

MÉTODOS DE SEPARACIÓN

Los Métodos de Separación se basan en diferencias entre las propiedades físicas de los componentes de una mezcla, tales como: **Punto de Ebullición**, **Densidad**, **Presión de Vapor**, **Punto de Fusión**, **Solubilidad**, entre otros.

Los métodos más conocidos son:

Decantación

Consiste en separar componentes que contienen diferentes fases (por ejemplo, 2 líquidos que no se mezclan, sólido y líquido, etc.) siempre y cuando exista una diferencia significativa entre las densidades de las fases.



Filtración

El procedimiento de Filtración consiste en retener partículas sólidas por medio de una barrera, la cual puede consistir de mallas, fibras, material poroso o un relleno sólido.



MÉTODOS DE SEPARACIÓN

Evaporación

Consiste en separar los componentes más volátiles exponiendo una gran superficie de la mezcla. El aplicar calor y una corriente de aire seco acelera el proceso.



Cristalización

Consiste en la solidificación de un compuesto para formar una red cristalina (partiendo de un gas, líquido o de una disolución).



MÉTODOS DE SEPARACIÓN

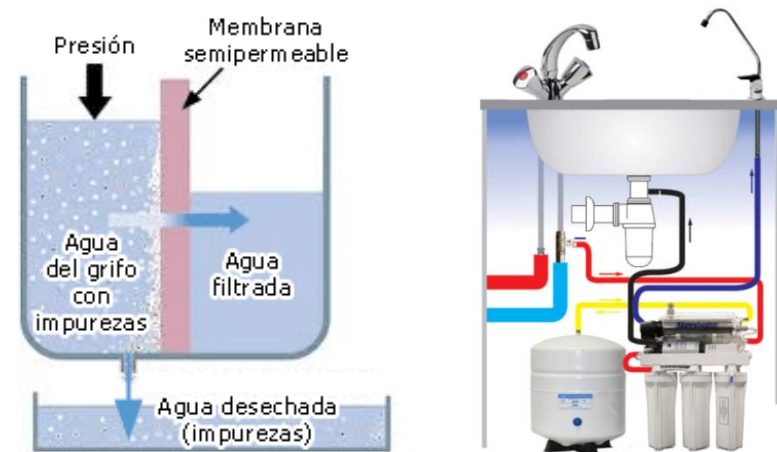
Tamizado

Es un proceso físico, permite separar la materia según sus distintos tamaños. Se puede realizar en seco o en húmedo.



Ósmosis

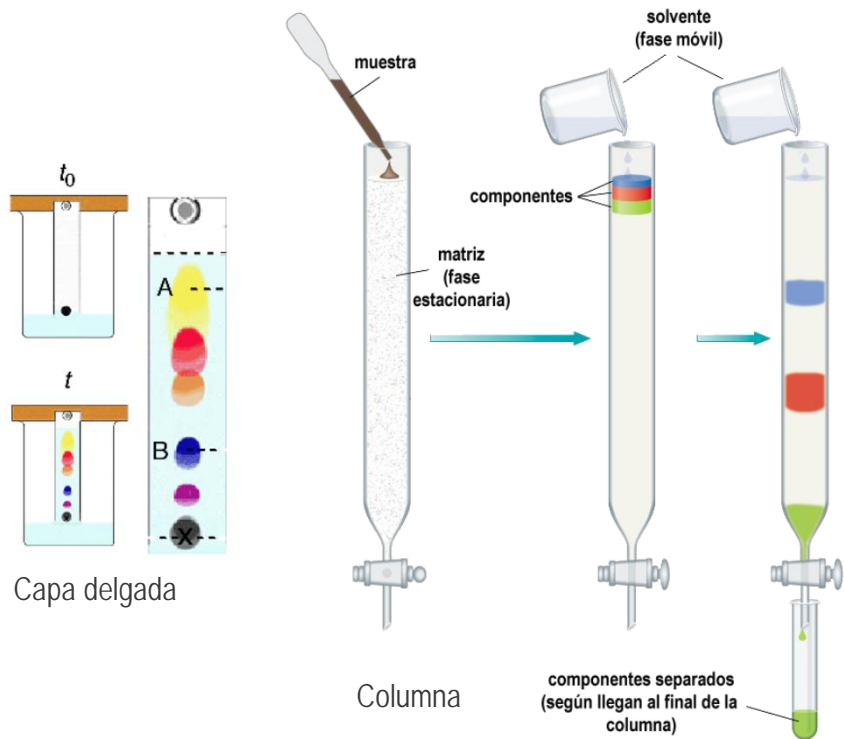
Se basa en la difusión simple a través de una membrana semipermeable (contiene poros de tamaño molecular, dejando pasar las moléculas pequeñas pero no las grandes).



MÉTODOS DE SEPARACIÓN

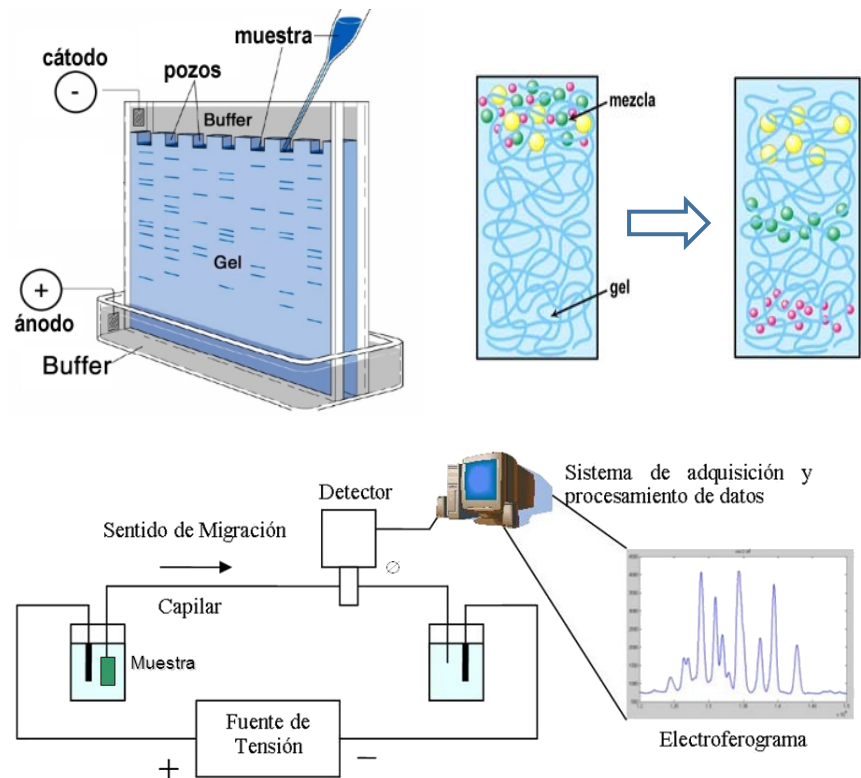
Cromatografía

Permite la separación de componentes de una mezcla por adsorción selectiva (los componentes se mueven por el soporte a diferentes velocidades).



Electroforesis

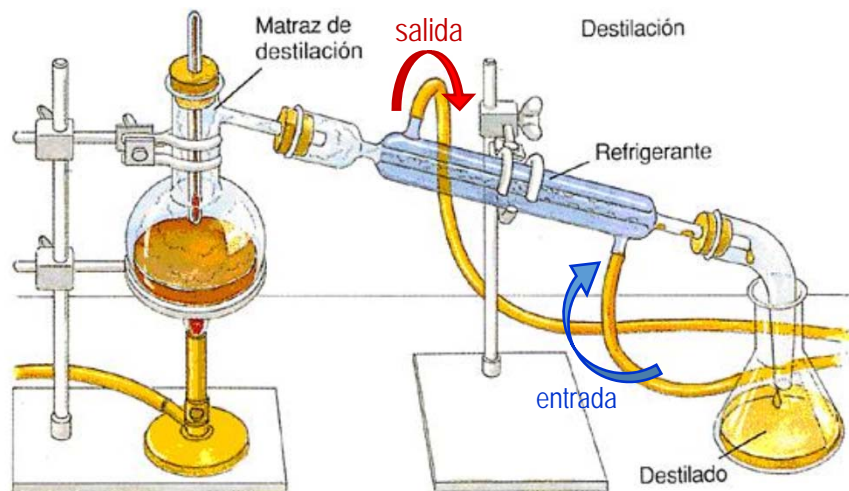
Se basa en la diferente movilidad de las moléculas en un campo eléctrico (según su carga y masa). Puede realizarse en solución, papel o matriz porosa.



MÉTODOS DE SEPARACIÓN

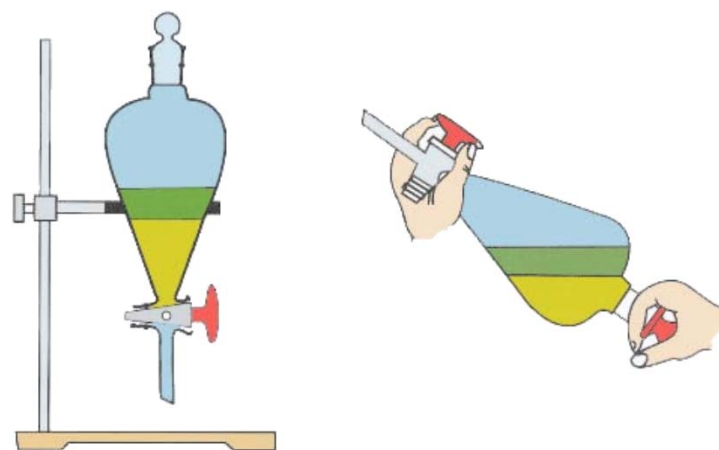
Destilación

Consiste en separar los componentes de las mezclas basándose en las diferencias en sus puntos de ebullición de dichos.



Extracción líquido-líquido

Se basa en la diferencia de solubilidad del compuesto a extraer en dos disolventes diferentes.



Recordando...

Solubilidad, conceptos generales:

Solubilidad: para cualquier especie química la solubilidad es la cantidad máxima de una sustancia que puede disolverse en una cantidad dada de disolvente, bajo ciertas condiciones. También se puede identificar con la **concentración de la solución saturada de esa especie en un solvente dado y en condiciones específicas de presión y temperatura**. Si se cambian estas condiciones (P, T o solvente) la solubilidad de la especie cambia, ya que se alteran las condiciones de saturación.

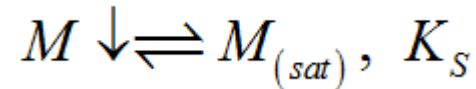
Fase: se considera una fase a **cada porción homogénea del sistema** (es uniforme tanto en su estado físico como en su composición química). Esto quiere decir que para cada fase las propiedades macroscópicas intensivas son constantes. **Cada compuesto que precipita constituye una fase diferente**.

Componente: cada **especie química independiente** presente en el sistema.

Solución: todos los componentes y el disolvente forman una sola fase.

Solubilidad, conceptos generales:

Fases condensadas: sólidos o líquidos en equilibrio con la solución saturada. Su solubilidad intrínseca o molecular se corresponde al equilibrio:



Y la constante de solubilidad puede expresarse como ley de acción de masas según:

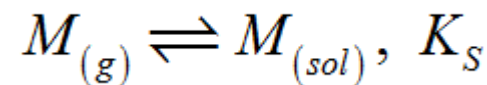
$$K_S = \frac{[M]_{sat}}{a_{M\downarrow}}$$

Pero como la actividad de $M\downarrow$ es igual a 1

$$K_S = [M]_{sat}$$

O sea que K_S es igual a la concentración de la solución saturada, o sea a la solubilidad

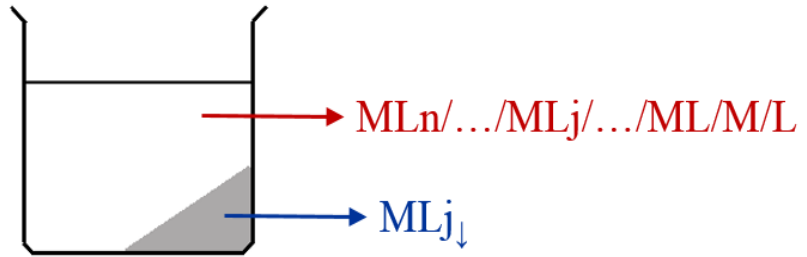
Fases gaseosas: gas o vapor en equilibrio con la solución saturada.



$$K_S = \frac{[M]_{sat}}{P_{M(g)}}$$

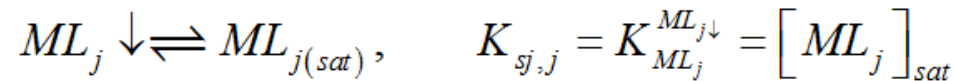
$P_{M(g)}$ es la P parcial del gas

Para un sistema que presenta una fase condensada en equilibrio con la solución saturada:

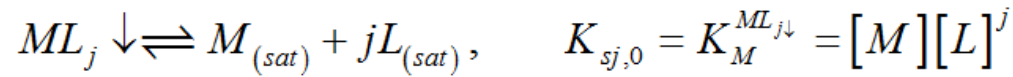


Dicha fase puede estar involucrada en diferentes equilibrios químicos con otras de las especies presentes en el sistema. Por ejemplo:

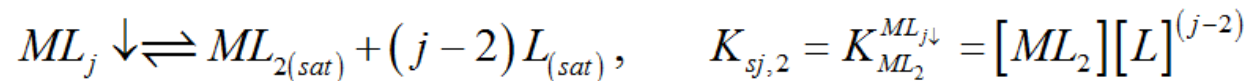
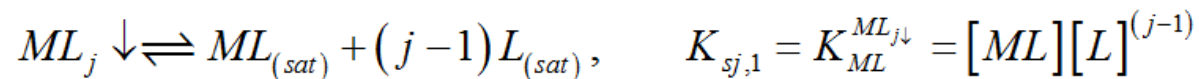
-equilibrio de solubilidad intrínseca:



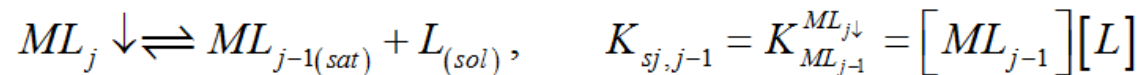
-equilibrios tipo producto iónico (escritos en el sentido de la disociación)



Sucesivos

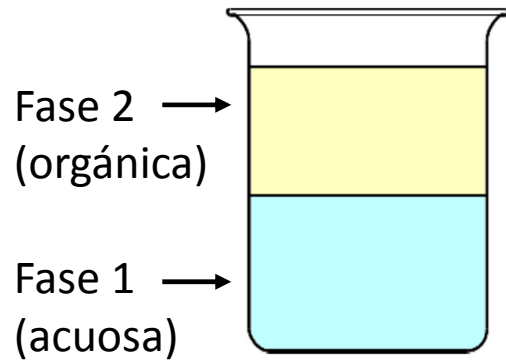


⋮

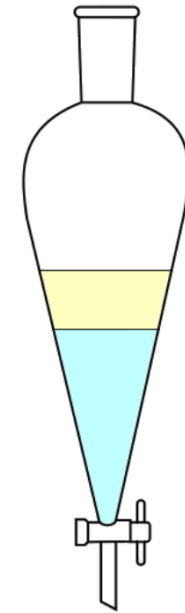


Fin del recordatorio

Equilibrios de reparto entre fases

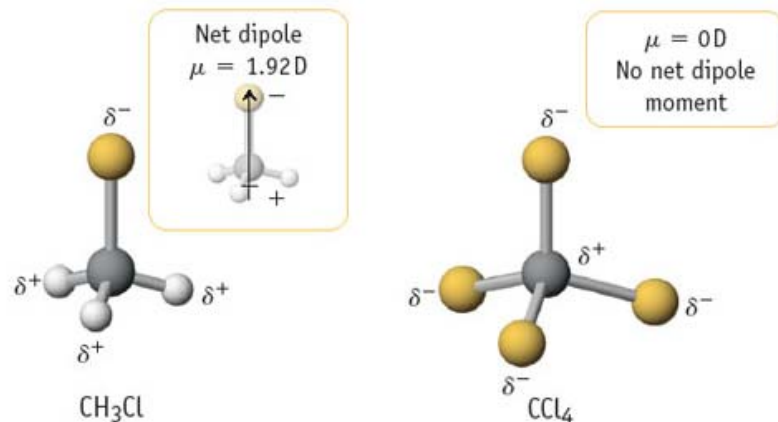


En general los solventes orgánicos son poco solubles en agua



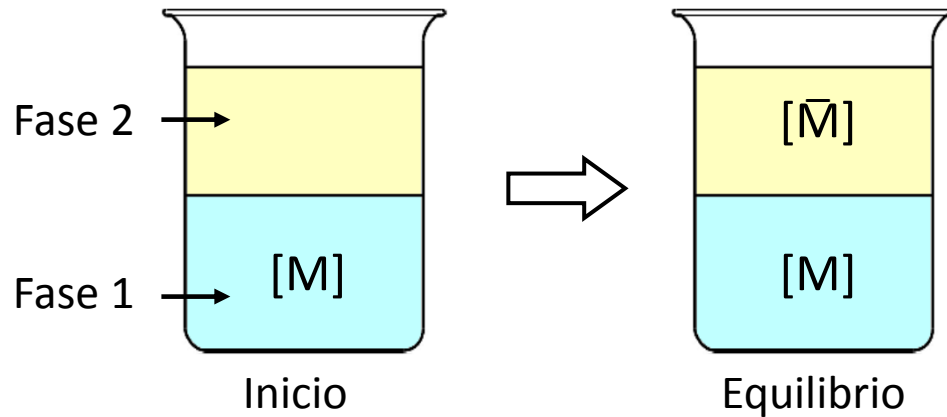
Esto se cumple para los solventes orgánicos que son poco polares (el agua es muy polar y “lo semejante se disuelve en lo semejante”)

Momentos dipolares permanentes:



Sin embargo, aunque una molécula no tenga dipolo permanente, puede tener dipolo inducido (temporal, instantáneo). Este depende de la polarizabilidad de las nubes electrónicas (Ej, I es más polarizable que Cl)

Equilibrios de reparto entre fases



Algunos tipos de reparto:

- líquido-líquido (V, \bar{V})
- Intercambio iónico (V, \bar{m})
- Adsorción (V, \bar{A})

Caracterizados por r (coeficiente de cantidades de fase):

$$r = \frac{\bar{q}}{q}$$

cantidad en la fase 2

cantidad en la fase 1

Para extracción líquido-líquido (este curso):

$$r = \frac{\bar{V}}{V}$$

volumen de la fase 2

volumen de la fase 1

Valores razonables de r :

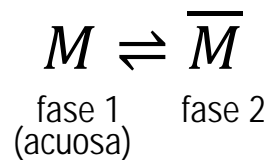
$$0.1 \leq r \leq 10$$

Equilibrios de reparto entre fases

Interacciones fundamentales de reparto entre fases:

(Se corresponden a los equilibrios que necesito conocer para poder estudiar el proceso)

Reparto simple:



Constante de distribución
(IUPAC) o reparto (común):

$$K_{D_M}^- = \frac{a(\bar{M})}{a(M)}$$

Coefficiente de distribución
(IUPAC) o reparto (común):

$$D_M^- = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

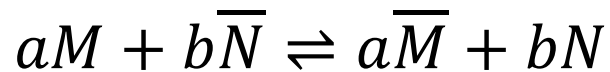
A bajas concentraciones actividades \approx concentraciones molares: $D_M^- \approx K_{D_M}^-$

Si hay otro componente (N) y los equilibrios $M \rightleftharpoons \bar{M}$ y $N \rightleftharpoons \bar{N}$ son independientes, Entonces D_M^- y D_N^- también son independientes y puedo considerar que:

$$D_M^- \approx K_{D_M}^- = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad \text{y} \quad D_N^- \approx K_{D_N}^- = \frac{[\bar{N}]}{[N]}$$

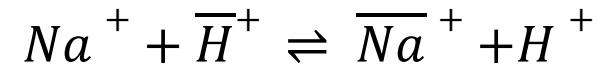
Equilibrios de reparto entre fases

Intercambio simple:



$$K_{aM}^{b\bar{N}} = \frac{[\bar{M}]^a [N]^b}{[M]^a [\bar{N}]^b}$$

Ejemplo:



$$K = \frac{[\bar{Na}^+][H^+]}{[Na^+][\bar{H}^+]}$$

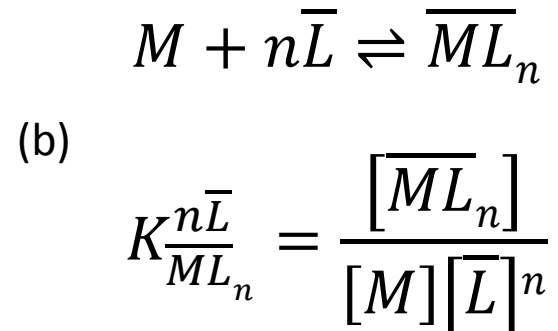
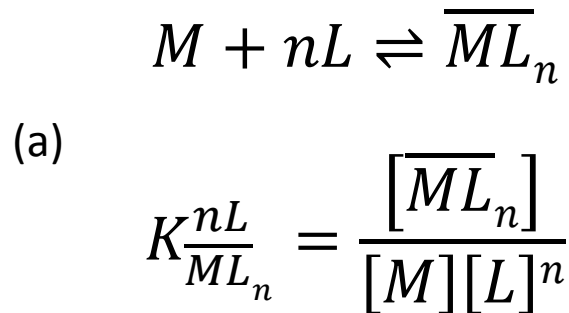
Puedo definir el coeficiente de reparto para cada soluto aunque haya intercambio:

$$D_M^- = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad \text{y} \quad D_N^- = \frac{[\bar{N}]}{[N]} \quad \therefore \quad K_{aM}^{b\bar{N}} = \frac{D_M^-}{D_N^-}$$

La constante de intercambio es constante, sin embargo en este caso los coeficientes de reparto NO son independientes entre si, o sea D_M^- es constante si y solo si D_N^- también lo es. Esto lo puedo lograr amortiguando uno de los componentes (M o N). El amortiguamiento hace constantes las concentraciones y por tanto a D_M^- y D_N^- , lo que permite recuperar el tratamiento matemático del reparto simple.

Equilibrios de reparto entre fases

Intercambio donador-aceptor:



El coeficiente de reparto se define entonces, con respecto a M , como:

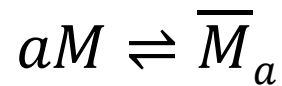
$$D_M^- = \frac{[\overline{ML}_n]}{[M]}$$

Comparando con las expresión de D_M^- con las de $K_{ML_n}^{nL}$ ó $K_{ML_n}^{n\bar{L}}$

Se ve que es constante si y solo si se mantiene constante $[L]$ (caso a) o $[\bar{L}]$ (caso b), o sea amortiguando L. Y siempre que sea constante se puede usar el tratamiento matemático del reparto simple.

Equilibrios de reparto entre fases

Intercambio tipo polinucleación:



$$K_{\overline{M}_a}^{aM} = \frac{[\overline{M}_a]}{[M]^a} \quad \text{y} \quad D_M^- = \frac{[\overline{M}_a]}{[M]}$$

Reacomodando:

$$K_{\overline{M}_a}^{aM} = \frac{[\overline{M}_a]}{[M][M]^{a-1}} \quad \therefore \quad K_{\overline{M}_a}^{aM} = \frac{D_M^-}{[M]^{a-1}}$$

En este caso no hay modo de lograr que $D_{\overline{M}}^-$ sea constante y por lo tanto para este tipo de equilibrios no se puede recuperar la forma matemática del reparto simple. Sin embargo, la polinucleación es un fenómeno que aparece a altas concentraciones, por lo que se puede disminuir su importancia trabajando a bajas concentraciones.

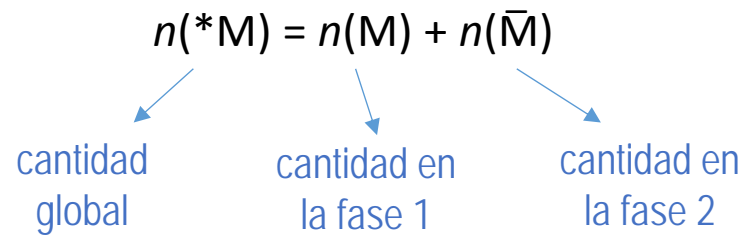
Equilibrios de reparto entre fases

Fracciones extraídas:

$E_M \equiv$ fracción extraída hacia la fase 1

$E_{\bar{M}} \equiv$ fracción extraída hacia la fase 2

Si definimos cantidad global (o total) de M en todo el sistema como $n(*M)$:

$$n(*M) = n(M) + n(\bar{M})$$


cantidad global cantidad en la fase 1 cantidad en la fase 2

Las fracciones extraídas serán:

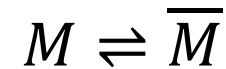
$$E_M = \frac{n(M)}{n(*M)} \quad \text{y} \quad E_{\bar{M}} = \frac{n(\bar{M})}{n(*M)}$$

Y tendrá que cumplirse que: $E_M + E_{\bar{M}} = 1$

Porcentaje de extracción: $\left\{ \begin{array}{l} \%M = 100 E_M \\ \% \bar{M} = 100 E_{\bar{M}} \end{array} \right.$

Equilibrios de reparto entre fases

Expresiones útiles para $E_{\bar{M}}$: Como es matemáticamente más sencillo, vamos a reducir a reparto simple siempre que sea posible.



Ejemplo: Considerando que al inicio todo está en la fase 1, o sea: $n^0(M) = n(*M)$.

mmol	$M \rightleftharpoons$	\bar{M}
Inicio	$n(*M)$	—
Equilibrio	$E_M n(*M)$	$E_{\bar{M}} n(*M)$

En el equilibrio:

$$D_{\bar{M}} = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad \text{donde: } [\bar{M}] = \frac{n(\bar{M})}{\bar{V}} = \frac{E_{\bar{M}} n(*M)}{\bar{V}} \quad \text{y} \quad [M] = \frac{n(M)}{V} = \frac{E_M n(*M)}{V}$$

$$\therefore D_{\bar{M}} = \left(\frac{\cancel{E_{\bar{M}} n(*M)}}{\bar{V}} \right) \left(\frac{V}{\cancel{E_M n(*M)}} \right) \quad D_{\bar{M}} = \left(\frac{E_{\bar{M}}}{E_M} \right) \left(\frac{V}{\bar{V}} \right) \quad \boxed{D_{\bar{M}} = \left(\frac{E_{\bar{M}}}{r E_M} \right)}$$

Y como además: $E_M + E_{\bar{M}} = 1$

$$\boxed{D_{\bar{M}} = \left(\frac{E_{\bar{M}}}{r(1 - E_{\bar{M}})} \right)}$$

Equilibrios de reparto entre fases

$$D_{\bar{M}} = \left(\frac{E_{\bar{M}}}{r(1 - E_{\bar{M}})} \right)$$

$D_{\bar{M}}$: coeficiente de reparto

r : coeficiente de cantidades de fase

Reacomodando esta ecuación:

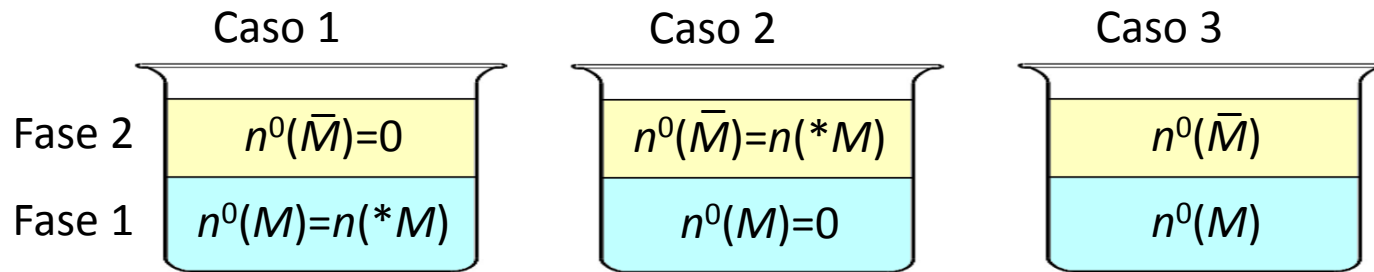
$$E_{\bar{M}} = D_{\bar{M}} r (1 - E_{\bar{M}})$$

$$E_{\bar{M}} = D_{\bar{M}} r - D_{\bar{M}} r E_{\bar{M}}$$

$$E_{\bar{M}} (1 + r D_{\bar{M}}) = D_{\bar{M}} r$$

$$E_{\bar{M}} = \frac{r D_{\bar{M}}}{(1 + r D_{\bar{M}})}$$

O sea que la fracción extraída hacia la fase 2 (y por tanto también hacia la fase 1) solo dependen de r y $D_{\bar{M}}$:
y NO de las condiciones iniciales.



Todos llegan al mismo estado de equilibrio (si no cambia ni los disolventes, ni V , ni \bar{V}).

$$n(\bar{M}) = E_{\bar{M}} n(*M)$$

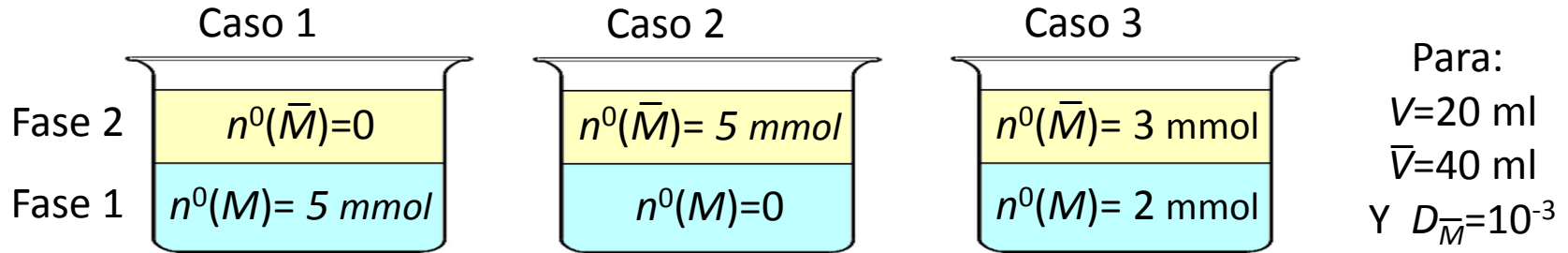
$$n(M) = (1 - E_{\bar{M}}) n(*M)$$

Al producto $r D_{\bar{M}}$

Se le conoce como factor de capacidad (o como factor de retención en cromatografía)

Veamos si es cierto con un ejemplo concreto:

¿Qué porcentaje de M quedará en cada fase (al equilibrio) si:



En todos los casos:
$$\begin{cases} n(*M) = 5 \text{ mmol} \\ r = \frac{40 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} = 2 \end{cases}$$

Caso 1

mmol	$M \rightleftharpoons$	\bar{M}
Inicio	5	0
Equilibrio	$E_M(5)$	$E_{\bar{M}}(5)$

$$D_{\bar{M}} = 10^{-3} = \frac{[\bar{M}]}{[M]} = \frac{\left(\frac{E_{\bar{M}}(5)}{40}\right)}{\left(\frac{E_M(5)}{20}\right)} = \frac{E_{\bar{M}}}{E_M} \frac{20}{40} = \frac{E_{\bar{M}}}{E_M} \frac{1}{2}$$

y como $E_{\bar{M}} + E_M = 1 \quad \therefore \quad E_M = 1 - E_{\bar{M}}$

$$10^{-3} = \frac{E_{\bar{M}}}{2(1 - E_{\bar{M}})}$$

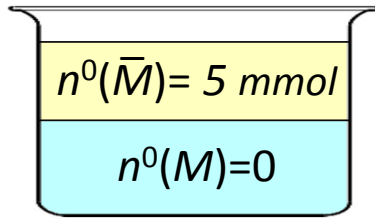
$$2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} E_{\bar{M}} = E_{\bar{M}}$$

$$E_{\bar{M}} = \frac{2 \times 10^{-3}}{1 + 2 \times 10^{-3}} = \frac{r D_{\bar{M}}}{1 + r D_{\bar{M}}}$$

$$E_{\bar{M}} = 0.002 \quad \therefore \quad E_M = (1 - 0.002) = 0.998$$

O sea habrá 0.2% de M en fase 2
y 99.8% de M en fase 1

Caso 2



mmol	$M \rightleftharpoons$	\bar{M}
Inicio	0	5
Equilibrio	$E_M(5)$	$E_{\bar{M}}(5)$

$$D_{\bar{M}} = 10^{-3} = \frac{[\bar{M}]}{[M]} = \frac{\left(\frac{E_{\bar{M}}(5)}{40}\right)}{\left(\frac{E_M(5)}{20}\right)} = \frac{E_{\bar{M}}}{E_M} \frac{20}{40} = \frac{E_{\bar{M}}}{E_M} \frac{1}{2}$$

O sea habrá 0.2% de M en fase 2
y 99.8% de M en fase 1

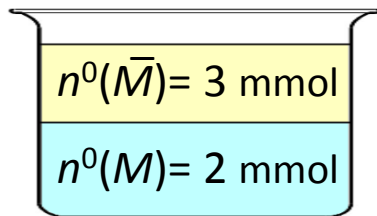
$$10^{-3} = \frac{E_{\bar{M}}}{2(1 - E_{\bar{M}})}$$

$$2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} E_{\bar{M}} = E_{\bar{M}}$$

$$E_{\bar{M}} = \frac{2 \times 10^{-3}}{1 + 2 \times 10^{-3}} = \frac{r D_{\bar{M}}}{1 + r D_{\bar{M}}}$$

$$E_{\bar{M}} = 0.002 \quad \therefore E_M = (1 - 0.002) = 0.998$$

Caso 3



mmol	$M \rightleftharpoons$	\bar{M}
Inicio	2	3
Equilibrio	$E_M(5)$	$E_{\bar{M}}(5)$

$$D_{\bar{M}} = 10^{-3} = \frac{[\bar{M}]}{[M]} = \frac{\left(\frac{E_{\bar{M}}(5)}{40}\right)}{\left(\frac{E_M(5)}{20}\right)} = \frac{E_{\bar{M}}}{E_M} \frac{20}{40} = \frac{E_{\bar{M}}}{E_M} \frac{1}{2}$$

O sea habrá 0.2% de M en fase 2
y 99.8% de M en fase 1

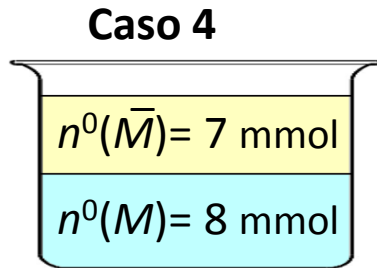
$$10^{-3} = \frac{E_{\bar{M}}}{2(1 - E_{\bar{M}})}$$

$$2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} E_{\bar{M}} = E_{\bar{M}}$$

$$E_{\bar{M}} = \frac{2 \times 10^{-3}}{1 + 2 \times 10^{-3}} = \frac{r D_{\bar{M}}}{1 + r D_{\bar{M}}}$$

$$E_{\bar{M}} = 0.002 \quad \therefore E_M = (1 - 0.002) = 0.998$$

En estos 3 casos se mantuvo constante la cantidad total, $n(*M) = 5 \text{ mmol}$, sin embargo lo que queremos demostrar es que las fracciones extraída hacia las fases 1 y 2 solo dependen de r y $D_{\bar{M}}$ pero NO de las condiciones iniciales. Veamos que pasa entonces si cambiamos $n(*M)$.



Cambiamos:

$$\begin{aligned} n(*M) &= 15 \text{ mmol} \\ V &= 50 \text{ ml} \\ \bar{V} &= 100 \text{ ml} \end{aligned}$$

Mantenemos:

$$\begin{aligned} r &= \frac{100 \text{ ml}}{50 \text{ ml}} = 2 \\ D_{\bar{M}} &= 10^{-3} \end{aligned}$$

mmol	$M \rightleftharpoons$	\bar{M}
Inicio	8	7
Equilibrio	$E_M(15)$	$E_{\bar{M}}(15)$

$$D_{\bar{M}} = 10^{-3} = \frac{[\bar{M}]}{[M]} = \frac{\left(\frac{E_{\bar{M}}(15)}{100} \right)}{\left(\frac{E_M(15)}{50} \right)} = \frac{E_{\bar{M}}}{E_M} \frac{50}{100} = \frac{E_{\bar{M}}}{E_M} \frac{1}{2}$$

$$10^{-3} = \frac{E_{\bar{M}}}{2(1 - E_{\bar{M}})}$$

$$2 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} E_{\bar{M}} = E_{\bar{M}}$$

$$E_{\bar{M}} = \frac{2 \times 10^{-3}}{1 + 2 \times 10^{-3}} = \frac{r D_{\bar{M}}}{1 + r D_{\bar{M}}}$$

$$E_{\bar{M}} = 0.002 \quad \therefore E_M = (1 - 0.002) = 0.998$$

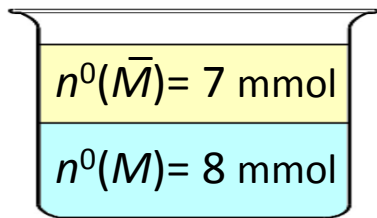
O sea en este caso también habrá 0.2% de M en fase 2 y 99.8% de M en fase 1, las fracciones extraídas hacia las fases 1 y 2 no dependen de las cantidades iniciales en cada fase y tampoco de la cantidad total.

Tarea:

Calcule las fracciones extraída hacia las fases 1 (acuosa) y 2 (orgánica)

Caso 5

1)



$$n(*M) = 15 \text{ mmol}$$

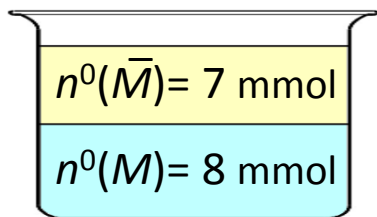
$$V = 100 \text{ ml}$$

$$\bar{V} = 10 \text{ ml}$$

$$D_{\bar{M}} = 10^{-3}$$

Caso 6

2)



$$n(*M) = 15 \text{ mmol}$$

$$V = 50 \text{ ml}$$

$$\bar{V} = 100 \text{ ml}$$

$$D_{\bar{M}} = 10^2$$

Si quiero recuperar al menos 90% de M hacia fase 2 y $D_M = 10^2$
¿Cuánto tendría que ser el valor de r ?

Para reparto simple:
$$E_M = \frac{r D_M}{1 + r D_M}$$

Para recuperar al menos 90% de M hacia fase 2 tiene que cumplirse que $E_M \geq 0.9$

$$\frac{r D_M}{1 + r D_M} \geq 0.9$$

$$\frac{r 10^2}{1 + r 10^2} \geq 0.9$$

$$r 10^2 \geq 0.9(1 + r 10^2)$$

$$r 100 \geq 0.9 + 90r$$

$$10r \geq 0.9$$

$$r \geq 0.09$$

Como $r = \frac{\bar{V}}{V}$

Tendría que usar por ejemplo 9ml de fase orgánica y 100ml de fase acuosa

Sin embargo, considerando la recomendación práctica: que

Valores razonables de r :
 $0.1 \leq r \leq 10$

El valor de r para garantizar la mayor extracción posible hacia fase orgánica sería 10, por ejemplo 100 ml de fase orgánica y 10 de fase acuosa.

¿Cuál tendría que ser el coeficiente de reparto para recuperar al menos el 90% de M hacia fase 2 si quiero mantener $r = 5$?

Para reparto simple:
$$E_M = \frac{r D_M}{1 + r D_M}$$

Para recuperar al menos 90% de M hacia fase 2 tiene que cumplirse que $E_M \geq 0.9$

$$\frac{r D_M}{1 + r D_M} \geq 0.9$$

$$\frac{5 D_M}{1 + 5 D_M} \geq 0.9$$

$$5 D_M \geq 0.9(1 + 5 D_M)$$

$$5 D_M \geq 0.9 + 4.5 D_M$$

$$0.5 D_M \geq 0.9$$

$$D_M \geq \frac{0.9}{0.5}$$

$$D_M \geq 1.8$$

Mientras mayor sea D, más se extraerá hacia fase 2. O sea, desde el punto de vista práctico escogería el solvente orgánico que lleve al mayor valor de D posible.

Calcular $\% \bar{M} = 100 E_{\bar{M}}$ para:

	$r = 0.1$	$r = 1$	$r = 10$
$D_{\bar{M}} = 10^{-2}$			
$D_{\bar{M}} = 1$			
$D_{\bar{M}} = 10^2$			

	$r = 0.1$	$r = 1$	$r = 10$
$D_{\bar{M}} = 10^{-2}$	0.10	0.99	9.01
$D_{\bar{M}} = 1$	9.09	50.0	90.91
$D_{\bar{M}} = 10^2$	90.91	99.01	99.90



$$E_{\bar{M}} = \frac{r D_{\bar{M}}}{1 + r D_{\bar{M}}}$$

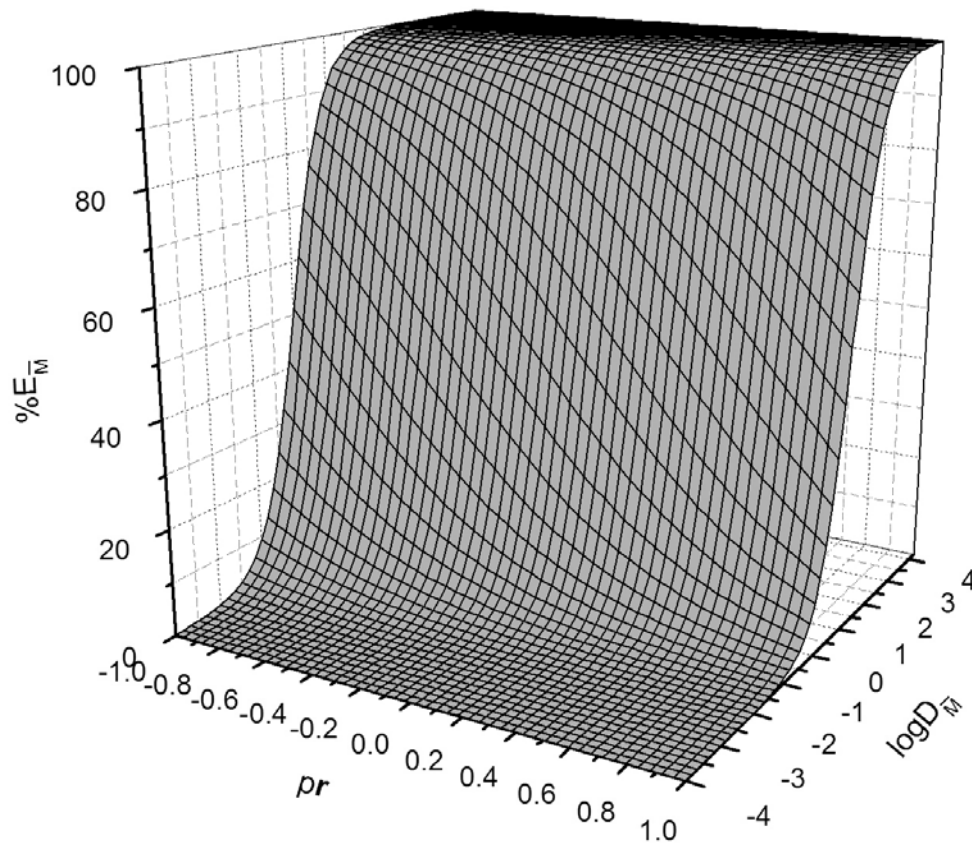
$$D_{\bar{M}} = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

$$r = \frac{\bar{V}}{V}$$

$$E_{\bar{M}} = \frac{r D_{\bar{M}}}{1 + r D_{\bar{M}}}$$

O sea: $E_{\bar{M}} = f(r, D_{\bar{M}})$

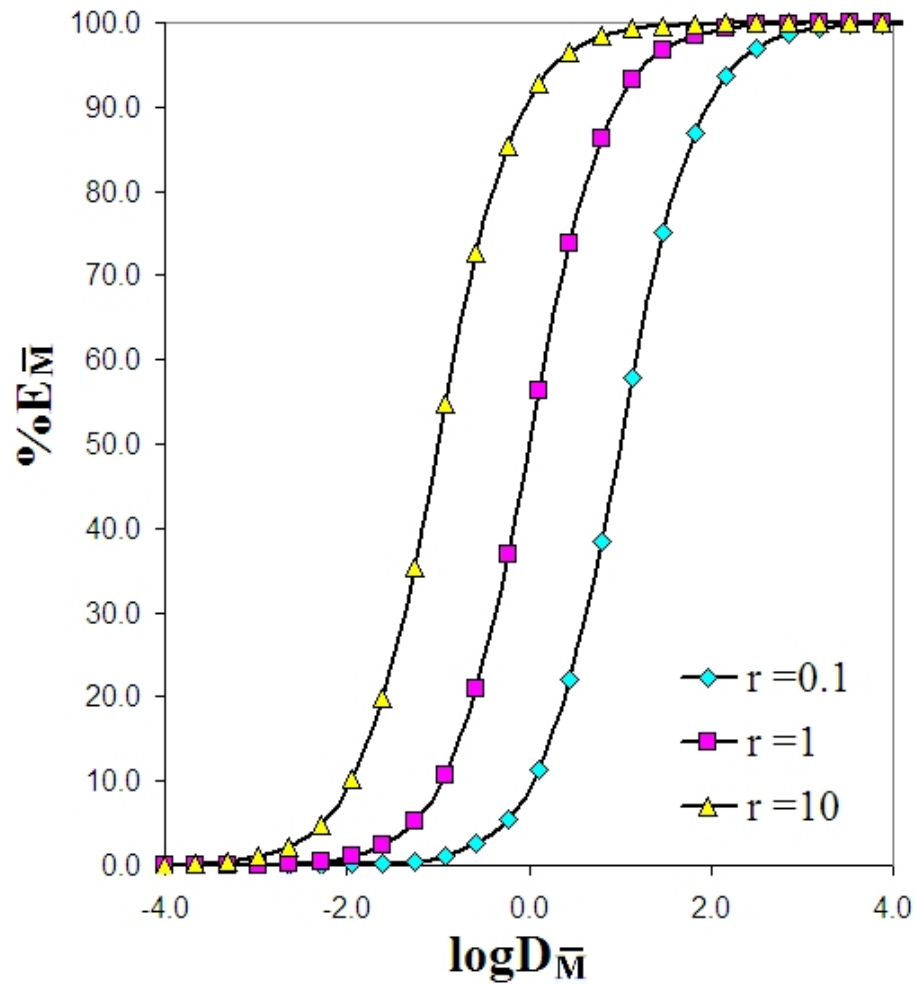
Se puede graficar entonces el efecto de r (cociente o coeficiente de cantidades de fase) y $D_{\bar{M}}$ (cociente o coeficiente de reparto) sobre el porcentaje de recuperación:



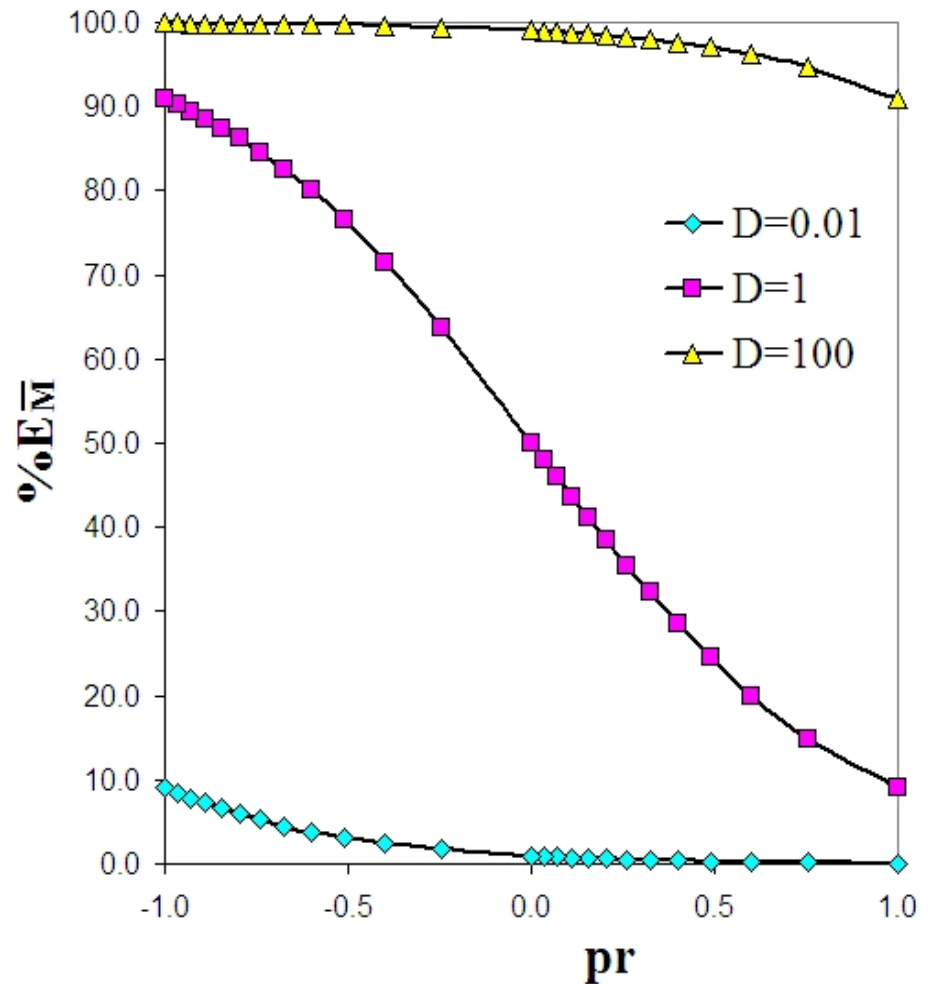
donde:

$$pr = -\log(r)$$

Los efectos de r y $D_{\bar{M}}$ sobre el porcentaje de recuperación también se pueden graficar por separado:



$$D_{\bar{M}} = \frac{[M]}{[M]}$$



$$r = \frac{\bar{V}}{V}$$

Separación por reparto entre fases:

Imaginemos una mezcla de dos sustancias (L y C). Su separación por extracción líquido-líquido implica que en el reparto entre fases la mayor parte de una esté en fase 1 y la mayor parte de la otra en fase 2.

Para lograr esto podemos valernos de lo que hemos aprendido. Como el % de extracción depende esencialmente de la relación entre volúmenes (r) y del cociente de reparto (D), estos son los factores que hay que tener en cuenta para lograr la separación.

Esto solo es posible si: $K_D(L) \neq K_D(C)$, de otro modo la separación no sería exitosa.

Considerando que se escogieron ya los solventes, para un adecuado valor de D , solo resta escoger el valor adecuado de $p(r)$ o sea de $-\log(r)$ para maximizar la separación. La relación de volúmenes puede manipularse dentro de los valores razonables de modo que nos permita lograr esto.

Separación por reparto entre fases:

Reacomodando la expresión de K, por ejemplo para L:

$$K_{D(L)} = \frac{[\bar{L}]}{[L]} = \frac{\frac{n_{\bar{L}}}{V}}{\frac{n_L}{V}} = \left(\frac{n_{\bar{L}}}{n_L}\right) \left(\frac{V}{V}\right) = \left(\frac{n_{\bar{L}}}{n_L}\right) \frac{1}{r} = \frac{n_{\bar{L}}}{rn_L} \quad \rightarrow \quad r = \frac{n_{\bar{L}}}{n_L K_{D(L)}}$$

Aplicando logaritmos:

$$-\log(r) = -\log\left(\frac{n_{\bar{L}}}{n_L K_{D(L)}}\right)$$

$$-\log(r) = -\log\left(\frac{n_{\bar{L}}}{n_L} \frac{1}{K_{D(L)}}\right) = -\log\left(\frac{n_{\bar{L}}}{n_L}\right) - \log\left(\frac{1}{K_{D(L)}}\right)$$

$$p(\mathbf{r}) = \log\left(K_{D(L)}\right) + \log\left(\frac{n_L}{n_{\bar{L}}}\right)$$

Separación por reparto entre fases:

$$p(\mathbf{r}) = \log\left(K_{D(L)}\right) + \log\left(\frac{n_L}{n_{\bar{L}}}\right)$$

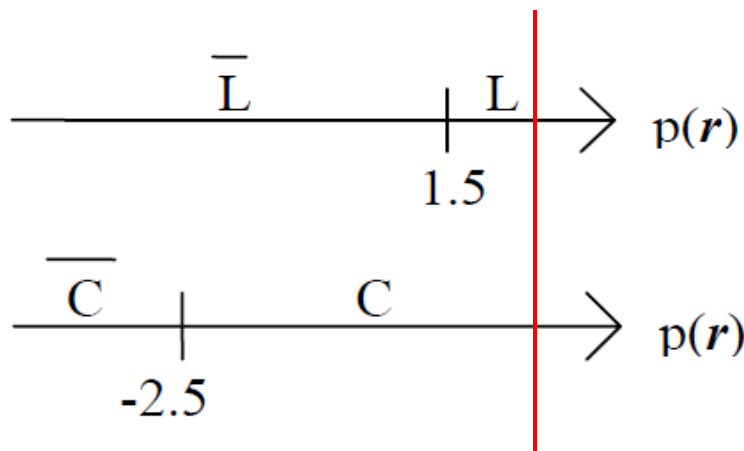
Cuando las cantidades son iguales en ambas fases (acuosa y orgánica): $p(\mathbf{r}) = \log K_{D(L)}$

De manera análoga puede llegarse a la expresión correspondiente para C:

$$p(\mathbf{r}) = \log\left(K_{D(C)}\right) + \log\left(\frac{n_C}{n_{\bar{C}}}\right)$$

Entonces en escala de $p\mathbf{r}$ puede representarse el predominio de L y C:

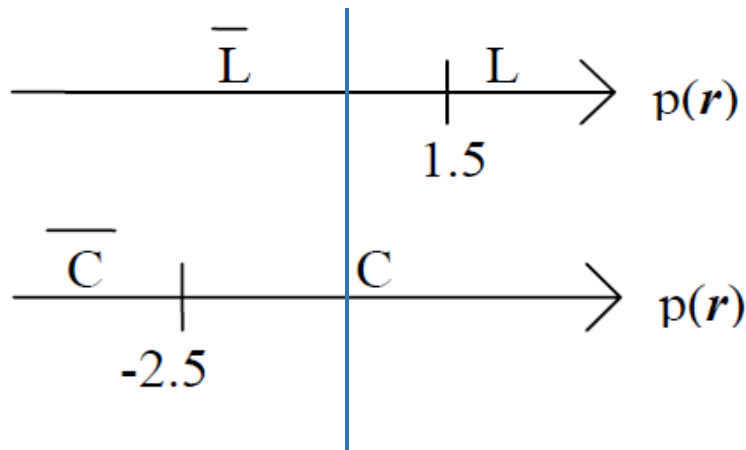
Supongamos que: $\log K_{D(L)} = 1.5$ y $\log K_{D(C)} = -2.5$



Analizando estos diagramas puede encontrarse el valor óptimo para \mathbf{r} .

Si tomamos por ejemplo $p(\mathbf{r}) = 2$ ambas especies estarán mayoritariamente en fase acuosa y no se lograría la separación.

Separación por reparto entre fases:



Si, por el contrario tomamos por ejemplo $p(r) = 1$, L predominaría en fase orgánica y C en fase acuosa \therefore se lograría la separación.

Sin embargo esto puede no ser suficiente, dependiendo de los requerimientos (por ejemplo de pureza) para cada separación en particular.

La pureza (**P**) de L en la fase orgánica la podemos definir como

$$P_{\bar{L}} = \frac{n_{\bar{L}}}{n_{\bar{L}} + n_{\bar{C}}}$$

Y de forma equivalente:

$$P_L = \frac{n_L}{n_L + n_C}$$

Pureza de L en fase acuosa

$$P_{\bar{C}} = \frac{n_{\bar{C}}}{n_{\bar{L}} + n_{\bar{C}}}$$

Pureza de C en fase orgánica

$$P_C = \frac{n_C}{n_L + n_C}$$

Pureza de C en fase acuosa

Separación por reparto entre fases:

Si L predomina en fase orgánica y C en fase acuosa, las expresiones relevantes serían:

$$P_{\bar{L}} = \frac{n_{\bar{L}}}{n_{\bar{L}} + n_{\bar{C}}} \quad \text{y} \quad P_C = \frac{n_C}{n_L + n_C}$$

Y, como ya sabemos, las fracciones de ambas especies en ambas fases serían:

$$E_{\bar{L}} = \frac{n_{\bar{L}}}{n_L^*} \quad E_L = \frac{n_L}{n_L^*} \quad E_{\bar{C}} = \frac{n_{\bar{C}}}{n_C^*} \quad E_C = \frac{n_C}{n_C^*}$$

Entonces, puede demostrarse que:

$$P_{\bar{L}} = \frac{n_{\bar{L}}}{n_{\bar{L}} + n_{\bar{C}}} \quad \longrightarrow \quad P_{\bar{L}} = \frac{1}{1 + \frac{E_{\bar{C}} n_C^*}{E_{\bar{L}} n_L^*}}$$

$$P_C = \frac{n_C}{n_L + n_C} \quad \longrightarrow \quad P_C = \frac{1}{1 + \left(\frac{1 - E_{\bar{L}}}{1 - E_{\bar{C}}} \right) \left(\frac{n_L^*}{n_C^*} \right)}$$

Para la segunda también se consideró que: $E_L = 1 - E_{\bar{L}}$ y $E_C = 1 - E_{\bar{C}}$

Separación por reparto entre fases:

Para que la separación sea exitosa debe cumplirse que:

$$P_{\bar{L}} \geq P_{\lim \bar{L}} \quad \text{y} \quad E_{\bar{L}} \geq E_{\lim \bar{L}}$$

$$P_{\bar{C}} \leq P_{\lim \bar{C}} \quad \text{y} \quad E_{\bar{C}} \leq E_{\lim \bar{C}}$$

Si lo que queremos es recuperar L, con cierto grado de pureza, en la fase orgánica

Si queremos, simultáneamente recuperar C en la fase acuosa, también con cierto grado de pureza, entonces además debe cumplirse que:

$$P_C \geq P_{\lim C} \quad \text{y} \quad E_C \geq E_{\lim C}$$

$$P_L \leq P_{\lim L} \quad \text{y} \quad E_L \leq E_{\lim L}$$

Entonces, en el primer caso necesitamos que se cumpla:

$$\frac{E_{\bar{L}}}{E_{\bar{C}}} \geq \frac{E_{\lim \bar{L}}}{E_{\lim \bar{C}}}$$

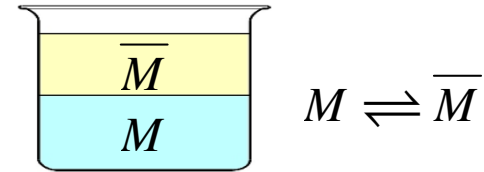
Y en el segundo debe cumplirse esto y además:

$$\frac{E_C}{E_L} \geq \frac{E_{\lim C}}{E_{\lim L}}$$

En términos prácticos y considerando que las fracciones dependen de r y D , debe cumplirse:

$$\frac{r D_{\bar{L}}}{(1 + r D_{\bar{L}})} \geq E_{\lim \bar{L}} \quad \text{y} \quad \frac{r D_{\bar{C}}}{(1 + r D_{\bar{C}})} \leq E_{\lim \bar{C}}$$

¿Es posible construir diagramas de zonas de predominio (DZP) para las especies de M en diferentes fases?



coeficiente de reparto $D_{\bar{M}} = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$

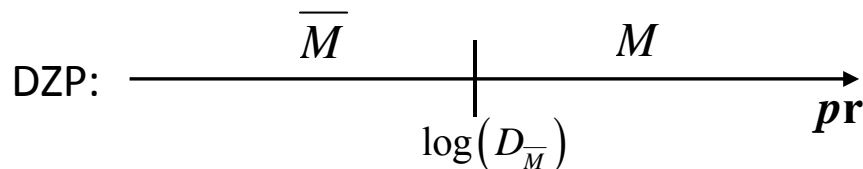
Aplicando logaritmos:

$$\log(D_{\bar{M}}) = \log[\bar{M}] - \log[M]$$

$$-\log[M] = \log(D_{\bar{M}}) + \log[\bar{M}]$$

$$pM = \log(D_{\bar{M}}) + p\bar{M}$$

Parecería que no, porque esta ecuación no es del tipo Henderson-Hasselbalch...



Modifiquemos la expresión anterior:

$$D_{\bar{M}} = \frac{n_{\bar{M}}}{n_M} \frac{V}{\bar{V}} \quad r = \frac{\bar{V}}{V}$$

$$\log(D_{\bar{M}}) = \log\left(\frac{n_{\bar{M}}}{n_M}\right) - \log\left(\frac{\bar{V}}{V}\right)$$

$$\log(D_{\bar{M}}) = \log\left(\frac{n_{\bar{M}}}{n_M}\right) - \log(r)$$

$$-\log(r) = \log(D_{\bar{M}}) - \log\left(\frac{n_{\bar{M}}}{n_M}\right)$$

$$pr = \log(D_{\bar{M}}) + \log\left(\frac{n_M}{n_{\bar{M}}}\right)$$

Ecuación tipo Henderson-Hasselbalch...

Para separar 2 componentes **M** y **N** lo que quisiera lograr es:

$$E_{\overline{M}} = 1 \quad \text{y} \quad E_{\overline{N}} = 0$$

o

$$E_{\overline{M}} = 0 \quad \text{y} \quad E_{\overline{N}} = 1$$

Sin embargo, esto es imposible, siempre queda algo disuelto de cada componente en ambas fases. Lo que si se puede lograr es:

$$E_{\overline{M}} \geq \lim_{\text{grande, } \rightarrow 1} (E_{\overline{M}}) \quad \text{y} \quad E_{\overline{N}} \leq \lim_{\text{pequeño, } \rightarrow 0} (E_{\overline{N}})$$

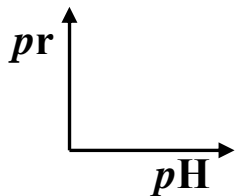
o

$$E_{\overline{M}} \leq \lim_{\text{pequeño, } \rightarrow 0} (E_{\overline{M}}) \quad \text{y} \quad E_{\overline{N}} \geq \lim_{\text{grande, } \rightarrow 1} (E_{\overline{N}})$$

Por ejemplo para lograr una separación al 99%: $E_{\overline{M}} \geq 0.99$ y $E_{\overline{N}} \leq 0.01$

Para hacer este tipo de análisis utilizando lo que conozco necesito:

- Una expresión que relacione $D_{\overline{M}}$ con pr y $E_{\overline{M}}$ (para M)
- y/o una expresión que relacione $D_{\overline{N}}$ con pr y $E_{\overline{N}}$ (para N)
- Los DZP



Según sus definiciones:

$$E_{\bar{M}} = \frac{n_{\bar{M}}}{n_{*M}} \quad E_{\bar{N}} = \frac{n_{\bar{N}}}{n_{*N}}$$

$$D_{\bar{M}} = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad [\bar{M}] = \frac{n_{\bar{M}}}{V} \quad [M] = \frac{n_M}{V}$$

$$D_{\bar{M}} = \frac{n_{\bar{M}}}{V} \frac{V}{n_M} = \frac{n_{\bar{M}}}{r n_M} = \frac{E_{\bar{M}} n_{*M}}{r E_M n_{*M}} = \frac{E_{\bar{M}}}{r E_M} \rightarrow E_{\bar{M}} = r E_M D_{\bar{M}}$$

$$\therefore \log(D_{\bar{M}}) = pr$$

Si se cumple que: $E_{\bar{M}} = E_M$ O sea, en condiciones de semi-extracción.

De modo que para un límite de extracción de (por ejemplo) 95%:

$$E_{\bar{M}} \geq 0.95$$

$$r E_M D_{\bar{M}} \geq 0.95$$

$$\log(r) + \log(E_M) + \log(D_{\bar{M}}) \geq \log(0.95)$$

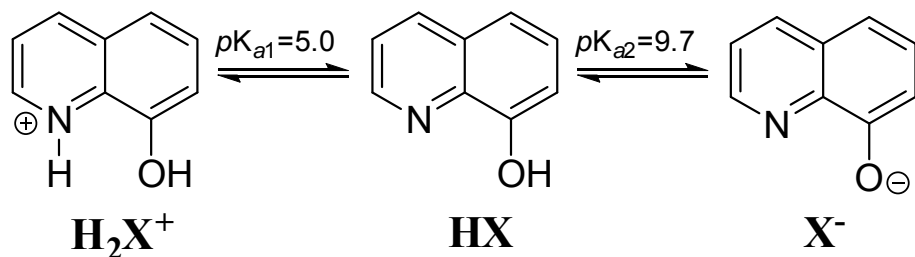
$$-\log(r) - \log(E_M) - \log(D_{\bar{M}}) \leq -\log(0.95)$$

$$pr - \log(D_{\bar{M}}) \leq \log(E_M) - \log(0.95)$$

$$\log(D_{\bar{M}}) \geq pr + \log(0.95) - \log(1 - E_{\bar{M}})$$

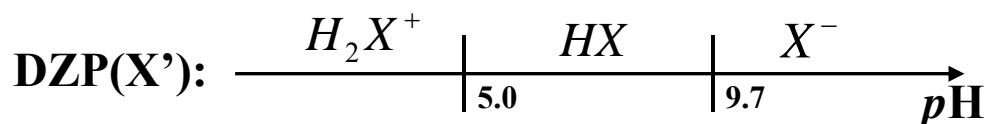
$$\log(D_{\bar{M}}) \geq pr + \log\left(\frac{0.95}{1 - E_{\bar{M}}}\right)$$

Ejemplo: Extracción de oxina (HX)



$$\log(D_{\overline{HX}}) = 2.6$$

(agua/cloroformo)



Especies generalizadas:

$$X' = H_2X^+ + HX + X^-$$

$$\bar{X}' = \overline{HX}$$

Equilibrio



de reparto:

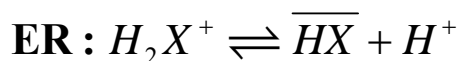
Rangos relevantes de pH:

$$0 \leq pH \leq 5.0$$

$$5.0 \leq pH \leq 9.7$$

$$9.7 \leq pH \leq 14.0$$

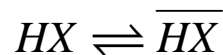
Para $0 \leq pH \leq 5.0$



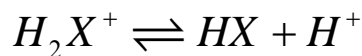
$$X' = H_2X^+$$

$$\bar{X}' = \overline{HX}$$

$$\log(K)$$



$$2.6$$



$$-5.0$$

$$-2.4$$

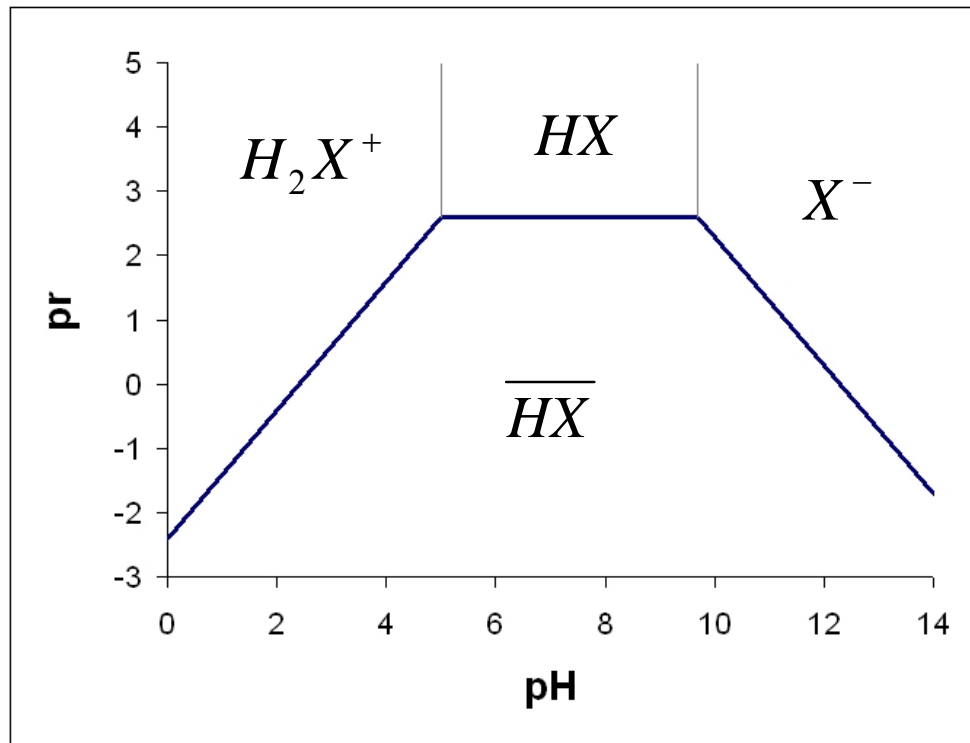
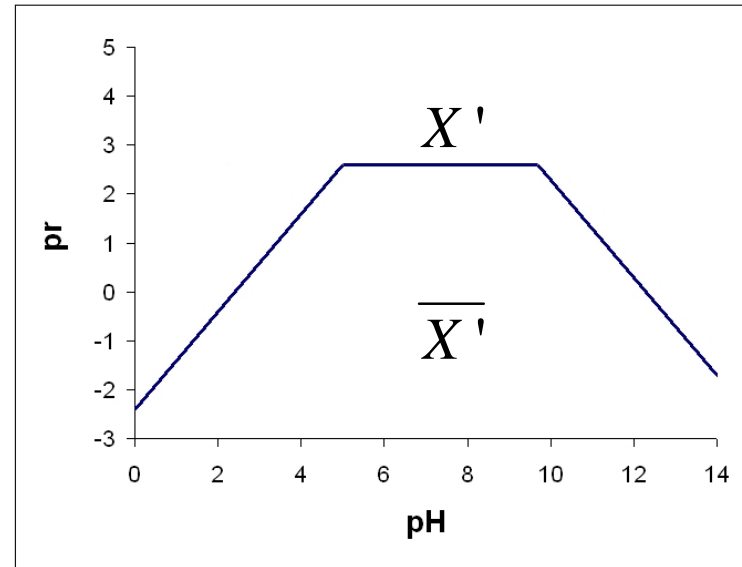
$$pr = \log(K) + pH = -2.4 + pH$$

$$\begin{array}{l|l} 0 & -2.4 \\ 5.0 & 2.6 \end{array}$$

Ejemplo: Extracción de oxina (HX)

Siguiendo la misma estrategia para los otros intervalos relevantes de pH:

$$\begin{aligned}
 pr &= -2.4 + pH & 0 & | & -2.6 \\
 &= 2.6 & 5.0 & | & 2.6 \\
 &= 12.3 - pH & 5.0 & | & 2.6 \\
 & & 9.7 & | & 2.6 \\
 & & 9.7 & | & 2.6 \\
 & & 14 & | & -1.7
 \end{aligned}$$



$$pr = \log(D_M) + \log\left(\frac{n_M}{n_{\bar{M}}}\right)$$

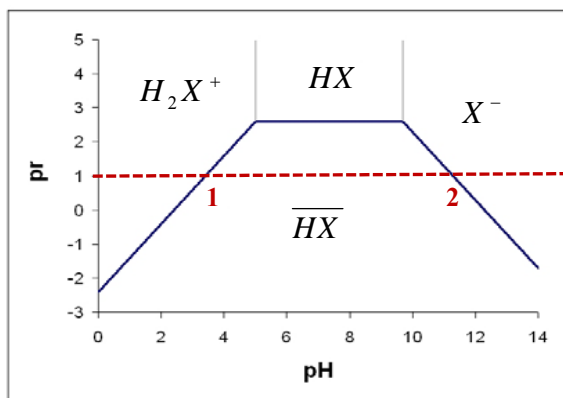
Las líneas representan la condición de semi-extracción

$$E_{\bar{HX}} = E_{HX} = 0.5$$

$$n_{\bar{HX}} = n_{HX}$$

pH de semi-extracción

Ejemplo:
1 componente



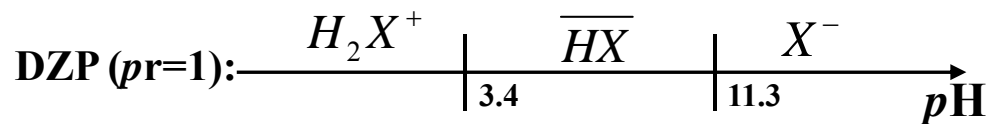
$$\begin{aligned}
 pr &= -2.4 + pH & \begin{array}{l} 0 \\ 5.0 \end{array} \left| \begin{array}{l} -2.6 \\ 2.6 \end{array} \\
 &= 2.6 & \begin{array}{l} 5.0 \\ 9.7 \end{array} \left| \begin{array}{l} 2.6 \\ 2.6 \end{array} \\
 &= 12.3 - pH & \begin{array}{l} 9.7 \\ 14 \end{array} \left| \begin{array}{l} 2.6 \\ -1.7 \end{array}
 \end{aligned}$$

V(cloroformo)= 10ml
V(agua)=100ml

$$\begin{aligned}
 r &= \frac{\bar{V}}{V} = \frac{10}{100} = 0.1 \\
 pr &= -\log(r) = -\log(0.1) \\
 pr &= 1
 \end{aligned}$$

Para pr=1:

$$\begin{aligned}
 pH_{SE1} &= pr + 2.4 = 3.4 \\
 pH_{SE2} &= 12.3 - pr = 11.3
 \end{aligned}$$



Para pr=1, este es el intervalo de pH en el que puede realizarse la separación hacia fase orgánica para pr=1.

pH óptimo de separación:

$$pH_{SE,pr=1}^{opt} = \frac{pH_{SE1} + pH_{SE2}}{2}$$

$$pH_{SE,pr=1}^{opt} = \frac{3.4 + 11.3}{2}$$

$$\boxed{pH_{SE,pr=1}^{opt} = 7.35}$$

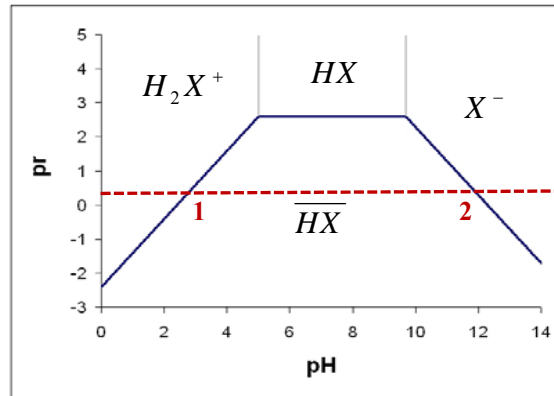
Si se trabaja con 50ml de cloroformo y 100ml de agua:

a) ¿Se podrá extraer al menos 95% de oxina hacia fase orgánica?

$$r = \frac{\bar{V}}{V} = \frac{50}{100} = 0.5$$

$$pr = -\log(r) = -\log(0.5)$$

$$pr = 0.3$$



$$pr = -2.4 + pH \quad \begin{array}{l|l} 0 & -2.6 \\ 5.0 & 2.6 \end{array}$$

$$= 2.6 \quad \begin{array}{l|l} 5.0 & 2.6 \\ 9.7 & 2.6 \end{array}$$

$$= 12.3 - pH \quad \begin{array}{l|l} 9.7 & 2.6 \\ 14 & -1.7 \end{array}$$

Para $pr=0.3$:

$$pH_{SE1} = pr + 2.4 = 2.7$$

$$pH_{SE2} = 12.3 - pr = 12.0$$

$$\log(D_{\bar{M}}) \geq pr + \log\left(\frac{E_{\bar{M} \text{ lim}}}{E_M}\right)$$

$$\log(D_{\overline{HX}}) \geq pr + \log\left(\frac{E_{\overline{HX} \text{ lim}}}{E_{HX}}\right)$$

$$\log(D_{\overline{HX}}) \geq 0.3 + \log\left(\frac{0.95}{0.05}\right)$$

$$\log(D_{\overline{HX}}) \geq 1.58$$

En condiciones de semi-extracción: $\log D_{\bar{M}} = pr$

Para $pH \leq 5.0$

$$-2.4 + pH \geq 1.58$$

$$pH \geq 1.58 + 2.4$$

$$pH \geq 3.98$$

**Sí, se puede, para
 $3.98 \leq pH \leq 10.72$**

Para $5.0 \leq pH \leq 9.7$

$$2.6 \geq 1.58$$

Se cumple siempre

Para $pH \geq 9.7$

$$12.3 - pH \geq 1.58$$

$$pH \leq 12.3 - 1.58$$

$$pH \leq 10.72$$

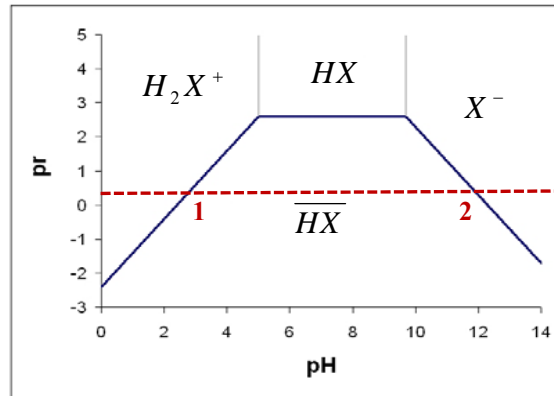
Si se trabaja con 50ml de cloroformo y 100ml de agua:

b) ¿Se podrá extraer al menos 95% de oxina hacia fase acuosa?

$$r = \frac{\bar{V}}{V} = \frac{50}{100} = 0.5$$

$$pr = -\log(r) = -\log(0.5)$$

$$pr = 0.3$$



$$pr = -2.4 + pH \quad \begin{array}{l|l} 0 & -2.6 \\ 5.0 & 2.6 \end{array}$$

$$= 2.6 \quad \begin{array}{l|l} 5.0 & 2.6 \\ 9.7 & 2.6 \end{array}$$

$$= 12.3 - pH \quad \begin{array}{l|l} 9.7 & 2.6 \\ 14 & -1.7 \end{array}$$

Para $pr=0.3$:

$$pH_{SE1} = pr + 2.4 = 2.7$$

$$pH_{SE2} = 12.3 - pr = 12.0$$

$$\log(D_{\bar{M}}) \geq pr + \log\left(\frac{E_{\bar{M} \text{ lim}}}{E_M}\right)$$

$$\log(D_{\overline{HX}}) \leq pr + \log\left(\frac{E_{\overline{HX} \text{ lim}}}{E_{HX}}\right)$$

$$\log(D_{\overline{HX}}) \leq 0.3 + \log\left(\frac{0.05}{0.95}\right)$$

$$\log(D_{\overline{HX}}) \leq -0.98$$

En condiciones de semi-extracción: $\log D_{\bar{M}} = pr$

Para $pH \leq 5.0$

$$-2.4 + pH \leq -0.98$$

$$pH \leq -0.98 + 2.4$$

$$pH \leq 1.42$$

Sí, se puede, para

o $pH \leq 1.42$

o $pH \geq 11.32$

Para $5.0 \leq pH \leq 9.7$

$$2.6 \leq -0.98$$

No se cumple nunca

Para $pH \geq 9.7$

$$12.3 - pH \leq -0.98$$

$$pH \geq 12.3 - 0.98$$

$$pH \geq 11.32$$

Ejercicios (1 componente):

1. Construya el DZP para las especies de ditizona (HDz) en las diferentes fases, sabiendo que:

$$pK_a(HDz) = 4.5$$

$$\log\left(D_{HDz}\right) = 5.7 \quad \text{en agua / cloroformo}$$

2. Estime el pH óptimo para la extracción de HDz hacia la fase orgánica si se trabaja con 25ml de cloroformo y 250 ml de agua.

3. Si se trabaja con 50ml de cloroformo y 100ml de agua, ¿Se podrá extraer al menos 95% de ditizona hacia fase orgánica?

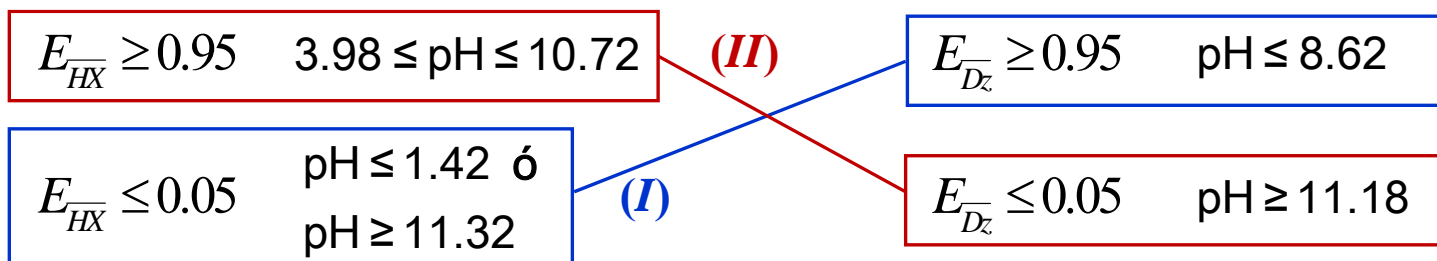
4. Si se trabaja con 50ml de cloroformo y 100ml de agua, ¿Se podrá extraer al menos 95% de ditizona hacia fase acuosa?

Si se trabaja con 50ml de cloroformo y 100ml de agua ($p_r = 0.3$):

- a) ¿Se podrán separar oxina y ditizona al 95% o más?
- b) ¿En qué condiciones?
- c) ¿Cuál de las dos especies iría mayoritariamente a fase orgánica y cual a fase acuosa?

a) Para lograr esto $(I) E_{Dz} \geq 0.95$ y $E_{HX} \leq 0.05$
necesitamos que: $(II) E_{Dz} \leq 0.05$ y $E_{HX} \geq 0.95$

De los ejercicios resueltos anteriormente sabemos que:



Para el caso (I), traslape entre los dos rangos de pH: $\text{pH} \leq 1.42$

Para el caso (II), traslape entre los dos rangos de pH: **no hay**

RESPUESTAS:

- a) **Sí, se puede.**
- b) **A $\text{pH} \leq 1.42$**
- c) **Fase orgánica: ditizona; fase acuosa: oxina**

Ejercicios (2 componentes):

1. Si se trabaja con 50ml de cloroformo y 100ml de agua:

- a) ¿Se podrán separar oxina de ditizona al 99% o más?
- b) ¿En qué condiciones?
- c) ¿Cuál de las dos especies iría mayoritariamente a fase orgánica y cual a fase acuosa?

2. Si se trabaja con 30ml de cloroformo y 30ml de agua:

- a) ¿Se podrán separar oxina de ditizona al 95% o más?
- b) ¿En qué condiciones?
- c) ¿Cuál de las dos especies iría mayoritariamente a fase orgánica y cual a fase acuosa?

3. Si se trabaja con 80ml de cloroformo y 40ml de agua:

- a) ¿Se podrán separar oxina de ditizona al 99% o más?
- b) ¿En qué condiciones?
- c) ¿Cuál de las dos especies iría mayoritariamente a fase orgánica y cual a fase acuosa?

Si partimos de 50 ml de solución acuosa de concentración 10^{-4} M de oxina y 10^{-2} M de ditizona, ¿cuál será la composición de la fase orgánica en el equilibrio si se agregan 100 ml de cloroformo y se amortigua pH a 7?

$$r = \frac{\bar{V}}{V} = \frac{100}{50} = 2 \quad pr = -0.3$$

Para ditizona:

$$n_{*Dz} = 10^{-2} M \times 50ml = 0.5mmol$$

$$E_{Dz} = \frac{r D_{Dz}}{(1 + r D_{Dz})} = \frac{2 \times 10^{3.2}}{1 + 2 \times 10^{3.2}} = 0.9997$$

$$n_{Dz} = E_{Dz} n_{*Dz} = 0.9997 \times 0.5 = 0.4998mmol$$

$$n_{Dz} = n_{*Dz} - n_{Dz} = 0.5 - 0.4998 = 0.00016$$

Para oxina:

$$n_{*HX} = 10^{-4} M \times 50ml = 0.005mmol$$

$$E_{HX} = \frac{r D_{HX}}{(1 + r D_{HX})} = \frac{2 \times 10^{2.6}}{1 + 2 \times 10^{2.6}} = 0.9987$$

$$n_{HX} = E_{HX} n_{*HX} = 0.9987 \times 0.005 = 0.004994mmol$$

$$n_{HX} = n_{*HX} - n_{HX} = 0.005 - 0.004994 = 0.0000063$$

En condiciones de semi-extracción:

$$\log D_{\bar{M}} = pr \quad \therefore D_{\bar{M}} = 10^{pr}$$

Del DZP de ditizona:

$$pr = 10.2 - pH \quad (\text{para } pH = 7)$$

Del DZP de oxina:

$$pr = 2.6 \quad (\text{para } pH = 7)$$

$$\begin{aligned} n_{tot} &= n_{Dz} + n_{HX} & n_{tot} &= n_{Dz} + n_{HX} \\ &= 0.00016 + 0.0000063 & &= 0.4998 + 0.004994 \\ &= 0.000164 & &= 0.504836 \end{aligned}$$

$$\%Dz = 100 \frac{0.00016}{0.000164} \quad \overline{\%Dz} = 100 \frac{0.4998}{0.504836}$$

$$\%Dz = 96.2 \quad \overline{\%Dz} = 99.0$$

$$\%HX = 100 \frac{0.0000063}{0.000164} \quad \overline{\%HX} = 100 \frac{0.004994}{0.504836}$$

$$\%HX = 3.8 \quad \overline{\%HX} = 1.0$$

**Fase acuosa: 96.2% de Dz y 3.8% de HX.
cloroformo: 99.0% de Dz y 1.0% de HX.**

Ejercicios (2 componentes):

1. Si partimos de 50 ml de solución acuosa de concentración 10^{-4} M de oxina y 10^{-2} M de ditizona, ¿cuál será la composición de la fase orgánica en el equilibrio si se agregan 100 ml de cloroformo y se amortigua pH a 11?
2. Si partimos de 50 ml de solución acuosa de concentración 10^{-4} M de oxina y 10^{-2} M de ditizona, ¿cuál será la composición de la fase orgánica en el equilibrio si se agregan 100 ml de cloroformo y se amortigua pH a 3?
3. Si partimos de 80 ml de solución acuosa de concentración 10^{-2} M de oxina y se agregan 60 ml de una solución 10^{-3} M de ditizona en cloroformo, ¿cuál será la composición de la fase orgánica en el equilibrio si y se amortigua pH a 8?
4. Si partimos de 60 ml de solución acuosa de concentración 10^{-3} M de oxina y se agregan 120 ml de una solución 10^{-5} M de ditizona en cloroformo, ¿cuál será la composición de la fase orgánica en el equilibrio si y se amortigua pH a 6?
5. Si partimos de 80 ml de solución acuosa de concentración 10^{-2} M de oxina y se agregan 40 ml de una solución 10^{-1} M de ditizona en cloroformo, ¿cuál será la composición de la fase orgánica en el equilibrio si y se amortigua pH a 1?

Expresiones importantes:

$$r = \frac{\bar{V}}{V} \quad D_{\bar{M}} = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

$$D_{\bar{M}} = \left(\frac{E_{\bar{M}}}{r E_M} \right) = \left(\frac{E_{\bar{M}}}{r(1 - E_{\bar{M}})} \right)$$

$$E_{\bar{M}} = \frac{r D_{\bar{M}}}{(1 + r D_{\bar{M}})}$$

$$E_{\bar{M}} + E_M = 1$$

$$n(\bar{M}) = E_{\bar{M}} \times n(^*M)$$

$$n(M) = E_M \times n(^*M)$$

En condiciones de semi-extracción:

$$E_{\bar{M}} = E_M = 0.5$$

$$\log D_{\bar{M}} = pr \quad \therefore D_{\bar{M}} = 10^{pr}$$

Para límites de extracción:

$$\log(D_{\bar{M}}) \geq pr + \log\left(\frac{E_{\bar{M} \text{ lim}}}{E_M}\right)$$

Por ejemplo para 98% de extracción hacia fase orgánica:

$$\log(D_{\bar{M}}) \geq pr + \log\left(\frac{0.98}{0.02}\right)$$