
2. ELS MEDIS NO AQUOSOS

L. Moret*

Pràcticament, tots els sectors que constitueixen el nostre univers diari, d'alimentació, d'higiene, de confort, de mitjans d'existència, tenen una relació amb els solvents. Llurs principals fonts: petroli, carbó, fusta i biomassa, tenen dimensions no negligibles, àdhuc comparades amb el mar i els oceans; i si l'aigua és part integrant de la matèria vivent, les nostres activitats, la nostra existència, són àmpliament tributàries de la utilització dels solvents: necessitats energètiques, indústries de fabricació, de transformació, utilització de deterius, productes farmacèutics, desinfectants i antiparàsits de tota mena, i això per a l'home, els animals i els vegetals que vivim junts. I podríem arribar a dir que, en moltes ocasions, els solvents rivalitzen, quant a avantatges i... inconvenients, amb l'aigua! Un efluent pot enverinar un medi aquàtic: un riu, per exemple; però un desinfectant pot neutralitzar la proliferació d'elements patògens dins una massa aquosa; i el tractament i la revaloració dels detritus industrials i domèstics passen sovint per una lleixivació mitjançant els solvents.

Una capa de petroli al damunt d'un pla d'aigua pertorba els intercanvis d'aire i de llum, però una pel·lícula d'alcohol cetílic està sobre un llac temporal en una regió desèrtica (Austràlia) limita l'evaporació. Una experiència tan simple com l'addició d'un poc d'alcohol dins aigua de mar provoca un precipitat i suggereix al

* Laboratoire de Diélectrochimie, Université de Provence. Place Victor Hugo, 1331 Marseille, CEDEX 3.

Líquids

mateix temps un mitjà per tractar les aigües salabroses. Si ara ad-juntem unes quantes gotes de benzè a un altre litre d'aigua de mar, després de sacsejar-la observem que una gota grossa de color vio-leta es forma al damunt de l'aigua: acabem d'extreure el iode que contenia l'aigua de mar.

Doncs, la introducció d'un solvent dins una solució aquosa o la substitució de l'aigua per un solvent poden modificar i canviar completament les propietats i al mateix temps la naturalesa del conjunt i dels constituents dissolts. Tal constituent soluble dins de l'ai-gua pot esdevenir insoluble dins un altre solvent, i així reci-procament. Anem més lluny; l'existència mateixa d'un constituent està sempre estretament lligada a la naturalesa del medi: així, el sodi, incompatible amb l'aigua, es conserva perfectament dins els solvents anhidres com l'èter. Però aquest mateix sodi no restarà neutre *vis-à-vis* d'altres solvents tals com el metanol o l'etanol, amb els quals reaccionarà per donar un *alcoholat* que, a la vegada, pot reaccionar amb l'aigua. Tal procés, difícilment realitzable o im-possible dins de l'aigua o en contacte amb aquesta esdevé més fà-cilment assequible o possible dins d'un medi no aquós; medi no aquós del qual hom pot fer variar a discreció les propietats mit-jantçant n solvents i llurs mescles. És, doncs, primordial de tenir una idea d'algunes de les propietats més importants, que podem trobar reunides en diverses taules.

En primer lloc, la solubilitat, que és més immediatament per-ceptible i de bon tros la més explotada; *similia similibus solvuntur*. Però això no és una propietat intrínseca, pròpia del constituent ma-teix; és la traducció del comportament d'un constituent respecte a un altre; és el resultat d'interaccions entre dos o més intervinents, el solvent majoritari en massa, que imposa majoritàriament les seves propietats. És més, des que dos constituents es troben units dins una mescla, veuen llurs propietats pertorbades, modificades, fins a esdevenir, a vegades, totalment diferents segons la naturalesa i la proporció de cada un d'ells. Una solució de iode dins etanol és bru-na; una solució de iode dins benzè és violeta. Cal adreçar-se a l'es-structura mateixa dels intervinents per tenir la clau de les propietats del conjunt; l'estructura i les propietats del conjunt esdevenen una combinació, però no pas una suma. El coneixement de l'individu pot ajudar-nos a preveure les característiques del conjunt, i, reciproca-ment, l'estudi del conjunt ens permet de conèixer millor els indivi-dus i llurs interaccions, ambició de tots els físico-químics.

Més específicament, de cada solvent mencionem: la temperatura d'ebullició, la densitat, l'índex de refracció, la constant dielèctrica, la capacitat calorífica, etc. Llur mesura per a un conjunt pot, d'altra banda, ser utilitzada amb fins analítics quan es coneix una correlació simple:

$$\begin{aligned} \text{propietat de l'individu} &\longleftrightarrow \text{propietat del conjunt} \\ [pi &\longleftrightarrow p(\Sigma i)] \end{aligned}$$

Segons l'objectiu cercat, disposem de diferents classificacions de solvents:

- segons llur naturalesa química: alcohol, àcid, amina, etc.;
- segons llurs propietats; llur comportament àcido-bàsic; llur aptitud per a les interaccions.

Però, sobretot, els investigadors i usuaris estan interessats en el comportament d'un conjunt, l'anàlisi d'una mostra, la identificació i la separació dels seus constituents. Dos fets són particularment representatius d'aquestes preocupacions: l'extracció per solvents mitjançant l'estudi dels equilibris líquid-líquid, i, a continuació, les valoracions o volumetries en medis no aquosos.

Cal que recordem aquí breument la noció d'*acidesa* segons Brönsted, a la qual ens referirem en general per comprendre el comportament àcido-bàsic d'un constituent en un medi reaccionant.

Un àcid A^* és un donador de protons; una base B^* és un acceptor de protons. Així, hom té la reacció fonamental

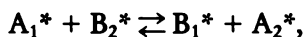


amb A_1^* i B_1^* conjugats i la seva constant d'equilibri K_1 . Ara, la densitat de càrrega del protó és massa gran perquè pugui existir lliure en solució. El procés de dissociació [1] només pot ésser contemplat si el medi conté un altre acceptor (una altra base) amb la qual el protó pugui associar-se, segons



amb la constant K_2 .

Tenim doncs, [1] i [2] simultàniament, és a dir, un equilibri global



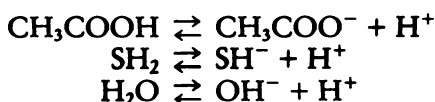
Líquids

amb $K = K_1K_2$.

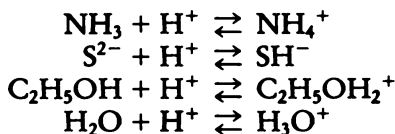
És una reacció (equilibri) de *bescanvi protònic* o *reacció protolítica*.

Millor encara, la reacció [2] pot ésser provocada simplement pel solvent (l'aigua o un altre constituent qualsevol), que, d'una banda, permet la reacció [2], i el solvent manifesta així el seu *poder bàsic* (o força bàsica), però, de l'altra, s'oposa a la reacció amb un *efecte anivellant* (o anivellador), atès que les dues reaccions són competitives. Hom pot veure ja que així es pot desplaçar a voluntat la reacció [1] cap a la dreta o cap a l'esquerra, és a dir, modificar totalment el caràcter àcido-bàsic d'un constituent passant d'un solvent a un altre.

Exemples de la reacció [1]:



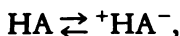
Exemples de la reacció [2]:



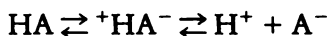
Hom pot, així mateix, establir una classificació dels solvents segons llur caràcter àcid, bàsic, amfipròtic (és a dir, àcid i bàsic a la vegada) o inert. Cal tenir en compte, encara, altres consideracions. Si A^* és una espècie protonada, $A^* = \text{HA}$, la reacció [1]



en general, no s'estableix directament, sinó que és més aviat el resultat de dos processos consecutius, que són: una primera etapa d'ionització, amb aparició d'un parell iònic,



que representa una veritable espècie química, seguida d'una etapa de dissociació d'aquesta espècie; així, en total:



Aquestes etapes es poden efectuar tan més fàcilment com millors poders ionitzant i dissociant presenti el solvent. Aquí intervenen essencialment les estructures dels protagonistes i la constant dielèctrica del solvent o, millor encara, del medi: aquests són essencialment els efectes del solvent o els efectes del medi.

D'altra banda, les espècies que han simbolitzat A^* i B^* , i també H^+ , en realitat estan més o menys solvatades, lligades a molècules del solvent, molt correntment per enllaços d'hidrogen. Per exemple, dins el cas típic d'una solució d'àcid acètic, tindrem les espècies: $CH_3COOH \cdot H_2O$, $CH_3COOH \cdot 2H_2O$, $CH_3COO^- \cdot H_2O$, H_3O^+ i altres també.

Veiem, doncs, que hem de tractar amb reaccions competitives, amb reaccions de bescanvi de protons i amb solvatacions, totes elles influïdes fortament per la natura del medi reaccionant. Tal àcid o tal base febles en aigua es poden manifestar forts en un altre solvent, i recíprocament. Així, l'explotació d'aquestes propietats mitjançant l'elecció d'un solvent o l'associació de diversos per a disposar d'un medi reaccionant més propici, ens pot permetre de realitzar valoracions i diferenciacions irrealitzables anteriorment en aigua, o de millorar-les amb avantatge:

- l'àcid sulfúric, els primers àcids carboxílics, són els solvents àcids més representatius;
- l'amoníac, les amines, són solvents bàsics;
- l'aigua, el metanol, l'etanol, són amfipròtics;
- el benzè, el tetraclorur de carboni, el cloroform, són considerats inerts.

L'àcid perclòric és un àcid que es comporta com un àcid fort en la majoria de solvents orgànics, i per això és l'àcid utilitzat més freqüentment com a agent valorant de bases. Si hom vol operar efectivament en un medi no aquós, cal utilitzar el valorant igualment en solució en un solvent anhidre. Car la influència de l'aigua pot ésser sensible a cada punt de la valoració. En efecte, essent una molècula petita, de gran densitat de càrrega, i amb una constant dielèctrica netament superior a les de la majoria dels solvents, la seva presència (de l'aigua), àdhuc en l'estat de traces, es pot ma-

Líquids

nifestar en grans modificacions del medi. Assenyalem algunas constants dielèctriques ($T = \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$): aigua, ~ 80 ; etanol, ~ 25 ; acetona, ~ 21 ; cloroform, ~ 5 ; benzè, $\sim 2,3\dots$

D'altra banda, una valoració àcid-base consisteix essencialment a seguir l'avaluació de la concentració protònica d'un medi, i això, en general, mitjançant indicadors acolorits que actuen també segons reaccions protolítiques, o bé potenciomètricament emprant un parell d'elèctrodes en la superfície dels quals s'efectuen reaccions d'oxidació-reducció. Cal, a més, que aquest conjunt sigui compatible amb el medi, sigui per contacte directe, sigui a través d'una membrana o d'un medi intermedi, com els ponts d'unió líquida, els quals han de garantir la continuïtat de la cadena electroquímica. L'elèctrode de calomelans, amb ponts d'unió líquida apropiats, pot continuar assumint el seu paper de referència, mentre que l'elèctrode de vidre es continua fent servir com a indicador en molts medis, però hom recorre cada vegada més a altres membranes bescanviadores d'ions amb suports sòlids o líquids; i aquí toquem el camp d'estudi i d'utilització dels elèctrodes reversibles i específics en relació amb altres ions, com ho són els elèctrodes d'hidrogen o de vidre per al protó.

Vegem a continuació alguns aspectes dels equilibris líquid-líquid que ens conduiran a les extraccions per solvents.

Comencem pels sistemes més simples, de dos constituents. Dos solvents X i Y (un dels quals pot ésser l'aigua) poden ésser solubles en totes les proporcions; hom dirà que són completament miscibles a una temperatura donada, i aleshores tots els punts del segment XY (fig. 1) són representatius de tots els sistemes homogenis $iX + jY$: hom té sempre una sola fase. Aquest és el cas de parells tals com aigua-etanol, àcid acètic-benzè, etc. Però pot ocórrer que un altre parell X, Z ja no sigui completament miscible, i quan s'afegeix lentament Z a X, agitant sense parar per mantenir el conjunt en equilibri, resulta que a una certa composició P apareix una terbolesa, indicatiu de l'existència d'una segona fase: ha tingut lloc la desmixció (fig. 2); XP és el domini d'existència dels sistemes homogenis rics en X. Igualment, afegint X a Z, hom té primera-

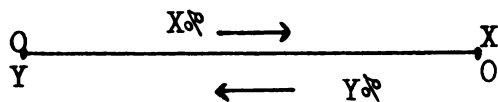
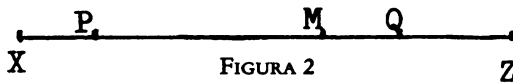


FIGURA 1



ment mesclades de solubilitat total riques en Z, fins a Q, on torna a haver-hi desmixinó. Les mesclades d'una composició global tal com M, situades entre P i Q, se separen en dues fases, una rica en X, l'altra rica en Z, invariablement de les composicions P i Q, constants a una temperatura donada. P representa la solubilitat de Z dins X, Q la de X dins Z. Mentre que la suma de les masses de les fases és, evidentment, igual a la massa total del sistema: $m_t = m_p + m_q$, les composicions i les masses de les fases obeeixen la regla dels moments:

$$m_p \cdot PM = m_q \cdot MQ.$$

Els punts P i Q són anomenats *conjugats*; el segment PQ, *línia d'enllaç*. Recomençant l'experiència de diferents temperatures, hom obté una sèrie de punts conjugats que determinen una corba de mixtió o de desmixinó, segons el sentit de la transició (fig. 3). L'interior és el domini dels sistemes heterogenis; l'exterior, el dels homogenis. El punt superior, el de tangent horitzontal, correspon

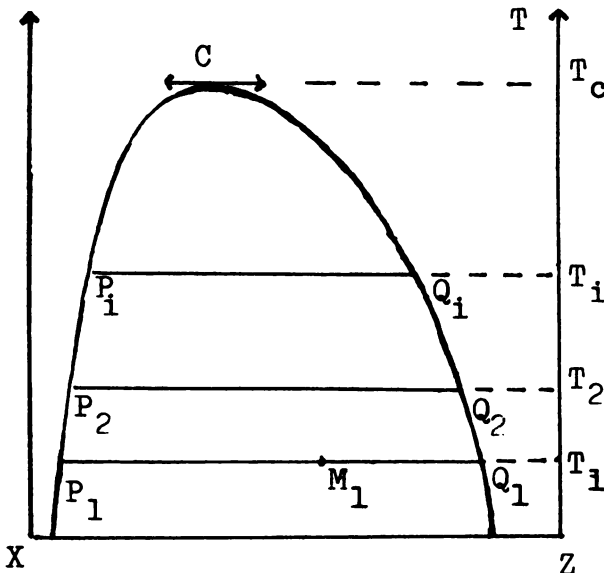


FIGURA 3

Líquids

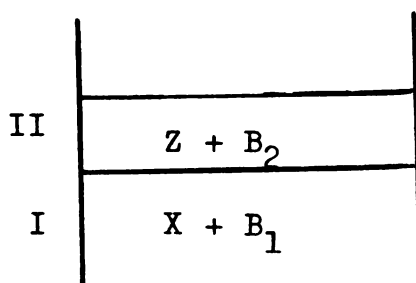


FIGURA 4

a la temperatura crítica de dissolució (TCD) dels constituents X, Z i és una constant física característica del parell de solvents al mateix títol que la temperatura d'ebullició d'un azeòtrop o la temperatura de cristallització d'un eutèctic. (Nota: hom pot considerar que cadascun dels dos constituents és un solvent simple, però igualment que és un solvent compost.)

Així, la TCD permet de controlar la composició, detectar les impureses o desemboscar els fraus: és el *punt d'anilina* que s'utilitza per als productes petrolers; l'índex de Crismer, per als olis i

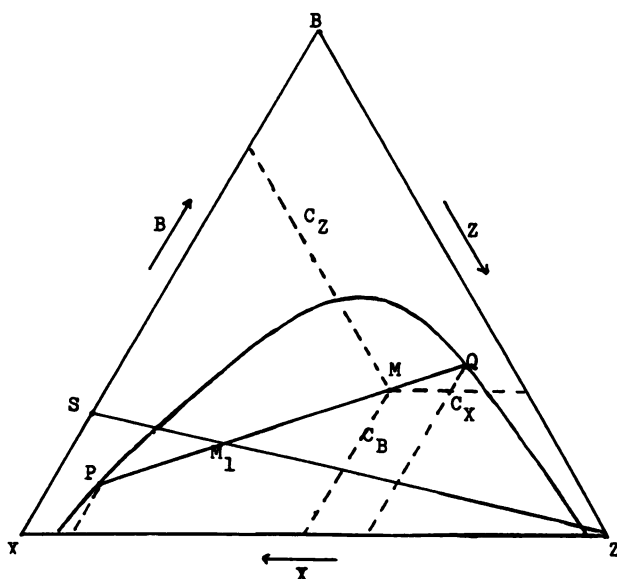


FIGURA 5. $XB = BZ = ZX = C_X + C_B + C_Z = 1$ o 100 % amb $C_X = m_X / (m_X + m_B + m_Z)$, etc.

els greixos. Afegim als dos constituents X i Z, no miscibles entre ells, un tercer constituent, B, miscible a la vegada amb l'un i l'altre. En general, tindrem encara dues fases conjugades entre les quals es *reparteix*, es *distribueix*, B després d'agitar per equilibrar, de tal manera que, en l'equilibri, la seva concentració a cada fase té un valor ben determinat a una pressió i una temperatura donades (fig. 4). Representant les concentracions dels constituents del sistema ternari sobre un diagrama triangular equilàter, que sovint és el més còmode, el sistema global M forneix les dues fases, l'una de la composició P rica en X, l'altra, Q, rica en Z, amb concentracions de B en cadascuna d'elles, que en general són diferents (fig. 5). El conjunt de punts P_iQ_i determinen una corba, la isoterma de desmistió que separa el domini homogeni exterior del domini heterogeni interior. Les característiques principals són les següents:

- els punts MPQ estan alineats (cauen en una línia recta);
- tot sistema M₁, M₂... M_i representat damunt d'una mateixa línia d'enllaç PQ dóna fases conjugades de les mateixes composicions;
- les masses de les dues fases depenen de la posició del punt M i responen també a la regla dels moments.

2.1. CONSEQÜÈNCIES I APLICACIONS: EXTRACCIONS

Hom veu que, addicionant a una solució S de B en X, un cosolvent de B, sigui aquest Z, no miscible amb X, per exemple fins a M₁, hom pot concentrar B en una fase al mateix temps que hom fa disminuir la seva concentració en l'altra. Així, doncs, l'elecció, l'eficàcia i el nombre de les operacions ens permeten de recuperar, d'*extreure* un constituent, segons l'objectiu que es pretengui.

Però aquest fenomen, en realitat més complicat, ofereix, a més, altres possibilitats. En efecte, hem vist que les concentracions de B a cadascuna de les fases, C_I y C_{II} no tenien pas valors qualssevol, i hom acostuma a considerar la raó d'aquestes concentracions $R = C_I/C_{II}$, anomenada *raó de distribució*, en funció de la concentració d'una de les fases, per exemple $R = f(C_I)$. Encara que R té un valor ben definit per a cada C_I, en general no és constant; això prové essencialment de la *natura* del constituent B, que pot variar en funció de la seva concentració, i de la *composició del medi*, que

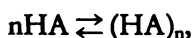
Líquids

varia igualment d'un punt a un altre. El primer punt està relacionat amb el fet que la concentració de B considerada fins aquí és una concentració global, analítica, que agrupa totes les espècies químiques, totes les entitats que hi són lligades; per exemple, per a un àcid com $B = HA$:



hom tindria $C_1 = C_{HA} + C_{-HA^-} + C_{A^-}$, etc.

Però hom pot tenir igualment *autoassociacions*, tals com:



i aleshores:

$$C_2 = C_{HA} + nC_{(HA)_n},$$

o també heteroassociacions (hidratacions, solvatacions) com ara $HA \cdot H_2O$, $HA \cdot 2H_2O$, $(HA)_2 \cdot H_2O$, etc., cadascuna de les quals es pot trobar o no en les dues fases, i així C és la suma $\sum C_i$ de les concentracions de totes les espècies. Hom pot formular, aleshores, una raó de distribució individual $R_i = (C_i)_I / (C_i)_{II}$. Si, en fi, hom pren en compte les concentracions corregides pels efectes del medi, és a dir, pren en compte les activitats de les espècies, $a_i = \gamma_i \cdot C_i$, hom obté una raó constant per a tota concentració, l'anomenat *coeficient de partició* $P_i + (a_i)_I / (a_i)_{II}$ propi de cada espècie per al sistema de solvents escollit, a una temperatura donada, que segueix la llei de Nernst establerta termodinàmicament. Això revela el caràcter molt selectiu del fenomen, del qual deriven conseqüències pràctiques molt precioses, sobretot per a la química analítica. D'aquesta manera hom pot concentrar algunes espècies o practicar separacions selectives que, a llur torn, permeten una valoració selectiva si una espècie donada presenta una propietat particular en una fase nova; per exemple, una coloració favorable per a una determinació espectrofotomètrica. D'aquesta manera, es poden reconèixer, isolar i determinar espècies noves, com en el cas de $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$, però també en el $nHA \rightleftharpoons (HA)_n$, i elucidar els problemes de les solvatacions. Toquem, doncs, els problemes d'estructura i la termodinàmica de les reaccions i els equilibris que les acompanyen. Hom podria també implicar una espècie en una forma nova, un complex,

mitjançant un agent foraster. Per exemple, mitjançant un complexant com la ditizona, i combinant adequadament extraccions, complexacions i espectrofotometria, i actuant sobre els efectes selectius de les variacions de pH, hom aconsegueix fàcilment determinar amb un mínim d'operacions simples i ràpides i operant damunt de quantitats que poden ésser fins i tot molt febles, la major part dels metalls, tals com Fe, Cr, Co, Mn, Pb, Ni, Zn, etc., presents simultàniament en una mostra, i a continguts de l'ordre d'1 ppm o inferiors. L'extracció és, de fet, un auxiliar preciós de les tècniques instrumentals (per ex., AAS) que permet sovint reduir de deu a cent vegades més l'anàlisi de traces.

Nogensmenys, ens resta encara per resoldre el problema, molt important, de la puresa d'un solvent. Ja que, si bé és relativament fàcil separar dos solvents orgànics, les dificultats principals provenen de la presència de l'aigua. Car, d'una banda, com ja hem vist, àdhuc traces d'aigua poden crear pertorbacions apreciables, i d'altra banda, com que l'aigua és present en forma de vapor a l'atmosfera, és difícil, si no impossible, d'obtenir un medi estrictament anhidre, i, més encara, de conservar-lo en aquesta condició. D'on deriven els dos punts següents: 1) deshidratació d'un solvent, i 2) determinació del contingut en aigua.

1) Una destil·lació simple en una atmosfera controlada forneix ja solvents de bona qualitat, però algunes preparacions i algunes tècniques, com la potenciometria en medi no aquós, sovint són més exigents. Hom disposa de mitjans nombrosos per a la deshidratació, entre els quals:

a) Una destil·lació azeotròpica, amb l'addicionament d'un tercer constituent que formi un azeòtrop amb l'aigua; hom utilitza comunament el benzè, el xilè i el tetraclorur de carboni.

b) Utilització de composts molt higroscòpics que donin, bé siguin hidrats d'estabilitat molt gran, com els hidrats salins: $MA + xH_2O \rightleftharpoons MA \cdot xH_2O$ —exemples: $Mg(ClO_4)_2$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, etc.—, bé siguin veritables reaccions químiques, com $P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4$, o CaO , o MgO , que donen $Ca(OH)_2$ o $Mg(OH)_2$, o fins i tot $Na + H_2O \rightarrow NaOH + 1/2 H_2$; hom destil·la i conserva, en general, l'èter sobre sodi.

c) El deshidratant pot, fins i tot, esdevenir un constituent del medi, com, per ex., quan hom vol deshidratar l'àcid acètic: és suficient afegir anhídric acètic que, un cop hidratat, s'identifica amb el solvent.

Líquids

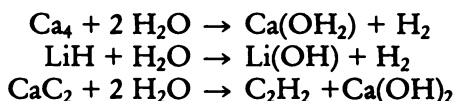
d) Esmentem, finalment, els tamisos moleculars. Aquests són estructures poroses les cavitats de les quals, calibrades, adsorbeixen les molècules més petites, com per exemple l'aigua, i exclouen les altres. És un fenomen físic, poc reversible, la qual cosa permet la regeneració del substrat, per evaporació. Aquest és el mitjà més eficaç.

e) Nogensmenys, cap mitjà no és perfecte, i és indispensable de conèixer el contingut en aigua d'un solvent quan hom el vol utilitzar.

f) Hom pot procedir pesant els hidrats salins obtinguts: $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, etc.

g) Hom recorre a voltes a mesures espectrofotomètriques addicionant sals anhidres, tals com el sulfat de coure o de cobalt, que, en dissoldre's i hidratar-se, donen solucions acolorides.

h) En alguns casos, per mitjà d'una reacció apropiada, la mesura d'un volum de gas després permet determinar la quantitat d'aigua consumida. Per exemple:



Per a mesures més severes i per a mostres més petites, hom pot recórrer eventualment al mètode de Karl Fischer, a una cromatografia o a una espectrometria IR. Però aquests mètodes no són sempre compatibles amb el medi; així, les mesures, sobretot per a continguts en aigua molt febles, sovint són molt delicades, i cal recórrer a una referència, el contingut d'aigua de la qual comporta sempre una part d'imprecisió.

Veurem ara alguns dominis pràctics d'eficacitat dels solvents orgànics on llur utilització s'ha fet corrent, i sovint a escala industrial.

Excepte les preparacions que només es poden elaborar en un medi no aquós, com en la indústria farmacèutica, i les preparacions dels pesticides i altres agents de preservació agro-pecuària, alimentària i sanitària, detergents, pintures, plàstics de tota mena, els solvents orgànics s'utilitzen també àmpliament en les indústries de transformació.

L'extracció dels olis vegetals es pot fer, primer, per simple pressió a partir de les llavors oleaginoses; però, tot i que s'obtenen pro-

ductes d'una qualitat excel·lent, fins i tot amb alta pressió aquest procediment té un rendiment molt magre. Es pot millorar molt si se'l combina amb una extracció per solvent. Se sotmeten les granes, aixafades i polvoritzades, a l'acció d'un solvent com podria ser l'hexà, o un altre de més complex, amb la finalitat de dissoldre tot l'oli. L'extracte, solució d'oli i solvent, es destil·la per eliminar el solvent, que serà reciclat. S'obté d'aquesta manera un oli brut que s'ha de refinar. Els solvents orgànics no són els únics extractors que s'usen. En certs casos, d'una banda, podrien alterar les substàncies en tractament i, de l'altra, llur separació del producte final per destil·lació a altres temperatures seria impossible.

Així doncs, s'usa també a vegades el diòxid de carboni líquid entre vint graus sota zero i vint graus sobre zero, sota pressió controlada (uns cent bars). D'aquesta manera, es fa l'extracció de les aromes concentrades de pomes, peres, cítrics, i encara del te, del cafè i d'algunes espècies. És encara possible, així, d'eliminar impureses de la carn i del peix (amines) que es poden desenvolupar durant l'emmagatzematge. Aquest procediment, usat per descafeïnar el cafè, permet també extreure una gran part dels quitrans i de la nicotina del tabac.

El diòxid de carboni servia d'extractor; ara bé, els gasos naturals i els gasos que provenen de la gasificació del carbó i dels olis pesants contenen, entre altres, CO_2 i SH_2 , que cal eliminar, quan cal netejar certes atmosferes de gasos contaminants com el CO , òxid de nitrogen, de sofre, HF , Cl_2 , etc. Es pot fer avantatjosament amb l'ajuda dels solvents; fins i tot es practiquen absorcions selectives entre CO_2 i SH_2 gràcies a solucions d'amines. Un altre problema tan important, si no més encara, el planteja la descontaminació de les aigües que contenen rastres de productes orgànics.

Un procediment consisteix a tractar amb èter, producte soluble dins l'aigua a un set per cent a temperatura ambient. L'èter dissoldrà les matèries orgàniques. La solució d'èter s'eliminarà amb l'adjunció d'una sal com el sulfat de sodi. El mateix procediment de *desmixtió de solvents* s'utilitza per al dosatge de remeis en els líquids biològics. S'extreuen també substàncies del plasma de la sang i de l'orina, afegint-hi acetonitril o un altre solvent primer tot soluble i que hom obliga a separar-se de la fase aquosa saturant-la amb clorur de sodi. Es recull el medicament en la fase orgànica que l'ha dissolt. A vegades, quan les quantitats que s'han de tractar esdevenen massa importants respecte a les quantitats d'extractor ne-

Líquids

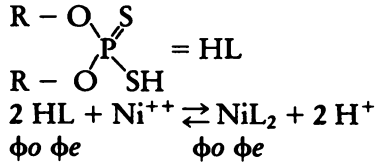
cessàries, com per exemple durant la purificació d'efluents, que necessita operacions de mescla i de separació més difícils, s'immobilitza el solvent dins suports porosos. Així s'eliminen hidrocarburs benzènics de l'aigua gràcies al pentà o l'isooctà introduïts dins carbó actiu o pedra tosca. S'utilitza també per eliminar fenols d'efluents amb toluè i per al rentatge de gasos.

Consideracions sobre l'estalvi de l'energia han conduït a la recerca d'altres carburants; així mateix, es pot obtenir la líquefacció del carbó amb la dissolució dins un solvent; a més, la lluita contra la contaminació imposa una revisió dels components dels carburants. Els *gasohol* és una barreja d'un deu per cent d'etanol i d'un noranta per cent de benzina ordinària, que presenta molts avantatges, però té el greu inconvenient de desmixturejar-se en presència de rastres d'aigua; fet que planteja el problema d'evitar el fenomen, o, si es produeix, el de recuperar els hidrocarburs en la fase aquosa, anomenada *pieds de bacs*.

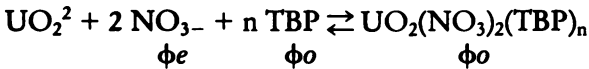
L'ús de solvents no aquosos no es reserva únicament al tractament dels constituents orgànics. Com es feia amb l'antic mètode d'anàlisi per precipitació de sulfurs gràcies al SH_2 , hi ha nombrosos mètodes de separació amb canvis d'ions i solvents mixtos. Tenen tots els mateix principi; actuant sobre la natura i la composició de les solucions amb els solvents i el pH, es creen variacions sistemàtiques de les propietats del sistema d'intercanvis entre la fase fixa (la resina) i la fase mòbil; tot això amb accions essencialment destinades a les interaccions iòniques i moleculars: dissociacions, solvatacions i formació de complexos. Una seqüència d'un d'aquests mètodes, que hem fet practicar a estudiants, empra com a solucions de rentatge, fixació i elució, sobre resina catiònica, barreges d'acetona i d'àcid clorhídric per separar quantitativament una mescla Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , i això pot constituir una bona iniciació a la cromatografia iònica.

S'utilitzen àmpliament les dissolucions i les concentracions selectives durant el tractament de les deixalles i en hidrometal·lúrgia que concerneix sobretot minerals pobres i subproductes d'altres metal·lúrgies. De les primeres solucions obtingudes amb l'acció de solucions aquoses d'àcids, bases o sals (el que se'n diu «la lixiviació»), s'extreuen selectivament en una fase orgànica els metalls recercats sota la forma:

— de complexos gràcies a agents quelants com la ditizona o àcids dialquilditiofosfòrics:



- d'associacions iòniques
- de solvació d'espècies extractables



El pH és encara aquí un factor determinant. Els mateixos procediments són utilitzats per a l'extracció de molècules biològiques. Es poden millorar encara les possibilitats si s'escull, per formar un parell iònic, un constituent alhora solvatant i que doni un parell iònic solvatat més fàcilment extractable.



Exemplifiquen tals sistemes les alquilamines per a les penicil·lines i els àcids alquilfosfòrics per a les catecolamines.

S'ha perfeccionat encara més la tècnica: després d'haver extret un constituent d'una solució aquosa dins un solvent orgànic —que, si cal, es pot fixar sobre un suport—, encara queda per tornar extreure el constituent per recollir-lo en una tercera fase: la desextracció. La fase intermèdia constitueix una membrana líquida entre les dues altres; és el mitjà que s'usa per establir intercanvis iònics entre dos medis, amb elèctrodes de membranes. Però, d'altra banda, es pot incorporar la tercera fase dins la segona sota forma d'emulsió, gràcies, per exemple, a un tensioactiu. Es millora, doncs, l'extracció des de la primera solució, ja que es desplacen els equilibris cap a la tercera fase i, al mateix temps, hom disposa de més facilitat d'execució. S'usa aquesta pràctica per al tractament d'efluents, en hidrometal·lúrgia i també en el món mèdic, on permet purificacions de la sang i extraccions de barbitúrics en l'aparell digestiu.

Líquids

Tot això depèn de la noció de *coeficient de partició*, que cada dia més s'imposa com a mesura característica; així mateix, per cada constituent, es pren com a referència un coeficient de partició amb l'octanol. Però l'escassetat de dades o, si n'hi ha, llur imprecisió, provenen de la inexactitud de les condicions de partició i de les mesures de solubilitat, que queden molt delicades, sobretot per a xifres molt reduïdes.

Hem vist algunes de les possibles utilitzacions dels solvents no aquosos o en part aquosos, i això amb eficàcia, rapidesa, facilitat d'execució i, si cal, d'una manera no destructiva. Però com sempre, fins i tot una bona eina, emprada sense discerniment, pot provocar a vegades més inconvenients que avantatges.