

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către _____

Vă facem cunoscut că, în ziua de 26.02.2021 la ora 11.00 în <http://meet.google.com/paw-bebo-pgn> , va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"SEPARAREA UNOR COMPUȘI NATURALI PRIN EXTRACȚIE ȘI PERTRACȚIE SINERGICĂ"

elaborate de doamna **Bompa Amalia Stela (căs.Voinea)** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Prof. Univ. Dr. Teodor Maluțan, Universitatea Tehnică "Gh Asachi" Iași | președinte |
| 2. Prof. Univ. Dr. Anca Irina Galaction, Universitatea de Medicină și Farmacie "Grigore T. Popa" Iași | conducător |
| de doctorat | |
| 3. Prof. Univ. Dr. Adelina Carmen Ianculescu, Universitatea Politehnica București | referent oficial |
| 4. Prof. Univ. Dr. Florin Dan Irimie, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca | referent oficial |
| 5. Prof. Univ. Dr. Dan Cașcaval, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași | referent oficial |

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică online a tezei de doctorat accesând link-ul: <http://meet.google.com/paw-bebo-pgn>.



RECTOR,

Prof. univ. dr. ing. Dan CAȘCAVAL

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
“GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI**



**SEPARAREA UNOR COMPUȘI NATURALI
PRIN EXTRACȚIE ȘI PERTRACȚIE SINERGICĂ**

Rezumatul tezei de doctorat

Candidat: Doctorand Bompă Amalia-Stela (căs. Voinea)

Conducător de doctorat: Prof.univ.dr.ing. Anca-Irina Galaction

IAȘI – 2021

Mulțumiri

În primul rând, aș dori să adresez cele mai sincere mulțumiri stimatei doamne conducător de doctorat Prof Dr. Ing. Anca I. Galaction pentru sfaturile, sprijinul, răbdarea, încurajările, modul de coordonare, permanenta îndrumare și pentru întregul efort depus pe toată durata de cercetare și elaborare a prezentei teze de doctorat. Toate realizările mele și experiența acumulată au fost posibile datorită îndrumării domniei sale, pentru care voi rămâne recunoscătoare toată viața.

Adresez alese mulțumiri, în egală măsură și domnului Prof. Dr. Ing. Dan Cașcaval pentru încrederea, recomandările, observațiile extrem de utile și pentru întregul suport acordat pe parcursul acestor ani de pregătire și cercetare științifică, deosebit de importanți din cadrul stagiului meu de doctorat.

De asemenea adresez mulțumiri deosebite doamnelor: Sef lucr. Dr. Ing. Lenuța Kloetzer și Sef lucr. Dr. Bioing. Mădălina Poștaru, pentru sfaturile, răbdarea, ajutorul și colaborarea eficientă în efectuarea studiilor experimentale precum și în elaborarea lucrărilor științifice din cadrul stagiului meu de pregătire.

Și, nu în ultimul rând, doresc să adresez sincere mulțumiri familiei mele pentru înțelegerea, răbdarea și tot sprijinul moral acordat în acești ani, fără de care nu aș fi reușit să finalizez această teză de doctorat.

Cu respect,

Amalia Bompa (cas. Voinea)

2021

CUPRINS

Introducere.....	4
I. <u>STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL SEPARĂRII ACIZILOR CARBOXILICI PRIN EXTRACȚIE REACTIVĂ SINERGICĂ ȘI PERTRACȚIE</u>	
I.1. Noțiuni introductive.....	7
I.2. Separarea unor compuși chimici prin extracție reactivă sinergică.....	23
2.1. Acizi carboxilici.....	23
2.2. Vitamine.....	36
2.3. Metale și elemente rare.....	42
I.3. Separarea unor compuși chimici prin pertracție	50
II. <u>CONTRIBUȚII ORIGINALE ÎN STUDIUL SEPARĂRII ACIZILOR CARBOXILICI PRIN EXTRACȚIE REACTIVĂ SINERGICĂ ȘI PERTRACȚIE</u>	
II.1. Obiectivele cercetărilor.....	59
II.2. Tehnica experimentală.....	61
II.2.1. Echipamente.....	61
II.2.2. Materiale și reactivi.....	66
II.2.3. Mărimi utilizate pentru descrierea și analiza proceselor studiate.....	70
II.3. Studiul extracției reactive sinergice a acidului pantotenic cu tri-n-octilamina și acid di-2-etilhexilfosforic în prezența sau absența unui modificador de fază.....	74
II.4. Extacția reactivă sinergică a acidului pantotenic cu un amestec de extractanți.....	93
II.5. Pertracția sinergică a acidului pantotenic.....	107

II.6. Extracția sinergică și transportul prin membrane lichide a acidului folic.....	120
II.7. Studiul separării acidului rozmarinic prin extracție reactivă sinergică....	133
Concluzii generale.....	149
Bibliografie.....	156

INTRODUCERE

Încă de la începutul dezvoltării ingineriei chimice și biochimice, procesele de separare au prezentat un interes deosebit, acestea fiind într-un progres continuu. Studiile efectuate în domeniu vizează creșterea performanțelor procedeele de separare pentru obținerea unor produse de puritate avansată, cu un consum scăzut de material și energie.

Acizii carboxilici sunt compuși chimici foarte utilizați în industria farmaceutică, chimică, alimentară și cosmetică. Datorită numeroaselor utilizări, obținerea și separarea acestora reprezintă un interes major pentru cercetătorii din domeniu. În cadrul tezei de doctorat sunt prezentate două procedee moderne de separare a compușilor carboxilici; și anume: extracția reactivă sinergică și pertracția. Aceste metode noi au avantaje net superioare tehnicilor clasice de separare.

Teza de doctorat își propune să aducă contribuții originale semnificative în ceea ce privește mecanismul de separare a unor compuși carboxilici (acidul folic, acidul pantotenic, acidul rozmarinic) prin extracție reactivă sinergică și pertracție sinergică (prin adăugarea de doi extractanți/agenți purtători sau prin adăugarea unui modifikator de fază în amestecul de extracție și pertracție).

În cadrul tezei, pentru stabilirea condițiilor optime de separare pentru fiecare sistem de extracție studiat, au fost analizate mecanismul de separare, cinetica procesului și factorii determinanți precum și modele matematice ce descriu procesele studiate.

PARTEA I

Stadiul actual al cercetărilor în domeniul separării acizilor carboxilici prin extracție reactivă sinergică și pertracție

La ora actuală, există cerințe din ce în ce mai mari în vederea obținerii unor compuși naturali cu aplicații în industria chimică, alimentară, cosmetică și farmaceutică. Aceste cerințe au dus la dezvoltarea proceselor de biosinteză care oferă posibilitatea obținerii cu eficiență ridicată a produșilor cu activitate biologică, datorită reducerii numărului de etape ale procesului tehnologic și utilizării avansate a materiilor prime [1].

Într-un proces biotehnologic, în urma etapei de biosinteză, pe lângă compușii utili, se obțin și o serie de compuși secundari. Separarea compușilor utili de cei secundari este un

proces care poate duce la creșterea costurilor de producție, prin parcurgerea unor etape multiple, consum ridicat de materiale și energie [1].

Separarea componentelor dintr-un amestec poate avea o importanță atât calitativă, cât și cantitativă, ea putând fi utilă pentru purificarea sau concentrarea uneia dintre componente sau a tuturor componentelor din amestec [2].

În ultimele decenii, industrializarea și creșterea competitivității din diverse domenii industriale au determinat cercetări intense privind selectarea unui procedeu mai simplu, mai sigur și mai ieftin, care să genereze un număr cât mai redus de deșeuri și un consum cât mai mic de energie. În acest context, dezvoltarea metodelor de separare apare ca rezultat al eforturilor depuse în aceste direcții. Separarea este o etapă importantă în orice proces chimic industrial și se urmărește îmbunătățirea tehnicilor existente de separare, introducerea unor noi tehnici sau combinarea diferitelor metode, care să aibă drept rezultat beneficii în ceea ce privește operațiile și costurile procesului. Astfel, s-au dezvoltat metode în care separarea produșilor include reacții chimice. Extracția reactivă este una dintre aceste metode ce permite recuperarea cu eficacitate și selectivitate mărită a speciilor chimice din soluțiile diluate. Extracția reactivă este o operație simplă și ieftină cu numeroase domenii de aplicabilitate, fiind un proces de recuperare eficient [3]. În extracția reactivă este necesară adăugarea în solvent a unui agent de extracție (extractant) capabil să reacționeze reversibil cu solutul. Adăugarea extractantului duce la formarea unui compus miscibil cu solventul. Toate acestea au rolul de a reduce pierderea de compuși utili în procesul de recuperare [4, 5], iar prin această modalitate se poate mări fie selectivitatea separării, fie capacitatea de reținere a solventului [6, 7].

Extractanții pot fi solubili atât în faza apoasă, cât și în cea organică, dar produsul reacției chimice dintre solut și extractant trebuie să fie solubil numai în faza organică. Extractanții care stau la baza sistemelor de extracție reactivă, au diferite aplicații în separarea compușilor chimici (ex: extractanții de chelatinizare sunt utili în extracția reactivă a metalelor iar cei de tipul acizilor organofosforici prezintă utilitate în extracția reactivă a metalelor, acizilor carboxilici, aminoacizilor și antibioticelor). Extractanții de solvatare se utilizează la extracția reactivă a metalelor, acizilor minerali, aminoacizilor, derivaților fenolici și acizilor carboxilici, în timp ce extractanții cu structură macrociclică se utilizează la extracția reactivă a metalelor și a unor compuși organici datorită selectivității lor ridicate [1].

Deși extractanții au un rol important în extracția reactivă, solvenții au, de asemenea, un efect semnificativ asupra eficienței extracției. Solvenții polari cu greutate moleculară intermediară și puncte de fierbere ridicate se preferă, de obicei, pentru ca extracția să ofere un

coeficient de distribuție mare și o selectivitate ridicată. Derivații organofosforici și aminele alifactice cu lanț lung au deschis posibilități noi în dezvoltarea proceselor de separare și au redus consumul de energie prin utilizarea în extracția reactivă [8].

Studiile experimentale au arătat că atunci când faza organică a unui sistem de extracție conține anumite combinații de doi sau mai mulți extractanți, puterea de extracție este mult mai mare decât în cazul utilizării extractanților care acționează individual. Acest fenomen, materializat prin creșterea accentuată a puterii de extracție, se numește **sinergism** și a fost introdus pentru prima dată de Colemann (1956), prin similitudine cu noțiunea din biologie, observată la administrarea medicamentelor, iar acesta definește acțiunea combinată a doi sau mai mulți agenți de extracție, care este superioară sumei acțiunilor lor individuale [9].

Deși mecanismul extracției sinergice nu a fost pe deplin elucidat, se știe că principalul efect al acestei tehnici constă în augmentarea hidrofobiei complexului extras care include solutul dizolvat în fază lichidă. Acest proces are loc datorită formării unui complex de interfață între solut și cei doi extractanți, synergismul fiind rezultatul celor două fenomene simultane: modificarea capacității de extracție specifică a fiecărui extractant și modificarea structurii speciei moleculare extrase [10].

În acest context, s-a constatat că un extractant reacționează cu solutul dizolvat în fază lichidă formând un complex solut-extractant, pe când celălalt extractant augmentează hidrofobia acestui complex prin solvare, în condițiile în care configurația structurală a extractanților nu generează împiedicări sterice. Efectul sinergic este amplificat prin augmentarea diferenței de polaritate a extractanților [11, 12].

Cantitativ, extracția reactivă sinergică se poate estima cu ajutorul coeficientului sinergic, C_S , definit de relația următoare [13]

$$C_S = \lg \frac{E_{AB}}{E_A + E_B} \quad (1)$$

unde: E_A , E_B - coeficienții individuali de extracție ai solutului cu extractanții A și B;

E_{AB} - coeficientul de extracție al solutului cu amestecul de extractanți A și B, definit de relația (2):

$$E_{AB} = E_A + E_B + \Delta E_{AB} \quad (2)$$

unde: ΔE_{AB} - coeficient de amplificare.

În funcție de valoarea coeficientului de amplificare, extracția reactivă sinergică poate fi: pozitivă ($\Delta E_{AB} > 0$) sau negativă ($\Delta E_{AB} < 0$) [13].

Eficiența extracției depinde de: caracteristicile fizice și chimice ale solutului (hidrofobicitate, aciditate), proprietățile agentului purtător (reactivitate, capacitatea de a forma compuși hidrofofici cu solutul, condițiile de separare (valoarea pH-ului, nivelul concentrației agentului de extracție, intensitatea amestecării, tipul și natura solventului sau amestecului de solvenți).

Compușii organofosforici și aminele secundare, terțiare, cuaternare sunt dintre cei mai folosiți agenți de extracție pentru acizii carboxilici [12, 14, 15], dar aminele terțiare s-au dovedit a fi cele mai eficiente în recuperarea acizilor carboxilici din soluții diluate [14, 15].

Aminele și sărurile aminelor cu masă moleculară ridicată folosite ca agenți de extracție prezintă un mare dezavantaj, reprezentat de faptul că pot forma emulsii în timpul extracției, mai mult sau mai puțin stabile. Acest lucru se datorează faptului că aminele cu catenă lungă și sărurile acestora sunt agenți tensioactivi. Dezavantajul apărut poate fi evitat prin alegerea corespunzătoare a solventului, a concentrației extractantului, prin modificarea parametrilor care caracterizează faza apoasă și prin adăugarea în sistemul de extracție a unui modificador de fază. Structura chimică a aminelor și modificadorului de fază determină mecanismul reacțiilor implicate în procesul de extracție reactivă [1].

Tehnologia cu membrane este un proces de separare nou, care are potențialul de a înlocui procedeele de purificare și separare existente [16].

Pertracția este utilizată pentru separarea unor produse naturale sau de biosinteză. Aceasta este o tehnică ce îmbină două operații de separare (extracția și reextracția) oferind o serie de avantaje (folosirea unor cantități reduse de solvent, reducerea timpului necesar separării unui produs, posibilitatea transportului unui solut împotriva gradientului său de concentrație etc.) comparativ cu tehnicile clasice de extracție. Acest procedeu de separare constă în interpunerea unui strat de solvent de diferite dimensiuni între faza apoasă din care se face extracția și faza apoasă în care se realizează reextracția [1].

Principiul metodei constă în extracția solutului la interfața de separare dintre faza apoasă inițială (de extracție) - F și membrana lichidă - S urmată de reextracția acestuia la interfața de separare dintre membrana lichidă și faza apoasă finală (de reextracție)-R. În figura 1 sunt prezentate câteva tipuri de echipamente pentru realizarea ptracției [1].

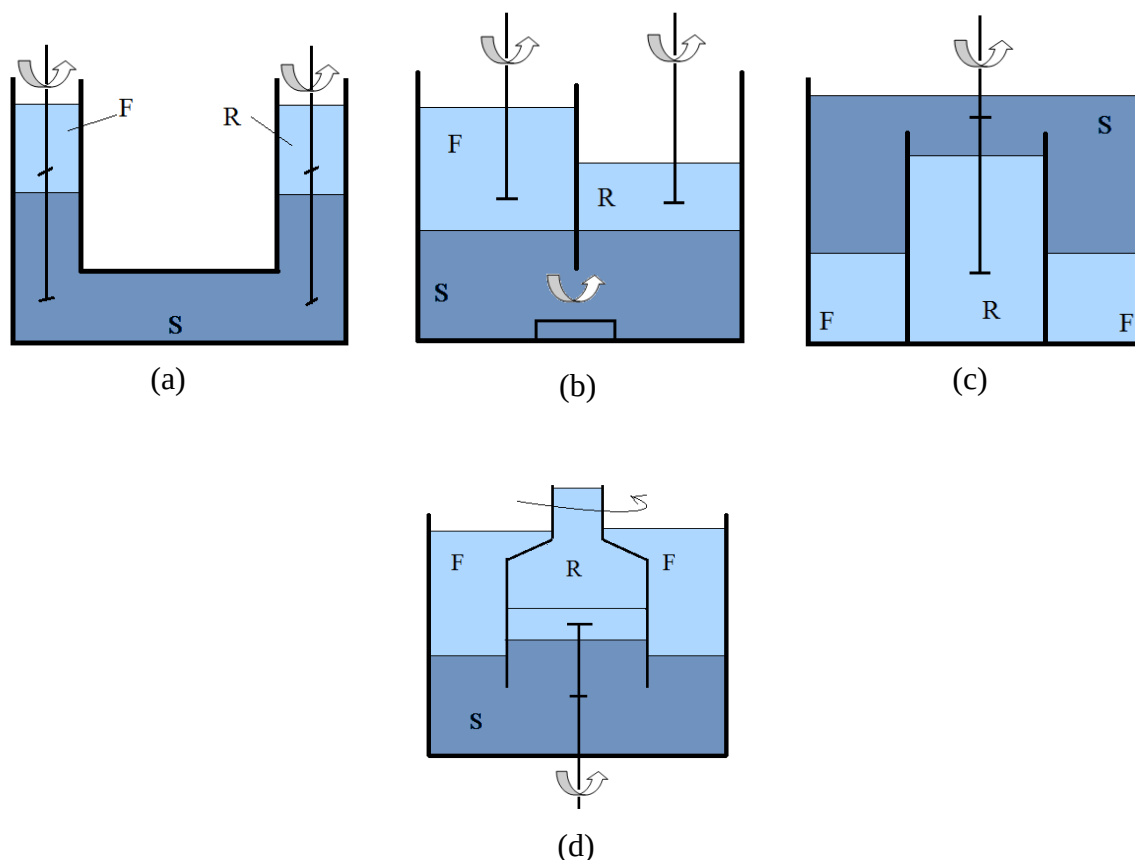


Figura 1. Transferul de masă în celule-echipamente de pertracție:

- a. tub tip U (transferul Schulmann); b. cu separare cu un perete vertical
- c. cu separare cu un perete cilindric; d. cu separare cu un cilindru inelar rotativ

Metodele de obținere și menținere ale membranelor lichide sunt destul de dificile, existând trei tipuri principale de procedee:

1. obținerea membranei lichide prin emulsionare
2. înglobarea solventului în porii unui material polimer hidrofob sau în interiorul unui material fibros
3. utilizarea unor echipamente de extracție cu o construcție special-pertractoare.

Comparativ cu extracția reactivă, unde atât concentrația agentului de extracție, cât și coeficientul de distribuție a solutului au rol important în eficiența procesului de separare, în procesele de separare cu membrane lichide, selectivitatea separării este controlată de cinetica procesului de transport al solutului. Transferul selectiv al solutului în sistemul trifazic lichid se poate realiza prin mai multe mecanisme.

Mecanismul general al pertracției, care include extracția, transportul simplu sau facilitat prin intermediul membranei lichide și reextracția solutului presupune parcurgerea următoarelor etape (figura 2) [1]:

- extracția fizică (a) sau reactivă (b) a solutului la interfața de separare (1) dintre faza apoasă inițială și membrana lichidă. În primul caz, transferul se bazează doar pe fenomenele de solubilizare și difuziune a solutului prin intermediul membranei, în timp ce, în al doilea caz (pertracția facilitată), solutul este solubilizat în membrana lichidă prin reacție cu un extractant, denumit în acest caz agent purtător;
- difuzia solutului sau a complexului format în urma reacției interfaciale dintre solut și agentul purtător dinspre interfața (1) către interfața (2), prin membrana lichidă;
- reextracția solutului la interfața de separare (2) dintre solventul organic și faza apoasă finală, cu regenerarea solventului și a agentului purtător.

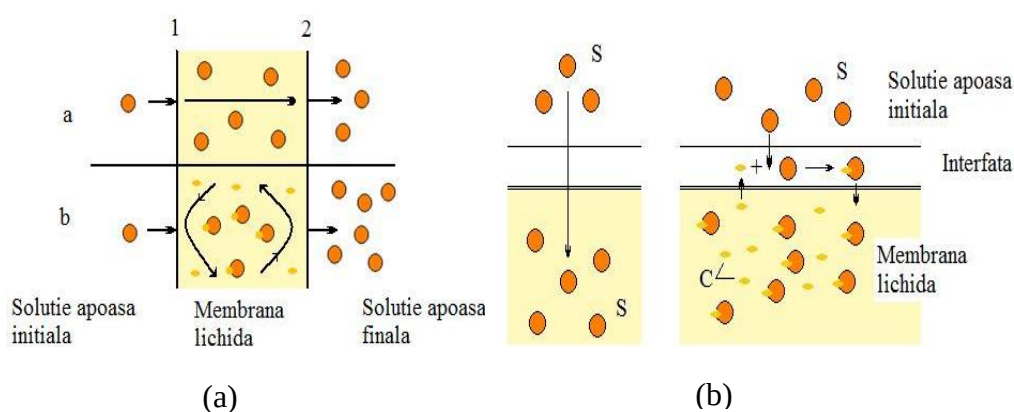


Figura 2. Mecanismul pertracției cuplat cu mecanismul extracției în faza membranei (S - solut, C - agent purtător; a - extracție fizică, b - extracție reactivă)[41]

Există două tipuri de sisteme de pertracție bazate pe mecanismul pertracției precum și pe alte reacții din faza apoasă inițială și cea finală:

➤ **pertracție simplă, nefacilitată**

➤ **pertracția facilitată**

Eficiența pertracției și selectivitatea acestora pot fi îmbunătățite prin adăugarea unui agent purtător în membrana lichidă, procesul de separare fiind denumit **pertracție facilitată**; sau prin adăugarea unui modificador de fază sau amestec de agenți purtători, purtând denumirea de **pertracție facilitată sinergică** [1].

CONCLUZII

Tehnicile moderne de separare au fost dezvoltate sau adaptate pentru separarea produselor de biosinteză, printre care și extracția reactivă sinergică și pertracția (transportul prin membrane lichide).

Extracția reactivă sinergică reprezintă o metodă de separarea îmbunătățită față de extracția reactivă simplă; aceasta având rezultate net superioare în ceea ce privește selectivitatea ridicată a agentului de extracție și reducerea costurilor. Eficiența extracției reactive sinergice depinde de: caracteristicile fizice și chimice ale solutului, condițiile de separare, proprietățile agentului purtător, tipul și natura solventului sau amestecului de solvenți.

Pertracția este o tehnică relativ nouă și reprezintă o dezvoltare a extracției reactive. Această tehnică prezintă o multitudine de avantaje comparativ cu metodele convenționale de separare: capacitatea de a realiza purificări avansate, selectivitate înaltă, consum de energie redus, costuri de investiție scăzute, reducerea numărului de etape de operare, cantitatea de solvent utilizată și pierderile de produs. Un avantaj major 1 reprezintă reducerea timpului necesar separării unui produs, prin cuplarea operațiilor de extracție și reextracție. Pertracția reprezintă o provocare continuă pentru biotehnologie, deoarece cu ajutorul petracției simple sau selective se poate separa o gamă largă de produse de biosinteză (antibiotice, acizi carboxilici, aminoacizi, vitamine).

PARTEA A II-A

Contribuții originale în studiul separării acizilor carboxilici prin extracție reactivă sinergică și petracție

II.1.Obiectivele cercetărilor

Datorită numeroaselor aplicații ale acizilor carboxilici investigarea și optimizarea metodelor de obținere și separare a acestora reprezintă o tematică de mare actualitate. Pe baza studiului de literatură prezentat anterior se poate considera că utilizarea unor sisteme de extracție cu amestec de extractanți sau cu extractanți și modificatori de fază poate genera un efect sinergic cu influențe pozitive asupra eficienței separării unor compuși.

În acest context, obiectivele cercetărilor au vizat studii cu privire la separarea unor acizi carboxilici (acidul pantotenic, acidul folic, acid rozmarinic) prin extracție reactivă și petracție sinergică (prin adăugarea de doi extractanți/agenți purtători sau prin adăugarea unui modificador de fază în amestecul de extracție și petracție). Principalele obiective ale cercetărilor efectuate care reprezintă suportul pentru contribuțiile originale sunt următoarele:

- analiza mecanismului extracției reactive a acidului pantotenic cu un amestec de extractanți utilizând solvenți diferiți cu sau fără adăugare de modificador de fază.

Această analiză a presupus studierea influențelor caracteristice sistemului de extracție și condițiile de operare asupra mecanismului și eficienței extracției reactive sinergice.

- analizarea influenței concentrației extractanților și polaritatea solvenților asupra efectului separării acidului pantotenic prin extracție reactivă sinergică cu un amestec de extractanți. Această analiză a fost efectuată prin studierea influențelor raportului de extractanți din amestec, valoarea pH-ului și polaritatea solventului în sistemul de extracție sinergic.
- analizarea influenței concentrației agenților purtători asupra efectului sinergic indus în pertracția facilitată a acidului pantotenic cu un amestec de extractanți pentru membrane lichide cu polarități diferite.
- analizarea extracției sinergice și transportul prin membrane lichide a acidului folic folosind un amestec de extractanți. Sunt discutate influențele concentrațiilor agenților purtători din amestec, ale gradientului de pH dintre faza de alimentare și cea de reextracție, precum și influența polarității solventului.
- separarea acidului rosmarinic prin extracție reactivă sinergică folosind un amestec de extractanți dizolvat în solvenți cu polarități diferite. Au fost analizate influențele principalilor factori asupra efectului sinergic.

Pentru stabilirea condițiilor optime de separare pentru fiecare sistem de extracție studiat, au fost analizate mecanismul de separare, cinetica procesului și factorii determinanți, iar în final s-au stabilit modele matematice ce descriu procesele studiate.

II.2.TEHNICA EXPERIMENTALĂ

Echipamente

Echipamentele utilizate în vederea realizării determinărilor experimentale sunt după cum urmează: coloana de extracție cu agitare vibratorie, instalația de pertracție, pH-metru digital (CONSORT C 836), separator centrifugal MLW T23D, cromatograf HPLC de tipul UltiMate 3000 Dionex, spectrofotometru UV-VIS Camspec M550.

Materiale și reactivi

Pentru realizarea experimentelor care sunt prezentate în această lucrare, s-au folosit o serie de reactivi, după cum urmează:

- **acizi carboxilici studiați:** acidul pantotenic, acidul folic, acidul rosmarinic
- **solvenți organici:** n-heptan, acetat de butil, diclormetan.
- **extractanți (agenți purtători):**
 - **agenți purtători (extractanți) de tip aminic:** tri-n-octilamina, Amberlit LA-2

➤ **agenți purtători (extractanți) de tip organofosforic:** acid di-2(etilhexil)fosforic (D2EHPA)

- **modificator de fază:** 1-Octanol
- **diferiți reactivi:** soluții pentru corectarea pH-ului (acid sulfuric 3%, hidroxid de sodiu 3%), alcool etilic, alcool metilic

Mărimi utilizate pentru descrierea și analiza proceselor studiate

Rezultatele obținute au fost analizate prin intermediul randamentului separării, coeficientului de distribuție, factorului de selectivitate, fluxurile masice extrase și reextrase, coeficientului de permeabilitate; precum și coeficientul sinergetic.

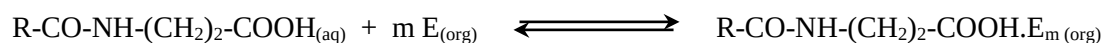
II.3.Studiul extracției reactive sinergice a acidului pantotenic cu TOA și D2EHPA în prezența sau absența unui modificator de fază

În aceste experimente se analizează comparativ extracția reactivă a acidului pantotenic cu tri-n-octilamină (TOA) și respectiv, cu di-(2-etilhexil) acid fosforic (D2EHPA) dizolvat în trei solvenți diferiți care conțin sau nu 1-octanol ca modificator de fază. În cadrul studiului au fost analizate influențele caracteristicilor sistemului de extracție (tipul de extracție, polaritatea solventului, adăugarea de 1-octanol) și condițiile de realizare (valoarea pH-ului fazei apoase, concentrația extractantului) asupra mecanismului reacției interfaciale între solut și extractant, precum și asupra eficienței extracției reactive.

Studiile experimentale au fost realizate cu ajutorul unei coloane de extracție, faza apoasă fiind reprezentată de o soluție de 5g/l acid pantotenic, iar faza organică din n-heptan, diclormetan sau acetat de butil în care au fost dizolvați extractanți (TOA și D2EHPA) cu sau fără adaos de 1-octanol.

Acidul pantotenic are o structură destul de complexă, care posedă o grupare carboxilică și o grupare amidică ce poate reacționa cu cei doi extractanți utilizați. Indiferent de tipul de extractant, deoarece solubilitatea substanței dizolvate și, respectiv a extractantului în faza opusă este foarte scăzută sau chiar zero, se poate presupune ca extracția reactivă a acidului pantotenic are loc prin formarea unui compus puternic hidrofob la interfața dintre cele două faze: apoasă și organică. Mecanismul și cinetica reacției interfaciale și condițiile optime de funcționare depind de tipul de extracție și polaritatea fazei organice. De aceea, similar cu extracția altor acizi organici, gruparea carboxilică a acidului pantotenic este implicată în procesul de extracție reactivă cu TOA (E). Interacțiunile interfaciale dintre solut și extractant

ar putea fi de tip hidrogen, dacă acidul pantotenic este nedisociat în faza apoasă, sau de tip ionic, dacă acidul este parțial disociat:



Mai mult decât atât, în funcție de structurile componentelor sistemului și de polaritatea solventului, aducții acizi sau aminici pot fi formați la interfață. Totuși datorită împiedicării sterice indusă de molecula voluminoasă de acid pantotenic și de concentrația inițială care este mai mică în comparație cu cea a TOA, este împiedicată formarea de aducți acizi la interfață. De aceea, compusul interfacial ar putea fi de tip sare de amoniu, rezultat prin neutralizarea grupării carboxilice a solutului cu o moleculă de extractant, sau de tipul aducților aminici pentru $m \geq 2$. Formarea acestor asociații moleculare este mai pronunțată în solvenții cu o constantă dielectrică scăzută și astfel se îmbunătățește hidrofobicitatea compușilor interfaciali [10].

Deoarece acidul pantotenic conține o grupare bazică, respectiv carbonil din gruparea amidică, acesta poate reacționa de asemenea cu extractanții acizi, inclusiv D2EHPA (HP).

Formarea aducților care conțin mai multe molecule de acid pantotenic este de asemenea împiedicată în extracția cu D2EHPA. Dependențele dintre randamentul extracției acidului pantotenic și valoarea pH-ului fazei apoase sunt reprezentate grafic în figura 3 pentru ambele tipuri de extractanți și pentru cei trei solvenți considerați, fără 1-octanol.

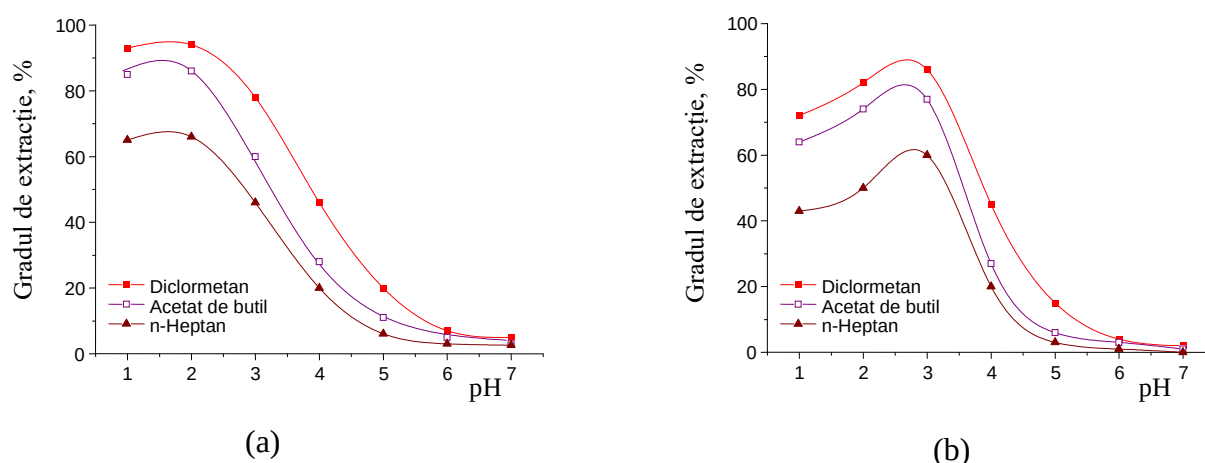


Figura 3. Influența valorii pH-ului fazei apoase asupra eficienței extracției reactive a acidului pantotenic cu (a) TOA și (b) D2EHPA fără 1-octanol (concentrația extractantului = 40 g/l)

De aceea, pentru extracția reactivă cu TOA, se observă din figura 3 că eficiența separării acidului pantotenic crește inițial lent o dată cu creșterea valorii de pH a soluției apoase, atinge un nivel maxim la $\text{pH} = 2$, iar apoi scade.

Ca rezultat al capacității superioare a solvenților cu polaritate mai mare de a solubiliza moleculele disociate, gradul maxim de extracție a acidului pantotenic cu TOA a fost înregistrat pentru diclormetan (figura 3). La $\text{pH}=2$, randamentul de extracție reactivă pentru acest solvent a fost de 1,09 ori mai mare decât cel pentru acetatul de butil și 1,4 ori mai mare decât cea cu n-heptan.

Extracția reactivă cu D2EHPA apare dacă gruparea aminică a acidului pantotenic există în forma protonată la oxigenul din gruparea carbonil, respectiv în domeniul acid ridicat. Pe de altă parte, domeniul puternic acid induce și protonarea extractantului, fenomen care împiedică reacția sa cu acidul pantotenic [17]. În acest caz, ca urmare a acestor două fenomene contrare induse de o valoare scăzută a pH-ului, eficiența maximă a extracției cu D2EHPA s-a realizat pentru valori de $\text{pH}=3$ (figura 3). Cu cât creșterea pH-ului afectează protonarea grupării carbonil și induce disocierea grupării carboxilice, ambele efecte prezintă o influență negativă asupra eficienței extracției.

Comparativ cu extracția reactivă cu TOA, gradul de extracție cu D2EHPA prezintă un nivel mai ridicat, pentru că în domeniul puternic acid protonarea extractanților organofosforici este cumulată cu degradarea chimică a substanței dizolvate. Diferența dintre randamentele de extracție cu cei trei solvenți se menține și în cazul extracției reactive cu D2EHPA. Pentru valoarea optimă de pH ($\text{pH}=2$ pentru TOA și $\text{pH}=3$ pentru D2EHPA), randamentul de extracție înregistrat pentru diclormetan a fost mai mare de 1,12 ori decât cea pentru acetatul de butil și 1,42 ori decât cea pentru n-heptan.

Comparând randamentele de extracție atinse pentru ambele tipuri de extractanți, se poate observa că TOA este mai eficient. Astfel, la valorile optime de pH, adică $\text{pH} = 2$ pentru TOA și respectiv $\text{pH}=3$ pentru D2EHPA, creșterea polarității solventului duce la diferențe ale variației randamentelor de la 6 la 9% în favoarea TOA. Aceste diferențe cresc în mod semnificativ pentru pH acid, devenind de 21-22% la $\text{pH}=1$, dar sunt atenuate și devin nesemnificative la pH mai mare de 3.

Studiul privind mecanismul interfacial al extracției reactive cu TOA a fost efectuat la valoarea optimă de pH, adică la $\text{pH}=2$.

Pentru a stabili numărul de molecule de extractant aminic care reacționează cu acidul pantotenic, precum și influența polarității solventului asupra structurii compusului interfacial

a fost studiată influența concentrației TOA asupra eficienței extracției, pentru solvenții studiați fără 1-octanol, variațiile experimentale fiind reprezentate în figura 4.

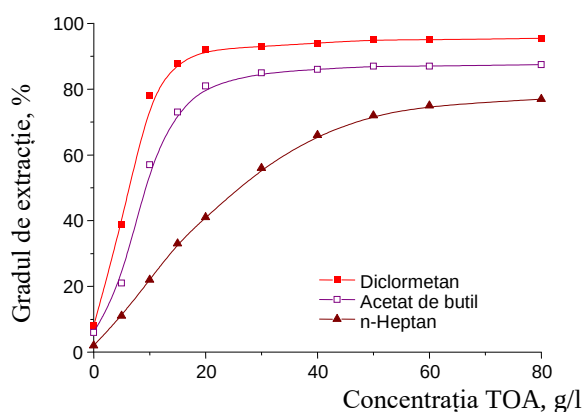


Figura 4. Influența concentrației TOA asupra eficienței extracției reactive a acidului pantotenic fără 1-octanol (pH=2)

Dependența dintre eficiența extracției și concentrația D2EHPA este reprezentată grafic în figura 5 pentru toți solvenții studiați fără 1-octanol:

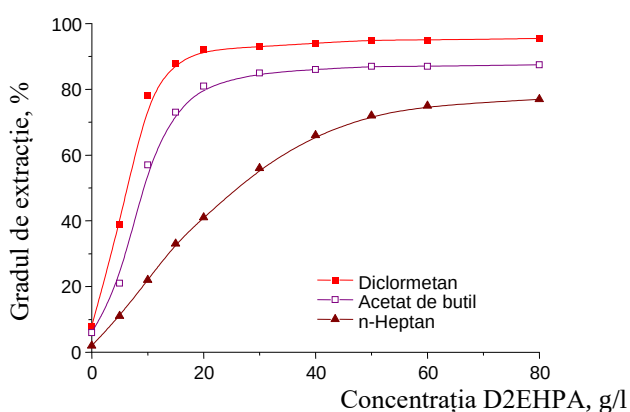


Figura 5. Influența concentrației D2EHPA asupra eficienței extracției reactive fără 1-octanol (pH=3)

Din studiile anterioare, s-a constatat ca pentru a îmbunătăți eficiența extracției, poate fi adăugat în faza organică un al doilea solvent nemiscibil cu faza apoasă, adaosul acestora crescând polaritatea fazei organice și implicit, facilitând solubilizarea moleculelor polare (modificator fază) și este în mod obișnuit un alcool cu 6 atomi de carbon [10]. În acest scop, în experimente a fost utilizat 1-octanol. Indiferent de solventul utilizat sau tipul de extractant, se constata că, deși adăugarea de 1-octanol în faza organică nu modifică formele, dependența

dintre randamentul extracției reactive și pH-ul fazei apoase, aceasta îmbunătățește gradul de extracție, efect mai pronunțat pentru solvenții cu polaritate mai mică.

Dependența factorului de amplificare de valoarea pH-ului fazei apoase pentru sistemele de extracție studiate sunt reprezentate grafic în figura 6.

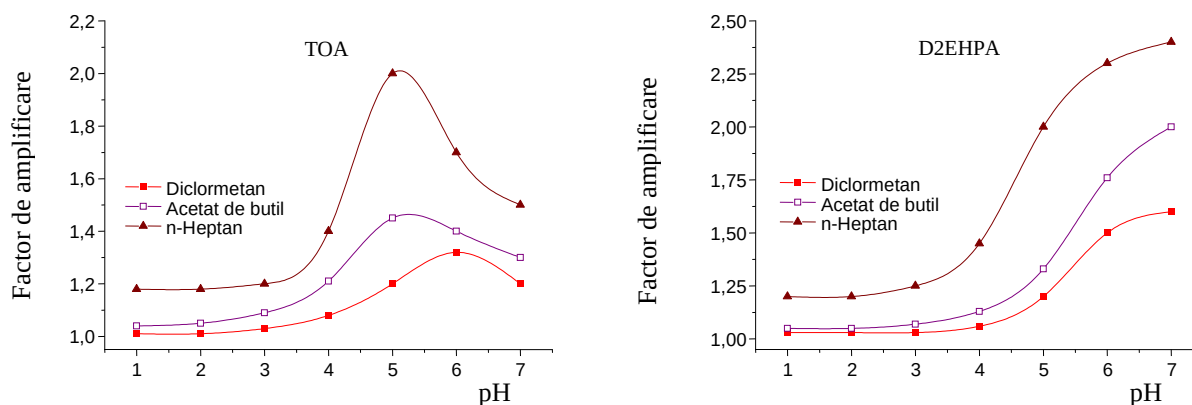


Figura 6. Influența pH-ului fazei apoase asupra factorul de amplificare pentru extracția reactivă a acidului pantotenic cu TOA și D2EHPA (concentrația extractanților = 40g/l)

Aceste variații confirmă faptul că efectul adăugării de 1-octanol este mai important pentru solvenții cu polaritate joasă. Astfel, în comparație cu extracția fără 1-octanol, pentru o fracție volumică de alcool de 0,20, creșterea maximă a gradului de extracție a acidului pantotenic cu TOA a fost de 1,3 ori pentru diclorometan, 1,4 ori pentru acetat butil și de 1,7 ori pentru n- heptan. În mod similar, eficiența extracției reactive cu D2EHPA a crescut de până la 1,6 ori pentru diclorometan, 2 ori pentru acetat de butil și de 2,4 ori pentru n-heptan.

Indiferent de solventul utilizat, fiecare component al sistemului de extracție participă cu o moleculă la reacția interfacială, compusul hidrofob format fiind de tipul sare de amoniu. În conformitate cu figura 7, această concluzie este susținută de creșterea semnificativă a randamentului extracției reactive odată cu creșterea concentrației D2EHPA în faza organică, efect mai pronunțat pentru valorile ale concentrației D2EHPA de până la 10 g/l (0,03 M) pentru toți solvenții considerați.

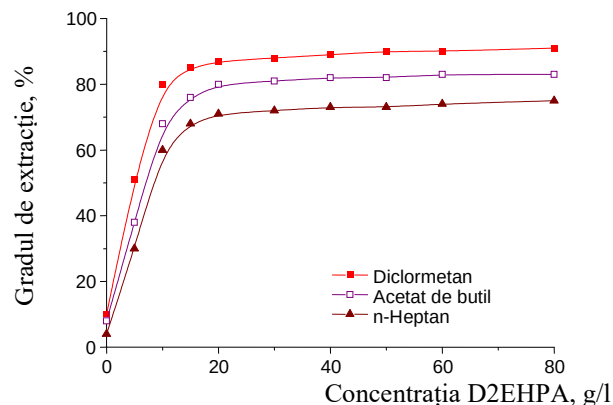


Figura 7. Influența concentrației D2EHPA asupra eficienței extracției reactive a acidului pantotenic cu 1-octanol (pH=3)

Fiind direct legate de mecanismul extracției reactive, valorile constantei de extracție pentru cei doi extractanți și cei trei solvenți au fost modificate prin adăugarea de 1-octanol în faza organică. În comparație cu sistemele de extracție fără 1-octanol, reducerea numărului de molecule de extractant incluse în structura complexului interfacial în prezența de 1-octanol determină scăderea semnificativă a valorilor constantei de extracție pentru acetat de butil și n-heptan. Mai mult decât atât, cele mai mari valori obținute pentru sistemele de extracție cu alcool corespund formării aductului interfacial conținând două molecule aminice, și anume pentru extracția în n-heptan. Dacă mecanismul reacției interfaciale este similar în prezența 1-octanolului, ca în cazul extracției cu acetat de butil și diclormetan, polaritatea superioară a fazei organice prezintă un efect favorabil asupra constantei de extracție.

CONCLUZIE

În concluzie, în urma studiului extracției reactive a acidului pantotenic cu TOA și D2EHPA dizolvat în trei solvenți cu diferite constante dielectrice (n-heptan, acetat de butil, și diclormetan), cu și fără 1-octanol, s-a constatat faptul că mecanismul de reacție interfacială între solut și extractant este controlat de tipul de extractant și de polaritatea fazei organice. Indiferent de solventul utilizat, randamentul maxim pentru extracția cu TOA este atins la pH=2 al fazei apoase, în timp ce pentru extracția cu D2EHPA la pH=3.

Valoarea constantei de extracție este influențată de mecanismul de extracție, implicit prin polaritatea solventului și tipul de extractant. Pentru extracția cu TOA, cele mai mari valori ale constantei de extracție s-au obținut atunci când se formează aducți aminici, la polaritate mai mică a fazei organice. Contrar, pentru extracția cu D2EHPA, atunci când

mecanismul de extracție este același pentru toți solvenții, creșterea polarității fazei organice influențează pozitiv valoarea constantei de extracție.

II.4. Extracția reactivă sinergică a acidului pantotenic cu un amestec de extractanți

Pe baza rezultatelor anterioare privind extracția reactivă a acidului pantotenic cu tri-n-octilamină (TOA) și separat, acid di(2-etilhexil) fosforic (D2EHPA), a fost investigată separarea acestui acid folosind un amestec de doi extractanți. Pe lângă utilizarea unui amestec de Amberlit LA-2 și D2EHPA pentru extracția acidului folic [18], combinația propusă de extractanți este originală, în literatură nefiind raportată nici o informație referitoare la aplicarea sa pentru extragerea sinergică a altor acizi carboxilici.

În acest studiu sunt analizate și discutate influențele raportului de extractanți din amestec, valoarea pH-ului și polaritatea solventului asupra efectului sinergic și implicit asupra eficienței extracției.

Experimentele au fost efectuate folosind o coloană de extracție cu amestecare vibratorie, echipamentul de laborator fiind descris în detaliu în teza de doctorat.

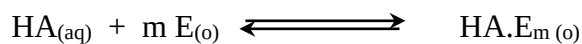
Concentrația inițială de acid pantotenic în soluție apoasă a fost 1 g/l ($4,56 \times 10^{-3}$ M). Extracția reactivă a fost realizată cu trei solvenți având constante dielectrice diferite, și anume n-heptan, n-butil acetat și diclormetan.

Ca și extractanți au fost utilizați TOA și D2EHPA. Aceștia au fost folosiți în mod individual dar și în amestec, fiind dizolvați în solvenții menționați. Concentrațiile acestora în faza organică au variat între 5 și 60 g/l (0,014 – 0,017 M TOA, 0,015 – 0,018 M D2EHPA). Raportul volumetric al fazei apoase și organice a fost de 1 (20 ml din fiecare fază).

Valoarea pH-ului soluției apoase inițiale a variat între 1 și 7. Modificarea pH-ului s-a realizat cu o soluție de acid sulfuric 3% sau hidroxid de sodiu 3%, în funcție de valoarea pH-ului prescris.

Procesul de extracție sinergică fost analizat prin intermediul coeficienților de distribuție și coeficientului sinergic.

După cum s-a menționat anterior, acidul pantotenic poate fi extras reactiv atât cu TOA cât și cu D2EHPA [19]. Extracția cu TOA (E) este posibilă datorită grupării carboxilice din structura acidului, procesul fiind observat la interacțiunile interfaciale dintre solut și extractant în funcție de tipul legăturii de hidrogen, în cazul în care acidul pantotenic este nedisociat în faza apoasă, sau de tip ionic, dacă acidul este parțial disociat [20]:



Unde: HA reprezintă acidul pantotenic.

În funcție de polaritatea solventului, aducții acizi sau aminici pot fi formați la interfață. Totuși, pentru acidul pantotenic s-a observat că formarea de aducți acizi este împiedicată, datorită atât legăturii sterice indusă de molecula voluminoasă de acid pantotenic și de concentrația inițială a acestuia, care este mai mică în comparație cu cea a TOA [20].

În acest caz, compusul interfacial ar putea fi de tipul unei sări de amoniu, rezultată prin neutralizarea grupării carboxilice solutului cu o moleculă de extractant, sau de tip aduct pentru $m \geq 2$. Formarea acestor asociații moleculare a fost mai pronunțată la solvenții cu constanta dielectrică scăzută, valorile m variază, după cum urmează: $m = 4$ pentru n-heptan, $m = 2$ pentru acetatul de butil și $m = 1$ pentru diclormetan [20].

La echilibru, coeficientul de distribuție al acidului pantotenic între fazele apoasă și organică corespunzătoare extracției reactive cu TOA este:

$$D_{TOA} = \frac{[HA.E_{m(o)}]}{[HA_{(aq)}]} \quad (3)$$

Unde: D_{TOA} reprezintă coeficientul de distribuție al extracției reactive cu TOA.

Variația acestui coeficient de distribuție cu valoarea pH-ului fazei apoase este reprezentat grafic în figura 8.

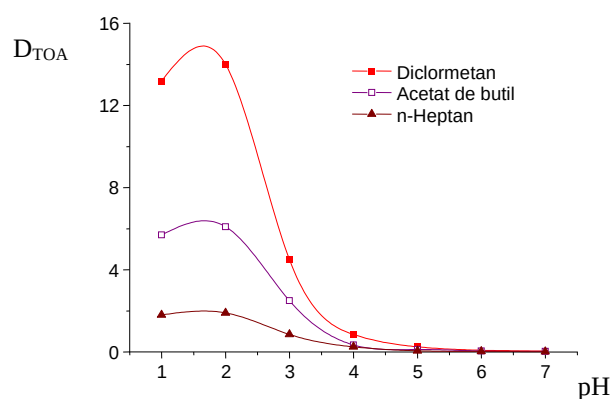


Figura 8. Influența valorii pH-ului fazei apoase și polaritatea solventului asupra coeficientului de distribuție al acidului pentru extracția reactivă cu TOA (concentrația TOA=40 g/l)

În toate cazurile, din figura 8 se poate observa că, coeficientul de distribuție crește inițial lent odată cu creșterea pH-ului de la 1 la 2, scăzând riguros odată cu creșterea valorii de

pH. Această variație este rezultatul disocierii grupării carboxilice, care se află în imposibilitatea de a reacționa cu un extratant aminic pentru valori de pH de peste 3 ($pK_a=4,41$ la 25 °C). În același timp, stabilitatea chimică a acidului pantotenic este afectată în mod semnificativ de domeniul de pH cuprins între 3 și 7 [20], ceea ce duce la un randament de extracție mai mic al acidului pantotenic pentru pH=1, comparativ cu pH=2. Reducerea polarității solventului prezintă un efect negativ asupra coeficienților de distribuție, valoarea acestuia descrescând de la 14 pentru sistemul cu diclormetan la 1,9 pentru n-heptan (figura 8).

Variația coeficientului de distribuție cu creșterea concentrației TOA în faza organică este reprezentată grafic în figura 9 și sugerează diferite corelații în funcție de solventul utilizat.

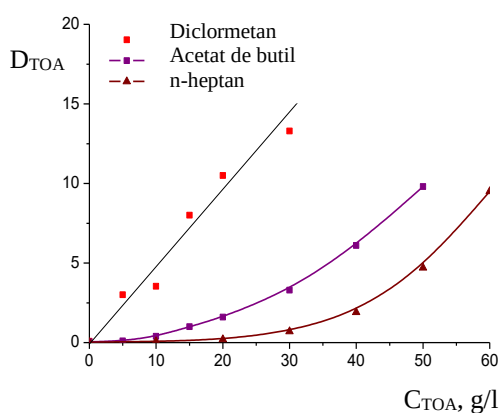
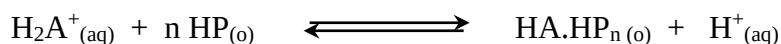


Figura 9. Influența concentrației extractantului asupra coeficientului de distribuție a acidului pantotenic pentru extracția reactivă cu TOA (pH=2)

Pentru diclormetan, din figura 8 se poate observa dependența liniară între D_{TOA} și concentrația extractantului. Pentru solvenții cu constanta dielectrică mai mică, această dependență devine de tip polinom, fiind de ordinul doi pentru acetat de butil, respectiv de ordinul patru pentru n-heptan. Aceste rezultate confirmă mecanismul de extracție corespunzător fiecărui solvent studiat, și anume numărul de molecule de extractant care reacționează cu acidul pantotenic.

Deoarece acidul pantotenic conține un grupare amidică care ar putea prezenta un caracter de bază la gruparea carbonil, poate reacționa cu extractanții acizi, inclusiv D2EHPA (HP). Ca urmare, extracția reactivă are loc prin intermediul unei reacții interfaciale de tip schimbătoare de ioni, care necesită ca solutul să fie protonat în faza apoasă (la oxigen carbonilic) [20]:



Pentru același motiv ca cel discutat mai sus, formarea de aducți conține câteva molecule de acid pantotenic și este de asemenea împiedicată în extracția cu D2EHPA, numărul de

molecule de extractant participante la reacția interfacială fiind $n = 2$ pentru n-heptan și acetat de butil, $n = 1$ pentru diclormetan [20].

Influența valorii pH-ului soluției apoase asupra coeficientului de distribuție D_{D2EHPA} este indicată în figura 10. Se poate observa că, coeficientul de distribuție este îmbunătățit prin creșterea valorii pH-ului până la 3, atinge maximul la $pH=3$, apoi descrește. Această dependență este consecința fenomenelor care au loc în domeniul de pH acid. Astfel, extracția reactivă a acidului pantotenic cu D2EHPA este posibilă dacă gruparea sa amidică activă este în formă cationică, respectiv la o valoare de pH foarte scăzut al fazei apoase. La pH puternic acid, D2EHPA este, de asemenea protonat și devine incapabil să reacționeze cu acidul. Datorită acestor două fenomene opuse, valoarea pH-ului optim pentru extracția cu D2EHPA s-a dovedit a fi la valoarea 3 (figura 10). În continuare creșterea valorii pH-ului conduce la disocierea grupării carboxilice, acest proces reducând în plus solubilitatea acidului pantotenic în faza organică și implicit, valoarea coeficientului de distribuție.

Comparând cu extracția reactivă a TOA, din figura 10 se poate observa că randamentul de extracție al acidului pantotenic cu D2EHPA este inferior, indiferent de polaritatea solventului.

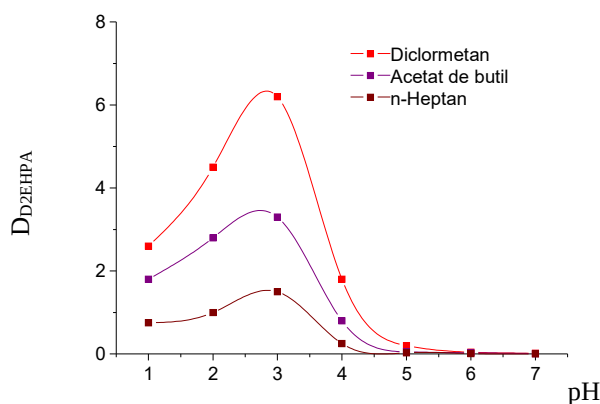


Figura 10. Influența valorii pH-ului fazei apoase și polarității solventului asupra coeficientului de distribuție a acidului pantotenic pentru extracția reactivă cu D2EHPA (concentrația de D2EHPA=40 g/l)

Pentru verificarea efecului sinergic potențial al amestecului de extractanți, au fost analizate varianțele coeficientului sinergic cu concentrațiile de TOA și D2EHPA în amestecul lor.

Coeficientul sinergic pentru sistemul de extracție studiat a fost definit ca:

$$C_S = \frac{D_{TOA+D2EHPA}}{D_{TOA}+D_{D2EHPA}} \quad (4)$$

Efectul sinergic apare pentru $C_S > 1$ ($D_{TOA+D2EHPA}$ – coeficientul de distribuție al extracției reactive cu un amestec de TOA și D2EHPA).

Figurile 11 și 12 indică faptul că valorile coeficientului sinergic sunt mai mari pentru solventul cu polaritate mai mică și anume n-heptan. Pentru o concentrație constantă de D2EHPA în faza organică, C_S crește odată cu creșterea concentrației de TOA (figura 11).

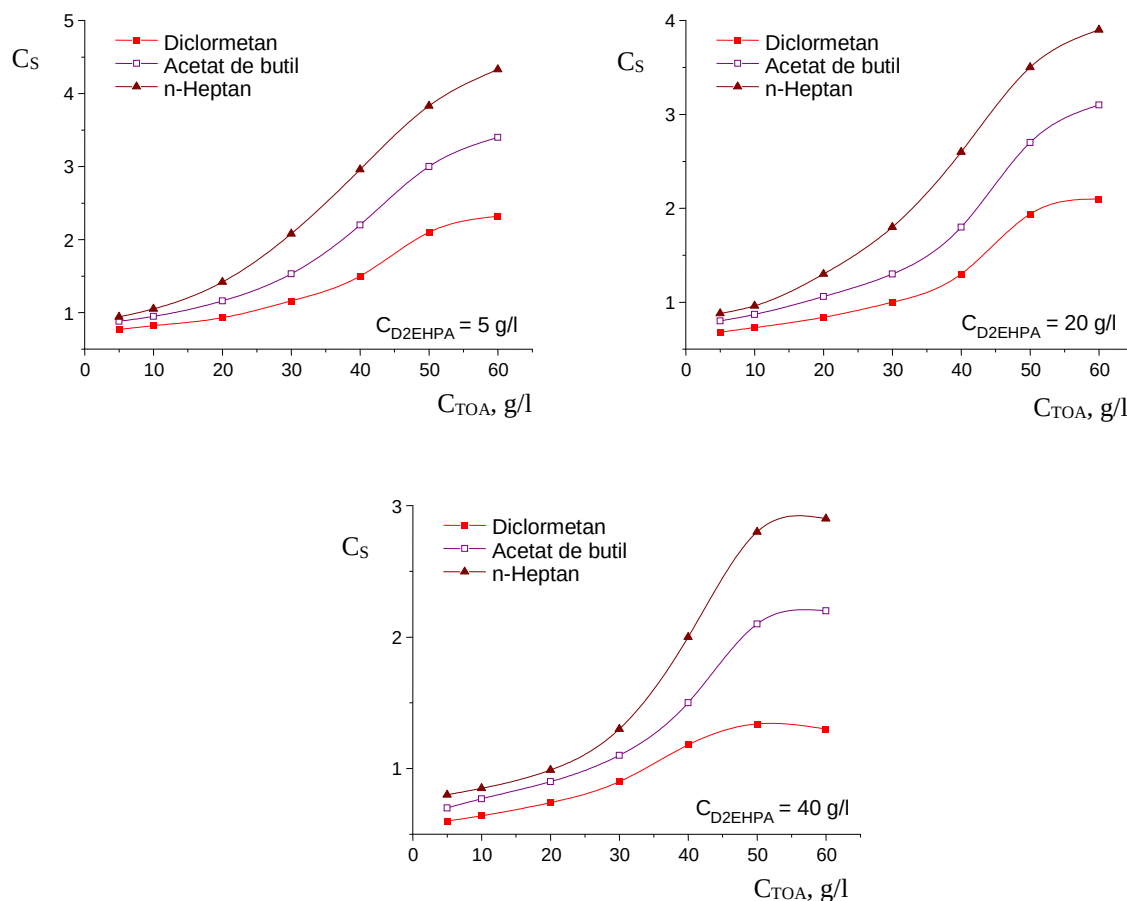


Figura 11. Influența concentrației TOA asupra coeficientului sinergic (pH=2)

În funcție de polaritatea solventului și cantitatea de D2EHPA din faza organică, efectul sinergic este observat pentru o concentrație a TOA de peste 20-40 g/l. Astfel, prin creșterea concentrației de D2EHPA de la 5 la 40 g/l, valoarea concentrației minime de TOA ce corespunde creșterii efectului sinergic variază de la 20 la 30 g/l pentru solventii cu polaritate mai mică (acetat de butil și n-heptan) și de la 20 până la 40 g/l pentru diclorometan.

Rezultatele reprezentate grafic în figura 56 arată că TOA contribuie la formarea de aducți aminici prin solvatarea complexul produs prin reacția interfacială dintre acidul pantotenic și D2EHPA.

Indiferent de polaritatea solventului sau de concentrația de D2EHPA, pentru o concentrație de TOA de peste 50 g/l, îmbunătățirea coeficientului sinergic este atenuată sau scade ușor. Această variație indică diminuarea efectului sinergic și ar putea fi atribuită reacției chimice în faza de solvent între cei doi extractanți. Fenomenul este mai evident pentru diclormetan, deoarece această reacție devine mai importantă la o concentrație superioară de TOA și la creșterea polarității solventului, datorită evitării formării asociațiilor aminice.

La nivel constant al valorii de TOA în faza de solvent, creșterea concentrației de D2EHPA duce la o variație contrară a coeficientului sinergic (figura 12). Diminuarea C_s este mai importantă pentru diclormetan. Acest efect este confirmat suplimentar de valorile înregistrate ale C_s pentru 5 g/l TOA, care sunt mai mici decât 1 pentru întregul domeniu considerat al concentrației de D2EHPA (sinergism negativ [22]).

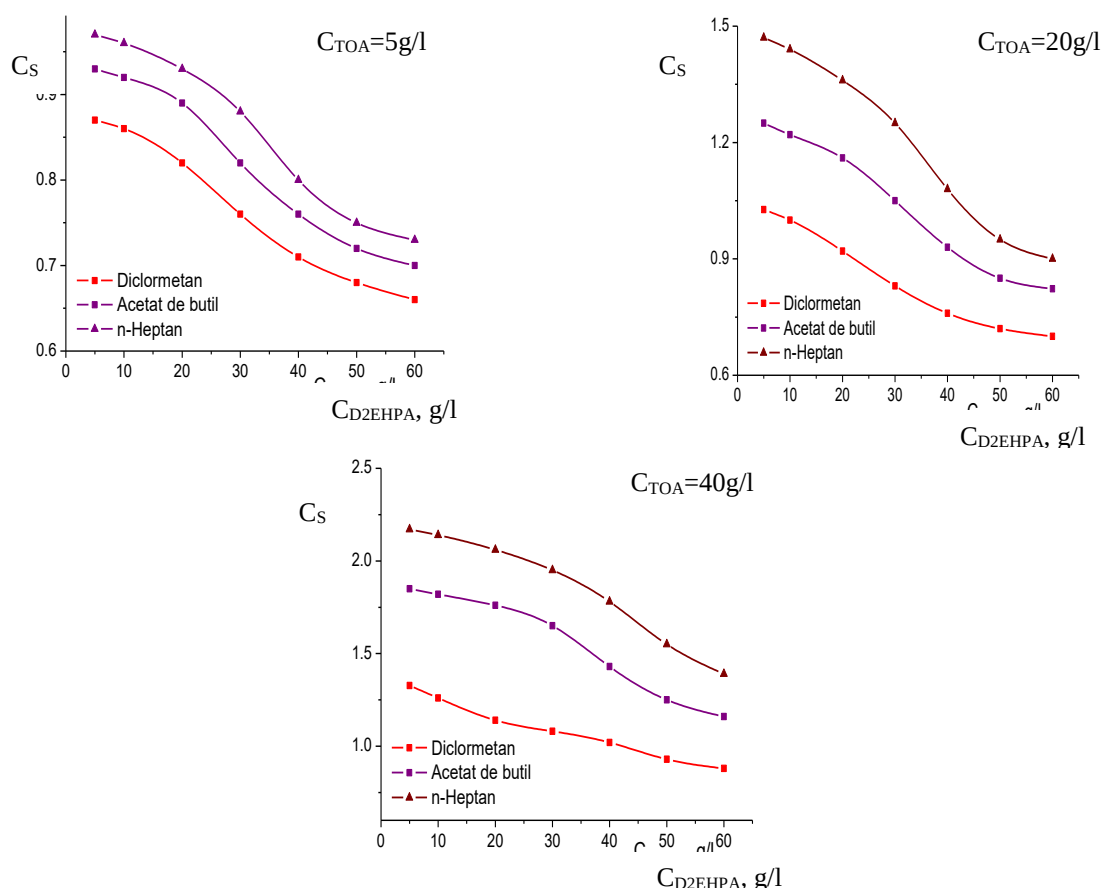


Figura 12. Influența concentrației D2EHPA asupra coeficientului sinergic (pH=2)

Creșterea concentrației TOA în faza organică cumulată cu reducerea constantei dielectrice a solventului contracarează influența negativă asupra sinergismului în creșterea concentrației de D2EHPA. De aceea, pentru 20 g/l TOA, efectul sinergic a fost observat pentru concentrații de D2EHPA până la 30 g/l pentru acetatul de butil și până la 50 g/l pentru n-heptan, în timp ce pentru diclormetan efectul sinergic fost observat pentru o concentrație de

D2EHPA sub 10 g/l. La o concentrație mai mare de extractant aminic (40 g/l), pentru cei doi solvenți cu polarități inferioare, synergismul corespunde întregului domeniu considerat pentru extractanții organofosforici. La această concentrație de TOA, domeniul de concentrație al D2EHPA este legat de valorile C_S mai mari de 1 și se extinde de asemenea și cazul diclormetanului, limita superioară devenind 40 g/l.

Deoarece concentrațiile inițiale ale ambilor extractanți sunt considerate mai mari decât concentrația acidului pantotenic, concentrațiile lor la echilibru sunt presupuse a fi egale cu cele inițiale. De altfel, calculele au fost realizate pentru valoarea optimă de $pH=2$, acidul pantotenic fiind nedisociat în faza apoasă.

Similar cu efectul sinergic, K_E este afectat de creșterea concentrației D2EHPA și de polaritatea solventului, această variație subliniind relația directă dintre hidrofobicitatea complexului, numărul de molecule de TOA incluse în structura sa chimică, precum și eficiența extracției synergice.

Pentru condițiile experimentale considerate, prin compararea informațiilor din tabelul 9 cu cele discutate anterior, se poate afirma că sistemul cel mai eficient pentru extracția reactivă sinergică a acidului pantotenic este cel care conține amestecul de extractanți dizolvat în n-heptan, concentrația de D2EHPA în solvent fiind de 5 g/l.

În cazul mecanismului de extracție similar, și anume pentru n-heptan și acetat de butil la 20 g/l D2EHPA, sau acetat de butil și diclormetan la 40 g/L D2EHPA, polaritatea solventului superior prezintă o influență pozitivă asupra valorii constantei extracției synergice.

CONCLUZIE

În concluzie, studiul privind separarea acidului pantotenic prin extracție reactivă cu un amestec de TOA și D2EHPA dizolvat în trei solvenți cu polarități diferite, a indicat posibilitatea obținerii unui efect sinergic. Astfel, prin menținerea unei valori constante a concentrației de D2EHPA și prin creșterea concentrației de TOA, coeficientul sinergetic poate deveni mai mare decât 1, valorile cele mai mari fiind atinse pentru n-heptan.

Rolul extractanților în promovarea efectului sinergic este diferit. De aceea, extractanții organofosforici reacționează cu acidul pantotenic și formează un compus interfacial solubil în faza organică, în timp extractanții aminici cresc hidrofobicitatea acestui compus prin solvatare. Cu excepția solventului cu cea mai mare constantă dielectrică dintre cele studiate, și anume diclormetan, structura chimică a aductului aminic depinde de concentrația D2EHPA și polaritatea solventului.

Cel mai important efect sinergic se obține pentru amestecul de extractanți dizolvat în n-heptan, când faza organică conține 5 g/l D2EHPA.

II.5. Pertracția sinergică a acidului pantotenic

Având în vedere rezultatele anterioare privind extracția sinergică a acidului pantotenic, scopul acestei lucrări este de a analiza posibilitatea de a separa acest acid prin extracție sinergică și transportul prin membrane lichide (pertracție sinergică) folosind amestecul de extractanți și anume: TOA și D2EHPA. În acest scop, sunt discutate influențele concentrațiilor agenților purtători din amestec, a gradientului de pH dintre faza apoasă inițială și faza finală și polaritatea fazei membranare asupra efectului sinergic.

În funcție de densitatea fazei membranare, experimentele au fost efectuate cu ajutorul a două echipamente de ptracție similare care permit menținerea cu ușurință a stratului de solvent între cele două faze apoase (membrană lichidă liberă sau membrană lichidă în vrac). Membrana lichidă a constat din trei tipuri de solvenți distincți, cu constante dielectrice foarte diferite, și anume n-heptan, acetat de butil și diclormetan. Amestecul de agenți purtători TOA și D2EHPA a fost dizolvat în membrana lichidă. Fiecare concentrație a agentului purtător din membrana lichidă a variat între 5 și 60 g/l. Faza inițială a fost o soluție apoasă de acid pantotenic de 5 g/l. Valoarea pH-ului fazei apoase a variat între 1 și 7.

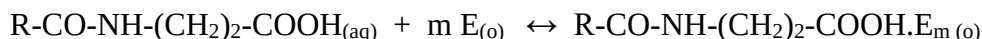
Extracția sinergică și transportul prin membrana lichidă a fost analizată cu ajutorul fluxurilor masice inițiale și a fluxurilor masice finale, factorul de permeabilitate și respectiv coeficienții sinergici. Coeficientul sinergic a fost calculat prin fluxul masic sau factorul de permeabilitate al acidului.

Pentru calcularea acestor parametri, au fost determinate concentrațiile acidului pantotenic în fazele inițiale și finale, și a fost folosit bilanțul de masă pentru întregul sistemul de ptracție. Pe lângă gradientul de pH între faza inițială și cea finală, concentrația agenților purtători din interiorul membranei lichide și constanta dielectrică a membranei lichide, eficiența ptracției sinergice este de asemenea controlată prin raportul dintre agenții purtători din amestecul din membrana lichidă.

Conform studiilor anterioare, extracția acidului pantotenic din faza inițială în faza membranară cu un agent purtător individual are loc prin intermediul a două mecanisme diferite, care necesită valori diferite de pH ale fazei apoase pentru a ajunge la cele mai mari randamente [19].

De aceea, gruparea carboxilică a acidului pantotenic este implicată în procesul de extracție reactivă cu TOA (E). Interacțiunile interfaciale dintre solut și extractant ar putea fi

de tip hidrogen, dacă acidul pantotenic este nedisociat în faza apoasă, sau de tip ionic, dacă acidul este parțial disociat:



Datorită împiedicării sterice indusă de moleculele voluminoase de acid pantotenic și de concentrația inițială care este mai mică în comparație cu cea a TOA, este împiedicată formarea de aducți acizi la interfață [20]. Ca urmare, compusul interfacial ar putea fi de tip sare de amoniu, rezultat prin neutralizarea grupării carboxilice a solutului cu o moleculă de extractant, sau de tip aduct aminic pentru $m \geq 2$. Rezultatele anterioare au indicat faptul că prin creșterea polarității solventului de la n-heptan la diclormetan, numărul de molecule de TOA participante la formarea compusului interfacial cu acid pantotenic, m , a scăzut de la 4 la 1 [20].

Deoarece acidul pantotenic conține gruparea carbonil de bază din structura amidei, poate reacționa, de asemenea, cu extractanții acizi, inclusiv D2EHPA (HP). Similar cu extracția altor compuși bazici [21, 22], în acest caz extracția reactivă are loc prin intermediul unei reacții interfaciale de tip schimbătoare de ioni, care necesită ca solutul să fie protonat în faza apoasă (oxigen carbonilic la pH scăzut), urmată de o posibilă solvatare cu $(p-1)$ molecule de extractant [20]:



Formarea de aducți care conțin multe molecule de acid pantotenic este de asemenea împiedicată în extracția cu D2EHPA. Cu toate acestea, reducerea constantei dielectrice a solventului promovează formarea de aducți extractanți, p variind de la 1 pentru diclormetan la 2 pentru n-heptan și acetat de butil [20].

Mecanismul de pertracție facilitată poate fi modificat prin utilizarea amestecului acestor doi agenți purtători. Pentru verificarea rolului fiecărui agent purtător, condițiile de funcționare, precum și polaritatea membranei lichide în sinergismul pertracției, au fost stabilite inițial influențele valorii pH-ului fazei inițiale (pH_F) și finale (pH_S) pentru fiecare agent de transport și solvent în parte.

Pentru pertracția cu TOA, creșterea valorii pH_F induce creșterea lentă a fluxului de masă inițial de acid pantotenic, care ajunge la un nivel maxim la $pH=2$, apoi este în scădere continuă pentru pH_F mai mare (figura 13).

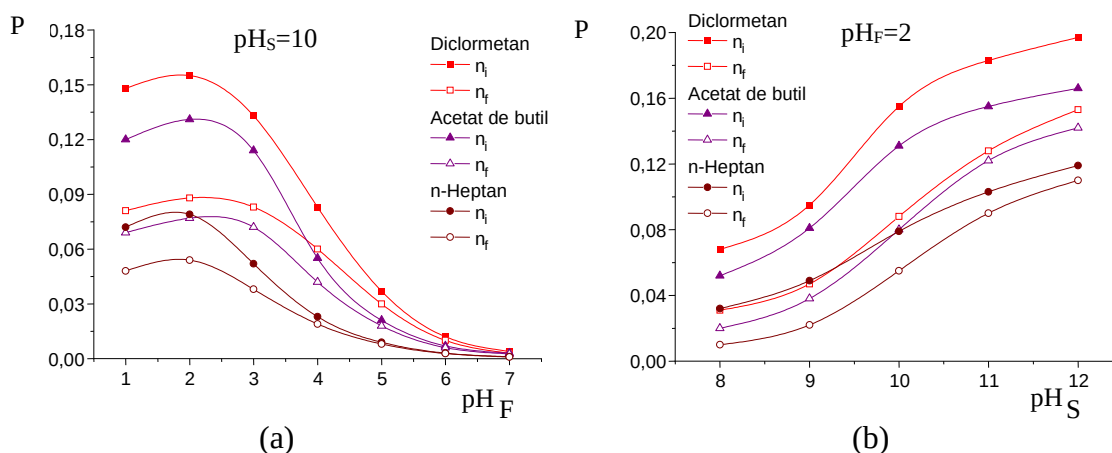


Figura 13. Influența valorii pH-ului fazei apoase inițiale (a) și finale (b) asupra fluxurilor masice ale acidului pantotenic în pertracția cu TOA (concentrația TOA = 40 g/l)

Această variație a masei inițiale a fluxurilor se datorează disocierii grupării carboxilice, care devine incapabilă să reacționeze cu extractantul de la interfața dintre faza inițială și membrana lichidă. Deși variația fluxului masic inițial nu depinde de polaritatea solventului folosit ca fază membranară, ca rezultat al capacității superioare a solvenților cu polaritate înaltă de a solubiliza moleculele disociate, rata maximă de transfer a acidului pantotenic din faza inițială la cea de membrană a fost înregistrată pentru diclormetan (figura 13). În consecință, la $pH_F=2$ și $pH_S=10$, fluxul masic inițial al acidului pantotenic înregistrat pentru diclormetan a fost mai mare de aproximativ 1,2 ori decât cel pentru acetat de butil și de 2 ori mai mare decât cel corespunzător pentru n-heptan. Contrar, creșterea valorii pH-ului fazei finale influențează pozitiv fluxul masic al acidului pantotenic (figura 13). Acest efect este rezultatul creșterii vitezei reacției interfaciale de formare a pantotenatului de sodiu la pH_S mai mari și în consecință, a creșterii ratei reextracției solutului din faza membranară. Prin urmare, indiferent de polaritatea membranei lichide, debitul masic final este accelerat, aceasta conducând la creșterea gradientului de concentrație de acid între fazele inițiale și membrană, implicit, la accelerarea fluxurilor masice inițiale.

Din figura 14 se poate observa că influențele asupra factorului de permeabilitate al creșterii pH_F și pH_S sunt similare, fiind pozitive pentru toți solvenții ce constituie membranele lichide. Totuși, fenomenele care induc aceste variații sunt diferite. Prin urmare, prin creșterea valorii pH-ului fazei inițiale peste 2, fluxul masic inițial al acidului pantotenic este redus considerabil. Pe de altă parte, variația pH_F influențează indirect debitul masic final, influența sa asupra ratei reextracției acidului fiind mai puțin importantă. În consecință, prin varierea

valorii pH_F spre domeniul neutru, scăderea numitorului din raportul ce definește factorul de permeabilitate este mai importantă decât cea a numărătorului.

Creșterea pH_S prezintă o influență pozitivă în special asupra fluxurilor masice finale ale acidului pantotenic. Din acest motiv, factorul de permeabilitate crește odată cu variația valorii pH_S între 8 și 12 (figura 14).

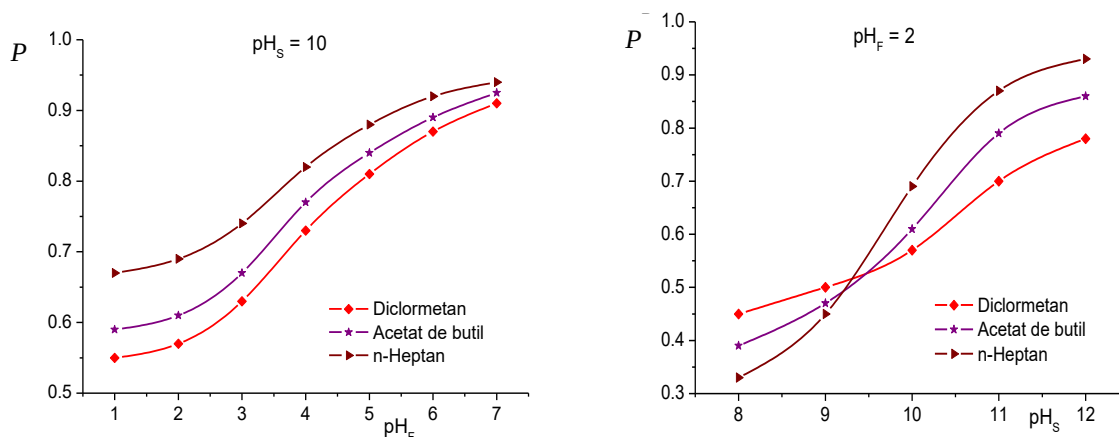


Figura 14. Influența valorilor pH-ului fazelor apoase inițiale și finale asupra factorului de permeabilitate pentru pertracția cu TOA (concentrația TOA = 40 g/l)

În general, cele mai mari valori ale factorului de permeabilitate au fost atinse pentru faza membranară care conține n-heptan, datorită valorilor inferioare ale fluxurilor inițiale de acid pantotenic. Totuși, la valori de pH mai apropiate de domeniul neutru, valoarea factorului de permeabilitate scade de la diclorometan la n-heptan, această ordine de variație fiind inversată pentru $pH_S > 10$ (figura 14).

Pertracția facilitată a acidului pantotenic cu D2EHPA are loc dacă gruparea aminică a acidului pantotenic există în faza inițială în forma protonată la gruparea carbonil, respectiv în domeniul puternic acid. Cu toate acestea, domeniul puternic acid al pH_F induce, de asemenea, protonarea agentului purtător, fenomen care împiedică reacția sa cu acidul pantotenic [22]. În consecință, ca rezultat al acestor două fenomene contrare induse la valori mici ale pH_F , valoarea maximă a fluxurilor masice inițiale ale acidului sunt atinse pentru valorile de $pH = 3$ pentru toți cei trei solvenți studiați (figura 15). Creșterea în continuare a valorii pH_F afectează protonarea grupării carbonil și induce disocierea grupării carboxilice, ambele efecte prezentând o influență negativă asupra vitezei de transfer a solutului din faza inițială în cea a membranei lichide.

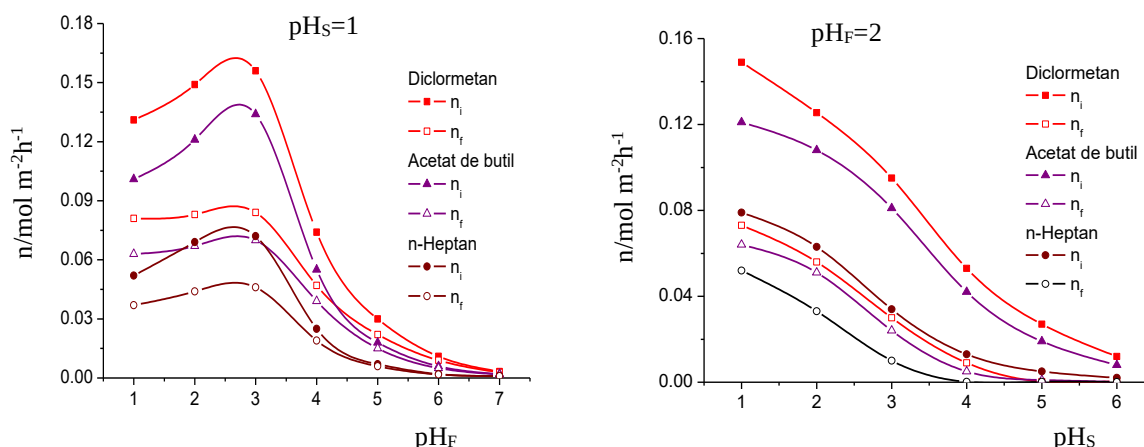


Figura 15. Influența valorii pH-ului dintre fazele apoase inițiale și finale asupra fluxului masic al acidului pantotenic pentru pertracția cu D2EHPA (concentrația de D2EHPA= 40 g/l)

Comparativ pertracției cu TOA, nivelurile maxime ale fluxurilor masice inițiale ale acidului pantotenic corespunzătoare pertracției cu D2EHPA sunt mai evidente, deoarece degradarea chimică a substanței dizolvate în domeniul puternic acid este cumulată cu protonarea extractantului organofosforic. Diferența dintre ratele de transfer din faza inițială aferentă celor trei solvenți utilizați pentru pertracția facilitată cu TOA se menține și în cazul utilizării de D2EHPA.

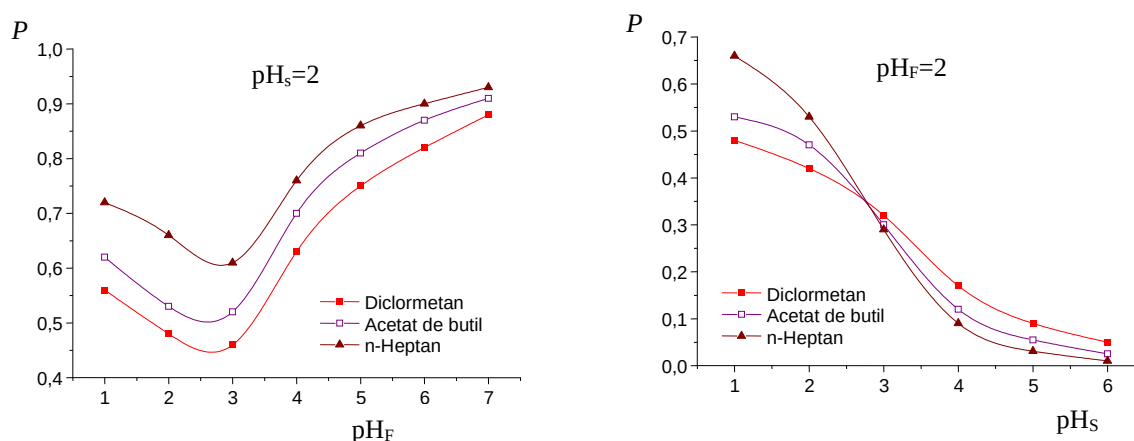


Figura 16. Influența valorilor pH-ului dintre fazele apoase inițiale și finale asupra factorului de permeabilitate pentru pertracția cu D2EHPA (concentrația D2EHPA = 40 g/l)

După cum se poate observa din figura 16, variația factorului de permeabilitate prin creșterea valorii de pH a fazei apoase este contrară variației fluxului masic al acidului

pantotenic, acest parametru atingând minimul la $pH_F=3$. Indiferent de polaritatea membranei lichide, această comportare diferită este rezultatul unei influențe mai mari a pH_F asupra fluxului masic inițial decât asupra fluxului masic final, valorile minime ale factorului de permeabilitate corespunzând valorilor maxime ale fluxurilor masice inițiale ale acidului pantotenic.

Deoarece valoarea pH-ului fazei de reextracție prezintă o influență importantă asupra fluxului masic final al acidului, variația factorului de permeabilitate cu creșterea pH_S este similară cu cea a fluxurilor masice (figura 16). Totuși, ca și în cazul pertracției cu TOA, formarea de aducți interfaciali între solut și două molecule de D2EHPA în sistemele care conțin n-heptan sau acetat de butil ca fază membranară conduce la amplificarea rezistenței cinetice a procesului de reextracție în faza finală. Acest efect devine mai pronunțat pentru pH_S peste 3 și conduce la valori superioare ale factorului de permeabilitate înregistrat pentru diclormetan în acest domeniu de pH al fazei finale de separare.

Pe baza rezultatelor prezentate mai sus, este analizat efectul sinergic posibil indus prin utilizarea amestecului de cei doi agenți purtători. În acest scop, pertracția acidului pantotenic, cu amestecul de D2EHPA și TOA a fost realizată prin modificarea succesivă a concentrației agentului purtător organofosforic și, respectiv, aminic din amestecul utilizat.

Variațiile coeficienților sinergici legate de fluxurile masice ale acidului pentru amestecurile de agent purtător care conțin diferite concentrații de D2EHPA sunt reprezentate grafic în figura 17.

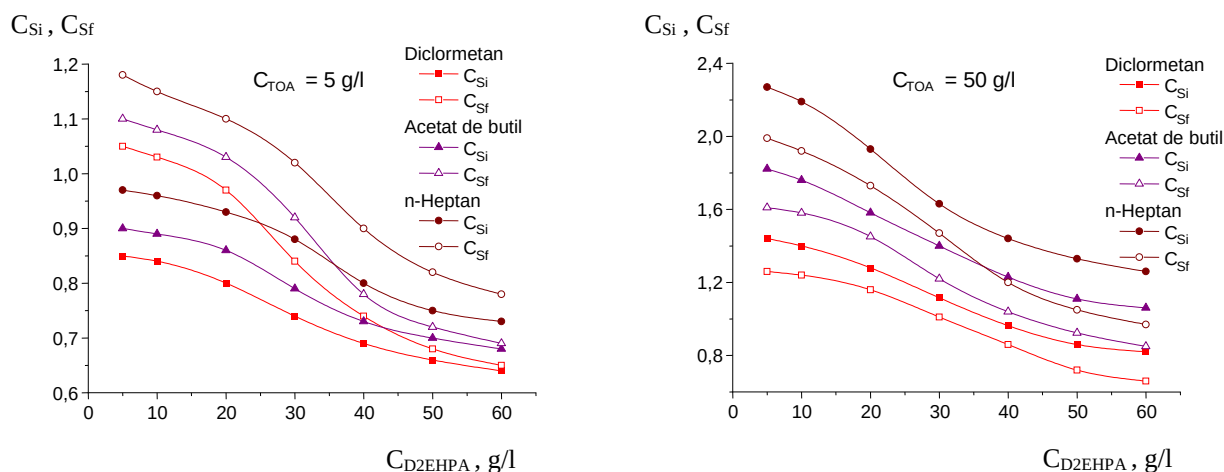


Figura 17. Influența concentrației D2EHPA asupra coeficienților sinergici corespunzători fluxurilor masice ale acidului pantotenic ($pH_F = 2$, $pH_S = 1$)

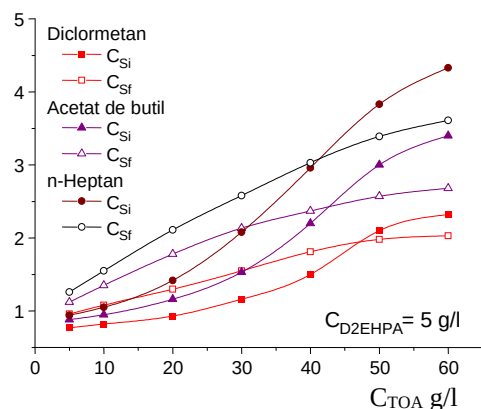
Indiferent de concentrația de TOA, aceste variații indică influența negativă a creșterii concentrației de D2EHPA, deoarece creșterea concentrației de D2EHPA evită formarea

aducțiilor aminici, afectând astfel hidrofobicitatea complexului interfacial cu acidul pantotenic [23]. Din acest motiv, valorile obținute de C_{Si} , care sunt mai mici decât 1 pentru 5 g/l TOA, indiferent de concentrația de D2EHPA și polaritatea fazei membranare. Prin creșterea concentrației agentului purtător aminic, devine posibilă inducerea efectului sinergic legat de fluxul masic inițial pentru o concentrație de D2EHPA sub 20-40 g/l la 20 g/l TOA, respectiv sub 40 g/l D2EHPA la 50 g/l TOA (figura 17).

Din figura 17, se poate observa că, coeficienții sinergici aferenți debitelor masice finale sunt mai mari decât cei corespunzători fluxurilor masice inițiale la o concentrație scăzută de TOA în interiorul membranei (5 g/l), indiferent de valoarea concentrației de D2EHPA. Prin creșterea concentrației agentului purtător aminic, coeficienții sinergici calculați prin intermediul fluxului masic final al acidului devin treptat mai mici decât cei obținuți pe baza fluxurilor masice inițiale.

Dacă concentrația de D2EHPA este menținută la o valoare constantă în faza membranară, atât C_{Si} cât și C_{Sf} cresc odată cu creșterea concentrației de TOA (figura 18). În funcție de polaritatea membranei lichide și de cantitatea de D2EHPA din faza membranară, efectul sinergic legat de fluxul masic inițial este observat pentru o concentrație a TOA peste 10-40 g/l, fiind mai evidentă pentru n-heptan și o concentrație inferioară de D2EHPA.

C_{Si} , C_{Sf}



C_{Si} , C_{Sf}

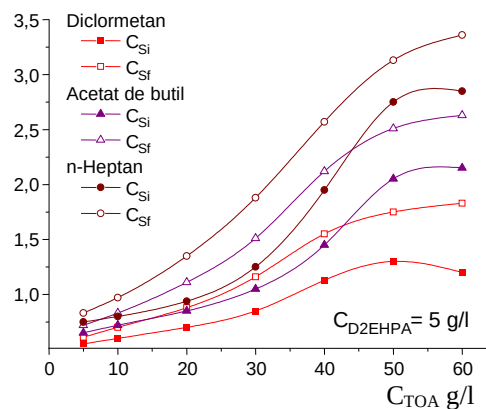


Figura 18. Influența concentrației TOA asupra coeficienților sinergici corespunzători fluxurilor masice ale acidului pantotenic ($pH_F=2$, $pH_S=1$)

Aceste rezultate subliniază efectul pozitiv al creșterii concentrației TOA în faza membranară asupra complexului produs prin reacția interfacială dintre acidul pantotenic și D2EHPA.

Ca o consecință a formării de aducți aminici, pentru o concentrație de D2EHPA până la 20 g/l, coeficienții sinergici corespunzători fluxurilor masice finale sunt inferioare celor corespunzătoare fluxului masic inițial pentru o concentrație de purtător aminic de peste 40-50 g/l. Creșterea concentrației agentului purtător organofosforic în interiorul membranei lichide (50 g/l) conduce la îmbunătățirea synergismului aferent fluxului masic final comparativ cu cea corespunzătoare fluxurilor masice inițiale, C_{Sf} devenind superior față C_{Si} indiferent de concentrația agentului purtător aminic și polaritatea fazei membranare (figura 18).

Figura 19 subliniază efectul favorabil al creșterii concentrației de D2EHPA. Acest rezultat ar putea fi atribuit unei influențe pozitive importante a creșterii concentrației agentului transportor asupra randamentului reextracției mai mult decât asupra extracției.

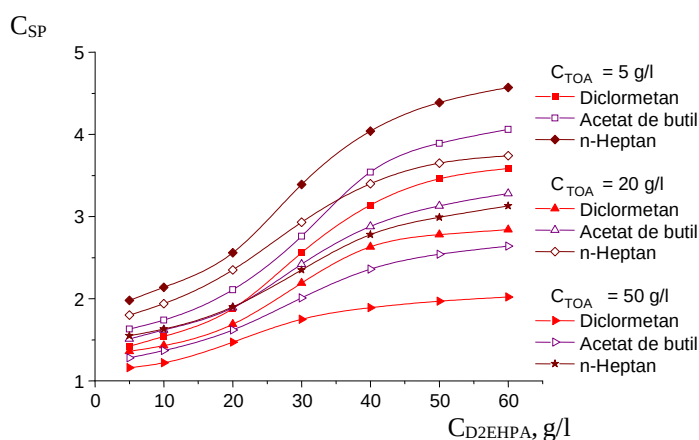


Figura 19. Influența concentrației D2EHPA asupra coeficienților sinergici corespunzători factorului de permeabilitate ($pH_F=2$, $pH_S=1$)

Efectul negativ al creșterii concentrației agentului purtător aminic asupra C_{SP} poate fi observat, de asemenea, din figura 20. Rolul aducților aminici în împiedicarea transferului acidului din faza membranei în faza finală este subliniat de scăderea puternică a coeficientului sinergic în domeniul de concentrații mai mari ale TOA, efect mai pronunțat la o concentrație mai mare de D2EHPA și pentru faza membranară cu polarități mici.

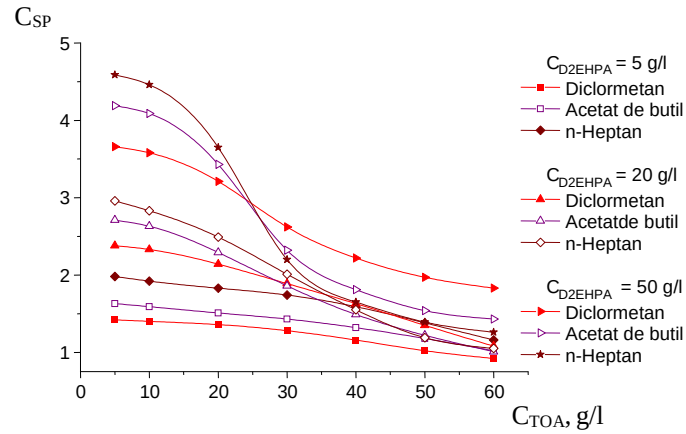


Figura 20. Influența concentrației de TOA asupra coeficienților sinergici legată de factorul de permeabilitate ($pH_F=2$, $pH_S=1$)

Datele experimentale au fost incluse în unele corelații matematice care descriu influențele concentrației agentului purtător și constantei dielectrice a fazei membranare asupra coeficienților sinergici:

- coeficienții sinergici corespunzători fluxurilor masice inițiale:

$$C_{Si} = 1,16 \cdot \frac{C_{TOA}^{0,26}}{C_{D2EHPA}^{0,17} \cdot e^{4,21 \cdot 10^{-2} \cdot K}}$$

- coeficienții sinergici corespunzători fluxurilor masice finale:

$$C_{Sf} = 1,83 \cdot \frac{C_{TOA}^{8,95 \cdot 10^{-2}}}{C_{D2EHPA}^{2,41 \cdot 10^{-2}} \cdot e^{6,22 \cdot 10^{-2} \cdot K}}$$

- coeficienții sinergici corespunzători factorului de permeabilitate:

$$C_{SP} = 1,63 \cdot \frac{C_{D2EHPA}^{0,31}}{C_{TOA}^{0,11} \cdot e^{4,78 \cdot 10^{-2} \cdot K}}$$

Influențele concentrațiilor agentului purtător asupra coeficienților sinergici, precum și a polarității fazei membranare, sunt evidențiate prin valorile exponenților corespunzători. Cea mai bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate ale coeficienților sinergici este atinsă de C_{Si} , în acest caz abaterea medie fiind de 4,37%. Pentru C_{Sf} și C_{SP} abaterile experimentale sunt mai importante, abaterile medii devenind de la 6,46% și respectiv 8,12%. Aceste diferențe în ceea ce privește acuratețea ecuațiilor propuse sunt rezultatul

influenței directe a concentrațiilor agenților purtători doar asupra fluxului masic inițial al acidului pantotenic.

Studiul privind separarea acidului pantotenic prin pertracție facilitată cu un amestec de D2EHPA și TOA dizolvat în membrane lichide cu diferite polarități a indicat posibilitatea obținerii unui efect sinergic. Efectul sinergic a fost observat la concentrații scăzute de D2EHPA și concentrații ridicate de TOA, fiind mai importantă pentru membrana lichidă slab polară (n-heptan).

CONCLUZIE

Rezultatele obținute au indicat faptul că mecanismul de pertracție sinergică constă în reacția dintre agentul purtător organofosforic și acidul pantotenic la interfața dintre faza inițială și membrane lichidă, agentul purtător aminic îmbunătățind hidrofobicitatea acestui compus prin solvatare. Pentru descrierea influenței concentrațiilor agenților purtători și polarității membranei lichide pe baza coeficienților sinergici, au fost propuse trei ecuații matematice pe considerând fluxurile masice de acid sau factorii de permeabilitate. Modelul matematic mai precis a fost obținut pentru coeficientul sinergic corespunzător debitelor masice inițiale, ca urmare a influenței directe a concentrațiilor agenților purtători pe acest parametru, abaterile medii crescând de la 4,37% pentru C_{Si} până la 8,12% pentru C_{Sp} .

II.6. Extracția sinergică și transportul prin membrane lichide a acidului folic

În experimentele efectuate anterior de către echipa noastră, extracția reactivă a acidului folic cu extractanți de tipul acizilor organofosforici sau aminelor a fost posibilă datorită faptului că acest acid conține ambele grupări, atât acide cât și bazice [25]. Continuând aceste studii preliminare, a fost investigată extracția sinergică a acidului folic folosind amestecul de doi extractanți cu caractere acide diferite (Amberlit LA-2 și di-(2-etilhexil) acid fosforic (D2EHPA) [18]. În acest scop, este folosit un amestec de Amberlit LA-2 și D2EHPA, fiind discutate influențele concentrațiilor agenților purtători în amestec, gradientul de pH dintre faza de alimentare și cea de reextracție, precum și influența polarității solventului asupra efectului sinergic.

Evoluția procesului s-a urmărit prin intermediul fluxurilor masice inițiale, n_i , și finale, n_f , ale acidului și al factorului de permeabilitate prin membrana lichidă, P . Fluxurile masice ale acidului folic, respectiv factorul de permeabilitate și coeficientul sinergic, s-au calculat

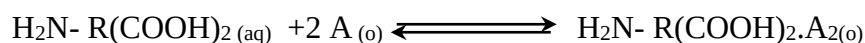
prin dozarea concentrației acestui compus din soluția inițială și din rafinat și efectuarea bilanțului de masă în sistemul de pertracție. Dozarea s-a realizat prin metoda HPLC.

Membrana lichidă a fost formată din doi solvenți cu constante dielectrice diferite; și anume: n-heptan și diclormetan în care a fost dizolvat amestecul de solvenți Amberlit LA-2 și D2EHPA. Faza apoasă inițială a constat dintr-o soluție apoasă de 8×10^{-2} g/l acid folic, iar soluția apoasă finală (de reextracție) a fost alcătuită din soluții apoase de hidroxid de sodiu.

Eficiența pertracției sinergice este de asemenea controlată pe lângă gradientul de pH, de concentrația agentului purtător din interiorul membranei lichide, de polaritatea fazei organice și de raportul dintre agenții purtători din amestecul prezent în membrana lichidă.

Conform studiilor anterioare, extracția acidului folic prin membrane se poate produce prin intermediul a două mecanisme diferite, care necesită valori diferite de pH ale fazelor pentru atingerea unor randamente ridicate [18].

Reextracția acidă și implicit, regenerarea agentului purtător, se efectuează cu o soluție de acid clorhidric [17]. Pe de altă parte, extracția reactivă a acidului folic cu Amberlit LA-2 se bazează pe formarea unui compus interfacial hidrofob al aductului aminic prin intermediul legăturilor de hidrogen stabilite între moleculele de extractant și grupările carboxilice nedisociate ale solutului [18]:



(A- agentul transportor aminic).

Deoarece structura chimică a acidului folic include trei grupări ce pot fi disociate în funcție de valoarea pH-ului fazei apoase, extracția reactivă cu Amberlit LA-2 este posibilă numai dacă cele două grupuri carboxilice ale solutului sunt ne- sau parțial disociate. Astfel, randamentul extracției din faza inițială scade odată cu creșterea valorii de pH [18, 26]. În acest caz, pentru reextracție este utilizată o soluție de hidroxid de sodiu [26].

Mecanismul pertracției ar putea fi modificat prin utilizarea amestecului acestor doi agenți purtători. Pentru verificarea rolului fiecărui agent purtător și condițiile de separare în inducerea sinergismului în pertracție, au fost stabilite inițial influențele valorii pH-ului de alimentare și faza de separare pentru fiecare agent purtător în parte.

Figura 21 indică faptul că valorile maxime ale fluxului de masă inițial sunt atinse la valoarea pH-ului fazei apoase de 2 pentru ambii solvenți considerați. Cu toate acestea, cele mai mari fluxuri de masă inițiale corespund membranei lichide cu polaritate mai mare și anume cu diclormetan.

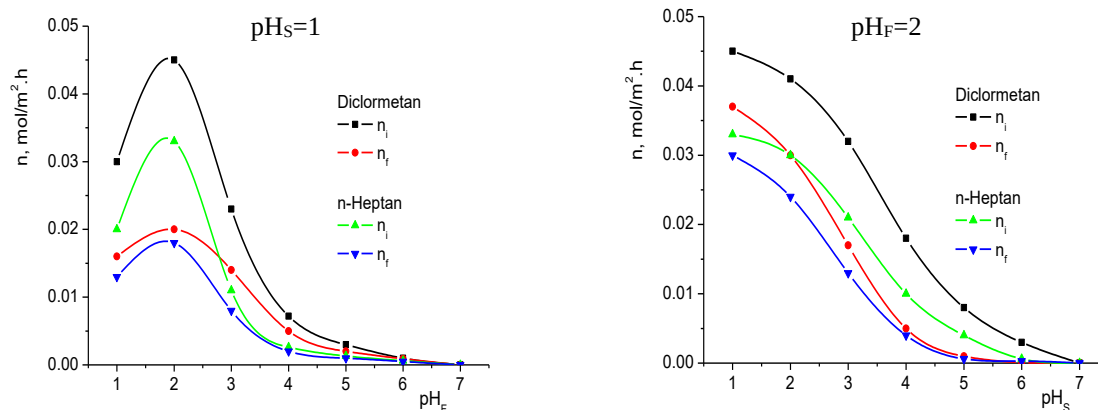


Figura 21. Influența valorii pH-ului celor două faze asupra fluxurilor masice inițiale și finale (concentrația D2EHPA=40 g/L)

Factorul de permeabilitate, P , este corelat cu fluxurile masice ale solutului, dar corelarea acestuia cu parametrii de separare ai pertracției poate fi diferită față de cea observată pentru debitele masice, din cauza impactului influenței acestor parametri asupra fluxurilor inițiale și finale ale transferurilor de masă.

După cum se poate observa din figura 22, variația factorului de permeabilitate cu creșterea valorii pH-ului fazei apoase este contrară comportării fluxurilor masice ale acidului, acest parametru ajungând la o valoare minimă pentru pH_F=2. Indiferent de polaritatea membranei, această diferență este rezultatul unei influențe importante a pH_F asupra fluxurilor de masă inițiale și cele finale.

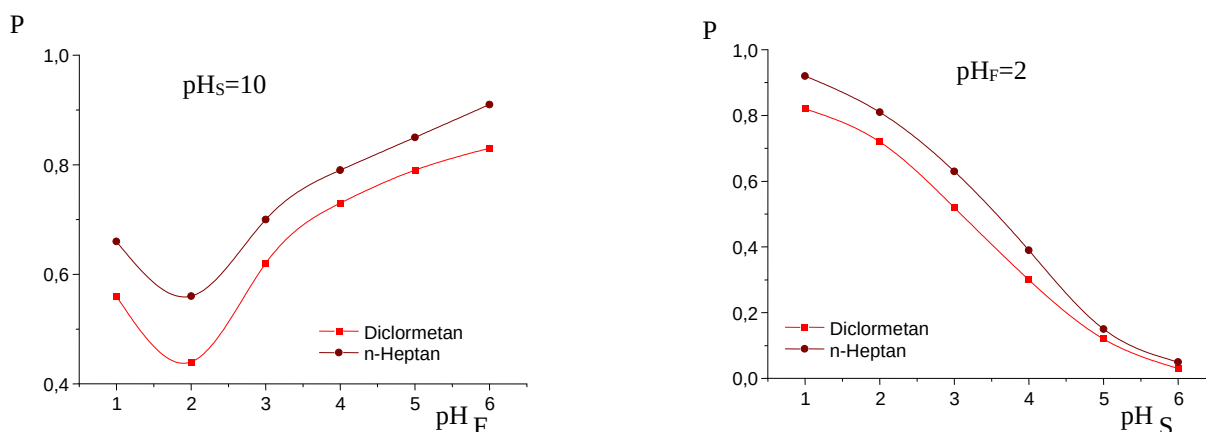


Figura 22. Variația factorului de permeabilitate cu valoarea pH-ului fazelor apoase

Deoarece valoarea pH-ului fazei de reextracție, pH_S, prezintă o influență importantă asupra fluxului masic final, variația factorului de permeabilitate cu creșterea pH_S este similară

cu cea a fluxurilor masice. Prin urmare, valorile factorului de permeabilitate sunt mai apropiate de 1 pentru $pH_S=1$, scăzând puternic la valori mai mari ale pH-ului (figura 22). În ambele cazuri, au fost înregistrați factori de permeabilitate superiori pentru n-heptan datorită valorilor mai mici ale fluxului masic inițial al acidului folic.

Pentru pertracția cu Amberlit LA-2, creșterea valorii pH_F induce scăderea continuă a fluxului masic inițial al acidului folic pentru cei doi solvenți studiați (figura 23(a)). Această variație este consecința disocierii grupării carboxilice a acidului folic, forma sa ionizată devenind incapabilă de a reacționa cu agentul purtător [27]. Variații similare au fost înregistrate pentru fluxurile masice finale ale acidului folic, deoarece ele depind de cantitatea de acid extras în faza membranară și implicit de fluxul de masă inițial. Contrar, creșterea valorii pH-ului fazei finale influențează pozitiv fluxul masic al acidului folic (figura 23(b)). Acest efect este rezultatul creșterii vitezei de reacție interfacială cu formarea folatului de sodiu la o valoare mare a pH_S și în consecință, a vitezei de reextracție a solutului din faza membrană. Prin urmare, indiferent de polaritatea membranei lichide, fluxul masic final este accelerat, aceasta conducând la creșterea fluxului masic inițial al acidului din cauza creșterii gradientului de concentrație dintre faza inițială și finală.

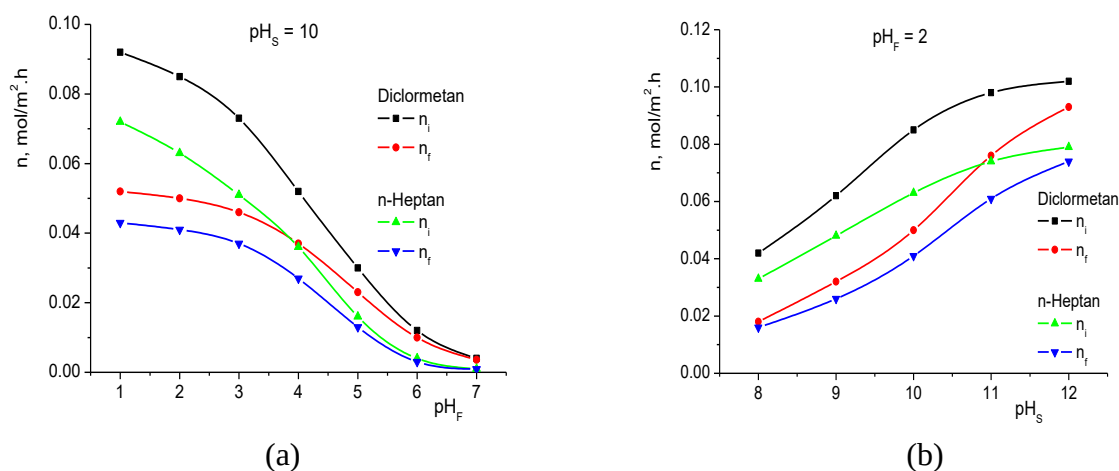


Figura 23. Influența valorii pH-ului fazei apoase inițiale (a) și finale (b) asupra fluxurilor masice inițiale și finale (concentrația Amberlit LA-2=40 g/l)

Influențele creșterii pH_S și pH_F asupra factorului de permeabilitate sunt similare, fiind pozitive pentru ambii solvenți (figura 24). Prin creșterea valorii pH-ului fazei apoase, fluxul masic inițial al acidului folic este redus considerabil. Creșterea pH_S prezintă o influență pozitivă în special asupra debitului masic final al acidului folic. Din acest motiv, factorul de permeabilitate crește o dată cu variația valorii pH_S de la 8 la 12 (figura 24).

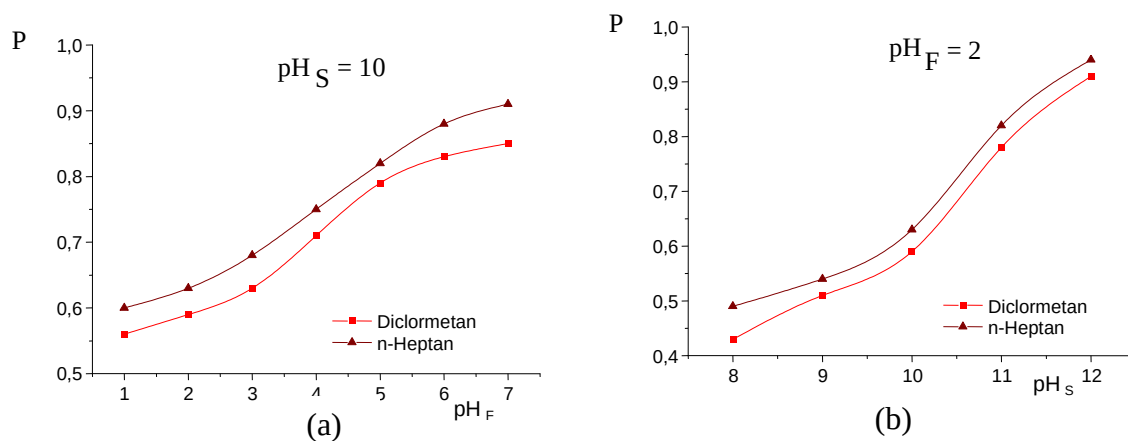


Figura 24. Influența valorii pH-ului fazelor apoase inițiale (a) și finale (b) asupra factorului de permeabilitate

Similar pertracției cu D2EHPA și datorită acelorași motive, valorile factorului de permeabilitate sunt mai mari pentru membrana lichidă ce conține n-heptan decât cele corespunzătoare pentru diclorometan (figura 24).

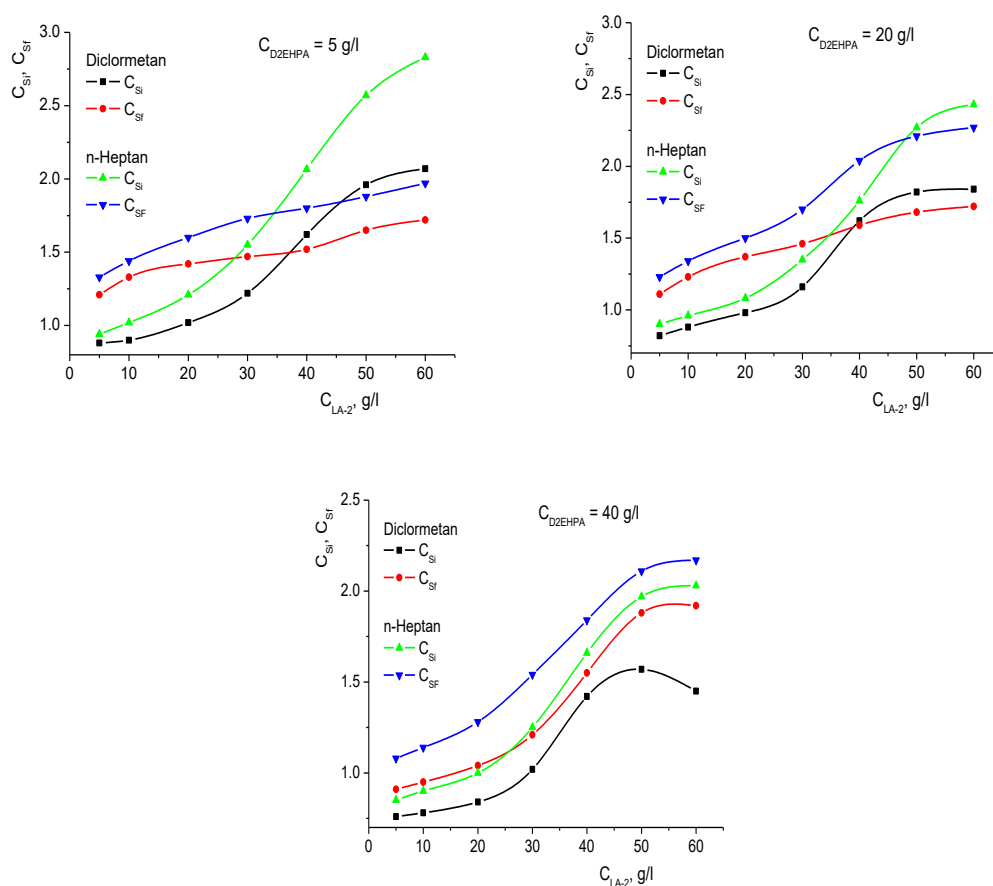


Figura 25. Influența concentrației Amberlit LA-2 asupra coeficientului sinergic corespunzător fluxurilor masice ale acidului folic ($pH_F=2$, $pH_S=1$)

Deoarece formarea aducțiilor aminici afectează eficiența reextracției din membrana lichidă în faza de separare, coeficienții sinergici aferenți fluxurilor masice finale sunt inferioare față de cele corespunzătoare fluxurilor de masă inițiale la o concentrație de D2EHPA până la 20 g/l și Amberlit LA-2 sub 30-50 g/l. La o concentrație ridicată de agent purtător organofosforic (40 g/l), C_{sf} devine superior C_{Si} , indiferent de concentrația agentului purtător aminic și de polaritatea fazei membranare (figura 25). Variațiile prezentate în figura 25, cumulate cu rezultatele anterioare confirmă faptul că Amberlit LA-2 contribuie la formarea aducțiilor aminici prin solvatarea complexului rezultat în urma reacției interfaciale dintre acidul folic și D2EHPA.

O variație particulară a C_{Si} a fost înregistrată pentru diclormetan și concentrații mari de Amberlit LA-2 (figura 25). În acest caz, prin creșterea concentrației agentului purtător aminic peste 40 g/l, coeficientul sinergic al fluxului masic inițial fie crește încet, la o concentrație mai mică de D2EHPA, fie scade, pentru 40 g/l D2EHPA. Această dependență între C_{Si} și concentrația de Amberlit LA-2 sugerează diminuarea efectului sinergic pentru diclormetan și poate fi atribuit reacției chimice dintre cei doi agenți purtători în interiorul fazei membranare.

Influențele concentrațiilor agenților purtători în amestec asupra coeficienților sinergici ai factorilor de permeabilitate sunt opuse. Astfel, figura 26 indică efectul favorabil al creșterii concentrației D2EHPA, astfel încât ar putea fi atribuită o influență pozitivă mai importantă asupra vitezei de reextracție decât asupra extracției simple. Peste un anumit nivel de concentrație al D2EHPA, influența sa asupra C_{SP} devine nesemnificativă, acest parametru rămânând la o valoare constantă.

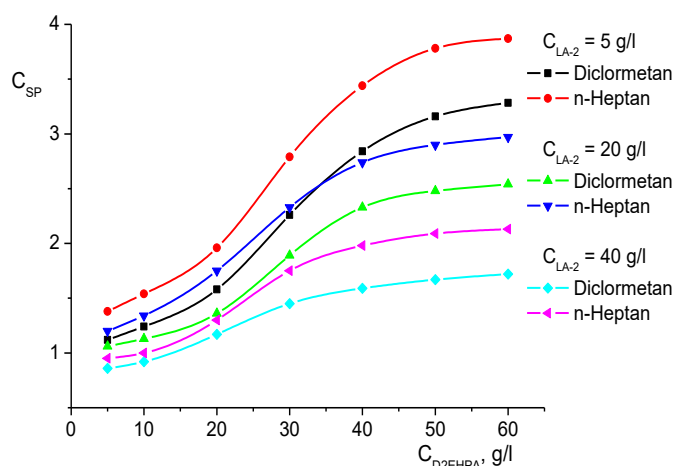


Figura 26. Influența concentrației D2EHPA asupra coeficientului sinergic corespunzător factorului de permeabilitate ($pH_F=2$, $pH_S=1$)

Influența pozitivă a concentrației D2EHPA este atenuată prin creșterea concentrației de agent purtător aminic, ca urmare a reducerii vitezei de reextracție în cazul formării aducțiilor aminici. Din acest motiv, prin creșterea concentrației de agent purtător aminic de la 5 la 40 g/l, valoarea C_{SP} este redusă în mod continuu, synergismul negativ fiind observat pentru ambii solvenți la o concentrație de 40 g/l Amberlit LA-2 și mai mică de 20 g/l pentru D2EHPA. Mai mult decît atît, prin variația concentrației Amberlit LA-2 în același domeniu, concentrația D2EHPA corespunzătoare nivelului constant al coeficientului sinergetic este redus de la 50 g/l până la 30 g/l (figura 26).

Efectul negativ al creșterii concentrației agentului purtător aminic asupra C_{SP} poate fi observat, de asemenea, în figura 27. Rolul aducțiilor aminici în împiedicarea transferului de acid din faza membranară în cea de reextracție este subliniată de scăderea puternică a coeficientului sinergic în domeniul cu concentrații mai mari de Amberlit LA-2. Această influență este mai importantă pentru n-heptan, solventul care promovează formarea de asociații aminice. Din acest motiv, valorile coeficientului sinergic corespunzător factorilor de permeabilitate pentru n-heptan au devenit mai mici decît cele pentru diclormetan la concentrații de Amberlit LA-2 și D2EHPA de peste 40 g/l și respectiv, 20 g/l. Pentru ambii solvenți, synergismul negativ poate fi observat, de asemenea, pentru concentrații scăzute ale D2EHPA (5 g/l) și Amberlit LA-2 (concentrație peste 30 g/l).

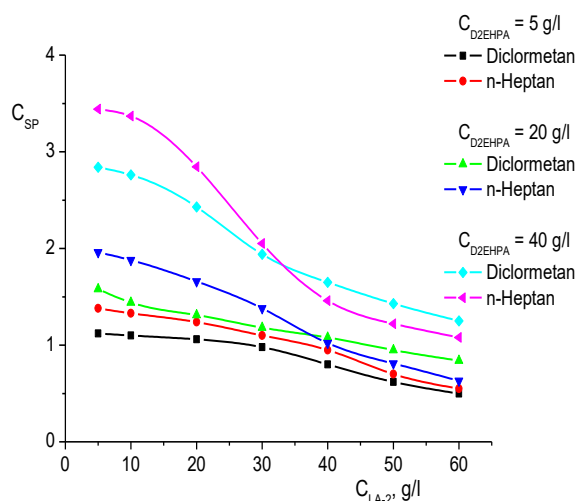


Figura 27. Influența concentrației Amberlit LA-2 asupra coeficientului sinergic corespunzător factorului de permeabilitate ($pH_F=2$, $pH_S=1$)

CONCLUZIE

Studiul privind separarea acidului folic prin pertracție facilitată cu un amestec de doi agenți purtători, și anume D2EHPA și Amberlit LA-2, dizolvați în doi solvenți cu polarități

diferite (n-heptan și diclormetan) a indicat posibilitatea de obținere a unui efect sinergic. Efectul sinergic a fost observat pentru sistemul de pertracție în care amestecul de agenți purtători a conținut concentrații mici de D2EHPA (5 g/l) și concentrații mari de Amberlit LA-2 (40 g/l), fiind mai important pentru solventul cu polaritate scăzută (n-heptan).

Aceste rezultate sugerează că mecanismul de pertracție sinergic constă în reacția dintre agentul purtător de tip organofosforic și acidul folic la interfața dintre faza de alimentare și faza membranară, în timp ce agentul purtător aminic îmbunătățește gradul de hidrofobicitate al acestui compus prin solvatare. Cu toate acestea, formarea acestui complex reduce gradul de reextracție și în consecință, afectează sinergismul referitor la fluxurile finale și la factorul de permeabilitate.

Pentru descrierea influențelor concentrațiilor agenților purtători asupra coeficienților sinergici, au fost propuse unele ecuații pe baza datelor experimentale ale fluxurilor masice ale acidului sau ale factorilor de permeabilitate. Un modelul matematic mai precis a fost obținut pentru coeficientul sinergic referitor la fluxurile masice inițiale, datorită influenței directe a concentrațiilor agenților purtători asupra acestui parametru, abaterile medii fiind în creștere de la 4,85% pentru C_{Si} la 10,73% pentru C_{SP} .

II.7. STUDIUL SEPARĂRII ACIDULUI ROZMARINIC PRIN EXTRACȚIE REACTIVĂ SINERGICĂ

Studiul de față își propune să aplice metoda de extracție reactivă sinergică prin utilizarea unui amestec de doi agenți de extracție pentru separarea acidului rozmarinic. Acest studiu continuă lucrările noastre anterioare privind separarea acidului rozmarinic, care au subliniat faptul că prezența ambelor grupări acide și bazice în structura acidului rozmarinic facilitează reacția sa cu extractanți de tip aminic și derivați organofosforici [28, 29].

Concentrația inițială a acidului rozmarinic în faza apoasă a fost de 10 g/l și doi solvenți cu constante dielectrice diferite au fost utilizate pentru faza organică (n-heptan și diclormetanul). În acești solvenți, au fost dizolvați doi extractanți, unul de tip aminic (lauril tri-alkil-metil-amină, Amberlit LA-2) și unul de tip derivat organofosforic (acid di-(2-etilhexil)-fosforic, D2EHPA), aceștia au fost dizolvați individual și în amestec. Concentrația extractanților în faza organică a variat între 5 și 80 g/l.

Procesul de extracție a fost analizat pe baza coeficientului de distribuție și coeficientului sinergic. Acești parametri au fost calculați pe baza concentrației de acid rozmarinic din soluția

apoasă inițială și în rafinat, măsurată prin tehnica cromatografiei de lichide de înaltă performanță (HPLC).

Studiul anterior privind separarea acidului rosmarinic, a indicat faptul că, indiferent de natura extractantului, extracția reactivă a acidului rosmarinic se bazează pe formarea unui compus puternic hidrofob la interfața dintre faza apoasă și faza organică [29]. Astfel, mecanismul de reacție interfacială, cinetica sa, precum și condițiile pentru efectuarea extracției reactive depind de tipul de extractant utilizat și polaritatea fazei organice.

Mecanismul de extracție reactivă a acidului rosmarinic cu D2EHPA este susținut și de variația coeficientului de distribuție cu concentrația extractantului, pentru cei doi solvenți folosiți așa cum este prezentat în figura 28(a).

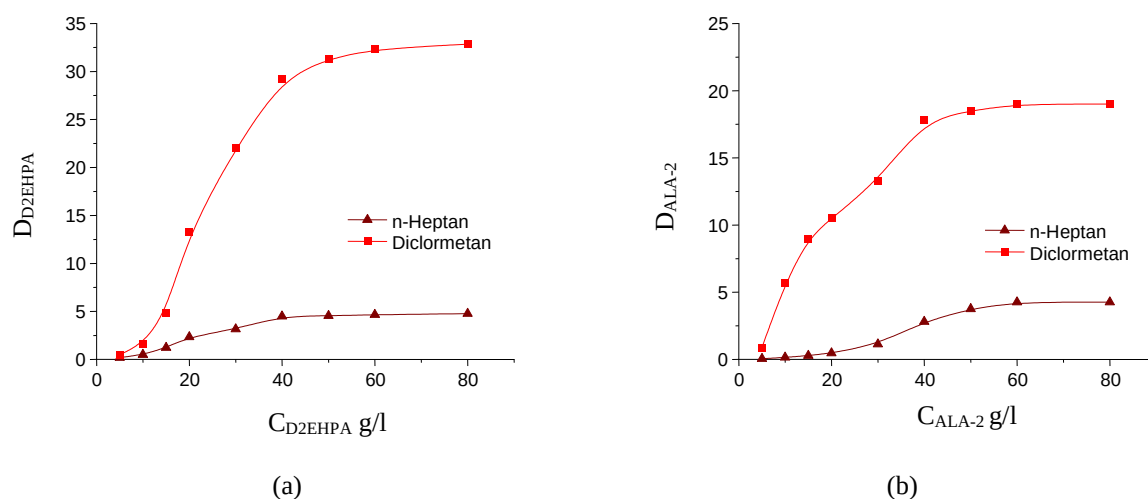


Figura 28. Influența concentrației de D2EHPA (a) și a concentrației de Amberlit LA-2 (b) asupra coeficientului de distribuție al acidului rosmarinic

Indiferent de polaritatea solventului, creșterea eficienței extracției poate fi observată o dată cu creșterea concentrației de extractant, D2EHPA, în faza organică de până la 40 g/l, după care rămâne la o valoare relativ constantă. În funcție de caracteristicile structurale ale compuşilor din sistemul de extracție, precum și de polaritatea solventului organic, la interfață se pot forma aducți acizi sau aminici [30]. Extracția reactivă cu Amberlit LA-2 dizolvat într-un solvent cu polaritate scăzută (n-heptan) are ca rezultat formarea interfacială a unui aduct aminic care implică 4 molecule de extractant. Dacă se utilizează un solvent cu polaritate mai mare (diclorometan), o moleculă din fiecare component a sistemului de extracție este implicată în formarea compusului interfacial. Influența concentrației extractantului aminic asupra

coeficientului de distribuție a acidului rozmarinic pentru solvenții utilizați este prezentat în figura 28(b).

Comparativ cu extracția reactivă cu D2EHPA, se poate observa că diferențele dintre cei doi solvenți sunt menținute, coeficientul de distribuție atingând valori ridicate pentru solventul cu polaritate mai mare, care prezintă o creștere puternică pentru concentrațiile de Amberlit LA-2 până la 40 g/l .

Rezultatele de mai sus, cumulate cu studiile noastre anterioare privind extracția reactivă sinergică a acizilor carboxilici [11], au indicat posibilitatea obținerii unui efect sinergic utilizând un amestec de Amberlit LA-2 și D2EHPA pentru extracția reactivă a acidului rozmarinic.

Prin reprezentarea grafică a datelor experimentale pentru sistemele de extracție reactive cu un amestec de extractanți, menținând fie concentrația de Amberlit LA-2 sau D2EHPA la valori constante, poate fi determinată influența fiecărui extractant asupra efectului sinergic.

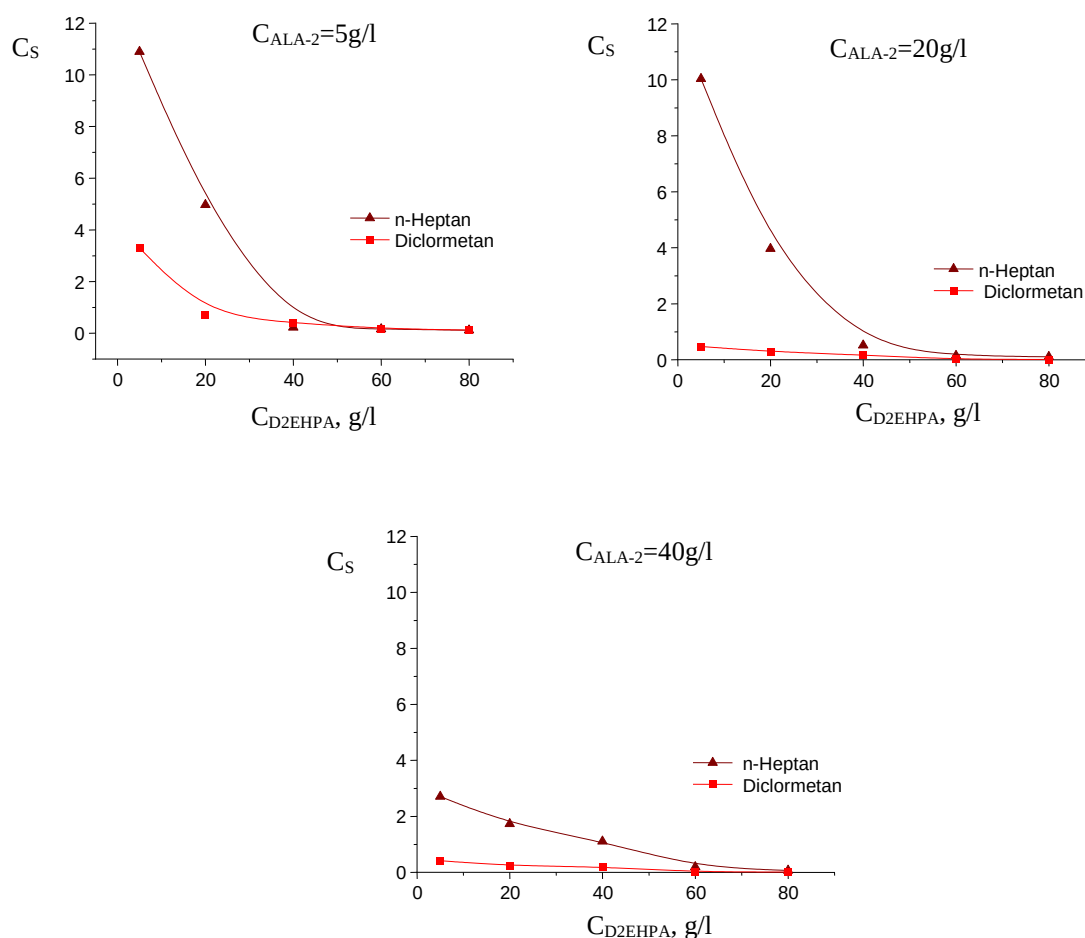


Figura 29. Influența concentrației de ALA-2 asupra coeficientului sinergic al acidului rozmarinic în cadrul extracției reactive sinergice (pH=3)

Figura 29 indică faptul că valorile coeficientului sinergic sunt mai mari pentru solventul cu polaritate mai mică, și anume n-heptan. Acest rezultat este opus celui înregistrat pentru extracția reactivă a acidului rosmarinic folosind un singur extractant, în acest caz, coeficienții de distribuție fiind mai mari pentru diclormetan.

Pentru o concentrație constantă de Amberlit LA-2 în faza organică, creșterea concentrației de D2EHPA conduce la scăderea coeficientului sinergic (figura 29). Diminuarea C_S este mai importantă pentru diclormetan. Acest efect este confirmat suplimentar prin valorile înregistrate ale coeficientului sinergic, pentru o concentrație de 20 g/l și 40 g/l Amberlit LA-2 în faza organică, care sunt mai mici decât cele pentru întregul interval luat în considerare, pentru D2EHPA (sinergism negativ [20, 30]).

În sistemul de extracție reactivă cu o concentrație constantă de D2EHPA în faza organică, C_S crește odată cu creșterea concentrației de Amberlit LA-2 (figura 30).

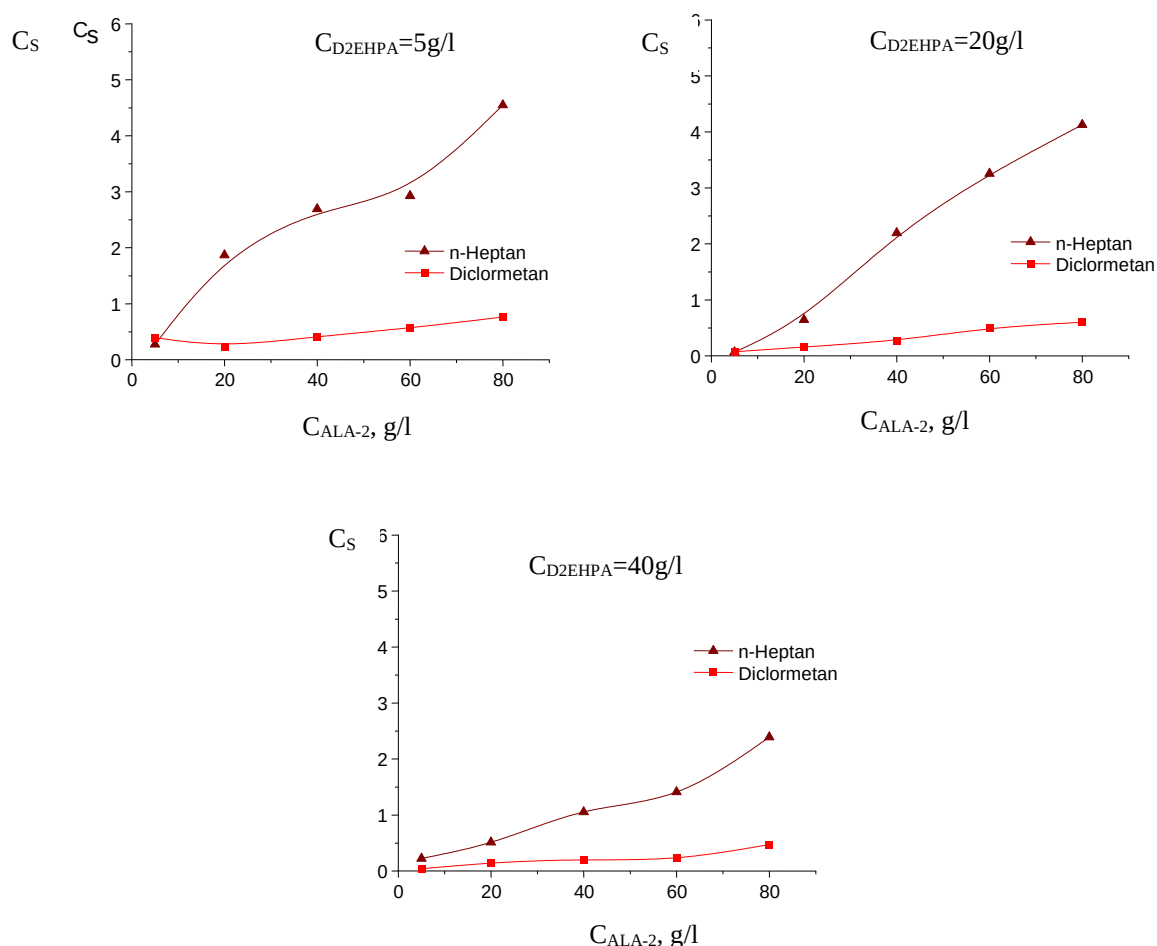
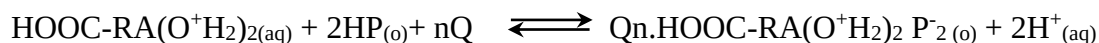


Figura 30. Influența concentrației de D2EHPA asupra coeficientului sinergic (pH=3)

În funcție de polaritatea solventului și cantitatea D2EHPA în faza de solvent, efectul sinergic este observat pentru Amberlit LA-2 la concentrații de peste 20 g/l dizolvat în n-heptan. Astfel, prin creșterea concentrației de D2EHPA la 5 la 40 g/l, valoarea minimă a concentrației de Amberlit LA-2 corespunde creșterilor de synergism de la 20 la 40 g/l pentru solventul cu polaritate mai mică, și anume, n-heptan, în timp ce nu există nici un efect sinergic înregistrat pentru diclormetan.

Pe baza rezultatelor obținute în urma studiilor privind extracția individuală cu Amberlit LA-2 și D2EHPA [29], precum și cele obținute pentru sistemele de extracție folosind un amestec al acestor extractanți, a fost considerat următorul mecanism interfacial; la formarea complexelor interfaciale sunt participante două molecule de extractant organofosforic (HP) și n molecule de extractant aminic (Q):



Coeficientul de distribuție pentru extracția reactivă sinergică a acidului rozmarinic poate fi determinat cu următoarea relație:

$$D_{D2EHPA+ALA-2} = \frac{[Qn.HOOC - RA(\text{O}^+\text{H}_2)_2 \text{P}_{2(\text{o})}^-]}{[HOOC - RA(\text{O}^+\text{H}_2)_{2(\text{aq})}]} \quad (5)$$

Unde $[HOOC - RA(\text{O}^+\text{H}_2)_{2(\text{aq})}]$ și $[Qn.HOOC - RA(\text{O}^+\text{H}_2)_2 \text{P}_{2(\text{o})}^-]$ reprezintă concentrațiile totale ale acidului rozmarinic și ale compusului extras la starea de echilibru în fazele aferente.

Pentru sistemul de extracție cu diclormetan, solventul cu cea mai mare polaritate, o moleculă de extractant aminic este implicată în formarea complexului interfacial, indiferent de concentrația extractantului organofosforic.

Datele obținute confirmă ipotezele anterioare privind efectul negativ al concentrației crescute de D2EHPA și polaritatea solventului pe numărul de molecule de Amberlit LA-2 care contribuie la solvatarea produsului format prin reacția interfacială dintre acidul rozmarinic și D2EHPA și implicit asupra eficienței extracției reactive sinergice.

Valorile constantei de extracție sinergice sunt dependente de concentrația de D2EHPA și polaritatea fazei organice. Similar efectului sinergic, acest parametru este afectat de creșterea concentrației de D2EHPA și de polaritatea solventului. Această variație accentuează dependența directă dintre hidrofobicitatea complexului interfacial, ce a crescut odată cu

creșterea numărului de molecule de Amberlit LA-2 implicate în formarea sa, și eficiența extracției sinergice.

Pentru condițiile experimentale avute în vedere, se poate afirma că cel mai eficient sistem de extracție reactivă sinergică a acidului rosmarinic este cel care conține amestecul extractanți dizolvat în n-heptan, concentrația D2EHPA în solvent fiind de 5 g/l.

CONCLUZIE

Studiul privind separarea acidului folic prin pertracție facilitată cu un amestec de doi agenți purtători, și anume D2EHPA și Amberlit LA-2, dizolvați în doi solvenți cu polarități diferite (n-heptan și diclormetan) a indicat posibilitatea de a obține un efect sinergic. Efectul sinergic a fost observat pentru sistemul de pertracție în care amestecul de agenți purtători a conținut concentrații mici de D2EHPA (5 g/l) și concentrații mari de Amberlit LA-2 (40 g/l), fiind mai important pentru solventul cu polaritate scăzută (n-heptan).

Aceste rezultate sugerează că mecanismul de pertracție sinergic constă în reacția dintre agentul purtător de tip organofosforic și acidul folic la interfața dintre faza de alimentare și faza membranară, în timp ce agentul purtător aminic îmbunătățește gradul de hidrofobicitate al acestui compus prin solvatare. Cu toate acestea, formarea acestui complex reduce gradul de reextracție și în consecință, afectează sinergismul referitor la fluxurile finale și la factorul de permeabilitate.

Pentru descrierea influențelor concentrațiilor agenților purtători asupra coeficienților sinergici, au fost propuse unele ecuații pe baza datelor experimentale ale fluxurilor masice ale acidului sau ale factorilor de permeabilitate. Un modelul matematic mai precis a fost obținut pentru coeficientul sinergic referitor la fluxurile masice inițiale, datorită influenței directe a concentrațiilor agenților purtători asupra acestui parametru, abaterile medii fiind în creștere de la 4,85% pentru C_{Si} la 10,73% pentru C_{Sp} .

CONCLUZII GENERALE

Studiile cuprinse în teza de doctorat au urmărit separarea unor acizi carboxilici prin extracție reactivă sinergică și pertracție sinergică.

Pe baza studiului de literatură și a studiilor experimentale originale s-au conturat următoarele concluzii:

➤ Extracția reactivă sinergică reprezintă o tehnică de separare îmbunătățită, comparativ cu extracția reactivă convențională, aceasta fiind o tehnică de separare eficientă în recuperarea

acizilor carboxilici. Eficiența procesului de extracție reactivă sinergică se poate estima cu ajutorul coeficientului sinergic.

➤ Studiile efectuate până în prezent, demonstrează existența unor date numeroase despre extracția reactivă sinergică a diferiților acizi carboxilici din soluții apoase. Cercetările în domeniu indică faptul că, compușii organofosforici și aminele secundare, terțiare, cuaternare sunt dintre cei mai folosiți agenți de extracție pentru acizii carboxilici (aminele terțiare s-au dovedit a fi cele mai eficiente în recuperarea acizilor carboxilici din soluții diluate). Aminele și sărurile aminelor cu masă moleculară ridicată folosite ca agenți de extracție prezintă un mare dezavantaj, reprezentat de faptul că pot forma emulsii în timpul extracției, mai mult sau mai puțin stabile (aminele cu catenă lungă și sărurile acestora sunt agenți tensioactivi). Dezavantajul apărut poate fi evitat prin alegerea corespunzătoare a solventului, a concentrației extractantului, prin modificarea parametrilor care caracterizează faza apoasă și prin adăugarea în sistemul de extracție a unui modificador de fază.

➤ În urma studiului de literatură s-a ajuns la concluzia că cele mai folosite în sistemele de extracție sinergetică sunt TOA și TPA; iar amestecul de solvenți micști (solvent polar + solvent nepolar) conduce la randamente ridicate ale extracției acizilor carboxilici.

➤ Tehnologia cu membrane este un proces de separare nou, care are potențialul de a înlocui procedeele de purificare și separare deja existente.

➤ Pertracția reprezintă o dezvoltare a extracției reactive, fiind utilizată pentru separarea unor produse naturale sau de biosinteză. Aceasta tehnică îmbină două operații de separare (extrația și reextrația) și oferă o serie de avantaje comparativ cu tehnicile clasice de extracție. Printre acestea, se pot aminti: folosirea unor cantități reduse de solvent, posibilitatea transportului unui solut împotriva gradientului său de concentrație, reducerea timpului necesar separării unui produs etc.

➤ Studiile experimentale au fost efectuate utilizând echipamente de concepție originală: coloana de extracție cu agitație vibratorie, instalația de ptracție.

➤ Metodele analitice utilizate cuprind titrimetria, spectrofotometria UV - VIS și cromatografia HPLC.

➤ Principalele mărimi utilizate pentru descrierea cantitativă a procesului de extracție sinergetică sunt: randamentul separării, coeficientul de distribuție, factorul de selectivitate, fluxurile masice extrase și reextrase, coeficientul de permeabilitate, coeficientul sinergetic și raportul dintre fluxurile masice, respectiv dintre factorii de permeabilitate.

➤ Cercetările efectuate au vizat studii cu privire la separarea unor acizi carboxilici (acidul pantotenic, acidul folic, acid rozmarinic) prin extracție reactivă și ptracție sinergică

(prin adăugarea de doi extractanți/agenți purtători sau un modificador de fază în amestecul de extracție / pertracție). Pentru stabilirea condițiilor optime de separare pentru fiecare sistem de extracție studiat, au fost analizate: mecanismul de separare, cinetica procesului, factorii determinanți; iar apoi s-au stabilit modele matematice ce descriu procesele studiate.

➤ În capitolul II.3. a fost abordată ca temă de studiu ***extracția reactivă sinergică a acidului pantotenic cu TOA și D2EHPA în prezența sau absența unui modificador de fază.***

În cadrul experimentelor efectuate s-a analizat comparativ extracția reactivă a acidului pantotenic cu tri-n-octilamină (TOA) și respectiv, cu di-(2-etilhexil) acid fosforic (D2EHPA) dizolvat în trei solvenți diferiți care conțin sau nu 1-octanol ca modificador de fază. Au fost analizate influențele caracteristicilor sistemului de extracție (tipul de extracție, polaritatea solventului, adăugarea de 1-octanol) și condițiile de realizare (valoarea pH-ului fazei apoase, concentrația extractantului) asupra mecanismului reacției interfaciale între solut și extractant, precum și asupra eficienței extracției reactive.

➤ Deoarece indicele de aciditate al acidului pantotenic este 4,41 la 25 °C, ionizarea la gruparea -COOH este mai importantă la valori de pH mai mici de 3 și în consecință, extracția este eficientă în domeniu de pH puternic acid (deși stabilitatea chimică a acidului pantotenic este afectată în mod semnificativ în domeniul de pH<3 și peste 7). Ca urmare, randamentul de extracție a acidului pantotenic descoperit la pH=1 este inferior față de cel corespunzător soluției apoase la pH=2. Această situație apare datorită degradării sale chimice.

➤ În urma experimentelor efectuate s-a constatat faptul că mecanismul de reacție interfacială între solut și extractant este controlat de tipul de extractant și de polaritatea fazei organice. Randamentul maxim pentru extracția cu TOA este atins la pH=2 al fazei apoase, în timp ce pentru extracția cu D2EHPA la pH=3, indiferent de solventul utilizat.

➤ În cazul extracției reactive cu TOA în absența 1-octanolului, reducerea constantei dielectrice a fazei organice de la diclormetan la n-heptan promovează formarea de aducți aminici și modificarea expresiei echilibrului interfacial. Pentru extracția cu TOA, cele mai mari valori ale constantei de extracție s-au obținut atunci când se formează aducți aminici, la polaritate mai mică a fazei organice. Un efect similar ca în cazul extracției reactive cu TOA a fost observat și pentru extracția cu D2EHPA. S-a constatat faptul că în absența 1-octanolului, extracția reactivă are loc prin intermediul formării interfaciale a unui compus hidrofob. Pentru extracția cu D2EHPA, atunci când mecanismul de extracție este același pentru toți solvenții, creșterea polarității fazei organice influențează pozitiv valoarea constantei de extracție.

➤ ***Extracția reactivă sinergică a acidului pantotenic cu un amestec de extractanți*** reprezintă obiectul de studiu al capitolului II.4. Extractanții utilizați au fost: TOA și D2EHPA.

Aceștia au fost folosiți în mod individual dar și în amestec, fiind dizolvați în următorii solvenți: n-heptan, acetat de n-butil și diclormetan. În cadrul acestui studiu au fost analizate și discutate influențele raportului de extractanți din amestec, valoarea pH-ului și polaritatea solventului asupra efectului sinergic și implicit asupra eficienței extracției.

➤ Procesul de extracție sinergică fost analizat prin intermediul coeficienților de distribuție și coeficientului sinergic. Pentru calculul acestor parametri, au fost măsurate concentrația de acid pantotenic din soluția apoasă inițială și rafinat. Pentru determinarea concentrației de acid în faza de solvent a fost utilizat bilanțul masic.

➤ Studiul efectuat a indicat posibilitatea obținerii unui efect sinergic. Astfel, prin menținerea unei valori constante a concentrației de D2EHPA și prin creșterea concentrației de TOA, coeficientul sinergetic poate deveni mai mare decât 1, valorile cele mai mari fiind atinse pentru n-heptan. S-a mai constatat faptul că rolul extractanților în promovarea efectului sinergic este diferit; și anume: extractanții organofosforici reacționează cu acidul pantotenic și formează un compus interfacial solubil în faza organică, în timp extractanții aminici cresc hidrofobicitatea acestui compus prin solvatare. Cu excepția solventului cu cea mai mare constantă dielectrică dintre cele studiate (diclormetan), structura chimică a aductului aminic depinde de concentrația D2EHPA și de polaritatea solventului. Astfel, pentru n-heptan și acetat de butil, numărul de molecule aminice incluse în complexul interfacial se reduce o dată cu creșterea concentrației de D2EHPA de la 4 la 2 și, respectiv, de la 2 la 1. Aceeași influență a concentrației extractantului organofosforic a fost înregistrată pentru constanta extracției sinergice. Cel mai important efect sinergic se obține pentru amestecul de extractanți dizolvat în n-heptan, când faza organică conține 5 g/l D2EHPA.

➤ În capitolul II.5 a fost abordată **pertracția sinergică a acidului pantotenic**. Scopul acestei lucrări a fost acela de a analiza posibilitatea separării acidului pantotenic prin extracție sinergică și transportul prin membrane lichide (pertracție sinergică) folosind amestecul de extractanți (TOA și D2EHPA). În acest scop, au fost analizate influențele concentrațiilor agenților purtători din amestec, a gradientului de pH dintre faza apoasă inițială și faza finală și polaritatea fazei membranare asupra efectului sinergic. Membrana lichidă a constat din trei tipuri de solvenți distincți, cu constante dielectrice foarte diferite: n-heptan, acetat de butil și diclormetan. Amestecul de agenți purtători TOA și D2EHPA a fost dizolvat în membrana lichidă.

➤ Extracția sinergică și transportul prin membrana lichidă a fost analizată cu ajutorul fluxurilor masice inițial și final, ale acidului pantotenic, factorul de permeabilitate și respective, coeficienții sinergici.

➤ Studiul efectuat a indicat posibilitatea obținerii unui efect sinergic. Efectul sinergic a fost observat la concentrații scăzute de D2EHPA și concentrații ridicate de TOA, fiind mai importantă pentru membrana lichidă slab polară (n-heptan). Rezultatele obținute au indicat faptul că mecanismul de pertracție sinergică constă în reacția dintre agentul purtător organofosforic și acidul pantotenic la interfața dintre fazele inițiale și de membrană, în timp ce agentul purtător aminic îmbunătățește hidrofobicitatea acestui compus prin solvatare.

➤ În capitolul II.6 a fost abordată **extracția sinergică și transportul prin membrane lichide a acidului folic**. Studiul privind separarea acidului folic s-a realizat prin pertracție facilitată cu un amestec de doi agenți purtători (D2EHPA și Amberlit LA-2) dizolvați în doi solvenți cu polarități diferite (n-heptan și diclormetan). Au fost analizate discutate influențele concentrațiilor agenților purtători în amestec, gradientul de pH dintre faza de alimentare și cea de reextracție, precum și influența polarității solventului asupra efectului sinergic. Evoluția procesului s-a urmărit prin intermediul fluxurilor masice inițiale (n_i) și finale (n_f) ale acidului și al factorului de permeabilitate prin membrana lichidă, P . Fluxurile masice ale acidului folic, respectiv factorul de permeabilitate și coeficientul sinergic, s-au calculat prin dozarea concentrației acestui compus din soluția inițială și din rafinat și efectuarea bilanțului de masă în sistemul de pertracție.

➤ Studiul privind separarea acidului folic prin pertracție facilitată cu un amestec de doi agenți purtători dizolvați în doi solvenți cu polarități diferite a indicat posibilitatea obținerii unui efect sinergic. Efectul sinergic a fost observat pentru sistemul de pertracție în care amestecul de agenți purtători a conținut concentrații mici de D2EHPA (5 g/l) și concentrații mari de Amberlit LA-2 (40 g/l), fiind mai important pentru solventul cu polaritate scăzută (n-heptan). Aceste rezultate sugerează faptul că mecanismul de pertracție sinergică constă în reacția dintre agentul purtător de tip organofosforic și acidul folic la interfața dintre faza de alimentare și faza membranară, în timp ce agentul purtător aminic îmbunătățește gradul de hidrofobie al acestui compus prin solvatare. Cu toate acestea, formarea acestui complex a reduce gradul de reextracție și în consecință, afectează sinergismul referitor la fluxurile finale și la factorul de permeabilitate.

➤ Pentru descrierea influențelor concentrațiilor agenților purtători asupra coeficienților sinergici, au fost propuse unele ecuații pe baza datelor experimentale ale fluxurilor masice ale acidului sau ale factorilor de permeabilitate. Un modelul matematic mai precis a fost obținut pentru coeficientul sinergic referitor la fluxurile masice inițiale, datorită influenței directe a concentrațiilor agenților purtători asupra acestui parametru, abaterile medii fiind în creștere de la 4,85% pentru C_{Si} la 10,73% pentru C_{SP} .

- Capitolul II.7 a fost dedicat ***studiului separării acidului rozmarinic prin extracție reactivă sinergică***. Studiul și-a propus să aplice metoda de extracție reactivă sinergică prin utilizarea unui amestec de doi agenți de extracție pentru separarea acidului rozmarinic. Agenții de extracție utilizați au fost Amberlit LA-2 și D2EHPA. Concentrația acestora a variat între 5 și 80 g/l. Extractanții au fost dizolvați atât individual cât și în amestec, în doi solvenți cu constante dielectrice diferite: n-heptan și diclormetan. În cadrul studiului au fost investigate influențele concentrației extractanților din amestec și a polarității fazei organice asupra efectului sinergic. Procesul de extracție a fost analizat pe baza coeficientului de distribuție și coeficientului sinergic.
- Studiul privind separarea acidului rozmarinic prin extracție reactivă cu amestecul de D2EHPA și Amberlit LA-2 dizolvat în doi solvenți cu polarități diferite au indicat posibilitatea obținerii unui efect sinergic. Prin menținerea unei valori constante a concentrației D2EHPA și creșterea concentrației de Amberlit LA-2, s-a constatat faptul că, coeficientul sinergic ar putea deveni mai mare decât dacă s-ar folosi un singur extractant, valorile cele mai mari fiind atinse pentru n-heptan.
- Din datele experimentale, se poate trage concluzia că sistemul de extracție cu cea mai mare eficiență pentru separarea acidului rozmarinic și cu cel mai mare efect sinergetic important a fost sistemul ce a utilizat un amestec de 5 g/l D2EHPA și 5 g/l Amberlit LA-2 dizolvat în solvent cu polaritate joasă, n-heptan.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

I. Articole publicate în reviste cotate ISI:

1. A.I. Galaction, A.S. Bompa, L. Kloetzer, M.A. Turnea, D. Cașcaval, *Synergic Extraction and Transport of Folic Acid through Liquid Membranes*, Extraction Solvent and Ion Exchange, 2015, 33(3), 313-328.
2. M. Poștaru, A.S. Bompa, A.I. Galaction, A.C. Blaga, D. Cașcaval, *Comparative study on pantothenic acid separation by reactive extraction with tri-n-octylamine and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*, Journal of Chemical and biochemical engineering quarterly, 2016, 30(1), 81-92.
3. A.I. Galaction, M. Poștaru, A.S. Bompa, D. Cașcaval, *Synergic Extraction of Pantothenic Acid with Two Different Extractants*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(4), 1031 – 1040.

4. A.I. Galaction, M. Poștaru, A.C. Blaga, A.S. Bompa, D. Cașcaval, *Synergic Effects on Pantothenic Acid Extraction and Transport through Liquid Membranes*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2016, 89, 33-41.
5. L. Kloetzer, A. S. Bompa, A. C. Blaga, A. I. Galaction, D. Cașcaval, *Study on rosmarinic acid separation by synergic*, Separation Science and Technology, 2018, 53(4), 645-654.

II. Comunicări științifice:

1. A. Carlescu, A.C. Blaga, M.Turnea, A. Bompa, D.Cașcaval, A.I. Galaction, *Interfacial mass transfer in direct extraction of propionic acid from propionibacterium acid propionici broths with tri-n-octylamine*, International Conference on E-Health and Bioengineering, Iași, 21-23 Noiembrie 2013 (poster).
2. A.S. Bompa, L. Kloetzer, A.(Carlescu) Tucaliuc, D. Cașcaval, A.I. Galaction, *Extracția reactivă sinergetică a vitaminei B₉*, Conferința Facultății de chimie & 3^{ème} Colloque Franco-Roumain de Chimie Médicinale Ediția 2014, Facultatea de Chimie, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași, Iași, 31 oct – 01. nov., 2014.
3. L. Kloetzer, A.S. Bompa, A.(Carlescu) Tucaliuc, A.I. Galaction, D. Cașcaval, *Synergic extraction of folic acid with aminic and organophosphoric extractants*, 2th International Conference on Chemical Engineering , ICCE 2014, Iași, 5-8 nov., 2014.
4. M. Postaru, A.S. Bompa, L. Kloetzer, D. Cașcaval, A.I. Galaction, *Non-Conventional Technique for separation of rosmarinic acid - synergic extraction*, 4th International Conference on Chemical Engineering, ICCE 2018, 31 oct – 02 nov., 2018.

BIBLIOGRAFIE:

1. D. Cașcaval, C. Oniscu, A.I. Galaction, *Inginerie biochimică și biotehnologie. 3. Procese de separare*, Ed. Performantica, Iași, 2004.
2. C. Liteanu, S. Gocan, A. Bold, *Separatologie analitică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.
3. K.L. Wasewar, *Reactive extraction: An intensifying aproach for carboxylic acid separation*, International Journal of Chemical Engineering and Aplications, 2012, 3(4), 249-255.
4. K. Schügerl, *Extraction of Primary and Secondary Metabolites*, Journal of Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology, 2005, 92, 1-48.
5. D. Cașcaval, R. Tudose, Roumanian Chemical Quarterly Reviews, 1997, 5, 231-240.

6. D. Caşcaval, R. Tudose, C. Oniscu, *Separation of homogeneous solutions by reactive extraction. 2. Extractants with macrocyclic structure and of high molecular weight amines type*, Roumanian Chemical Quarterly Reviews, 1999, 7(4), 269-280.
7. W.B. Zimmerman, P.O. Mchedlov-Petrossyan, G.A. Khomenko, *Effects of transport and phase equilibrium on fast, nearly irreversible reactive extraction*, Chemical Engineering Science, 2007, 62, 1770-1782.
8. S. Kumar, B.V. Babu, *Process intensification for separation of carboxylic acids from fermentation broths using reactive extraction*, Journal of Future Engineering and Technology, 2008, 3, 21-28.
9. M. Atanassova, *Solvent extraction and separation of lanthanoids with mixtures of chelating extractant and 4-(2-pyridylazo)-resorcin*, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry, 2006, 55(4), 202-211.
10. K. Schugerl, *Solvent Extraction in Biotechnology*, Springer-Verlag, Berlin 1994.
11. M. Matsumoto, T. Otono, K. Kondo, *Synergistic extraction of organic acids with tri-n-octylamine and tri-n-butylphosphate*, Separation and Purification Technology, 2001, 24, 337-342.
12. A. Keshav, K.L. Wasewar, S. Chand, H. Uslu, *Effect of binary extractants and modifier-diluents systems on equilibria of propionic acid extraction*, Fluid Phase Equilibria, 2009, 275, 21-26.
13. L.K. Ju, A. Verma, *Characteristics of lactic acid transport in supported liquid membranes*, Separation Science and Technology, 1994, 29, 2299-2315.
14. Y.Y. Hong, W.H. Hong, *Equilibrium studies on the reactive extraction of succinic acid from aqueous solutions with tertiary amines*, Bioprocess Engineering, 2000, 22, 477-481.
15. I. Inci, H. Uslu, *Investigation of Diluent Effect on Extraction of Citric Acid by Trioctyl Methyl Ammonium Chloride+Organic Solutions*, Journal of Chemical And Engineering Data, 2005, 50, 1103-1107.
16. H. R. Mahdavi, M. Arzani, M. Peydayesh, T. Mohammad, *Pertraction of L-lysine by supported liquid membrane using D2EHPA/M2EHPA*, Chemical Engineering and Processing, 2016, 106, 50-58.
17. D. Caşcaval, L. Kloetzer, A.I. Galaction, A. Vlysidis, C. Webb, *Fractionation of Carboxylic Acids Mixture Obtained by Succinic Fermentation using Reactive Extraction*, Separation Science and Technology, 2013, 48, 634-643.

18. D. Caşcaval, A.I. Galaction, L. Kloetzer, *Synergic Extraction of Folic Acid with Di(2-ethylhexyl)Phosphoric Acid and Amberlite LA-2*, Separation Science and Technology, 2012, 47, 834-841.
19. Schlosser, *Butyric acid production by Clostridium butyricum with integrated extraction and pertraction*, Process Biochemistry, 1999, 34(8), 835-843.
20. A.I. Galaction, D. Caşcaval, N. Nicuţă, *Selective removal of Gentamicin C₁ from biosynthetic Gentamicins by facilitated pertraction for increasing antibiotic activity*, Biochemical Engineering Journal, 2008, 42, 28-33.
21. M. Poştaru, L. Kloetzer, A.C. Blaga, M. Turnea, D. Caşcaval, A.I. Galaction, *Study on the chemical inactivation of pantothenic acid (vitamin B₅)*, Roumanian Biotechnological Letters, 2015.
22. M. Poştaru, A.S. Bompă, A.I. Galaction, A.C. Blaga, D. Caşcaval, *Comparative study on pantothenic acid separation by reactive extraction with tri-n-octylamine and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2016, 30 (1), 81-92.
23. A.I. Galaction, A.S. Bompă, L. Kloetzer, M.A.I. Turnea, D. Caşcaval, *Synergic Extraction and Transport of Folic Acid through Liquid Membranes*, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2015, 33(3), 313-328.
24. R.S. Juang, Y.Y. Wang, Journal of Membrane Science, 2002, 207, 241-252.
25. S.H. Lin, C.N. Chen, R.S. Juang, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81, 406-412.
26. A.I. Galaction, M. Poştaru, A.S. Bompă, D. Caşcaval, *Synergic extraction of pantothenic acid with two different extractants*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(4), 1031-1040.
27. A.I. Galaction, A.C. Blaga, D. Caşcaval, *Study on facilitated pertraction of folic acid in pseudosteady-state regime*, Separations and Science Technology, 2011, 46, 912-919.
28. A.I. Galaction, A.C. Blaga, D. Caşcaval, *The influence of pH and solvent polarity on the mechanism and efficiency of folic acid extraction with Amberlite LA-2*, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 2005, 11, 63-68.
29. L. Kloetzer, M. Poştaru, A.I. Galaction, A.C. Blaga, D. Caşcaval, *Comparative study on rosmarinic acid separation by reactive extraction with Amberlite LA-2 and D2EHPA. Interfacial reaction mechanism and influencing factors*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52, 13785-13794.

30. M. Poștaru, L. Kloetzer, A.I. Galaction, A. Blaga, D. Cașcaval, *Comparative study on rosmarinic acid separation by reactive extraction with Amberlite LA-2 and D2EHPA*, Environmental Engineering and Management Journal, 2014, 3(6), 1473-1482.