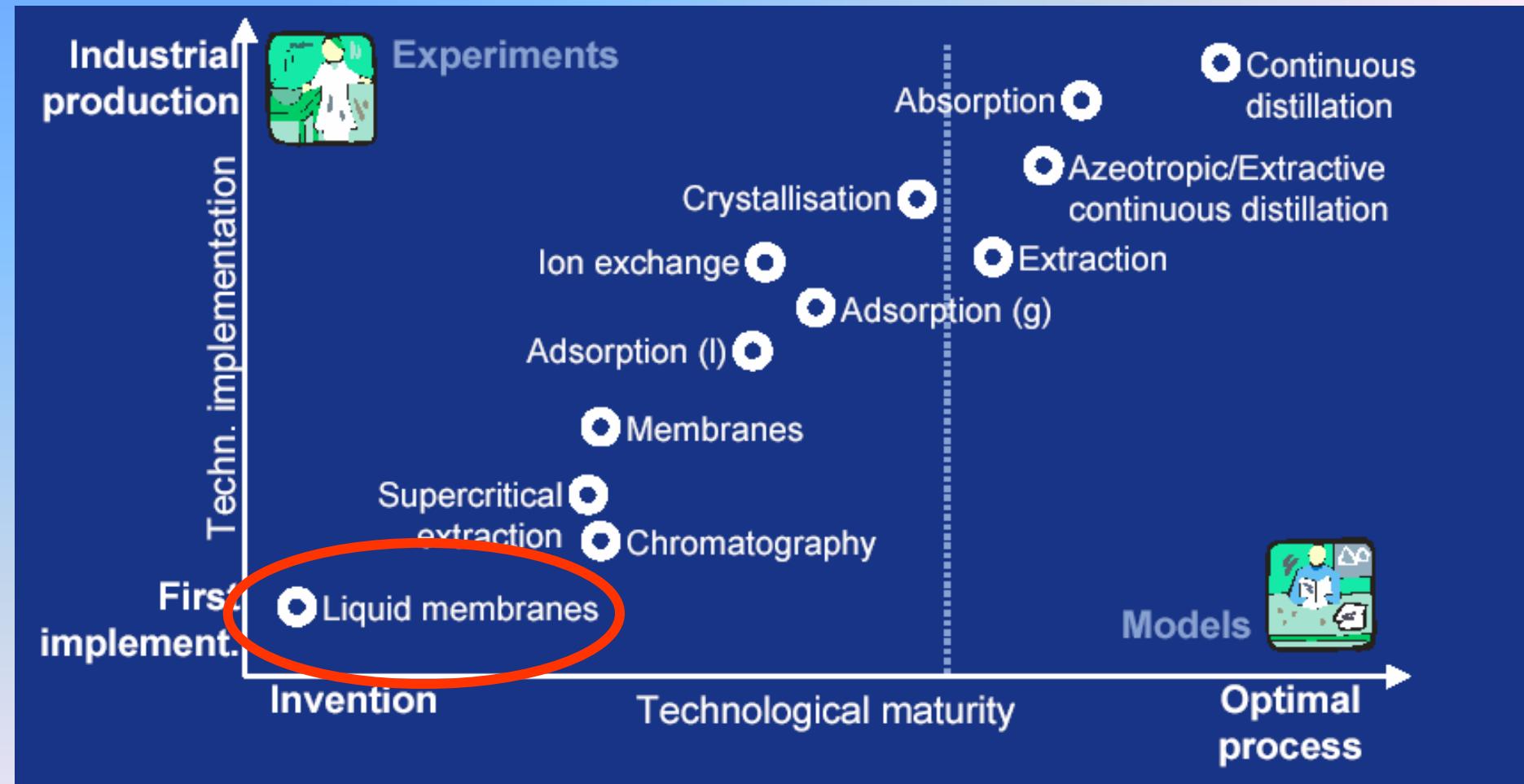




---

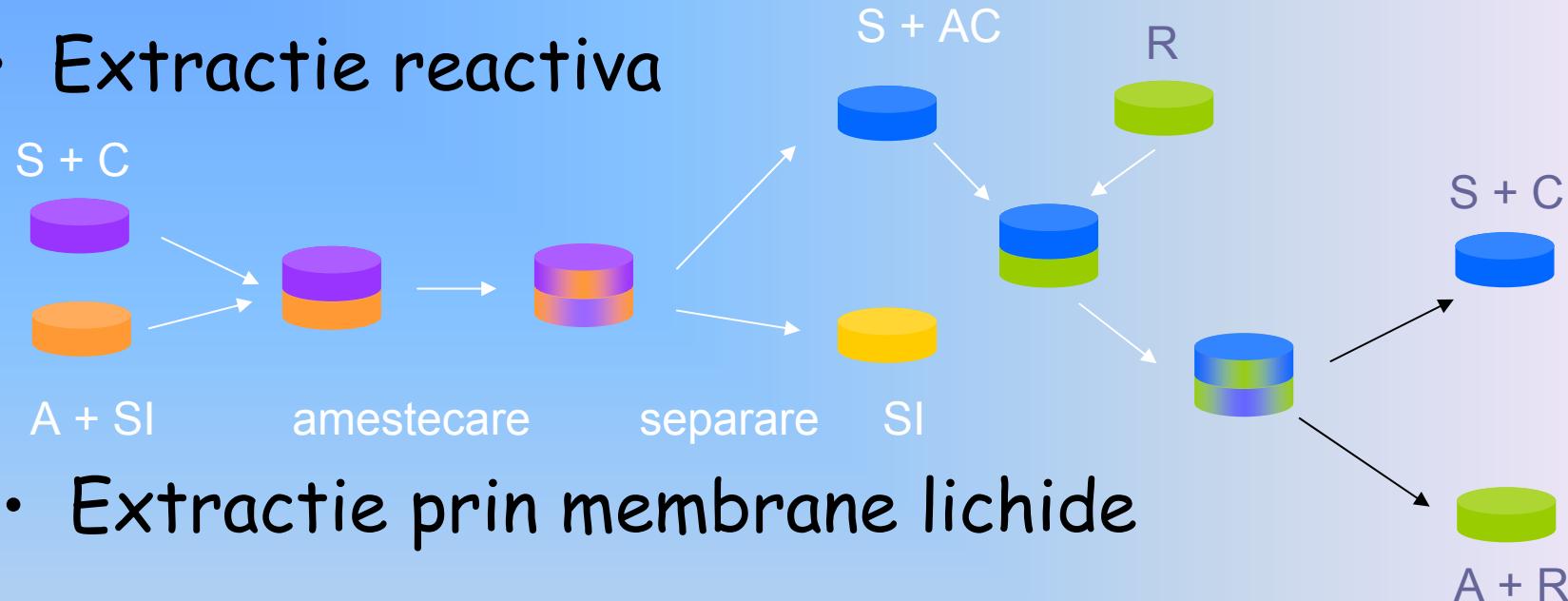
# EXTRACTIA PRIN MEMBRANE LICHIDE ( PERTRACȚIA )

# PROCESE DE SEPARARE

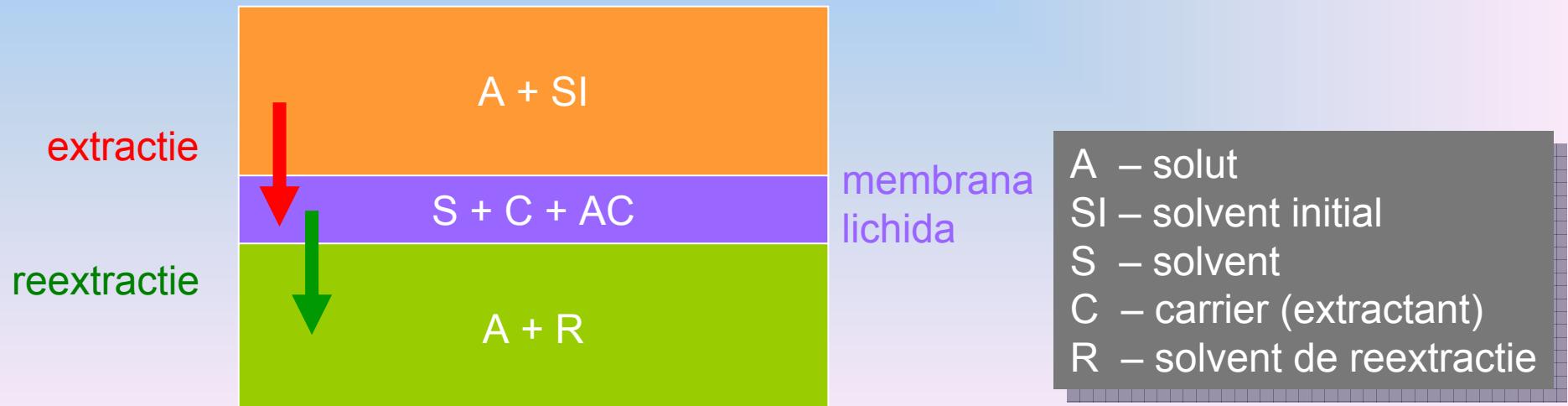


# PRINCIPIUL PROCESULUI

- Extractie reactiva



- Extractie prin membrane lichide

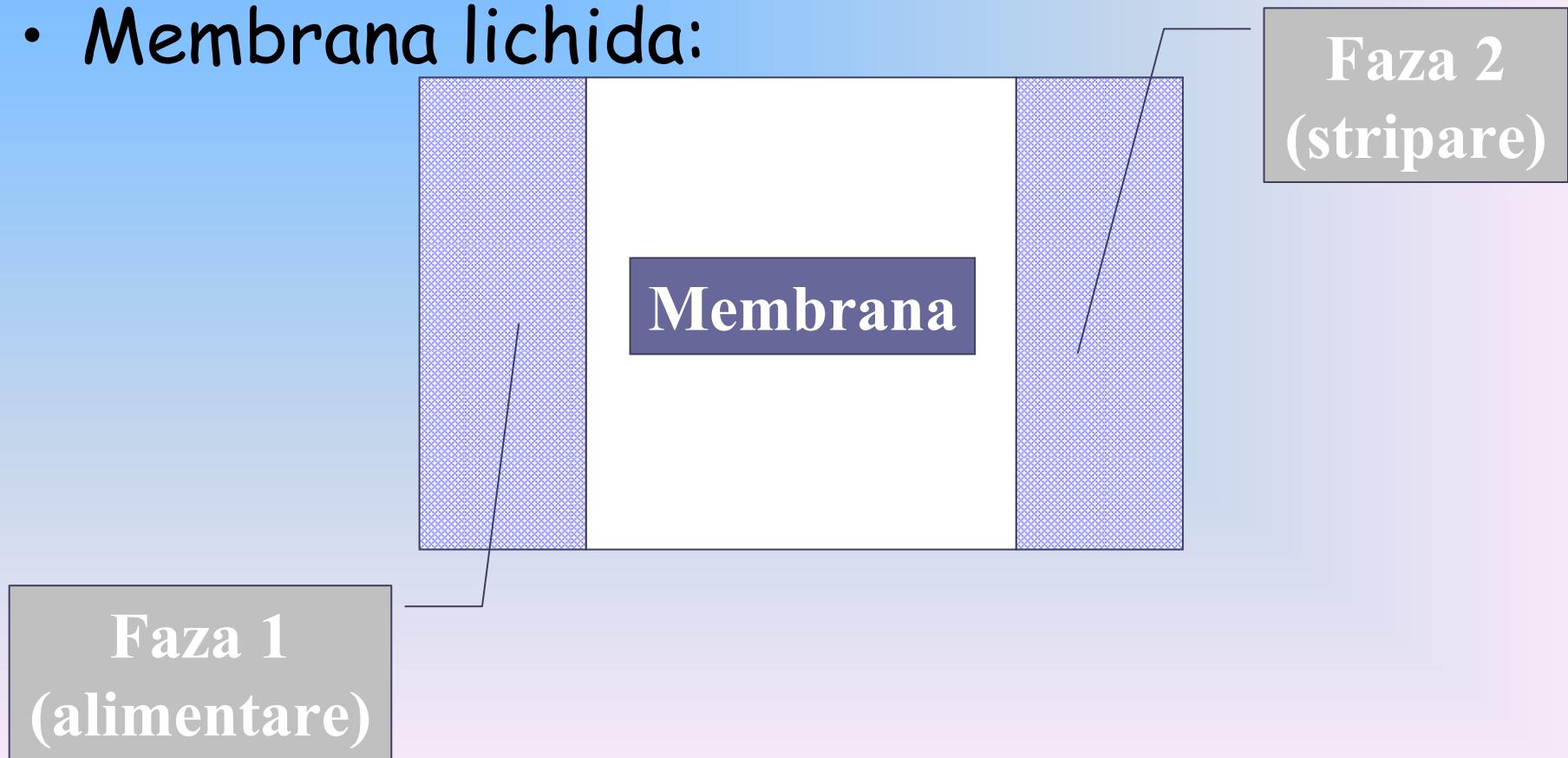


# PRINCIPIUL PROCESULUI

- Interpunerea unui strat de solvent de diferite grosimi intre:
  - faza apoasa din care se face extractia,
  - faza apoasa in care se face reextractia.
- Separarile prin membrane se bazeaza pe:
  - diferența dintre solubilitatea solutului prin membrana;
  - diferența coeficientilor de difuziune prin membrana.

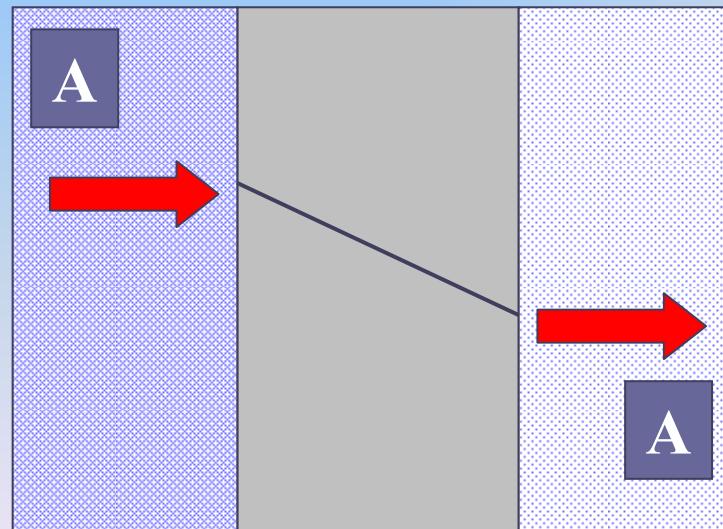
# EXTRACTIA CU MEMBRANE

- MEMBRANA:
  - o bariera semipermeabila intre doua faze
- Membrana lichida:



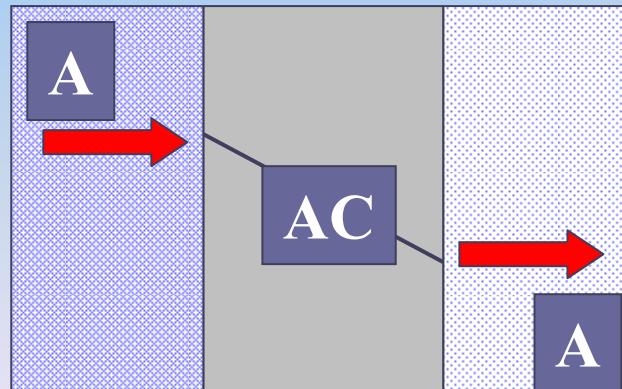
# Transportul prin membrane lichide

- Transportul difuzional  
(transport nefacilitat):
  - solutul A se transfera prin membrana sub influenta *gradientului de concentratie*



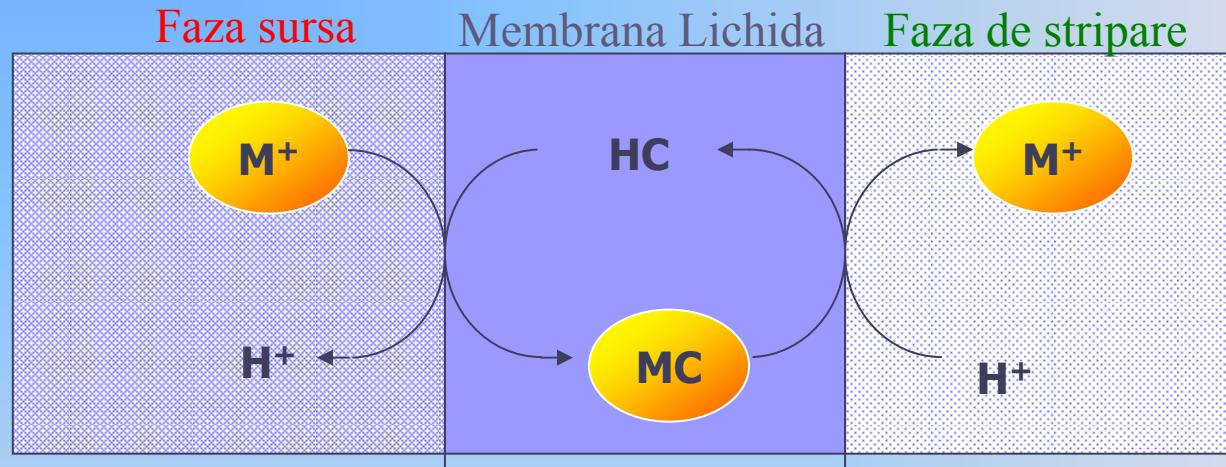
# Transportul prin membrane lichide

- Transportul facilitat:
- Specia purtatoare "C" (carrier):
  - este dizolvata in faza de membrana
  - este insolubila atat in faza de alimentare cat si in cea de stripare
  - reacționeaza specific si reversibil cu solutul A



# Transportul prin membrane lichide

- Mecanismul transportului:

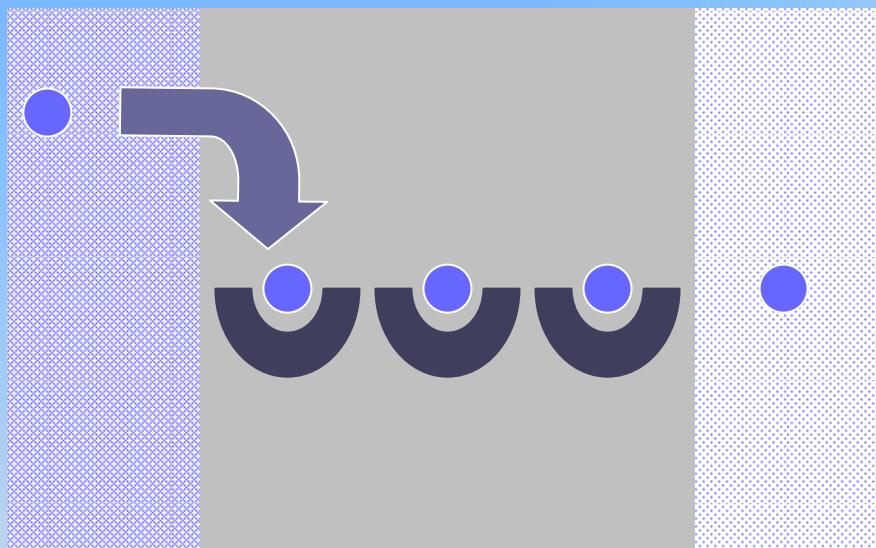


1. carrierul reactioneaza cu solutul;
2. carrierul complexat traverseaza membrana;
3. langa solutia diluata complexul se descompune, eliberand solutul;
4. carrierul traverseaza membrana in sens invers.

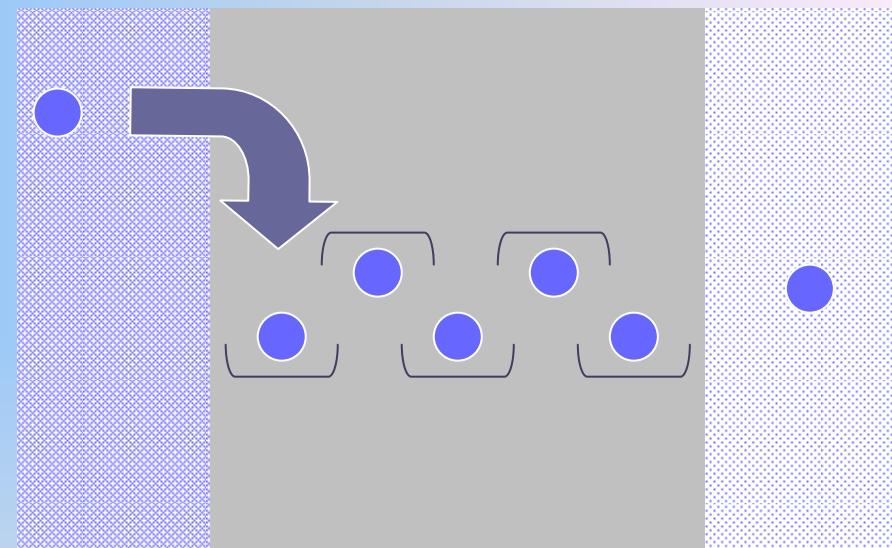
# Transportul prin membrane lichide

- Specia purtatoare:

Mobile Carrier



Fixed Carrier



## Difuzivitatea ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

Mobil

$10^{-5}\text{-}10^{-7}$

Gel

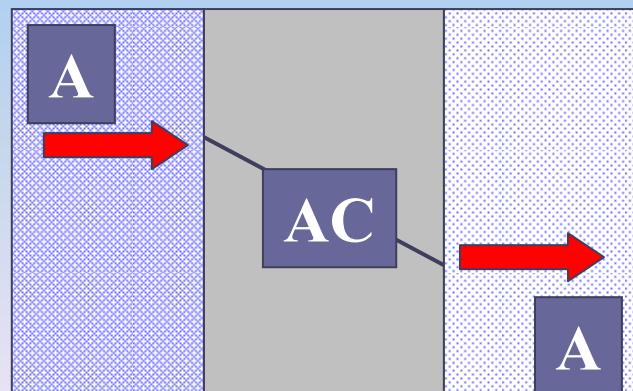
$10^{-6}\text{-}10^{-8}$

Fix

$>10^{-7}$

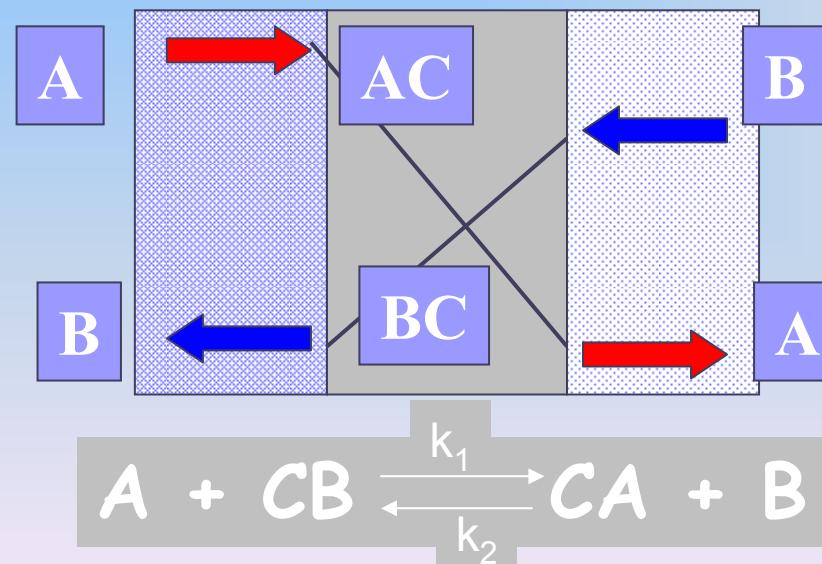
# Transportul prin membrane lichide

- **Transportul facilitat necuplat:**
  - reactia reversibila are loc numai intre solut (A) si carrier (C)
  - reactia are loc in faza de membrana lichida:



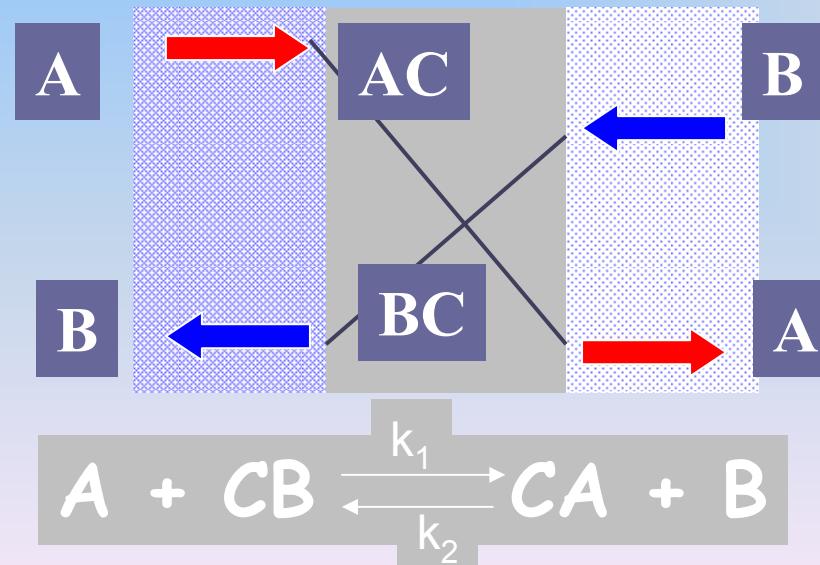
# Transportul prin membrane lichide

- **Transportul facilitat cuplat:**
  - are loc o reactie reversibila cu un schimbator de ioni lichid
  - reactia are loc la interfata lichid - lichid



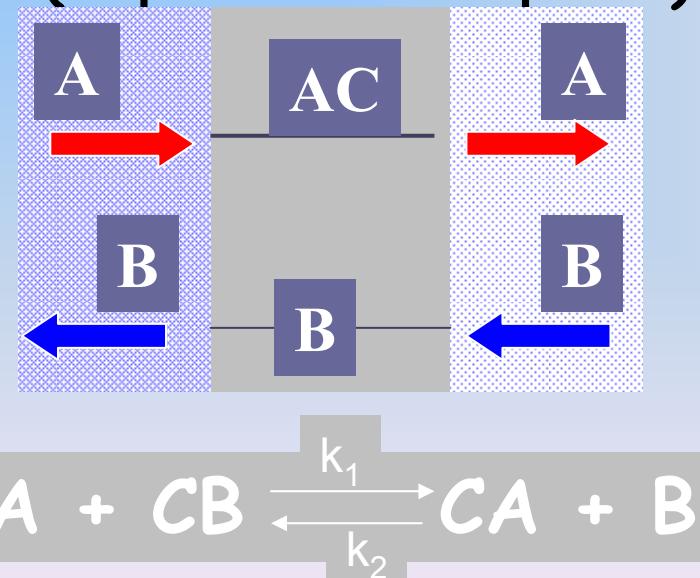
# Transportul prin membrane lichide

- **Transportul facilitat contra-cuplat:**
  - transportul solutului A este cuplat cu transportul contraionului B în direcția opusă



# Transportul prin membrane lichide

- **Transportul facilitat co-cuplat:**
  - asigurand o concentratie mai ridicata de contraion B, solutul A poate fi transportat chiar in directia opusa gradientului sau de concentratie ("uphill" transport)

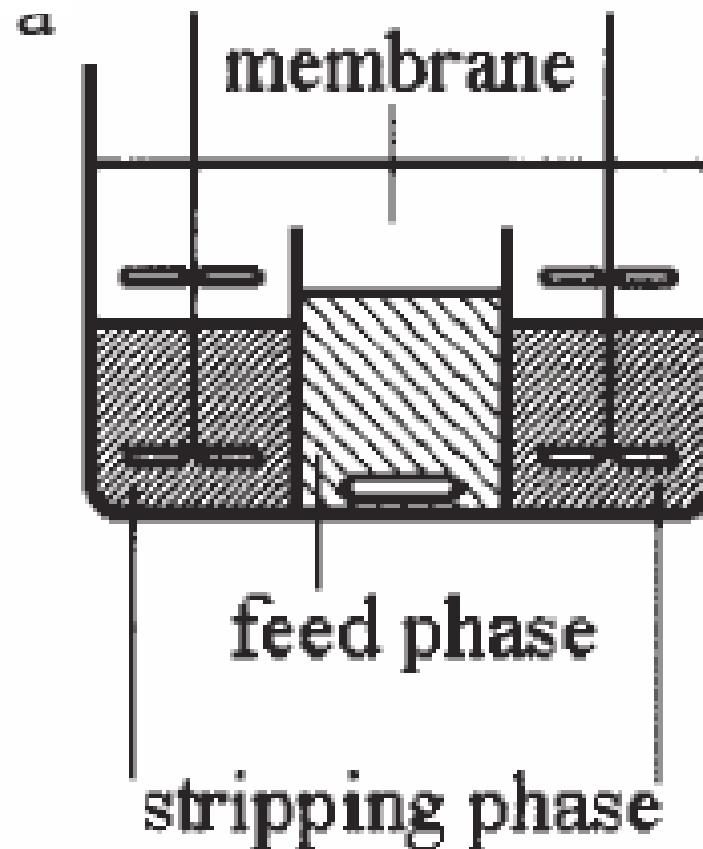


# Tipuri de membrane lichide

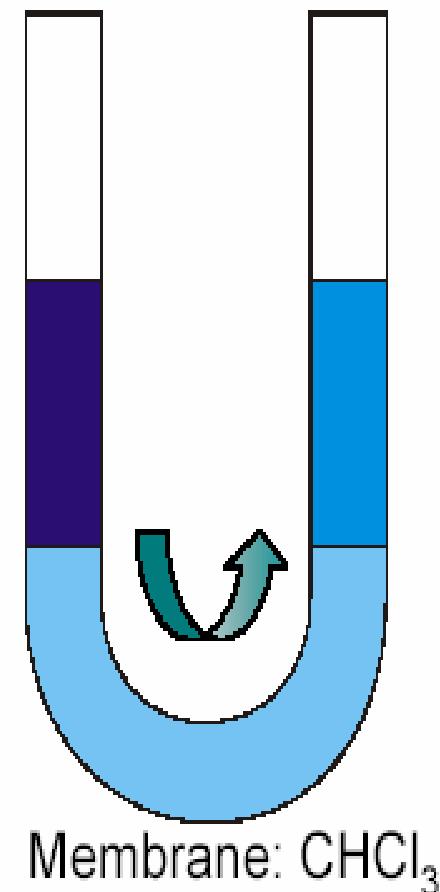
- Membrane volumetrice (MV)
- Membrane lichide imobilizate pe suport (MLIS)
- Membrane lichide emulsionate (MLE)

# Tipuri de membrane lichide

- Membrane volumetrice - schema de principiu:

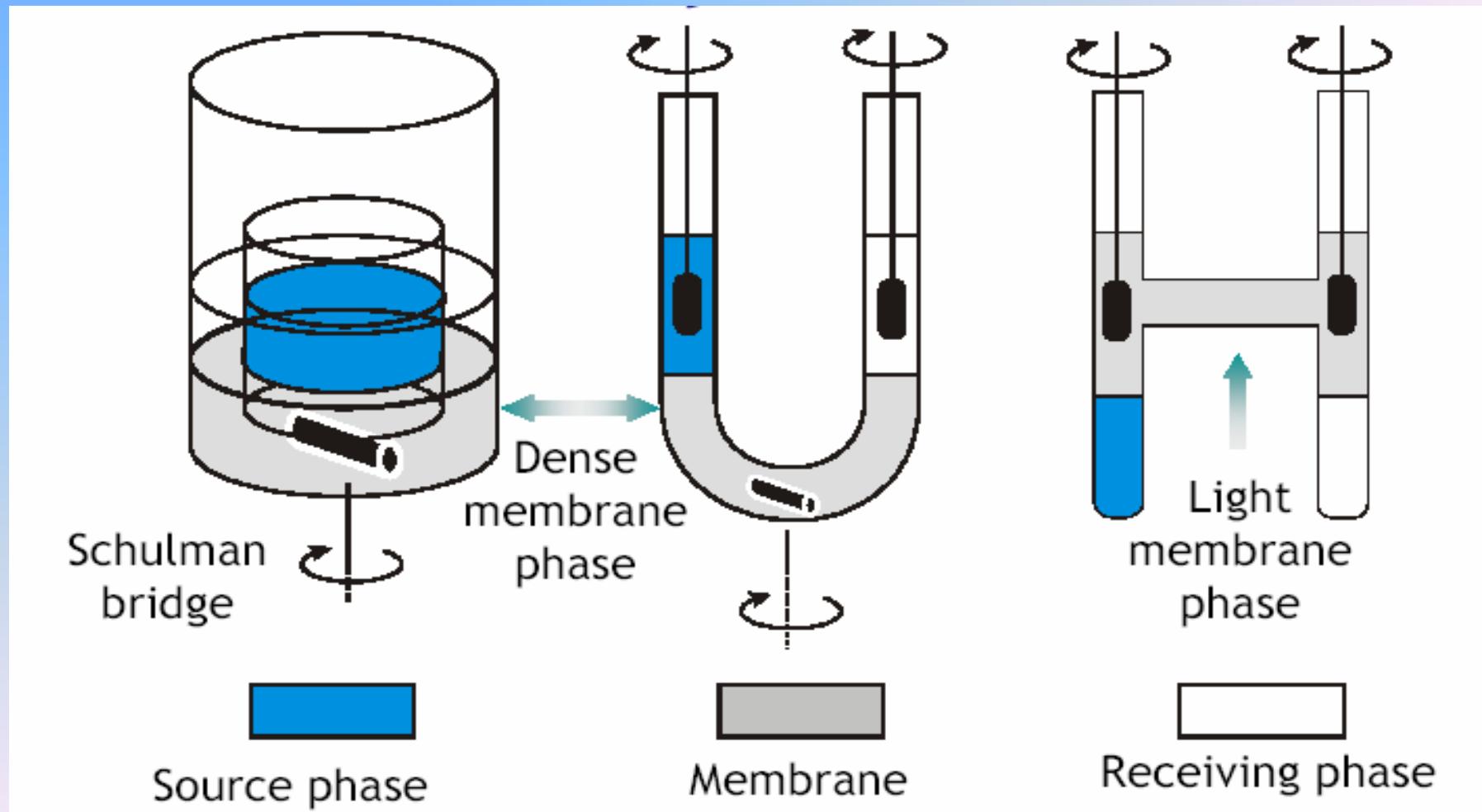


Source:  
water



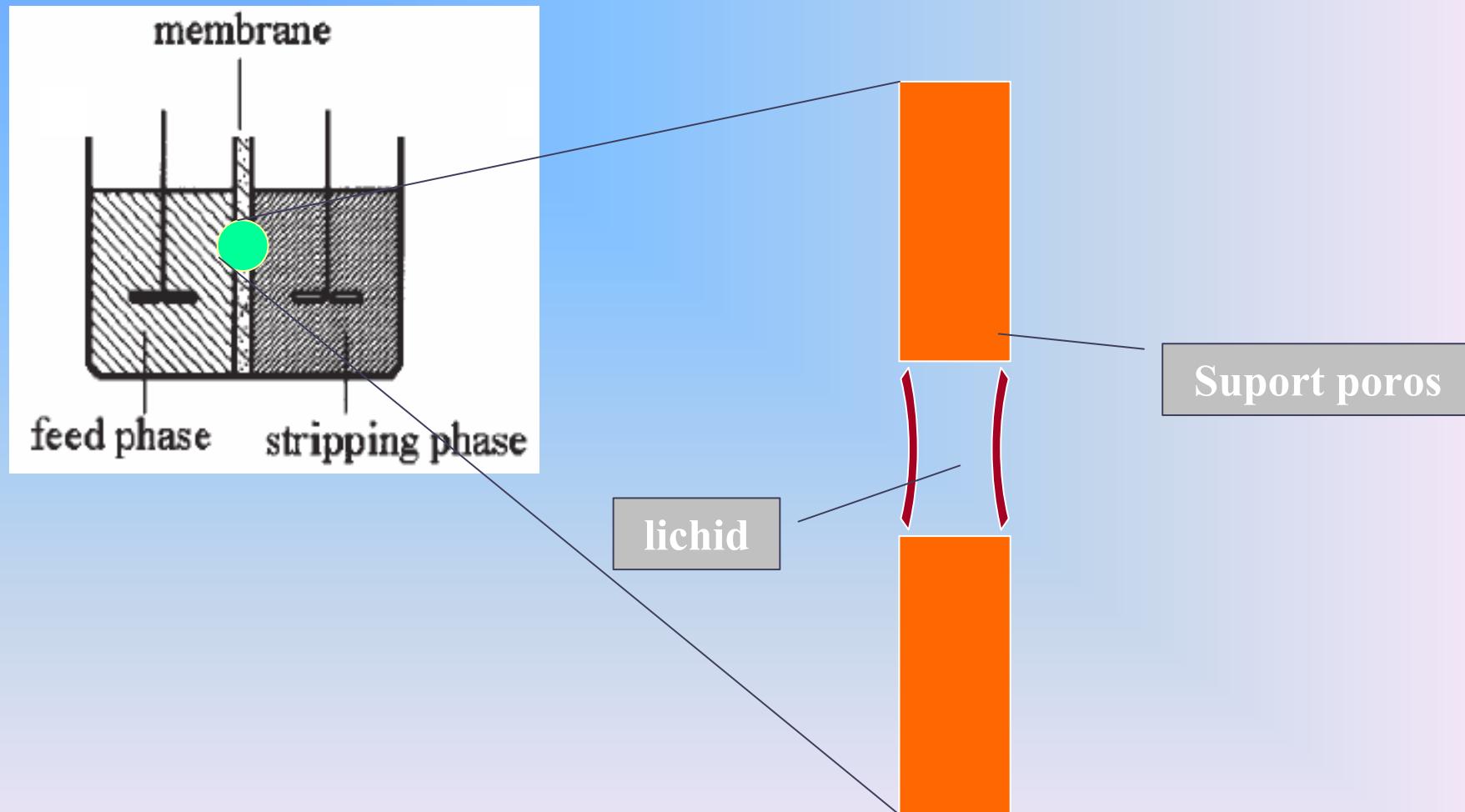
# Tipuri de membrane lichide

- Sisteme experimentale cu membrane volumetrice:



# Tipuri de membrane lichide

- Membrane lichide immobilizate pe suport (MLIS):



# Tipuri de membrane lichide

Membrana suport (suportul poros):

membrane polimerice

membrane anorganice

- membrane polimerice:

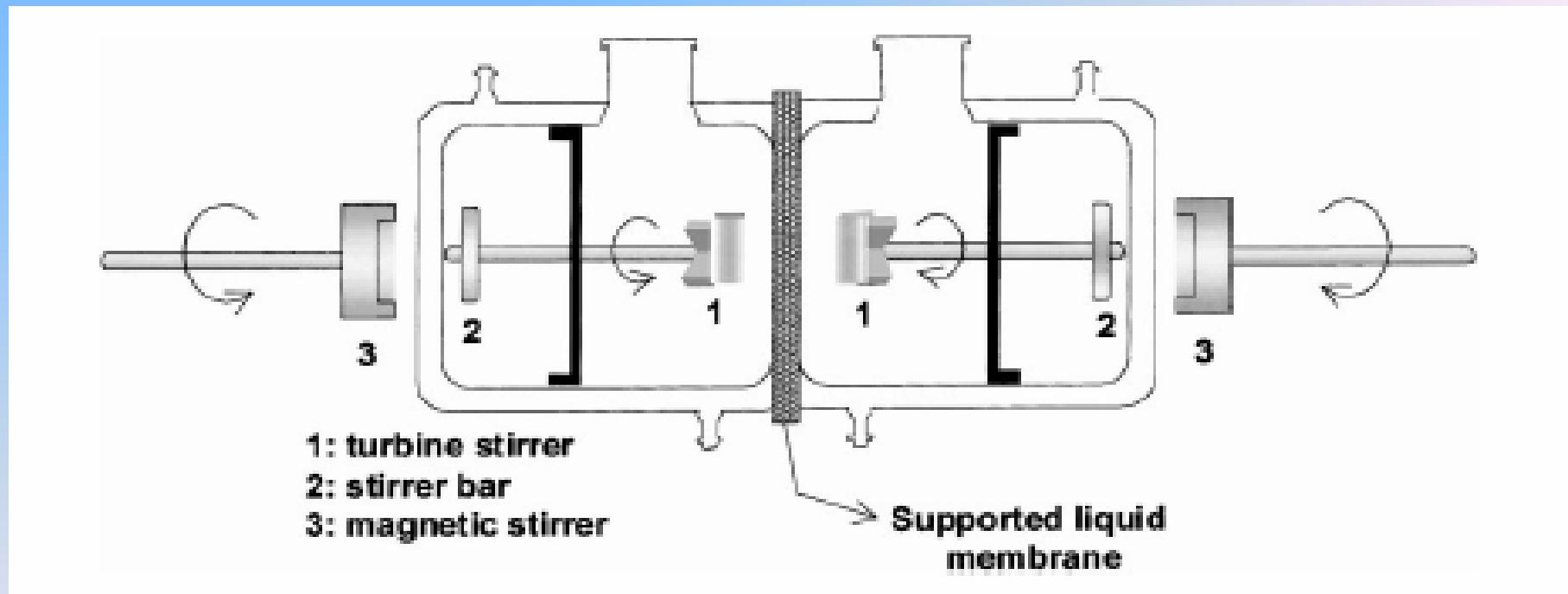
- acetat de celuloza
- poliamide
- polisulfone
- alti polimeri

# Tipuri de membrane lichide

- Membrana suport:
- membrane anorganice:
  - ceramice [pe baza de oxizi de Al si Zr - cele mai utilizate]:
    - sinterizate
    - obtinute prin polimerizare sol-gel
  - din sticla
  - metalice
- membranele ceramice au stabilitate termica si chimica, durata de viata >> membranele polimerice

# Tipuri de membrane lichide

- Geometria MLIS:
  - Membrane plane - instalatii de laborator



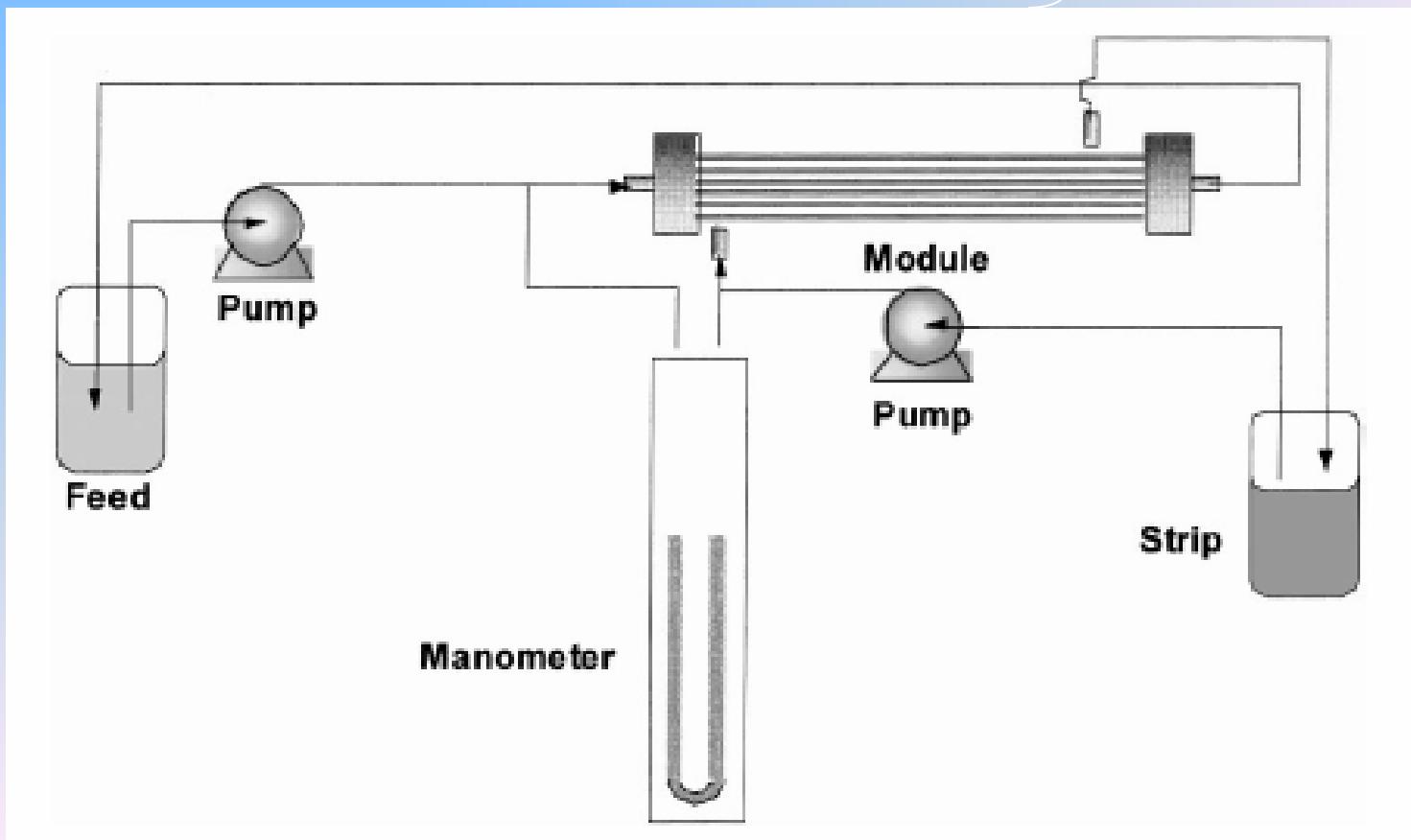
# Tipuri de membrane lichide

- Geometria MLIS:

- Membrane tip:

- fibra goala (fibra tubulară) (hollow fiber)
    - modul spirală

} - instalatii industriale

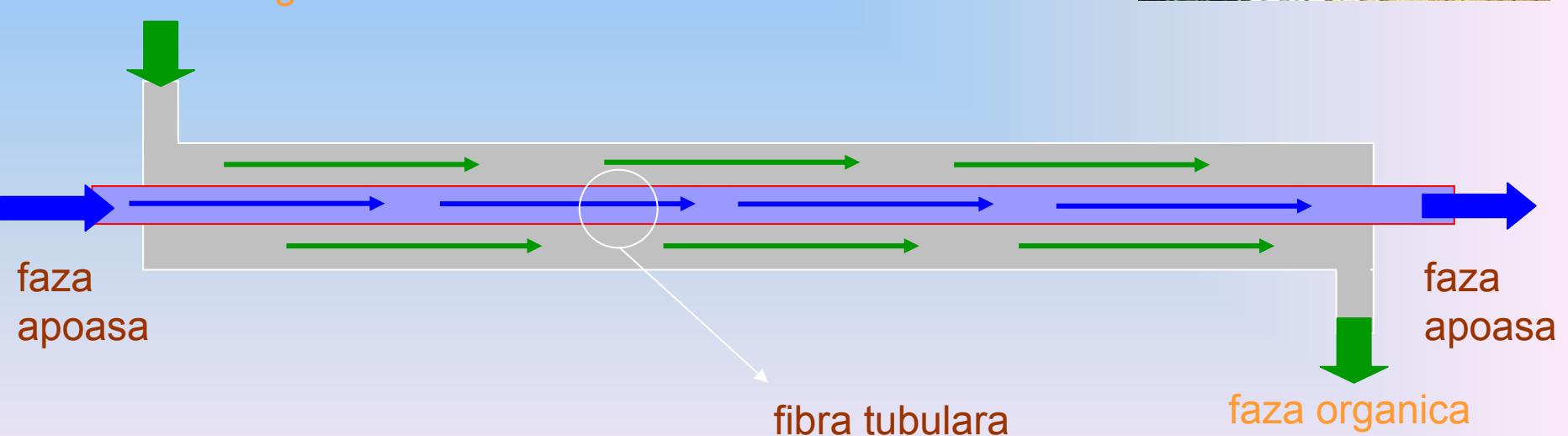


# Tipuri de membrane lichide

- **MEMBRANE PLATE**
  - usor de obtinut in laborator
  - fluxul de alimentare si cel de stripare se pot amesteca direct
- **MEMBRANE FIBRA TUBULARA**
  - mici scurgeri nu afecteaza serios performanta
  - o membrana contaminata este usor de inlocuit
  - caderea de presiune in manunchiul de fibre este mai mare

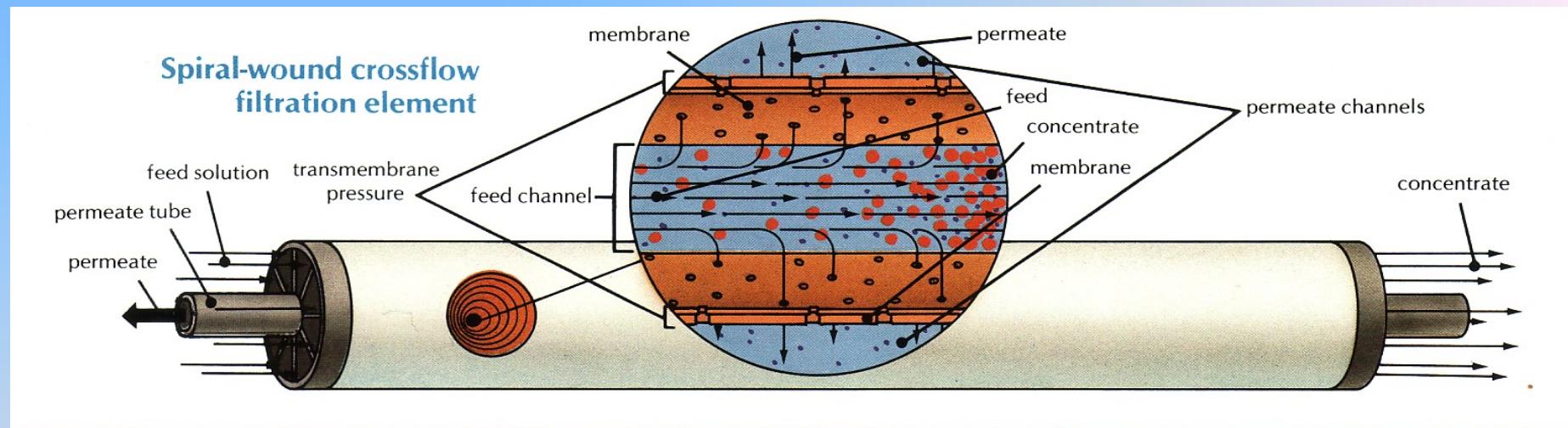
# Tipuri de membrane lichide

- Membrane "fibre tubulare" (hollow fiber):
  - fibre tubulare:  $\varnothing < 0,5$  mm;
  - membrane capilare:  $0,5\text{ mm} < \varnothing < 5$  mm;
  - membrane tubulare:  $\varnothing > 5$  mm.



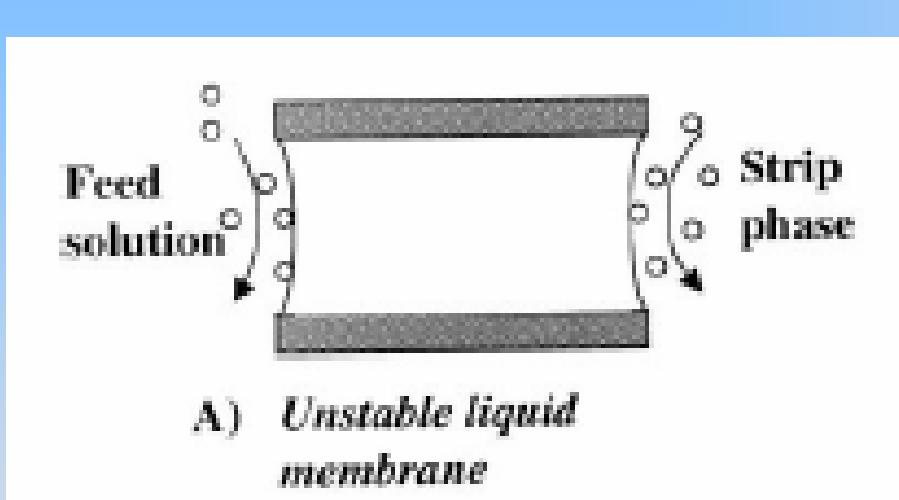
# Tipuri de membrane lichide

- Membrane "modul spirala" (spiral wound):



# Tipuri de membrane lichide

## Probleme asociate MLIS



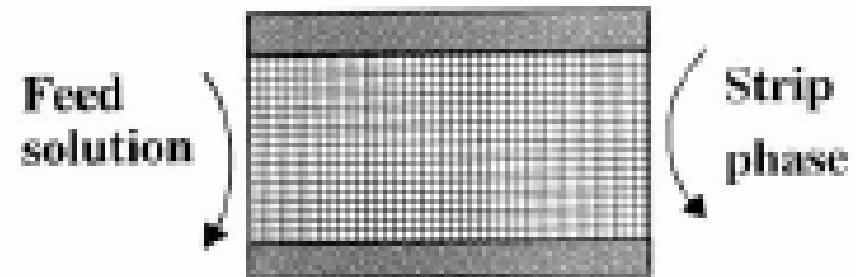
- { pierdere de solvent  
pierdere de carrier  
curgerea lichidului
- { evaporare  
dizolvare  
 $\Delta p$  mare
- { reactii secundare  
ireversible
- { condensarea solventului

# Tipuri de membrane lichide

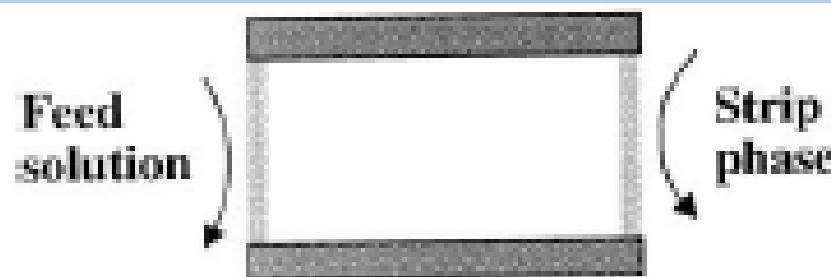
- Tehnici de stabilizare a MLIS:



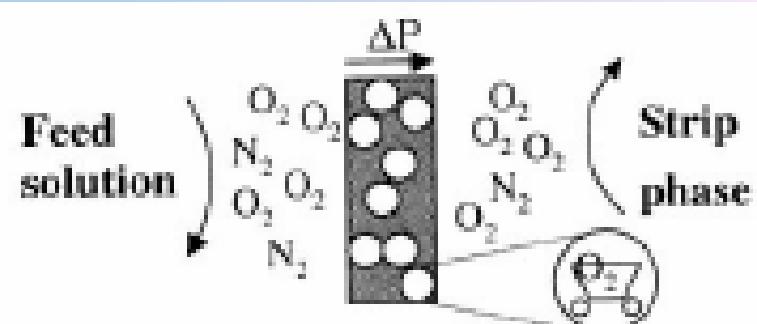
A) *Unstable liquid membrane*



B) *Liquid membrane stabilised by gelation*

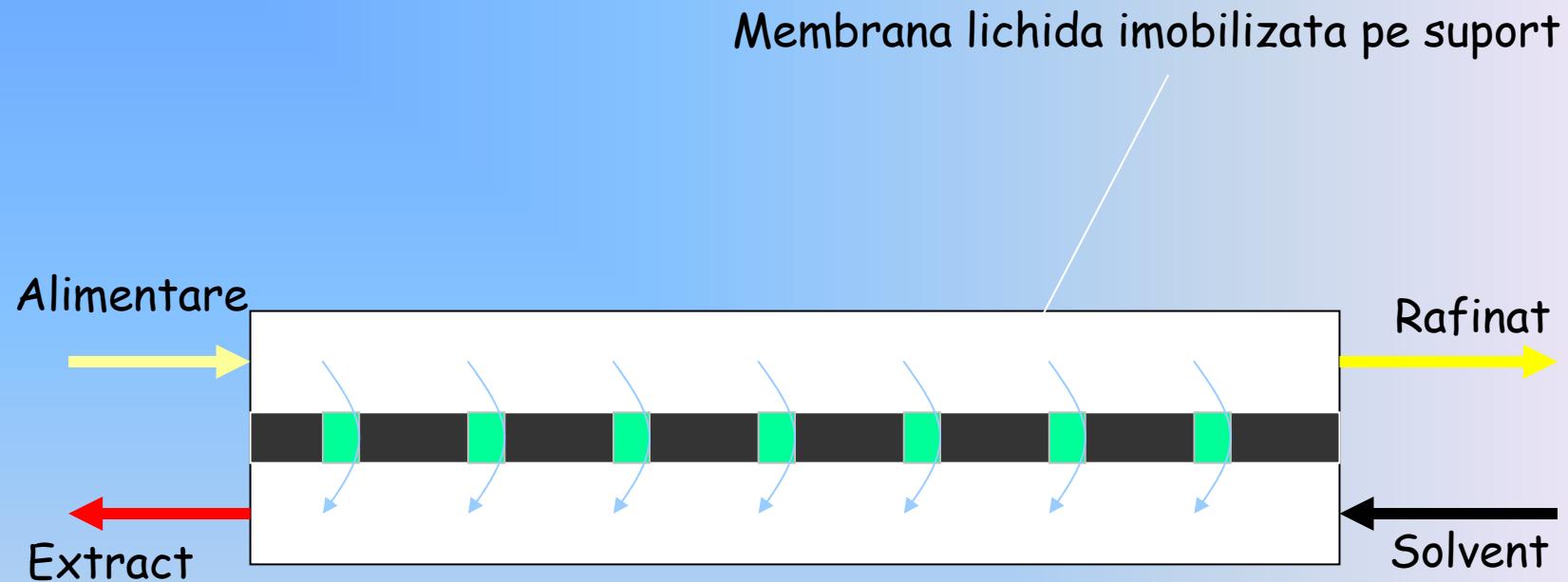


C) *Liquid membrane stabilised by a surface layer*



E) *Micro-encapsulated liquid membrane*

# Proces continuu cu MLIS

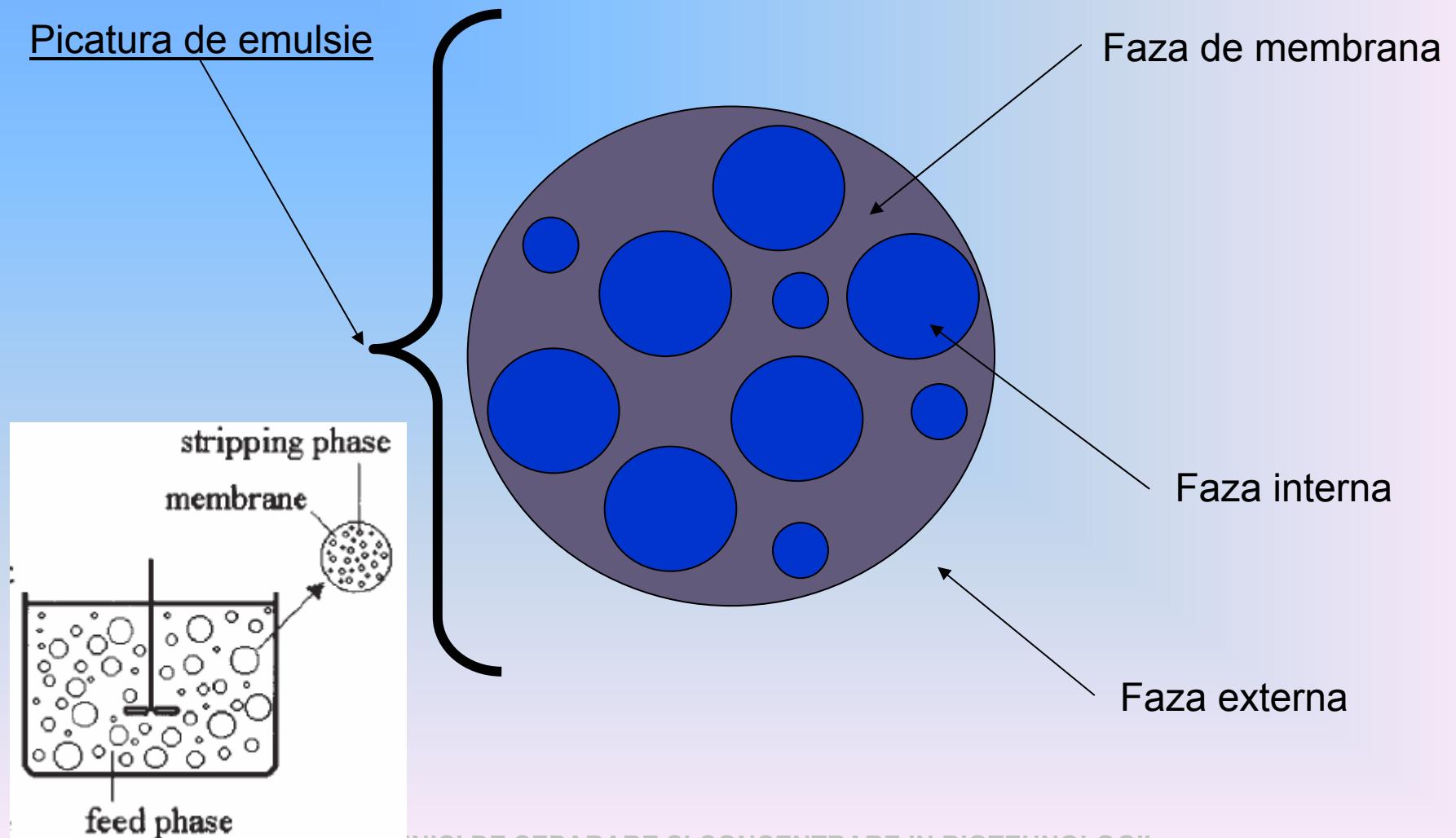


## Aplicatii:

1. Antibiotice
2. Metalurgie
3. Petrol
4. Tratarea efluentilor

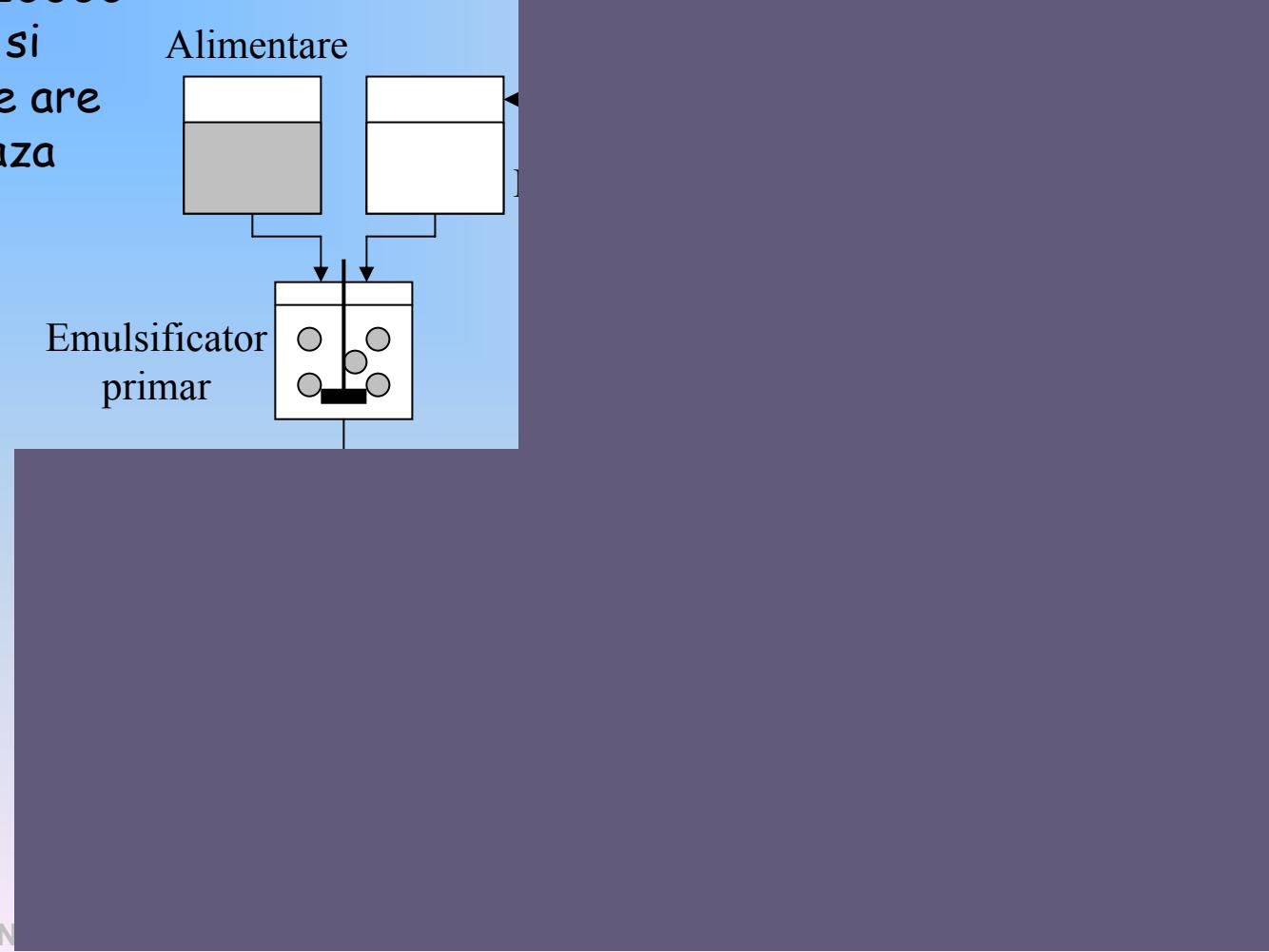
# Tipuri de membrane lichide

- Membrane lichide emulsionate (MLE):



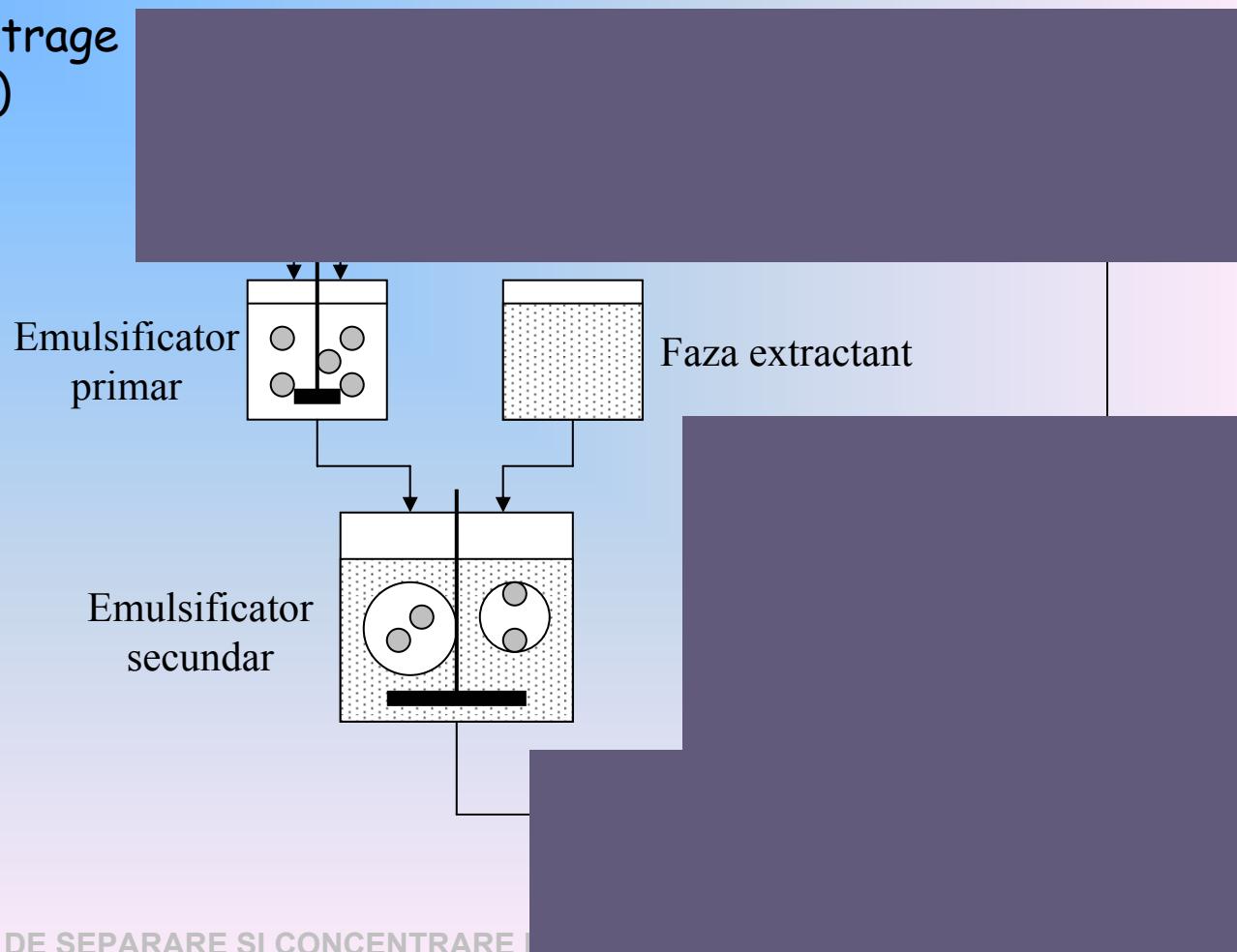
# Obtinerea MLE

- A - Formarea unei emulsii (la 5000 - 10000 rpm) intre solvent si faza apoasa in care are loc reextractia (faza interna);

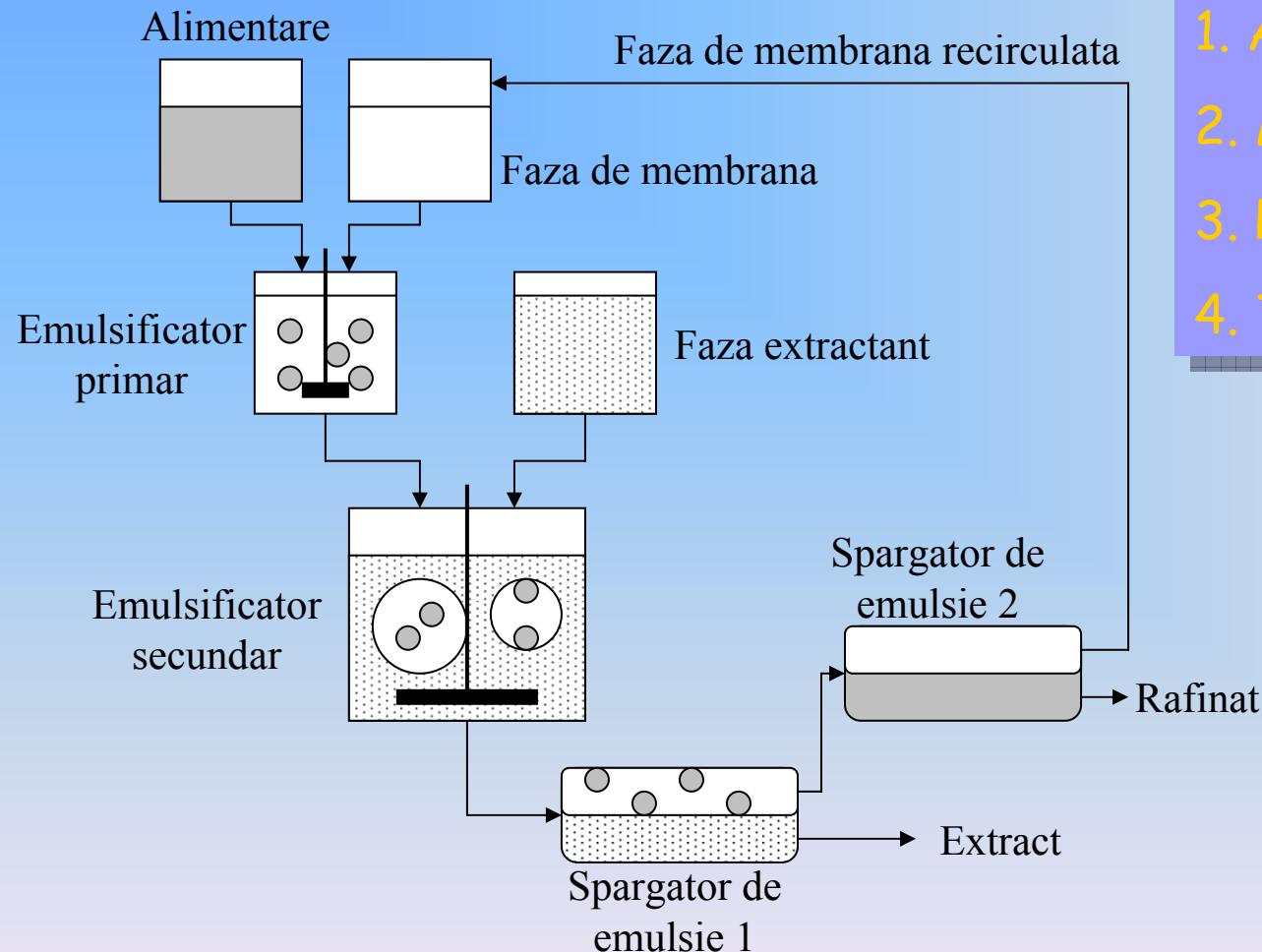


# Obtinerea MLE

- B - Dispersarea emulsiei  
(la 200 - 400 rpm) in faza  
apoasa din care se extrage  
solutul (faza externa)



# Proces continuu cu MLE



## Aplicatii:

1. Antibiotice
2. Metalurgie
3. Petrol
4. Tratarea efluentilor

## Aplicatii practice ale extractiei cu membrane

- Majoritatea aplicatiilor actuale sunt:
  - la scara de laborator;
  - la scara de pilot industrial;
- Avantajele extractiei cu membrane:
  - selectivitate mare pt. componentii urmariti;
  - capacitate de a realiza purificari avansate;
  - realizarea unor coeficienti mari de transfer;
  - furnizarea de suprafete mari de transfer (aparate compacte);
  - timpi de contact redusi (la operarea discontinua);
  - posibilitatea recircularii unor substante utilizate.

## Aplicatii practice ale extractiei cu membrane

- Dezavantaje:
  - instabilitatea ML;
  - consumuri energetice mari pt. obtinerea si ulterior spargerea MLE;
  - constructie dificila a modulelor de extractie (in special in cazul MLIS);
  - probleme cu stocarea si transportul emulsiilor (reologie complexa).

# Aplicatii practice ale extractiei cu membrane

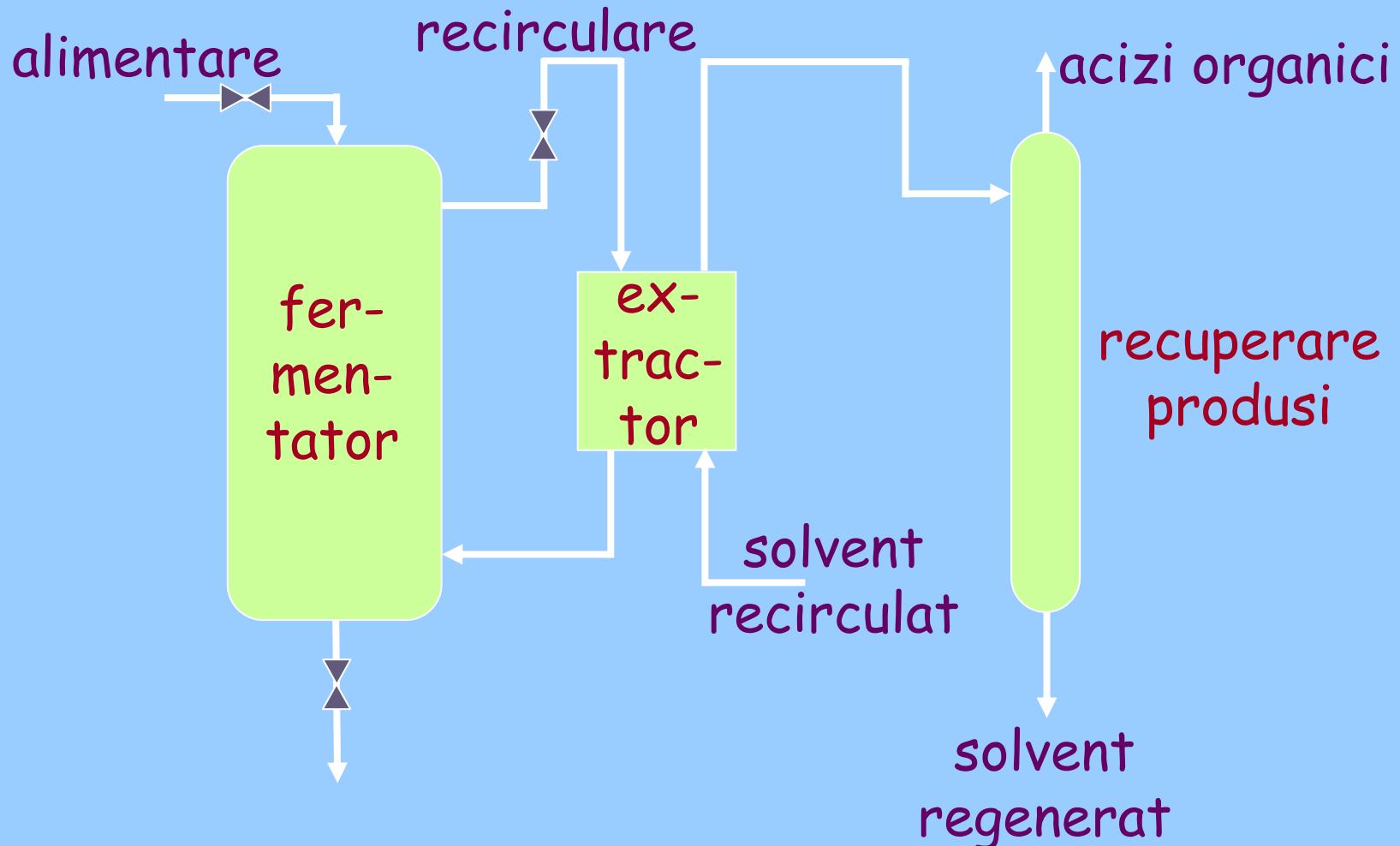
- Aplicatii mai importante:
  - fractionarea hidrocarburilor (1968);
  - indepartarea fenolului din apele poluate (1982);
  - recuperarea aminelor (1987);
  - recuperarea acizilor organici [acetic, lactic, citric, oxalic, tartric, succinic] (1987);
  - recuperarea ionilor metalici:
    - eliminare din ape uzate
    - recuperare hidrometalurgica din minereuri cu continut redus si variabil
    - recuperare din efluenti obtinuti in diferite tehnologii
  - extractia aminoacizilor si antibioticelor;

# Separarea acizilor carboxilici

- Acizii carboxilici se pot obtine:
  - prin sinteza chimica;
  - prin fermentatie pe substrat de glucide - dificil de recuperat din masa de fermentatie;
- Recuperarea clasica:
  - precipitarea sub forma de saruri de Ca - produsi secundari nedoriti ( $\text{CaSO}_4$ );
  - extractia cu solventi organici (cetone, alcooli) - cu eficienta redusa
- Extractia reactiva cu membrane lichide:

# Separarea acizilor carboxilici

- Proces continuu fermentatie-extractie:



# Separarea acizilor carboxilici

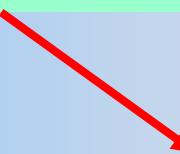
- S-au separat cu ajutorul ML acizii: formic, acetic, propionic, *n*-butiric, lactic, fenilacetic, fenoxiacetic, citric, etc.
- Agenti purtatori (carrier) utilizati:
  - Derivati organofosforici neutri (TOPO)
  - Amine cu masa moleculara ridicata (Amberlite LA-2, Alamine 336)

# Separarea acizilor carboxilici

- Cu aminele tertiare se formeaza complecsi de tipul:

$$\left[ \left( H_k A \right)_i \bullet \left( TOA \right)_j \right]_{org}$$

- $i = 1 \dots p; j = 1 \dots q; k = 1 \dots 3$
- $k = 1$  acid lactic
- $k = 2$  acid malic
- $k = 3$  acid citric

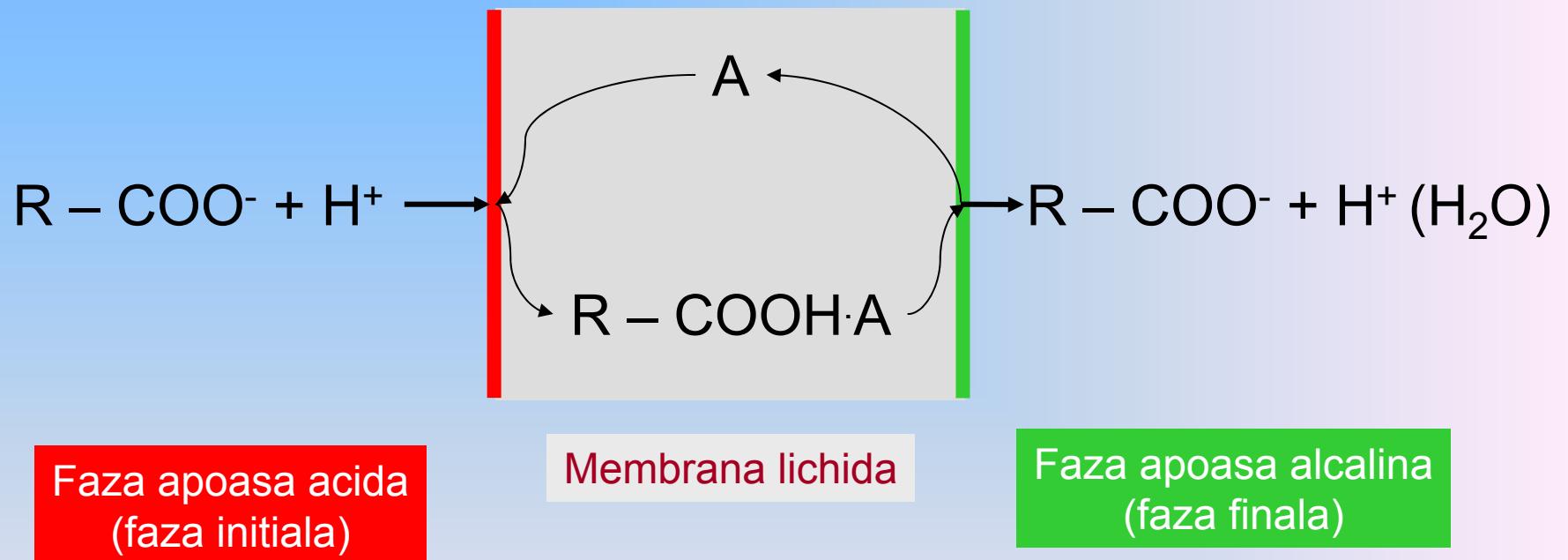


**faza organica:**

- octanol;
- cloroform;
- clorura de metil;
- BTX;
- MIBC...

# Mecanismul general al separarii acizilor carboxilici

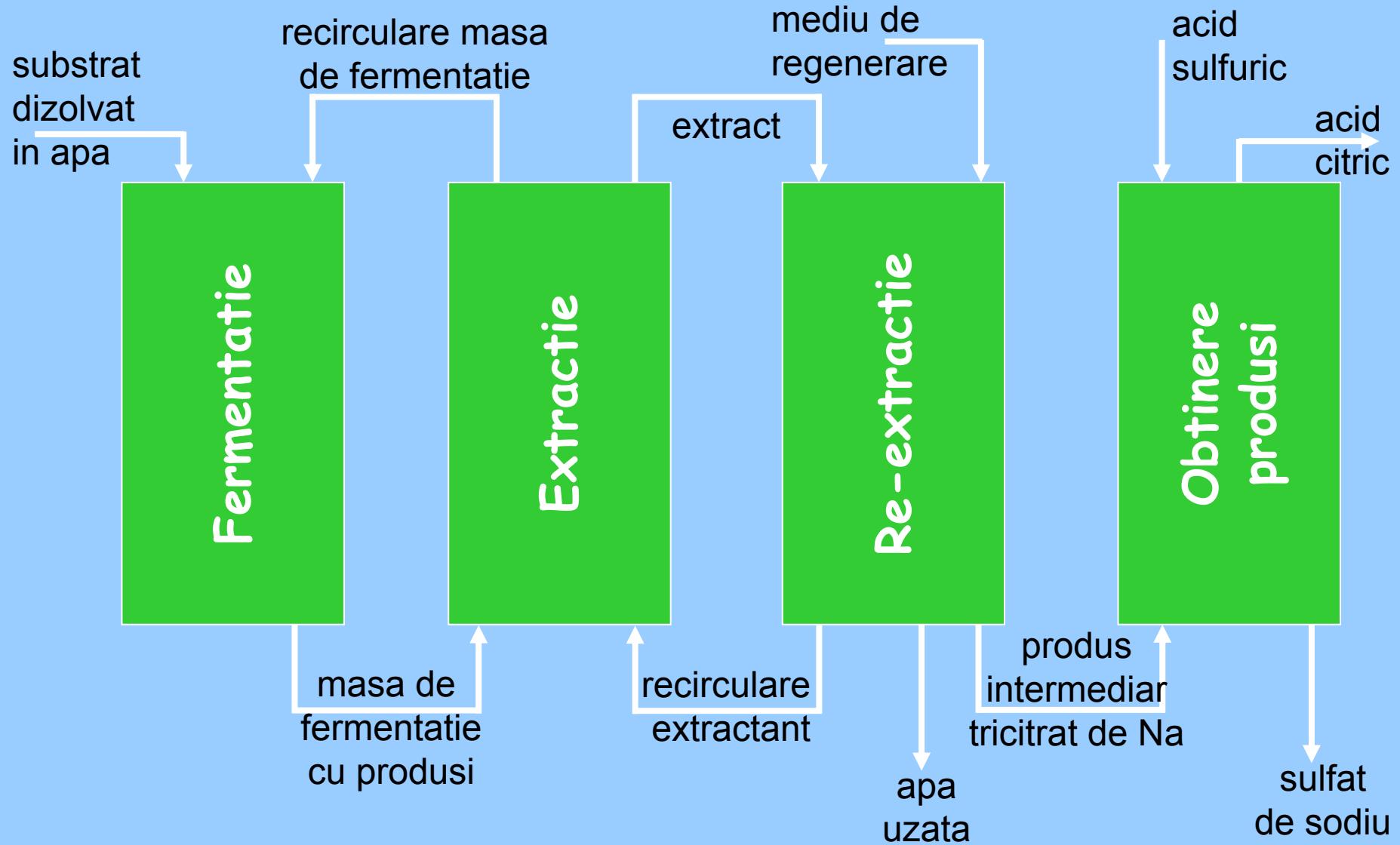
A = carrier (agent purtator)



# Separarea acizilor carboxilici

- Acidul citric se extrage direct din mediul de fermentatie cu un amestec de 30-40% acetat de butil + 60-70% alchilamida disubstituita N, N'.
- Pentru fabricarea continua a acidului citric se propune un procedeu in patru trepte cu recircularea masei de fermentatie (1998):
  - fermentatie
  - extractie (cu amine terciare)
  - re-extractie
  - purificare

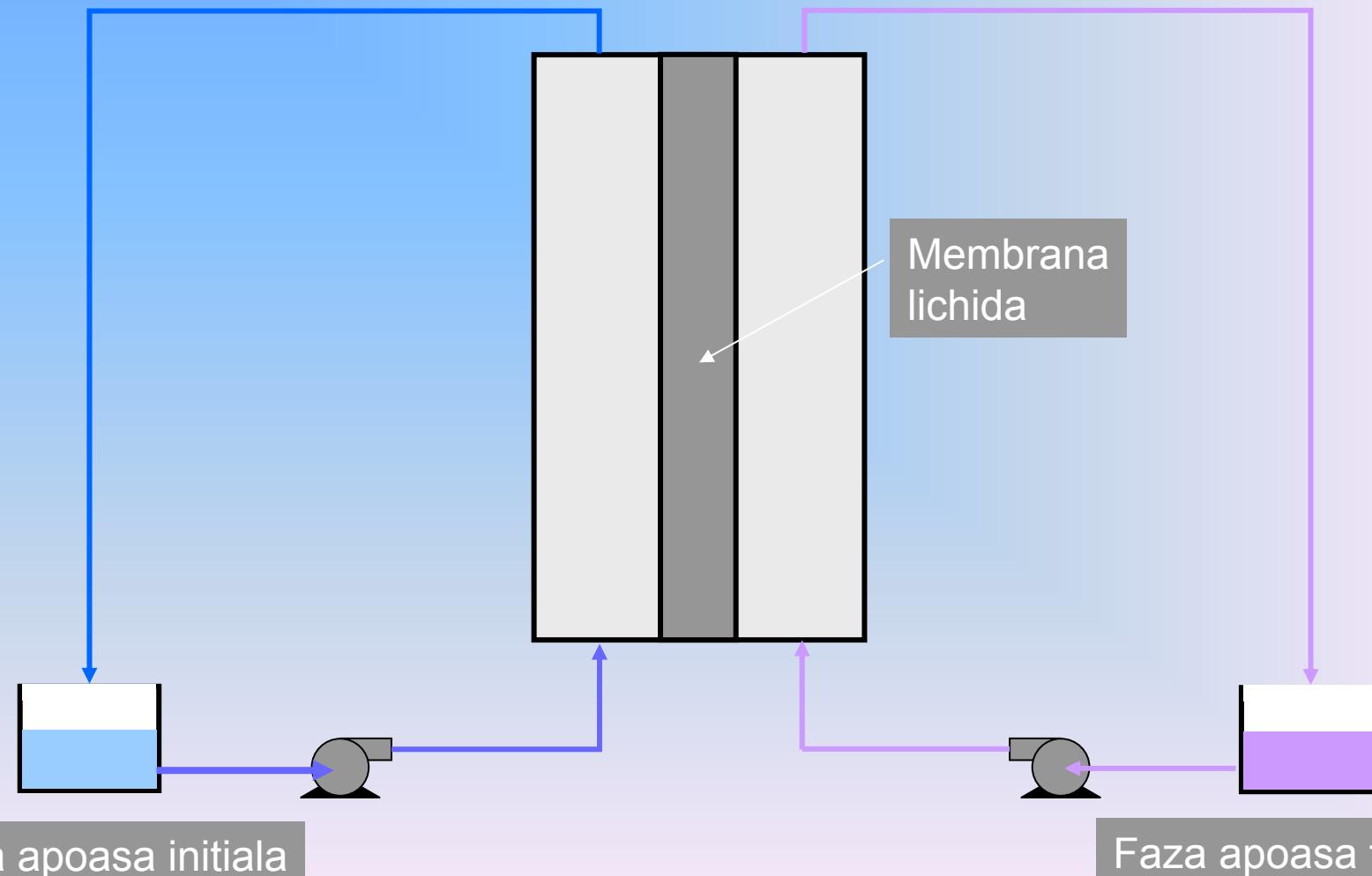
# Obtinerea continua a acidului citric



# Separarea antibioticelor

- Separarea antibioticelor beta-lactamice de precursorii utilizati in biosinteza:
  - Separarea penicilinelor G de acidul fenilacetic
  - Separarea penicilinelor V de acidul fenoxiacetic pe baza diferentelor dintre *aciditatea si hidrofobicitatea* acestor compusi
- Extractant: Amberlite LA-2 in diversi solventi organici
- Membrana MLIS (suport = polipropilena)

# Separarea antibioticelor



# Separarea antibioticelor

- Reactia dintre carrier si penicilina este foarte rapida; procesul este controlat difuzional:
- Constanta de echilibru a reactiei:

$$K_{ex} = \frac{[P-COOH \cdot A]_{org}}{[P-COO^-]_{aq} \times [H^+]_{aq} \times [A]_{org}}$$

- Coeficientul de repartitie al penicilinei:

$$K = \frac{[P-COOH \cdot A]_{org}}{[P-COOH]_{aq}}$$

# Separarea antibioticelor

- Tinand cont de modelul de bilant de masa:

$$\begin{aligned}[P-COOH]_{aq} &= [P-COOH]_{Total} - [P-COOH \cdot A]_{org} \\ [A]_{org} &= [A]_{Total} - [P-COOH \cdot A]_{org}\end{aligned}$$

- Coeficientul de repartitie devine:

$$K = K_{ex} \cdot \frac{[H^+]_{aq} \times [P-COOH]_{Total}}{1 + K_{ex} \times [H^+]_{aq} \times [P-COOH]_{aq}}$$

# Separarea antibioticelor

- Constanta de echilibru, si implicit eficienta separarii, depinde de natura solventului utilizat pt. crearea ML (tabel);
- La extractia acidului fenilacetic cu Amberlite LA-2 in 1-decanol,  $K_{ex} = 4.8 \cdot 10^8$
- Deoarece

$$(K_{ex})_{\text{penicilina G}} > (K_{ex})_{\text{acid fenilacetic}}$$

există posibilitatea separării selective a celor doi compusi.

## Valorile constantei de extractie a Penicilinelui G cu Amberlite LA-2 in diferiti solventi

Solvent	$K_{ex}$
cloroform	$2,75 \cdot 10^9$
1-decanol	$1,01 \cdot 10^9$
acetat de butil	$1,25 \cdot 10^8$
acetat de izobutil	$1,00 \cdot 10^8$
acetat de izoamil	$8,00 \cdot 10^7$
xilen	$4,00 \cdot 10^6$
dioctileter	$1,25 \cdot 10^6$
diizopropileter	$1,00 \cdot 10^6$
kerosen	$2,50 \cdot 10^4$

# Separarea antibioticelor

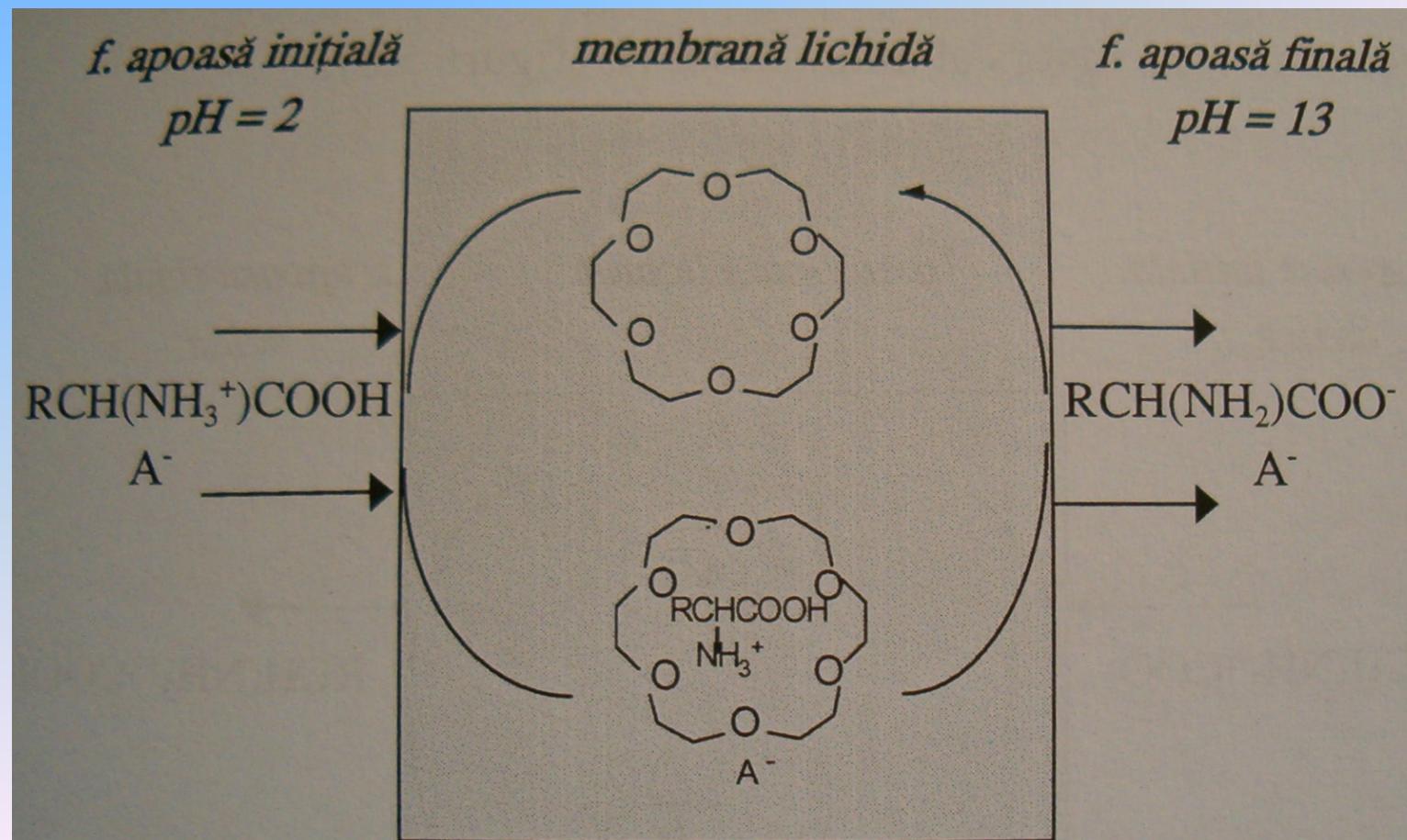
- Selectivitatea separarii este determinata de:
  - Gradientul de pH dintre fazele apoase;
  - Concentratia carrier-ului in membrana;
  - Intensitatea amestecarii.

# Separarea aminoacizilor

- Agenti purtatori utilizati:
  - sareuri ale aminelor cu masa moleculara ridicata;
  - derivati de tip eter-corona.
- Transportul aminoacizilor este cuplat cu transportul unui contraion, ales cu o aciditate de acelasi ordin de marime cu al aminoacidului (uzual se foloseste anionul picrat)

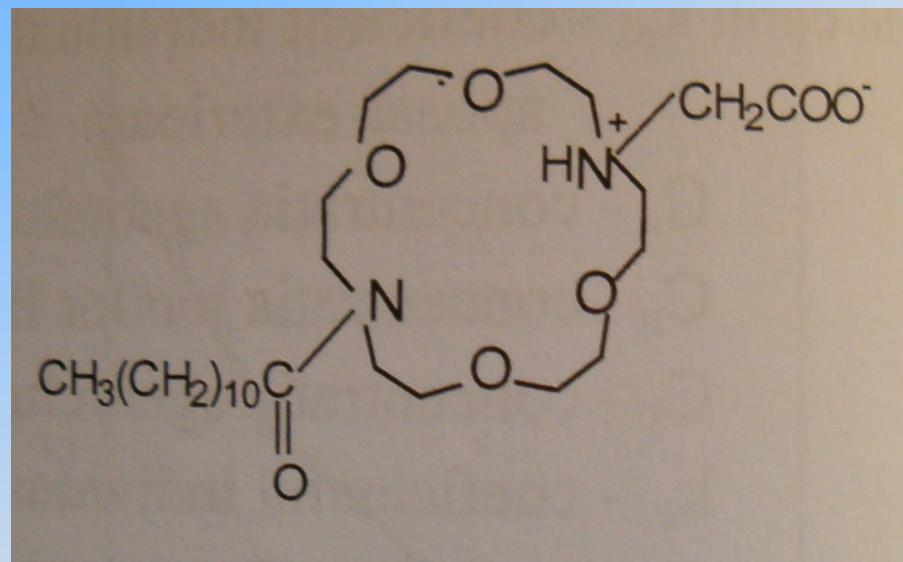
# Separarea aminoacizilor

- Mecanismul pertractiei aminoacizilor cu eteri-coroana:



# Separarea aminoacizilor

- Alți agenti purtatori (carrier): aza-derivati pe care au fost grefate grupari  $-COOH$ :



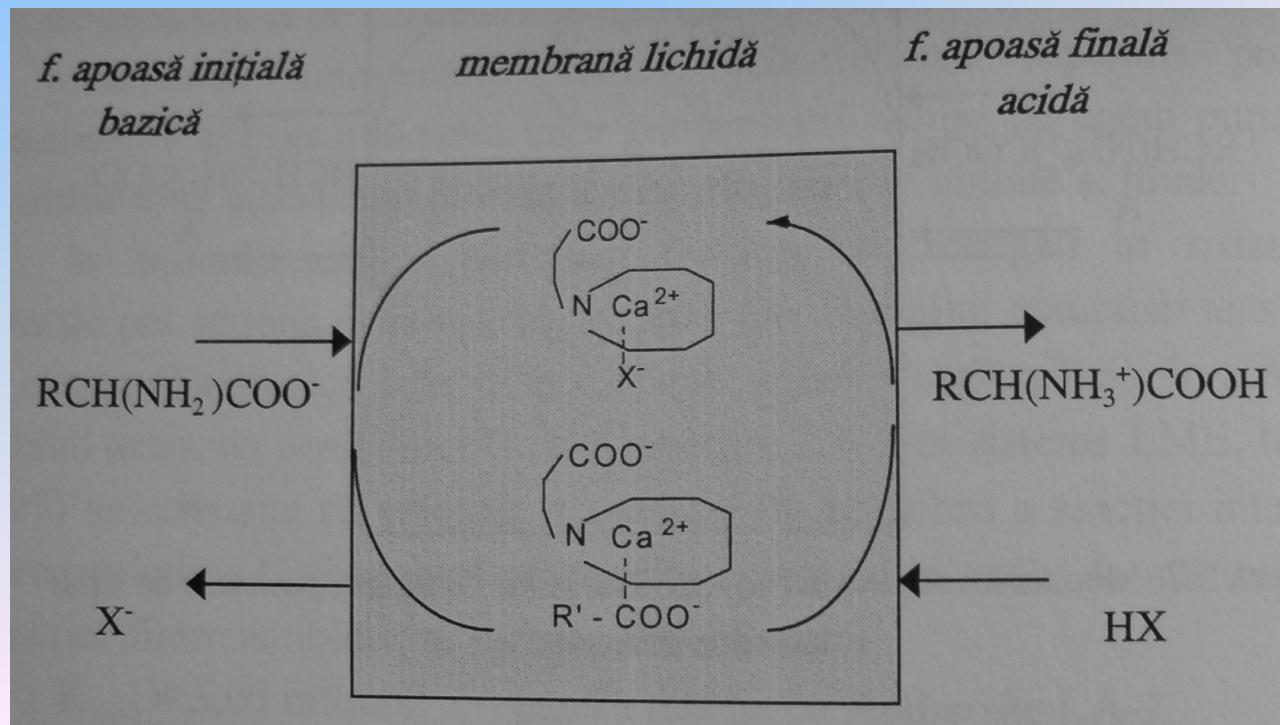
- Extractia decurge prin formarea in ML a unor complecsi metalici, proces similar sistemelor biologice, in care cationul este  $\text{Na}^+$ .

# Separarea aminoacizilor

- Viteza de transport a AA prin ML scade în ordinea:

Fenilalanina < Leucina < Alanina

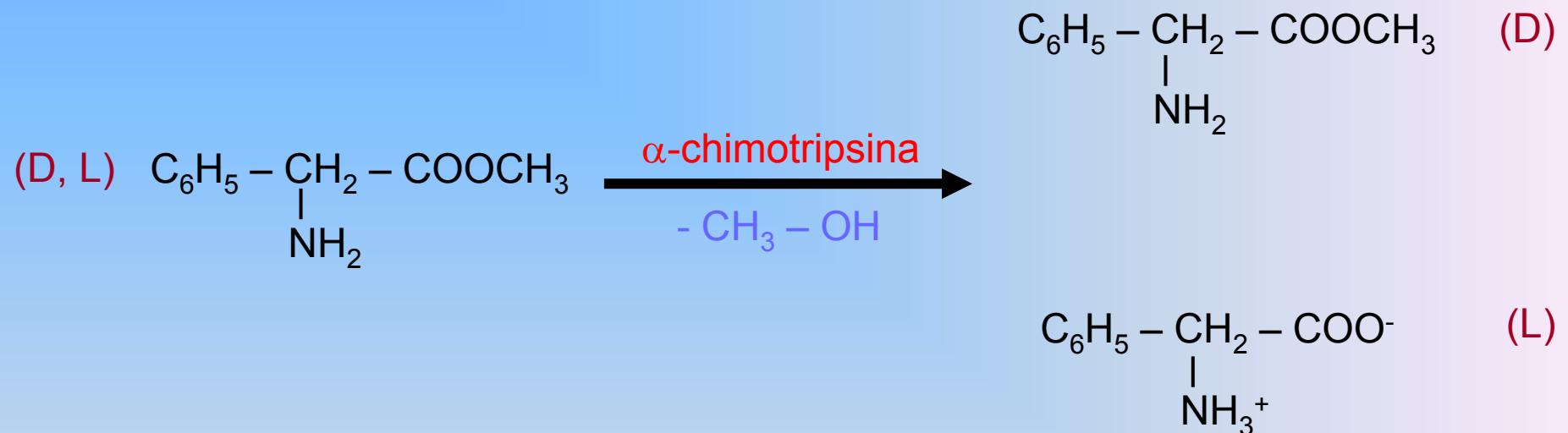
- Transportul AA este cuplat cu transportul în sens invers al unui anion,  $X^-$ :



# Separarea selectiva a enantiomerilor aminoacizilor

- Procesul se bazeaza pe diferența de permeabilitate intre aminoacizii liberi si esterii acestora;
- Separarea D si L-fenilalaninei se poate realiza prin transformarea enzimatica (cu  $\alpha$ -chimotripsina), in faza apoasa interna, numai a esterului metilic al L-Phe.
- Din faza externa, la pH = 6, substratul [Me-O-(D,L)Phe] difuzeaza prin ML (kerosen, parafine, ciclohexan) in faza interna care contine  $\alpha$ -chimotripsina.
- Enzima transforma numai L-esterul, L-Phe rezultata fiind retinuta in faza interna:

# Separarea selectiva a enantiomerilor aminoacizilor



- Esterul netransformat al D-Phe difuzeaza in faza externa.
- Procesul decurge continuu sau discontinuu.

# Separarea glucidelor

- Separarea zaharurilor: relativ dificila si costisitoare.
- Metoda cea mai utilizata: **cromatografia**:
  - Proces discontinuu;
  - Instalatii costisitoare;
  - Productivitate scazuta;
  - Randament scazut in produsul dorit.

# Separarea glucidelor

- O cale promitatoare de separare a glucidelor: afinitatea chimica a zaharurilor (capacitatea acestora de a forma complexe si cu anumite substante):
  - *Electrodializa* (Langevin, 1996),
  - *Schimbul ionic* (Shigemasa, 1990)
  - *Membrane lichide* (Shinbo, 1986; Mohler and Czarnik, 1993; Kida, 1996; Smith, 1996; Paugam, 1996; Riggs and Smith, 1997; Karpa, 1997; Smith, 1999; Di Luccio, 2000).

# Separarea glucidelor

- Zaharidele - molecule complexe cu regiuni polare si nepolare;
- Repartizarea lor intre faze apoase si organice se coreleaza bine cu zonele lor hidrofile si respectiv hidrofobe.
- Transportul zaharurilor in natura este de regula controlat de interactiuni necovalente (leg. de H, de ex.).
- Studii:
  - Crearea de structuri moleculare artificiale, cu masa mica, capabile de a lega o anumita zaharida dintr-un amestec si de a o transporta cat mai rapid printr-o membrana.

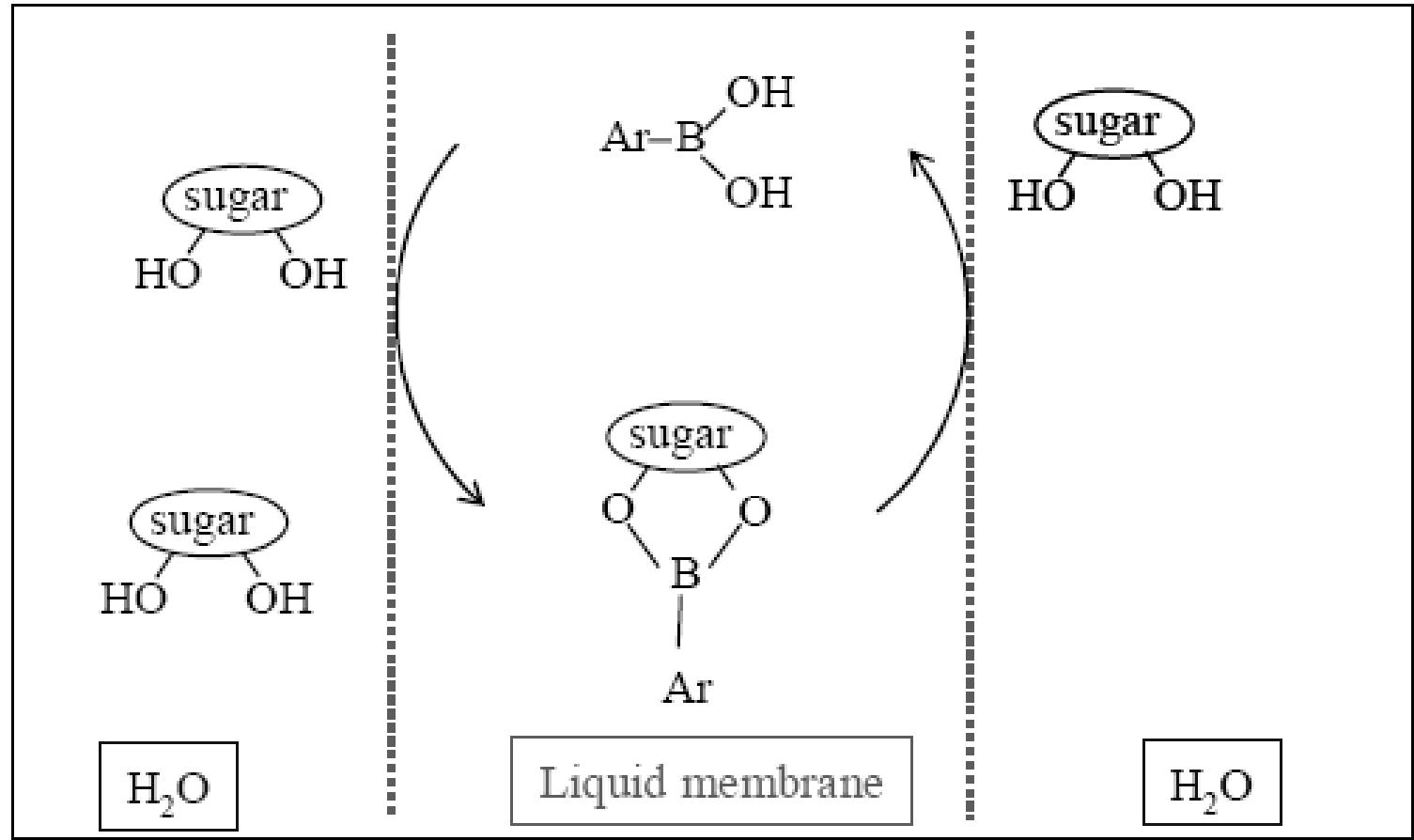
# Separarea glucidelor

- O serie de compusi au capacitatea de a lega dioli si deci si zaharide:
  - Porfirine cu Zn;
  - Rezorcin-arene;
  - Complecsi ai metalelor alcalino-pamantoase;
  - Acizi boronici.
- In solventi aprotici anhidri, **acizii boronici** pot condensa cu diolii (zaharurile) formand esteri boronati trigonali.
- In prezenta apei, esterii devin instabili, putand hidroliza sau ioniza, formand un boronat tetraedric anionic.
- Procesul este reversibil, atractiv pt. separarea zaharurilor.

# Separarea glucidelor

- Studiile lui Shinbo si colab. investigheaza transportul "uphill" (in sens invers gradientului de concentratie) al monozaharidelor prin ML, utilizand ca agent purtator acidul fenilboronic in prezena unei sari cuaternare de amoniu (clorura de trimetiloctilamoniu).
- Viteza de transport este mai mare pentru fructoza decat pentru galactoza si glucoza, facandu-se astfel posibila separarea lor.
- Mecanismul propus implica formarea unui ester tetraedric de boronat:

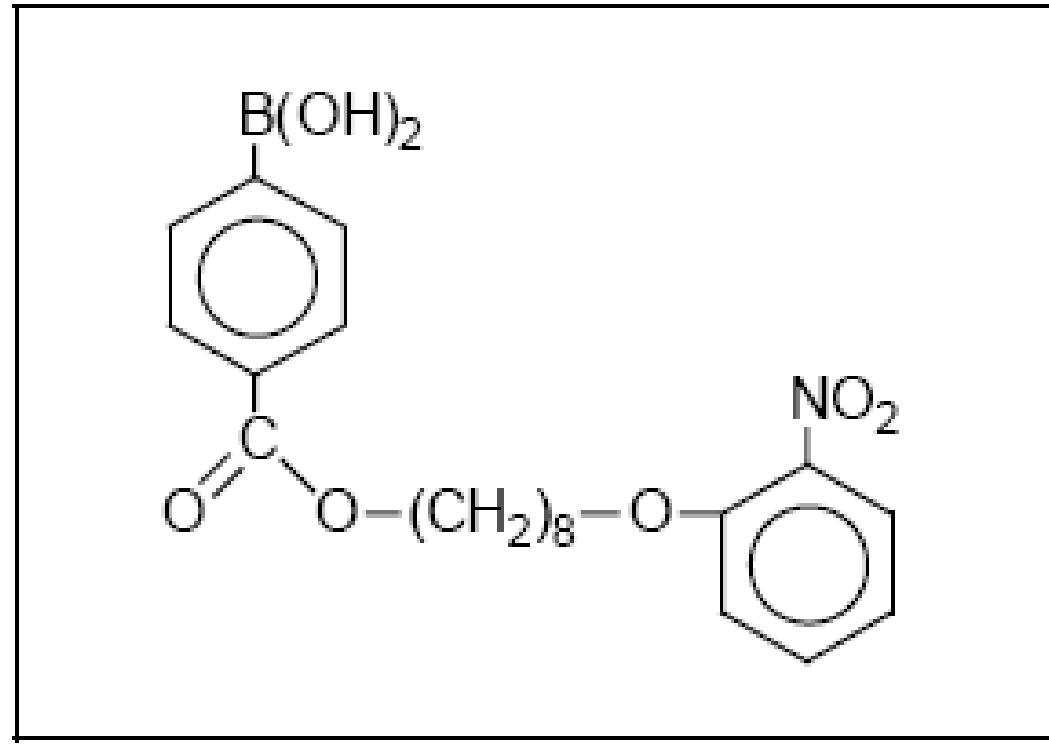
# Separarea glucidelor



# Separarea glucidelor

- Dezavantaj major:
  - Solubilitatea ridicata in apa a acidului fenilboronic (pierderi de carrier in faza apoasa, distrugerea fazei de membrana)
  - S-au cautat alti acizi boronici, mai lipofili, cum ar fi **acidul 4-[8-(2-nitrofenoxi)octiloxi carbonil] benzeneboronic**.
  - Acesta prezinta o selectivitate de 19 ori mai mare pentru fructoza decat pentru glucoza.

# Separarea glucidelor



Acid 4-[8-(2-nitrofenoxi)octiloxicarbonil] benzeneboronic

# Separarea glucidelor

- S-au efectuat teste cu MLIS (membrane plate si de tip fibra tubulara) impregnate cu acid 4-[8-(2-nitrofenoxi)octiloxicarbonil] benzeneboronic drept carrier, dizolvat in 2-nitrofeniloctileter.

# Separarea glucidelor

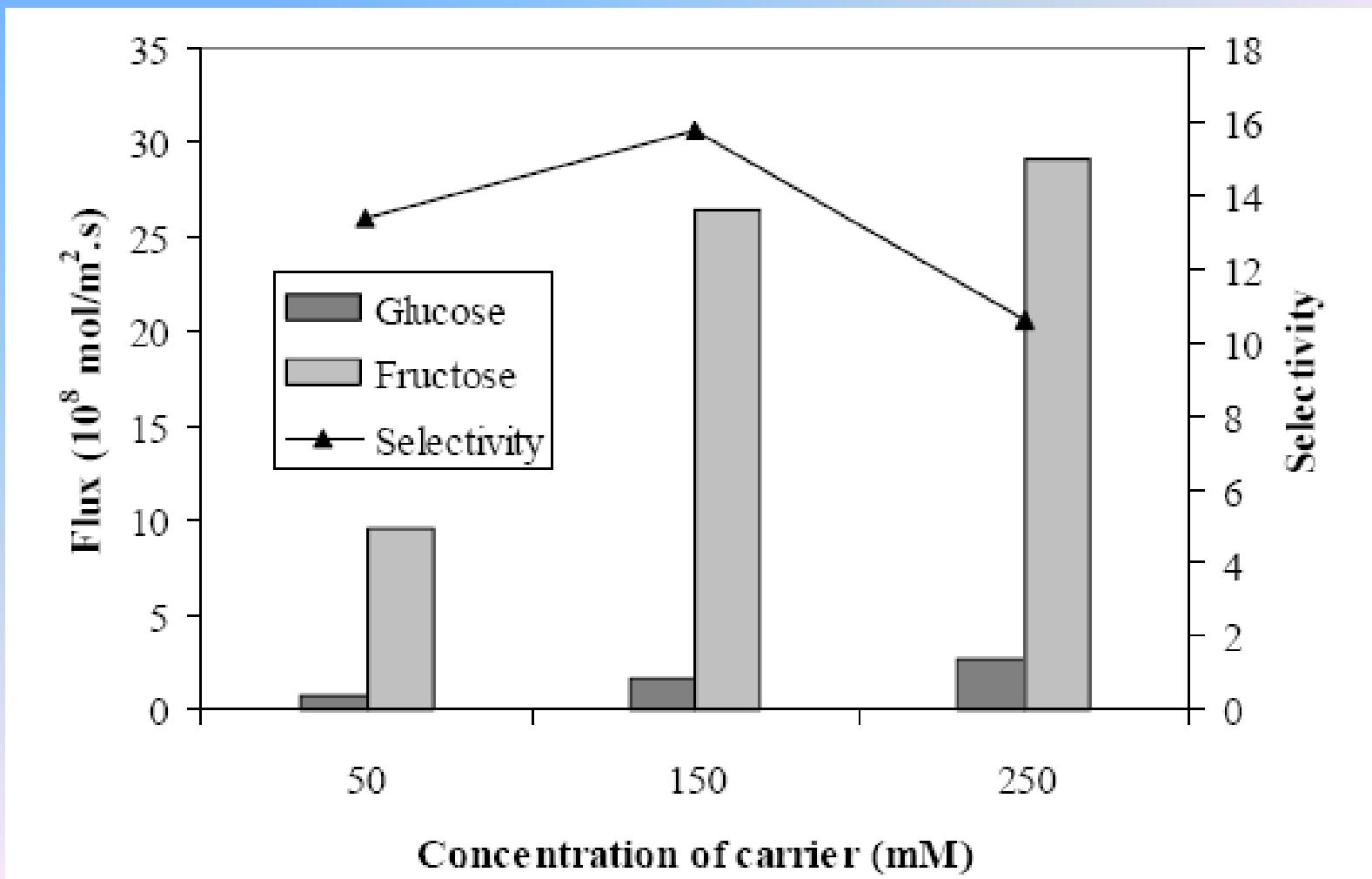
Transport prin membrane lichide imobilizate pe suport plat

Membrane	Feed conc.(mM) <sup>1</sup>	Glucose Flux <sup>2</sup>	Fructose Flux <sup>2</sup>	Sel. Fru/Glu <sup>3</sup>
1 (50 mM BA)	100	15.0 (17.6) <sup>4</sup>	9.46 (8.57)	0.63 (0.48)
2 (50 mM BA)	300	19.6 (46.5)	15.6 (37.5)	0.79 (0.81)
3 (250 mM BA)	100	3.7 (2.1)	51.4 (20.4)	14.0 (9.81)
4 (250 mM BA)	300	6.6 (3.5)	55.3 (10.7)	8.3 (3.0)

- 1) Alimentare: solutii echimolare de glucoza si fructoza in tampon fosfat 0.1M, pH = 7.4; solutii de stripare: acelasi tampon fara zaharuri
- 2)  $10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>.s
- 3) flux fructoza/flux glucoza
- 4) Valorile in paranteze reprezinta fluxul dupa spalarea membranei timp de 20 h.  
BA – acid boronic

# Separarea glucidelor

Transport prin membrane lichide imobilizate pe fibre tubulare  
Alimentare: solutie 0,3M glucoza + 0,3 M fructoza



# Separarea glucidelor

Transport prin membrane lichide imobilizate pe fibre tubulare  
Alimentare: solutie echimolara glucoza + fructoza; 250 mM BA

