

Laboratorio di Preparazioni Estrattive

Tecniche per la separazione e purificazione di miscele



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Premessa

L'operazione di estrazione di sostanze presenti nel miscuglio, è detta separazione.

È molto più semplice separare i componenti di una soluzione eterogenea perchè le fasi sono ben distinte e hanno proprietà fisiche diverse tra di loro. Invece nei miscugli omogenei bisogna ricorrere a tecniche che però possono causare il cambiamento di stato.

Per separare i componenti di un miscuglio eterogeneo si può ricorrere a diversi meccanismi: la decantazione, la filtrazione, la centrifugazione.

Nelle soluzioni liquide si fa ricorso alla distillazione e alla cromatografia. Invece le soluzioni aeriforme e solide, vengono trasformate.

Due metodi di separazione dei componenti di una soluzione solida sono la cristallizzazione e la sublimazione.

Operazioni Unitarie

Le tecniche di separazioni fanno parte di una serie di operazioni chiamate UNITARIE.

Un'operazione unitaria consiste in una singola trasformazione fisica che può avere luogo all'interno di un'apparecchiatura di un impianto chimico.

Ogni operazione unitaria può interessare uno o più fenomeni di trasporto contemporaneamente.

Nell'industria chimica l'espressione designa quelle operazioni, spesso legate tra di loro, che realizzano una modifica di stato, forma, o altro sui prodotti da trattare.

I termini operazione unitaria e processo unitario non sono equivalenti, infatti l'operazione unitaria è una parte del processo industriale dove avviene una trasformazione di tipo esclusivamente fisico, mentre il processo unitario è una parte del processo industriale dove avviene una trasformazione di tipo esclusivamente chimico.

Operazioni Unitarie

La classificazione delle operazioni unitarie non è univoca, e praticamente ogni autore dà una propria interpretazione. Schematizzando al massimo, le operazioni unitarie possono essere classificate nelle seguenti categorie :

Movimentazione dei materiali

Compressione

Espansione

Pompaggio

Scambio termico

Essiccamento

Evaporazione

Pastorizzazione

Liofilizzazione

Istantaneizzazione

Processi meccanici

Estrusione

Fluidizzazione

Macinazione

Miscelazione

Nebulizzazione

Pultrusione

Altre operazioni

imballaggio

Agglomerazione

Separazione

Adsorbimento

Assorbimento

+ assorbimento gas-liquido

Chiarificazione

concentrazione

condensazione frazionata

cristallizzazione frazionata

cromatografia preparativa

degasaggio (sparging)

desorbimento (stripping)

distillazione

+ distillazione frazionata

elettrodialisi

elettroflottazione

essiccamento

estrazione

+ estrazione liquido-liquido

+ estrazione in fase solida

+ solido-liquido o lisciviazione

o

Trasferimento di massa

filtrazione

+ filtrazione centrifuga

+ filtrazione a membrana

+ microfiltrazione

+ nanofiltrazione

+ ultrafiltrazione

+ osmosi inversa

+ dialisi (fisica)

flocculazione

flottazione

osmosi

pervaporazione

precipitazione (chimica)

precipitazione elettrostatica

pressatura

scambio ionico

sedimentazione

separazione di gas (gas separation)

setacciatura

Umidificazione

Operazioni unitarie di separazione

con creazione o addizione di una fase: si ottiene inserendo nell'apparecchiatura un agente energetico di separazione (AES), per esempio calore, o un agente materiale di separazione (AMS), per esempio un agente flocculante.

con agenti solidi di separazione: è il caso della cromatografia, dove l'agente di separazione è il carrier.

per barriere: in particolare, la barriera può essere un film solido (di materiali polimerici, ceramici, fibre, o metalli), un film liquido, una membrana di separazione (nel caso di osmosi, osmosi inversa, dialisi, e microfiltrazione), una membrana microporosa o una membrana non-porosa.

per campo di forza esterno o gradiente: è il caso dell'elettrolisi, elettroforesi, elettrodialisi, centrifugazione, e nei casi in cui insista un gradiente di temperatura.

Metodi di separazione

Metodi di separazione dei miscugli eterogenei

Metodi di separazione delle soluzioni

Metodi di purificazione delle sostanze

Metodi di separazione dei miscugli eterogenei

La decantazione è usata per separare un solido da un liquido e inoltre sfrutta la forza di gravità.

La filtrazione permette la separazione anch'esso di un solido da un liquido però facendo ricorso ad un filtro poroso in cui i pori hanno il diametro tale da consentire il passaggio solo al liquido.

La centrifugazione può essere utilizzata per separare un solido da un liquido quando queste ultime presentano una diversa densità.

Metodi di separazione delle soluzioni

La distillazione consente la separazione dei componenti di una soluzione liquida purchè in essa siano presenti delle sostanze con temperatura di ebollizione diversa. L'apparecchio per la distillazione è costituito da un pallone di vetro con un termometro posto all'interno nel quale viene inserita la soluzione. C'è pure un refrigerante che collega il pallone a un recipiente di raccolta. Sotto il pallone la soluzione è posta ad una fonte di calore che passa nel refrigerante, si raffredda e una volta raffreddato torna al suo stato iniziale.

Per separare le miscele liquide complesse, occorre una **distillazione frazionata** dove avviene che la soluzione viene riscaldata e il vapore che si ottiene, passa attraverso una colonna di frazionamento.

La cromatografia è un metodo molto semplice usato per la separazione di sostanze presenti in quantità minori in miscele complesse. Inoltre esistono due tipi di cromatografia:

- cromatografia su carta;
- cromatografia su colonna.

Metodi di purificazione delle sostanze

La cristallizzazione serve a purificare un solido e a separarlo da impurezze contenute nello stato solido.

La sublimazione è un metodo utilizzato per purificare un solido che possiede una temperatura bassa di sublimazione.

La Cristallizzazione

Per cristallizzazione si intende la deposizione di cristalli da una soluzione di una sostanza in un solvente puro.

Questo metodo si usa per tutte quelle sostanze che a temperatura e a pressione ambiente si trovano allo stato solido.

Ogni sostanza ha una propria solubilità per un dato solvente e si possono verificare due casi:

1. Le impurezze sono più solubili e restano disciolte nella soluzione da dove precipitano i cristalli che vengono separati puri per filtrazione
2. Le impurezze sono meno solubili, restano indissolte e quindi sono allontanate per filtrazione e i cristalli puri sono ottenuti dalla soluzione filtrata.

La Cristallizzazione



Tecniche per la separazione e purificazione
di miscele

La Cristallizzazione Potenziale

La possibilità di cristallizzazione di un solido disciolto in un solvente prende il nome di cristallizzazione potenziale. Questo parametro dipende dalla curva di solubilità della sostanza nel solvente scelto:

$$\text{Cristallizzazione Potenziale} = C / C_s$$

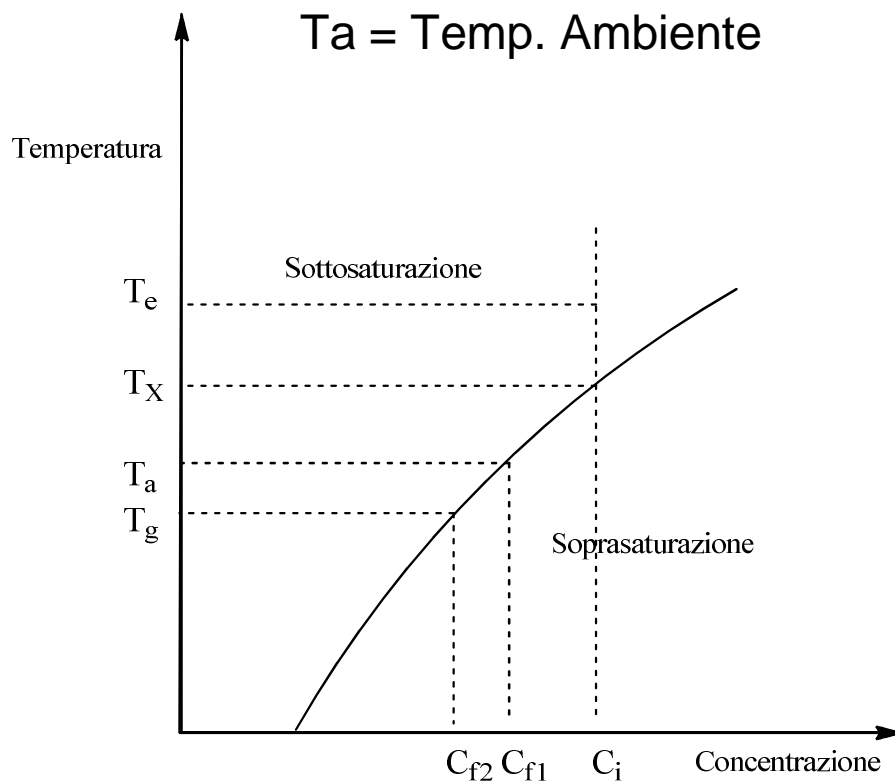
C = concentrazione del solido e C_s = solubilità del solido nel solvente

Curva di Saturazione: andamento della concentrazione in funzione della temperatura.

Per ottenere buone rese di cristallizzazione deve essere accentuata la variazione della concentrazione in funzione della temperatura.

La Cristallizzazione: Curva di Solubilità

L'area compresa tra la curva e l'asse delle ascissa è detta zona di soprasaturazione, quindi in tutti i punti in essa compresi, si è in presenza del solido e della soluzione satura. Mentre l'area compresa tra la curva e l'asse delle ordinate indica una zona di sottosaturazione e quindi in tutti i punti all'interno di essa si è in presenza della soluzione.



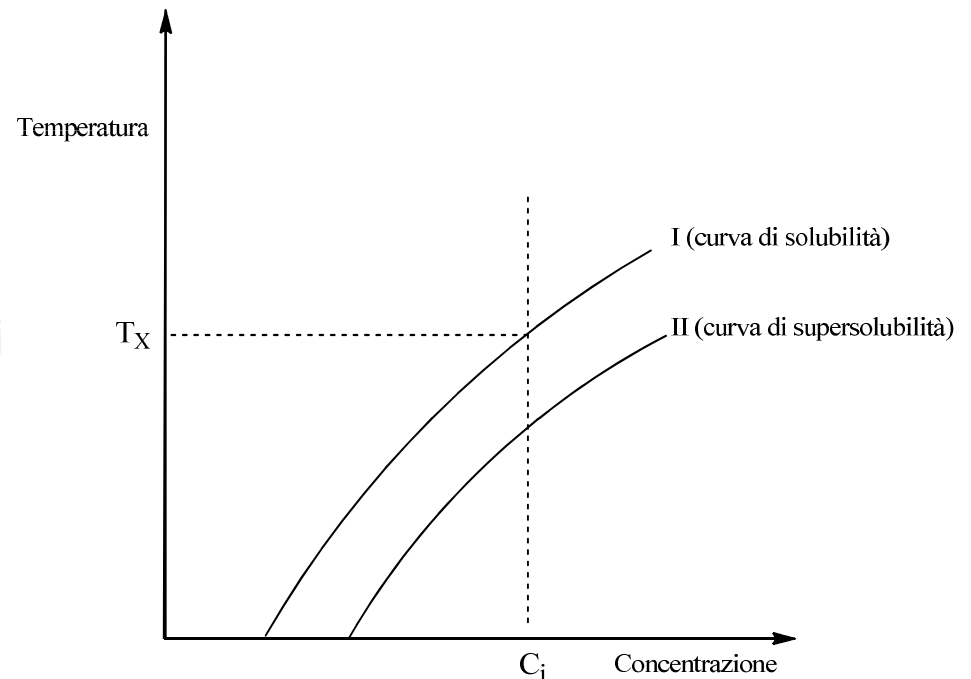
T_e = Temp. Ebollizione del solvente

T_X = T a cui il solido a C_i rende la soluzione satura. T_e e T_X sono vicine. Per raffreddamento da T_e a $T_X \rightarrow$ formazione di cristalli fino a T_a e la soluzione avrà una C_{f1} . Un ulteriore raffreddamento con bagno a ghiaccio (T_g) fa ottenere ulteriori cristalli con un aumento del recupero di composto fino a che la concentrazione = C_{f2} .

La Cristallizzazione: Supersolubilità

Può accadere che la soluzione a $T < T_x$ non produca cristalli! In questo caso il sistema si stabilizza in una zona di sovrasaturazione metastabile (supersolubilità) e solo con un ulteriore raffreddamento si ottiene la cristallizzazione. Oppure si può turbare questo equilibrio o aggiungendo un cristallo della sostanza (innescamento) oppure sfregando le pareti del recipiente con una bacchetta di vetro a spigoli vivi.

Nella figura accanto la distanza tra le curve I e II è caratteristica per ogni soluto ma è influenzata dal tipo di solvente. Inoltre il tipo di solvente influenza anche il grado di purezza dei cristalli, la resa, la velocità di cristallizzazione e l'abito cristallino.



La Cristallizzazione: Le Fasi

Le sostanze cristalline impure possono essere purificate per cristallizzazione da un opportuno solvente. Questa tecnica si basa sul fatto che la maggior parte delle sostanze è più solubile nei solventi caldi piuttosto che in quelli freddi e che le impurezze presenti hanno solubilità diversa rispetto a quella dei composti da purificare. Il processo di cristallizzazione si può schematizzare in sei fasi:

