

UNIDAD 2 - MÉTODOS DE SEPARACIÓN – COMPLEMENTO 2017

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. Tales mezclas pueden estar constituidas por sustancias sólidas (o ser mezclas líquidas) de distinta naturaleza, pueden ser extractos crudos o brutos, totales o parciales. En algunos casos los componentes de un extracto inicial crudo, total o parcial pueden ser reextraídos a fin de separar grupos de constituyente, en este caso la Extracción será también un método de separación.

Los Métodos más conocidos son:

- Filtración
- Decantación
- Evaporación
- Cristalización
- Sublimación
- Destilación
- Extracción (considerando el proceso como una forma de fraccionar o purificar)
- Cromatografía

Filtración

El procedimiento de Filtración consiste en retener partículas sólidas por medio de una barrera, la cual puede consistir de mallas, fibras (papel por ejemplo), material poroso o un relleno sólido, vidrio sinterizado. En el caso de las extracciones, mediante filtración se separa el extracto del marco correspondiente.

Decantación

El procedimiento de Decantación consiste en separar componentes que contienen diferentes fases (por ejemplo, 2 líquidos que no se mezclan; un sólido y un líquido) siempre y cuando exista una diferencia significativa entre las densidades de las fases. Puede acelerarse mediante la fuerza centrífuga utilizando una Centrifugación, por ejemplo para separar un extracto del marco cuando no puede aplicarse filtración.

Evaporación

El procedimiento de 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. Puede efectuarse mediante presión reducida de tal forma de bajar el punto de ebullición por ejemplo del solvente que se quiere separar de un extracto, en este caso se utilizan evaporadores rotatorios y permite reciclar el solvente.

También se pueden utilizar estufas de vacío. En el caso de extractos acuosos, se puede aplicar la liofilización o crioevaporación (sublimación del agua en vacío).

Cristalización

Una Solución consta de dos componentes: el solvente y el soluto. Las soluciones pueden ser no saturadas, saturadas y sobre saturadas.

Las no saturadas tienen una concentración de soluto menor que las soluciones saturadas, y éstas a su vez tienen una concentración de soluto menor que una sobresaturada. Por ejemplo supóngase que se agregan unos cuantos cristales de sal común a un vaso de agua: esta será una solución no saturada. Si se sigue añadiendo sal con agitación se llegará hasta un punto en el cual los cristales ya no se disuelven: esta será una solución sobre saturada. Si esta solución se deja reposar y se remueven los cristales que no se disolvieron, se obtendrá una solución saturada que contendrá la cantidad máxima de soluto que se puede disolver a la temperatura actual que llamaremos inicial (Ver Solubilidad). Si enfriamos la solución saturada, con el tiempo se formarán cristales de sal, esto se debe a que la solubilidad de la sal en el agua depende de la Temperatura y por lo tanto lo que fue una solución saturada a la temperatura inicial, es ahora una solución sobre saturada a la temperatura final.

Es importante recalcar que una solución sobre saturada es un sistema metaestable y que tenderá a estabilizarse, mientras que una solución saturada es un sistema estable.

Para efectuar la Cristalización de un sólido hay que partir de una solución sobre saturada. Existen varias formas de sobre saturar una solución, una de ellas es el enfriamiento de la solución (mentol a partir de un aceite volátil, sacarosa a partir del jugo azucarado de la caña o de la remolacha azucarera), otra consiste en eliminar parte del solvente (por ejemplo por evaporación) a fin de aumentar la concentración del soluto, otra forma consiste en añadir un tercer componente que tenga una mayor solubilidad que el componente que se desea cristalizar.

La rapidez del enfriamiento definirá el tamaño de los cristales resultantes. Un enfriamiento rápido producirá cristales pequeños, mientras que un enfriamiento lento producirá cristales grandes.

Unidades de Concentración:

g/ml = gramos por mililitro

g/l = gramos por litro

ppm = partes por millón = mg/l, mg/kg, ml/l

% P = (gramos de soluto) / (100 gramos de Solución)

% V = (ml de soluto) / (100 ml de Solución)

% P/V = (gramos de soluto) / (100 ml de Solución)

M = Molaridad = moles/l

N = Normalidad = # equivalentes/l

X = Fracción Mol = moles de soluto / moles totales

Sublimación

La Sublimación aprovecha la propiedad de algunos compuestos de cambiar del estado sólido al estado vapor sin pasar por el estado líquido. Por ejemplo el I₂ y el CO₂ (hielo seco) poseen esta propiedad a presión atmosférica; el agua a T inferiores a -45 °C y P inferiores a 30 mm de Hg (liofilización); xantinas y quinonas a T altas.

Destilación

Este método consiste en separar los componentes de las mezclas basándose en las diferencias en los puntos de ebullición de dichos componentes. Cabe mencionar que un compuesto de punto de ebullición bajo se considera “volátil” en relación con los otros componentes de puntos de ebullición mayor. Los compuestos con una presión de vapor baja tendrán puntos de ebullición altos y los que tengan una presión de vapor alta tendrán puntos de ebullición bajos.

En muchos casos al tratar de separar un componente de la mezcla por destilación, en la fase gas se forma una especie de asociación entre las moléculas llamada azeótropo el cual puede presentar un cambio en el punto de ebullición al realizar la destilación.

Por ejemplo, para determinar humedad (% de agua) en residuos sólidos se puede hacer uso de una destilación del azeótropo agua-tolueno. Se agrega una cantidad de tolueno al sólido pulverizado y se destila, se colecta el destilado en una trampa (Dean-Stark) y al enfriarse se puede medir la cantidad de agua que queda en el fondo de la trampa (el tolueno es menos denso que el agua y es insoluble en ella).

Los tipos de Destilación más comunes son: la Destilación Simple, Destilación Fraccionada y la Destilación por Arrastre con Vapor de Agua:

- En la **Destilación Simple**, el proceso se lleva a cabo por medio de una sola etapa, es decir, que se evapora el líquido de punto de ebullición más bajo (mayor presión de vapor) y se condensa por medio de un refrigerante.

- En la **Destilación fraccionada**, el proceso se realiza en varias etapas por medio de una columna de destilación en la cual, se llevan a cabo continuamente numerosas evaporaciones y condensaciones. Al ir avanzando a lo largo de la columna, la composición del vapor es más concentrada en el componente más volátil y la concentración del líquido que condensa es más rica en el componente menos volátil. Cabe mencionar que este tipo de destilación es mucho más eficiente que una destilación simple y que mientras más etapas involucre, mejor separación se obtiene de los componentes. Se utiliza por ejemplo en el fraccionamiento de componentes volátiles de punto de ebullición cercano de aceites esenciales, oleoresinas.

- En la **Destilación por Arrastre con Vapor** se hace pasar una corriente de vapor a través de la mezcla de reacción (droga vegetal rica en esencias por ejemplo) y los componentes volátiles serán arrastrados por el vapor y por lo tanto serán separados. Entre las sustancias que se pueden separar por esta técnica se pueden citar los Aceites Esenciales.

Extracción

Cuando los solutos se distribuyen libremente entre dos solventes inmiscibles se establece una diferencia entre las relaciones de concentración en el equilibrio. La Distribución de un soluto entre dos solventes inmiscibles está gobernada por la “Ley de Distribución o Partición”.

Supóngase que la especie del soluto A se deja distribuir entre una fase acuosa y otra orgánica. La relación de concentraciones de A entre las fases acuosa y orgánica será constante e independiente de la cantidad total de A.

$$K = [A_o]/[A_w]$$

donde K es el coeficiente de Reparto de A en esa mezcla de solventes y en las condiciones de T y P correspondientes.

Para un sistema en donde no se consideran equilibrios alternos, la cantidad que queda remanente después de la extracción (x_n) se representa por la ecuación:

$$x_n = \left(\frac{V_w}{V_o K + V_w} \right)^n a$$

donde:

- x_n = g remanentes del soluto x
- V_w = ml de fase acuosa
- V_o = ml de fase orgánica
- K = Constante de Reparto
- a = g iniciales del soluto x
- n = número consecutivo de extracciones (Nota: esta ecuación es válida solamente si las porciones son iguales)

Ejercicio de aplicación: el coeficiente de reparto del Yodo entre CCl_4 y agua es 85. Calcúle el número de gramos de Yodo remanente en 100 ml de una solución acuosa que tenía una concentración original de 1×10^{-3} milimoles en 100 ml después de la extracción con 2 porciones sucesivas de 50 ml de CCl_4 . Haga una comparación realizando una sola extracción con 100 ml de CCl_4 para demostrar que las extracciones en varias etapas son más eficientes que en una sola.

La extracción en contra-corriente (semicontinua o continua, según se renueven una o ambas fases) puede considerarse una combinación de extracción con destilación que permite el reciclado del solvente de extracción, resultando en un proceso más eficiente.

Cromatografía

La palabra Cromatografía significa “escribir en colores” ya que cuando fue desarrollada los componentes separados eran colorantes o pigmentos vegetales. Los componentes de

una mezcla pueden presentar una diferente tendencia a permanecer en cualquiera de las fases involucradas. Mientras más veces los componentes interaccionen entre una fase y la otra, se obtendrá una mejor separación.

Algunas características generales (ver además teóricos, complementos de la cátedra y de asignaturas previas, libros de texto):

Cromatografía en Columna convencional de laboratorio

En este caso se utilizan columnas de vidrio (soporte inactivo) rellenas de sustancias polares (fase estacionaria) tales como Alúmina (Al_2O_3), Sílica, Oxido de Magnesio, celulosa. También puede cambiarse la polaridad usando fases modificadas (en ese caso se llamarán de fase reversa), pueden utilizarse fases estacionarias constituidas por geles para cromatografía de permeación o de filtración por geles (según peso y forma molecular); pueden utilizarse como fases estacionarias resinas catiónicas o aniónicas.

Cromatografía en Capa Fina

En este caso se utiliza una placa de vidrio o una placa de plástico (soportes inactivos denominados cromatoplasmas) o un trozo de aluminio (cromatofolios), en cualquier de los casos mencionados recubierta con fase estacionaria (generalmente del tipo descrito en la Cromatografía en Columna con algunas variantes, especialmente el menor tamaño de partícula para este caso) manteniendo un pequeño espesor constante a lo largo de la placa. Esta se coloca en una cuba cromatográfica, la cual debe encontrarse saturada con el eluyente (Fase Móvil líquida). El eluyente transcurrirá por la placa y arrastrará los componentes a lo largo de ésta produciendo “manchas” o “bandas” o “zonas” de los componentes puros o mezclados si el sistema no logra su correcta separación. Esas zonas se observarán una vez finalizado el proceso, mediante el revelado que podrá efectuarse a la luz natural (si son sustancias coloreadas al visible), a la luz UV o si los componentes no son coloreados, se requerirán técnicas químicas de revelado (adición de Ninhidrina para aminogrupos, ácido sulfúrico para carbonizar compuestos orgánicos, Dragendorff para alcaloides, Kedde para cardenólidos, vapores de yodo como revelador universal no destructivo, entre otros).

Cromatografía en Papel

El sistema es semejante, solo que se usan tiras de papel calidad cromatográfica en la cuba cromatográfica. El soporte es activo. El fenómeno principal es el de partición. La polaridad del papel puede disminuirse por ejemplo embebiéndolo en parafina o siliconas (papel de fase reversa).

Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC)

Es parecida a la Cromatografía en Columna, sólo que se aplica el flujo a presión (entre 1500 a 2200 psi), el tamaño de partícula es entre 3 y 10 micras, la longitud de la columna es entre 5 y 25 cm y requiere de equipo sofisticado.

- Fase Común

La fase estacionaria es polar (generalmente Sílica). La fase móvil puede variarse desde menor hacia mayor polaridad.

- Fase Normal

La fase estacionaria es de mayor polaridad que la común (generalmente Sílica con agregado de grupos aminos, ciano). La fase móvil puede variarse desde menor hacia mayor polaridad.

- Fase Reversa

La fase estacionaria es no polar (generalmente Sílica modificada mediante el agregado de cadenas hidrocarbonadas de 4, 8, 12 y 18 átomos de Carbón (C4, C8, C12 y C18, respectivamente). En este caso la fase móvil puede variarse desde mayor hacia menor polaridad.

- Intercambio Iónico

La fase estacionaria es una resina de Intercambio Iónico y tiene la propiedad de separar especies ionizadas (Cationes o Aniones). La fase móvil es generalmente una Solución Amortiguadora de pH.

- Exclusión

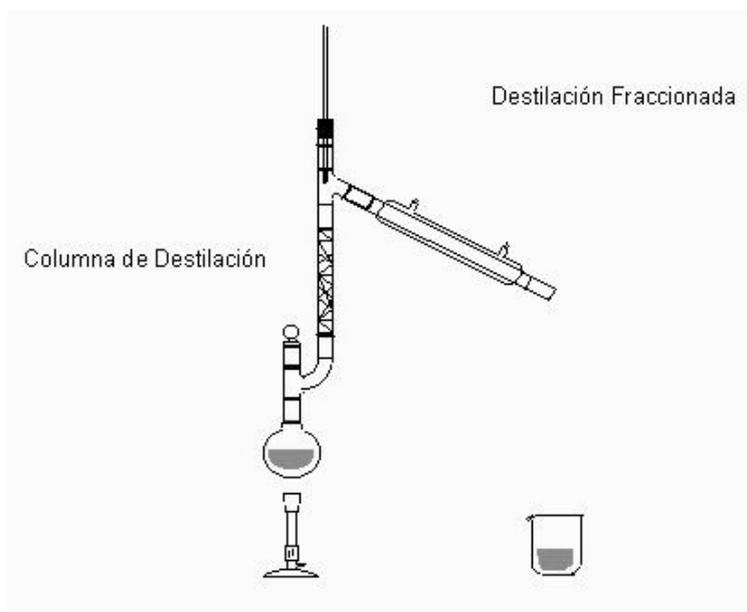
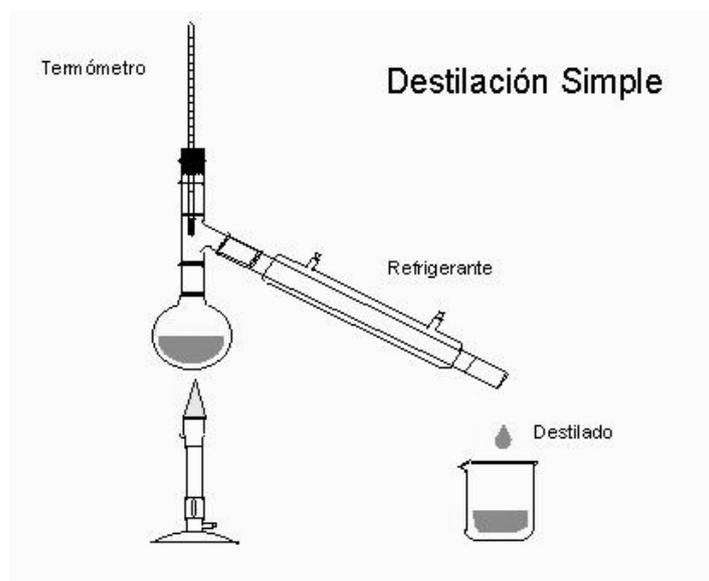
La fase estacionaria está constituida de partículas altamente porosas que permiten la separación de los componentes en función del tamaño y forma de las moléculas. A la fase estacionaria se le llama también malla molecular. El Cromatograma obtenido representa la distribución de pesos (y forma) moleculares.

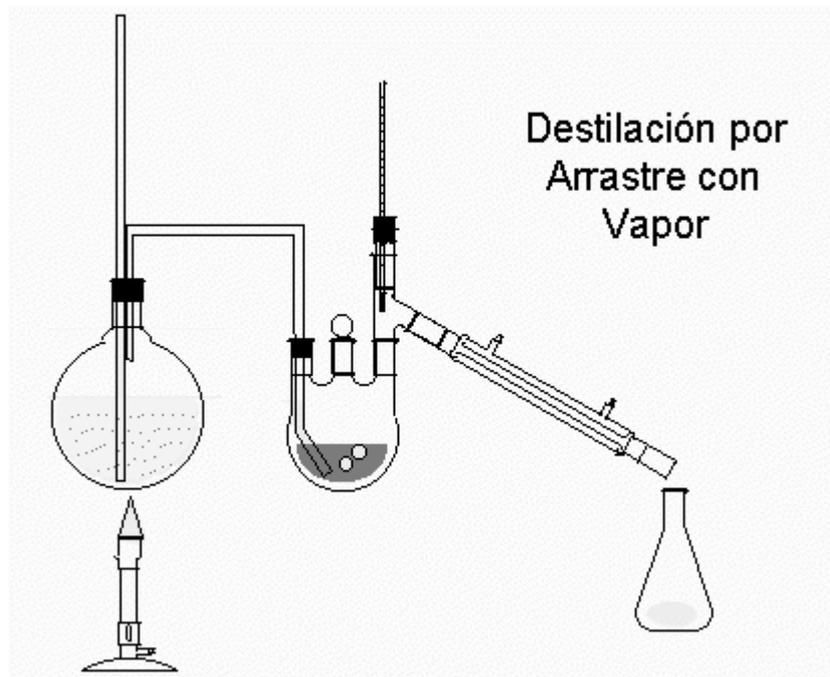
Cromatografía de Gases (CG)

La fase móvil es un gas (llamado Gas Portador o Gas Carrier) por ejemplo He, N₂, Ar. La fase estacionaria puede ser un sólido (Cromatografía Gas-Sólido), o un líquido (generalmente Polietilén-Glicol o Silicón) de alto punto de ebullición embebido en un material inerte llamado sorbente (por ejemplo tierra de diatomeas) (Cromatografía Gas-Líquido).

Los compuestos que se pueden separar por cromatografía de gases deben ser Volátiles (ya sea naturalmente como algunos terpenos, alcaloides o bien posibles de ser transformados en volátiles por derivatizaciones, por ejemplo hidratos de carbono, fenoles) y deben ser térmicamente estables.

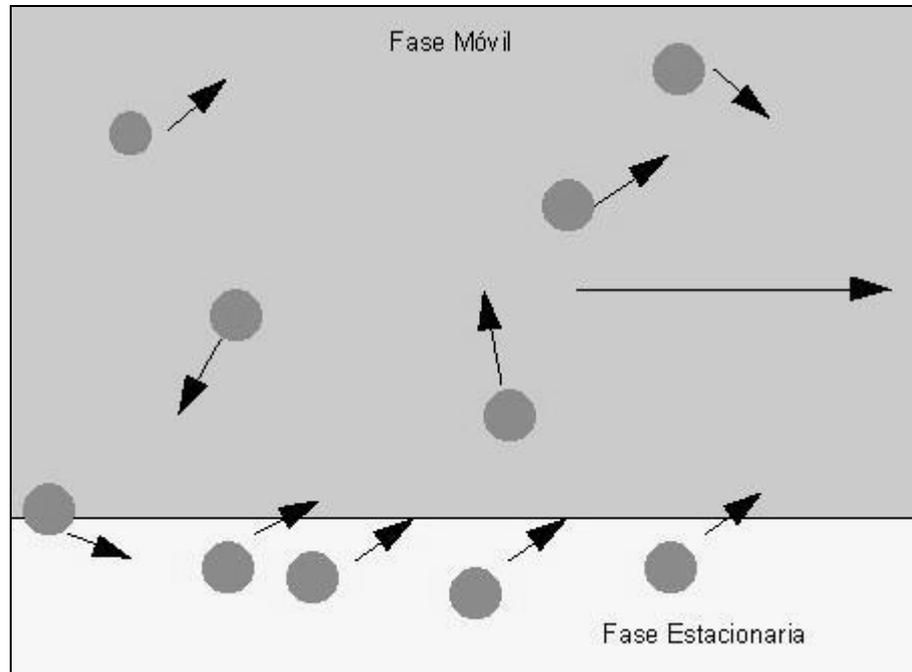
ALGUNOS GRAFICOS PARA RECORDAR LOS CONCEPTOS REPASADOS

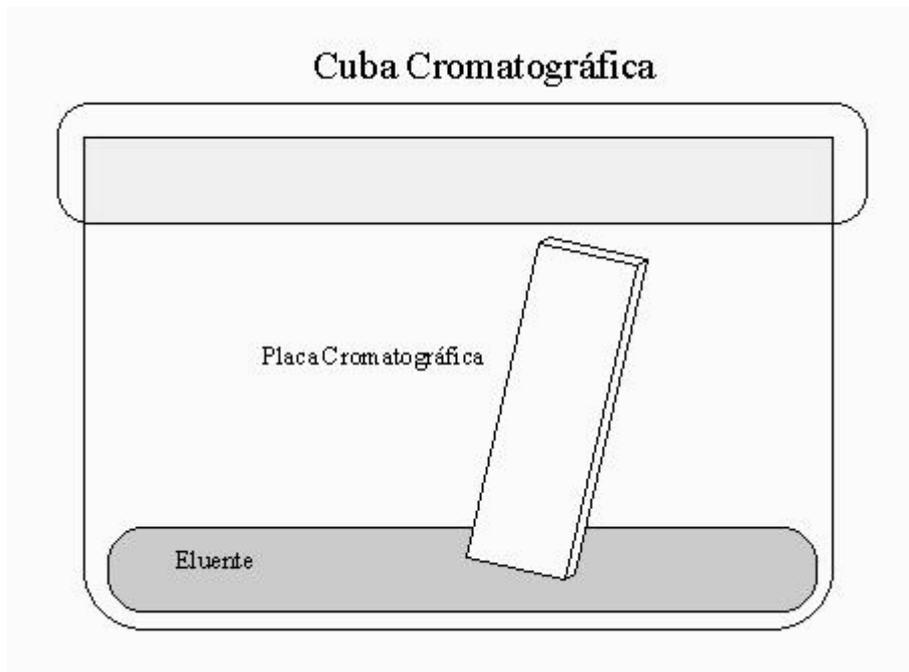




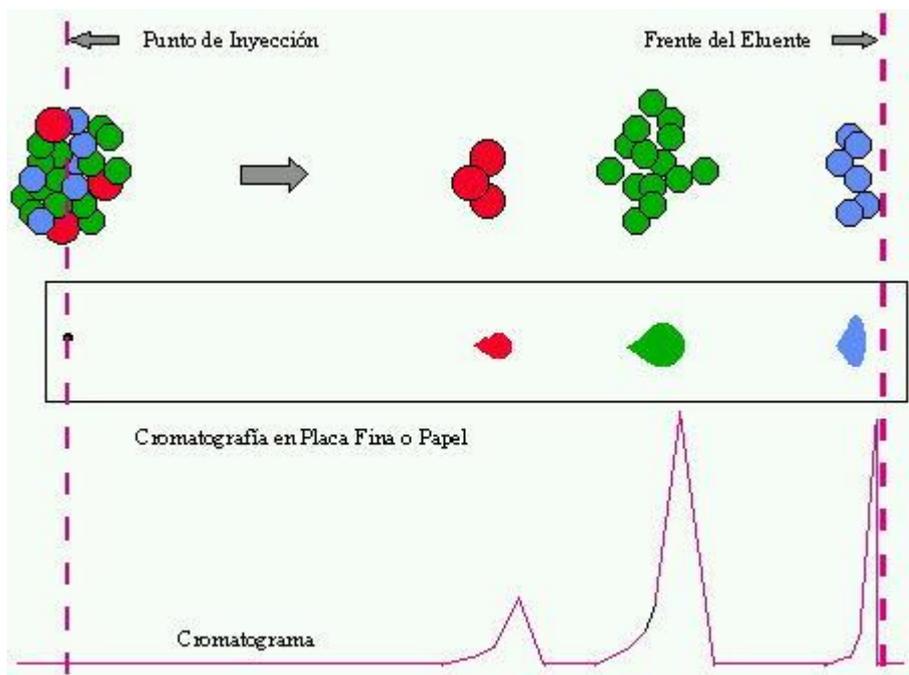
CROMATOGRAFIA

Interacciones

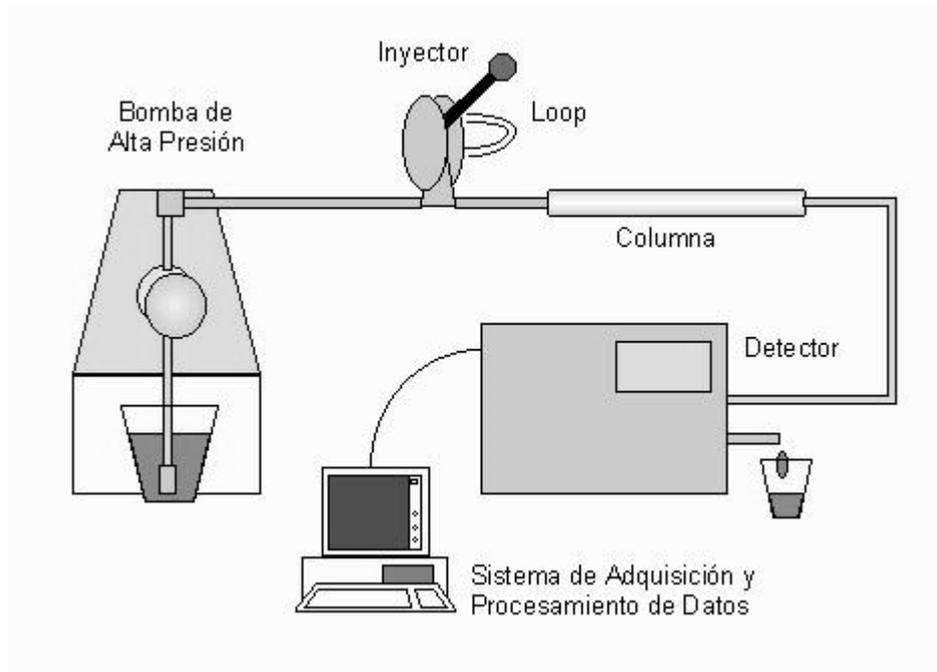




ESQUEMA COMPARATIVO DE CROMATOGRAFÍA PLANAR Y COLUMNA



ESQUEMA DE HPLC



ESQUEMA DE CG

