu ecuația $F = 2 + K - N$. În sistemul de extracție substanța dizolvată se repartizează între două faze lichide imiscibile. Astfel N este egal cu 2, numărul componentelor $K = 3$. Atunci $F = 2 + 3 - 2 = 3$. Dacă extracția se realizează la presiune P și temperatură T constante, mai rămâne un singur grad de libertate – concentrația substanței în una din fazele contactante. La echilibru sistemului de extracție la presiune și temperatură constante raportul concentrațiilor substanței dizolvate în două faze reprezintă o mărime constantă:

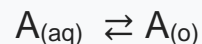


Această expresie nu corespunde realității deoarece raportul concentrațiilor substanței în două faze la echilibru nu depinde de concentrația totală a substanței. Această necorespondere apare din cauza că expresia nu exprimă termodinamica procesului și plus la aceasta nu ține cont de reacțiile de asociere și disociere.

2.5. Calcularea unor caracteristici cantitative ale extracției lichid - lichid

Un interes practic sporit reprezintă posibilitatea efectuării calculelor a unor caracteristici cantitative a proceselor de extracție cu scopul determinării condițiilor optime pentru atingerea parametrilor programați în cazurile aplicării extracției în analiza chimică. Astfel de calcule sunt posibile dacă pot fi determinate concentrațiile în fazele procesului de extracție, sau măcar în una din faze, și volumele fazelor. Cum a fost menționat anterior, echilibrul procesului de distribuție a unei specii între două faze imiscibile se caracterizează prin constanta de distribuție K_D , însă această caracteristică nu corespunde realității dacă specia extrasă există în una din faze sub câteva forme.

1. O caracteristică mai adecvată este coeficientul de distribuție D .



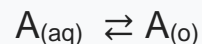
$$D = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(aq)}} = \frac{C_{(A)(o)}}{C_{(A)(aq)}} \quad (2.7)$$

unde $C_{(A)(o)}$ și $C_{(A)(aq)}$ reprezintă concentrațiile sumare a tuturor formelor speciei A în fazele organică și apoasă.

Dacă valoarea maximală a coeficientului de distribuție D nu depinde de concentrația inițială în faza de extras a speciei extrase, aceasta dovedește că specia nu participă în alte reacții. Valoarea coeficientului D depinde de $[H^+]$ în sistema de extracție, pe când K_D nu depinde.

Coeficientul de distribuție D nu arată în ce măsură specia de analizat trece în faza organică deoarece nu ține cont de volumele fazelor sistemului de extracție.

2. Gradul de extracție (R) arată ce parte din specia de analizat trece în faza organică (se extrage):



$$R = \frac{v_{(A)(o)}}{v_{(A)(init.)}}; \quad (2.8)$$

$$v_{(A)(o)} = [A]_{(o)} \cdot V_{(o)}; \quad (2.9)$$

$$v_{(A)(init.)} = C_{(A)}^0 \cdot V_{(aq)} = [A]_{(o)} \cdot V_{(o)} + [A]_{(aq)} \cdot V_{(aq)}; \quad (2.10)$$

unde $C_{(A)}^o$ este concentrația specie analizate în soluția apoasă inițială (faza de extras).

$$R = \frac{[A]_{(o)} \cdot V_{(o)}}{[A]_{(o)} \cdot V_{(o)} + [A]_{(aq)} \cdot V_{(aq)}} \quad (2.11)$$

Împărțim numărătorul și numitorul la $[A]_{(aq)} \cdot V_{(o)}$:

$$R = \frac{\frac{[A]_{(o)} \cdot V_{(o)}}{[A]_{(aq)} \cdot V_{(o)}}}{\frac{[A]_{(o)} \cdot V_{(o)} + [A]_{(aq)} \cdot V_{(aq)}}{[A]_{(aq)} \cdot V_{(o)}}} = \frac{D}{D + \frac{V_{(aq)}}{V_{(o)}}} \quad (2.12)$$

Dacă notăm raportul $\frac{V_{(o)}}{V_{(aq)}}$ cu r și înlocuim în 2.12 obținem:

$$R = \frac{D}{D + 1/r} \quad (2.13)$$

Unde D este coeficientul de distribuție a speciei analizate între fazele sistemului de extracție.

Dacă se efectuează mai multe extracții atunci după prima extracție vom avea:

$$v_{(A)_{init}} = C_{(A)}^o \cdot V_{(aq)} = [A_1]_{(o)} \cdot V_{(o)} + [A_1]_{(aq)} \cdot V_{(aq)} \quad (2.14)$$

Din expresia $D = \frac{[A_1]_{(o)}}{[A_1]_{(aq)}}$ exprimăm $[A_1]_{(o)} = D \cdot [A_1]_{(aq)}$ și înlocuim în 2.14:

$$C_{(A)}^o \cdot V_{(aq)} = D \cdot [A_1]_{(aq)} \cdot V_{(o)} + [A_1]_{(aq)} \cdot V_{(aq)} \quad (2.15)$$

Acum din 2.15 exprimăm concentrația speciei analizate care a rămas în soluția apoasă după o extracție:

$$[A_1]_{(aq)} = \frac{C_{(A)}^o \cdot V_{(aq)}}{D \cdot V_{(o)} + V_{(aq)}} = \frac{C_{(A)}^o}{D \cdot r + 1} \quad (2.16)$$

Analog după două extracții vom avea: $[A_2]_{(aq)} = \frac{[A_1]_{(aq)}}{D \cdot r + 1} = \frac{C_{(A)}^o}{(D \cdot r + 1)^2}$ (2.17)

După m extracții concentrația speciei analizate în faza apoasă (în rafinat) poate fi determinată cu formula:

$$[A_m]_{(aq)} = \frac{C_{(A)}^0}{(D \cdot r + 1)^m} \quad (2.18)$$

Pentru a obține formula de calcul a numărului de extracții necesare de efectuat pentru a diminua concentrația speciei extrase rămase în faza apoasă (în rafinat) până la mărimea solicitată exprimăm din formula 2.18 $(D \cdot r + 1)^m$:

$$(D \cdot r + 1)^m = \frac{C_{(A)}^0}{[A_m]_{(aq)}} \quad (2.19)$$

și din 2.19 exprimăm numărul de extracții m :

$$m = \frac{\lg\left(\frac{C_{(A)}^0}{[A_m]_{(aq)}}\right)}{\lg(D \cdot r + 1)} \quad (2.20)$$

Exemplu de calcule: Pentru a extrage 99% de specie din soluția apoasă în fază organică trebuie să treacă 99 de părți de specie, iar în rafinat să rămână o parte. Astfel raportul $\frac{C_{(A)}^0}{[A_m]_{(aq)}} = 99$ iar $\lg 99 = 1,996 \sim 2$. Am primit că pentru a extrage 99% de specie din faza apoasă este necesare de efectuat: $\frac{2}{\lg(D \cdot r + 1)}$ extracții.

$$\text{Dacă: } D \cdot r = 1 \Rightarrow m = \frac{2}{0,3} = 6,67 = 7 \text{ extracții;}$$

$$D \cdot r = 5 \Rightarrow m = \frac{2}{0,78} = 2,56 = 3 \text{ extracții;}$$

$$D \cdot r = 10 \Rightarrow m = \frac{2}{1,04} = 1,92 = 2 \text{ extracții;}$$

$$D \cdot r = 100 \Rightarrow m = \frac{2}{2} = 1 \text{ extracție.}$$

Randamentul după m extracției poate fi exprimat cu expresia:

$$R_m = \frac{C_{(A)}^0 \cdot V_{(aq)} - [A_m] \cdot V_{(aq)}}{C_{(A)}^0 \cdot V_{(aq)}} \quad (2.21)$$

Dacă înlocuim în 2.21 cantitatea de specie care a rămas în rafinat după m extracții $[A_m]$ cu expresia 2.18 obținem formula cu care poate fi calculat randamentul extracției după m extracții consecutive:

$$R_m = \frac{C_{(A)}^0 \cdot V_{(aq)} - \frac{C_{(A)}^0}{(D \cdot r + 1)^m} \cdot V_{(aq)}}{C_{(A)}^0 \cdot V_{(aq)}} = 1 - \frac{1}{(D \cdot r + 1)^m} \quad (2.23)$$

Posibilitatea separării a două specii A și B este caracterizată de coeficientul de separare α :

$$\alpha_{(A/B)} = \frac{D_{(A)}}{D_{(B)}} \quad (2.24)$$

Cu cât valoarea coeficientului de separare α se deosebește mai mult de unitate (este cu mult mai mare sau cu mult mai mică), reiese că cu atât separarea este mai bună. Dacă α are valoarea egală cu 1 sau se deosebește puțin de unitate, atunci separarea este imposibilă.

O caracteristică care descrie procesul de separare a două specii prin extracție mai adecvat este factorul de îmbogățire S , care arată de câte ori raportul cantităților speciilor A și B în faza organică după extracție (în extract) depășește raportul cantităților de specii în soluția inițială sau S este numărul, cu care trebuie de înmulțit raportul cantităților speciilor în faza apoasă inițială pentru a obține raportul cantităților acestora în extract:

$$\frac{v_{(B)(aq)}}{v_{(A)(aq)}} \cdot S_{(B/A)} = \frac{v_{(B)(o)}}{v_{(A)(o)}} \quad (2.24)$$

De unde:

$$S_{(B/A)} = \frac{\frac{v^{(B)}(o)}{v^{(A)}(o)}}{\frac{v^{(B)}(aq)}{v^{(A)}(o)}} = \frac{v^{(B)}(o) \cdot v^{(A)}(aq)}{v^{(B)}(aq) \cdot v^{(A)}(o)} = \frac{R_{(B)}}{R_{(A)}} \quad (2.25)$$

Sau:

$$S_{(B/A)} = \frac{\frac{D_{(B)}}{D_{(B)} + \frac{1}{r}}}{\frac{D_{(A)}}{D_{(A)} + \frac{1}{r}}} \quad (2.26)$$

Dependența factorului de îmbogățire după m extracții de coeficientul de distribuție poate fi pusă în evidență înlocuind în expresia 2.25 R cu R_m din 2.23: $R_m = 1 - \frac{1}{(D \cdot r + 1)^m}$:

$$S_{(B/A)} = \frac{1 - \frac{1}{(D_{(B)} \cdot r + 1)^m}}{1 - \frac{1}{(D_{(A)} \cdot r + 1)^m}} \times \frac{(D_{(B)} \cdot r + 1)^m \cdot (D_{(A)} \cdot r + 1)^m}{(D_{(A)} \cdot r + 1)^m \cdot (D_{(B)} \cdot r + 1)^m} \quad (2.27)$$

Obținem:

$$S_{(B/A)} = \frac{[(D_{(B)} \cdot r + 1)^{m-1} \cdot (D_{(A)} \cdot r + 1)^m]}{[(D_{(A)} \cdot r + 1)^{m-1} \cdot (D_{(B)} \cdot r + 1)^m]} \quad (2.28)$$

Dacă r și m sunt egali cu 1 atunci:

$$S_{(B/A)} = \frac{(D_{(A)} + 1) \cdot D_{(B)}}{(D_{(B)} + 1) \cdot D_{(A)}} \quad (2.29)$$

Pentru o separare mai bună valoarea coeficientului de îmbogățire trebuie să se deosebească cât mai mult de unitate.

Pentru a pune în evidență ineficiența coeficientului de separare în comparație cu factorul de îmbogățire examinăm următoarea exemplu:

$$D_{(A)} = 10^4;$$

$$D_{(B)} = 0,1.$$

După o singură extracție cu volume egale de faze apoasă și organic coeficientul de separare primește valoarea:

$$\alpha_{(B/A)} = \frac{0,1}{10^4} = 10^{-5}$$

După valoarea coeficientului α separarea ar trebui să fie suficient de bună. Dacă însă determină randamentul speciilor A și B după o extracție cu volume egale, vedem ca se extrag 99,99% de specie A și 10% de specie B. Valoarea coeficientului de îmbogățire însă arată că separarea nu este atât de bună:

$$S_{(B/A)} = \frac{(10^4 + 1) \cdot 0,1}{(0,1 + 1) \cdot 10^4} = 0,1.$$

Dacă

$$D_{(A)} = 10^2;$$

$$D_{(B)} = 10^{-3}.$$

$$\alpha_{(B/A)} = \frac{10^{-3}}{10^2} = 10^{-5}.$$

$$S_{(B/A)} = \frac{(10^2 + 1) \cdot 10^{-3}}{(10^{-3} + 1) \cdot 10^2} = 10^{-3}$$

Randamentul extracției specie A este 99% iar a speciei B 1%. Are loc o separare mai bună.

Problema 1. Coeficientul de distribuție (D) la extracția solutului S , în sistemul apă-cloroform este 102. Volumele fazelor apoasă și organică sunt egale între ele. Determinați:

a) concentrația la echilibru a solutului în cloroform, dacă concentrația molară a solutului la echilibru, în faza apoasă este 0,005 (mol/L);

b) Calculați randamentul de extracție al solutului, dacă volumele celor două faze sunt egale.

Rezolvare:

1) Pentru calcularea concentrației în faza organică se pornește de la expresia matematică a coeficientului de distribuție:

$$D = \frac{[S]_{(o)}}{[S]_{(aq)}}$$

De unde se exprimă formula pentru calcularea concentrației solutului în faza organică:

$$[S]_{(o)} = D \cdot [S]_{(aq)} = 102 \cdot 0,005 = 0,51 \text{ (mol/L)}.$$

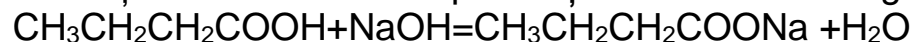
Randamentul după o extracție se calculează cu formula: $R = \frac{D}{D+1/r}$, $r = \frac{V_{(o)}}{V_{(aq)}} = 1$.

$$R(\%) = \frac{102}{102+1} \cdot 100 = 99,03(\%).$$

Problema 2 Se extrage acidul butiric din 20 mL soluție apoasă cu concentrația 0,1 mol/L cu 10 mL eter etilic. Conținutul de acid butiric rămas în rafinat după terminarea extracției s-a titrat cu 0,5 mL soluție NaOH de 0,0980 mol/L. Calculați randamentul după una și trei extracții.

Rezolvare:

1) Se determină cantitățile de acid în faza apoasă și trecută în faza organică:



$$v_{(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH})_{\text{iniț.}}} = 0,02 \cdot 0,1 = 0,002 \text{ (moli)};$$

2) Se determină concentrația și cantitatea de acid rămasă în faza apoasă după o extracție:

$$C_{(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH})} = \frac{0,5 \cdot 0,098}{20} = 2,45 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right);$$

$$v_{(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH})} = 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02 = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ (moli)}.$$

3) Se determinăm cantitatea de acid rămasă în faza organică și concentrația lui:

$$C_{(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH})} = 0,002 - 4,9 \cdot 10^{-5} = 1,951 \cdot 10^{-3} \text{ (moli)};$$

$$C_{(C_3H_7COOH)(o)} = \frac{1,951 \cdot 10^{-3}}{0,01} = 0,1951 \text{ (mol/L)}.$$

4) Se calculează valoarea coeficientului de distribuție a acidului butiric între eterul etilic și apă:

$$D = \frac{[C_3H_7COOH]_{(o)}}{[C_3H_7COOH]_{(aq)}} = \frac{0,1951}{2,45 \cdot 10^{-3}} = 79,6 = 80.$$

5) Se calculează randamentul după o extracție:

$$R_1(\%) = \frac{D}{D+1/r} \cdot 100\% = \frac{80}{80+0,5} \cdot 100\% = 99,38\%.$$

6) Se calculează randamentul după trei extracții:

$$R_3(\%) = \left(1 - \frac{1}{(D \cdot r + 1)^3}\right) \cdot 100\% = 1 - \frac{1}{41^3} \cdot 100\% = 99,999\%.$$

Problema 3. Cobaltul(II) se extrage din soluția apoasă sub formă de compus complex cu tiosemicarbazona 8-chinolinaldehidei în cloroform. Concentrațiile cobaltului(II) în fazele organică și apoasă după efectuarea unei extracții cu 100 mL de fază organică din 100 mL de fază de extras au fost determinate cu metoda spectrofotometrică de absorbție moleculară UV-VIS. Coeficientul molar al speciei cobaltului în faza organică este egal cu 2650, iar în faza apoasă cu 4520. Determinați valoarea coeficientului de distribuție a cobaltului între fazele organică și apoasă dacă absorbanta extractului înregistrată în cuva cu grosimea stratului absorbant 0,50 cm este egală cu 0,96, iar a rafinatului înregistrată în cuve cu $\ell = 2,00$ cm este 0,12. Calculați numărul de extracții consecutive (m) cu volumele indicate, necesare pentru: a) diminuarea concentrației cobaltului(II) în rafinat până la $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L; b) extragerea a 99,98% de cobalt din soluția apoasă.

Rezolvare:

1) Se determină concentrațiile cobaltului(II) în fazele apoasă și organică la echilibru pornind de la expresia matematică a legii de bază a absorbției luminii $A = \varepsilon \cdot C \cdot \ell$:

$$[Co(II)]_{(aq)} = \frac{A_{(Co(II))_{(aq)}}}{\varepsilon_{(Co(II))_{(aq)}} \cdot \ell} = \frac{0,12}{4520 \cdot 2} = 1,327 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)};$$

$$[Co(II)]_{(o)} = \frac{A_{(Co(II))_{(o)}}}{\varepsilon_{(Co(II))_{(o)}} \cdot \ell} = \frac{0,96}{2650 \cdot 0,5} = 7,245 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/L)}.$$

2) Se determină valoarea coeficientului de distribuție:

$$D = \frac{[Co(II)]_{(o)}}{[Co(II)]_{(aq)}} = \frac{7,245 \cdot 10^{-4}}{1,327 \cdot 10^{-5}} = 54,6.$$

3) Se determină concentrația Co(II) în soluția apoasă inițială. Deoarece volumele fazelor apoasă și organică sunt egale, concentrația în soluția apoasă inițială este egală cu suma concentrațiilor în fazele sistemului la echilibru

$$C_{(Co(II))_{(aq)}}^o = [Co(II)]_{(aq)} + [Co(II)]_{(o)} = 1,327 \cdot 10^{-5} + 7,245 \cdot 10^{-4} = 7,378 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/L)}.$$

4) Se determină numărul de extracție necesar pentru a diminua concentrația în faza apoasă până la $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L:

$$m = \frac{\lg\left(\frac{C_{(A)}^o}{[A_m]_{(aq)}}\right)}{\lg(D \cdot r + 1)} = \frac{\lg\left(\frac{7,378 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-6}}\right)}{\lg(54,6 \cdot 1 + 1)} = \frac{2,87}{1,745} = 1,64 = 2.$$

5) Se determină numărul de extracții necesar pentru a extrage 99,98% de cobalt(II). Deoarece formula de calcul reieșind din valoarea coeficientului de distribuție este mai complicată, determină ce concentrație vor alcătui 0,02 % de substanță în faza apoasă:

$$\begin{array}{l} 7,378 \cdot 10^{-4} \text{ -----} 100\% \\ x \text{ -----} 0,02\% \end{array}$$

$$x = \frac{7,378 \cdot 10^{-4} \cdot 0,02}{100} = 1,476 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/L)};$$

Se aplică formula care permite de calculat numărul de extracții necesare pentru a diminua concentrația în faza apoasă până la $1,476 \cdot 10^{-7}$ mol/L:

$$m_1 = \frac{\lg\left(\frac{7,378 \cdot 10^{-4}}{1,476 \cdot 10^{-7}}\right)}{\lg(54,6 \cdot 1 + 1)} = \frac{3,7}{1,745} = 2,12 = 3.$$

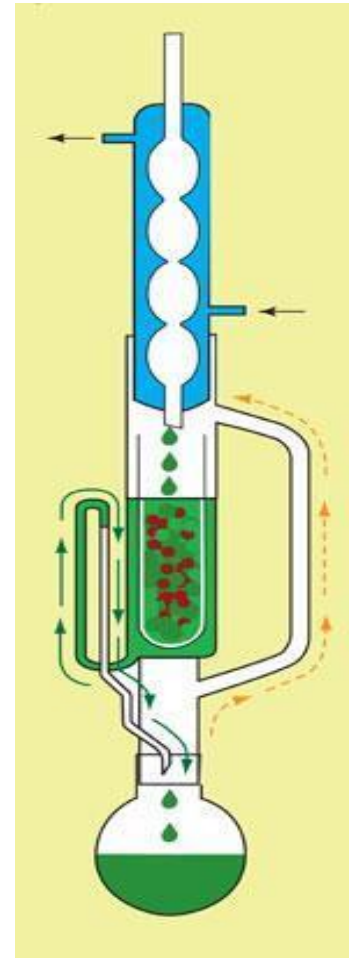
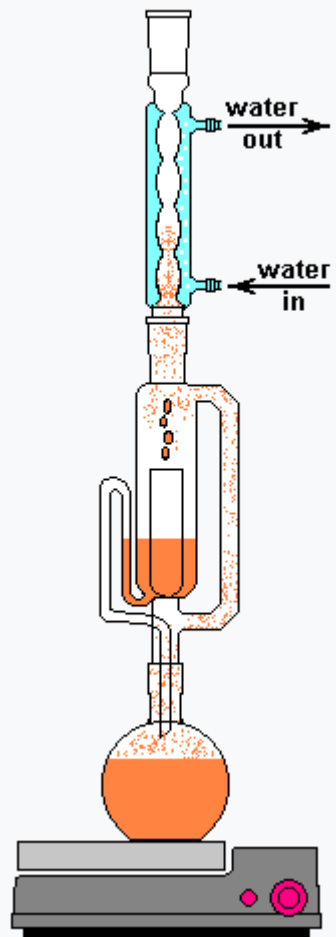
Numărul de extracții necesar pentru a atinge un anumit randament al extracției se poate de calculat exprimând formula de calcul a numărului de extracții din expresia:

$$R_m = 1 - \frac{1}{(D \cdot r + 1)^m};$$

$$\frac{1}{(D \cdot r + 1)^m} = 1 - R_m;$$

$$(D \cdot r + 1)^m \cdot (1 - R_m) = 1;$$

$$m = \frac{\lg 1 - \lg(1 - 0,9998)}{\lg(54,6 + 1)} = \frac{3,7}{1,745} = 2,12 = 3.$$



Extractoare Soxhlet