

## **PURIFICACIÓN DE SÓLIDOS: RECRISTALIZACIÓN**

La recristalización es una de las técnicas empleadas para purificar sólidos, es decir separar un compuesto de sus impurezas. Este método se basa en la diferente solubilidad que presenta la sustancia a purificar y sus impurezas en un solvente o mezcla de solventes.

La teoría de remover las impurezas por recristalización se puede entender, asumiendo que las impurezas están presentes en menor proporción, usualmente menos que el 5% del total.

Cristalización es la formación de cristales a partir de una disolución de un producto o del producto fundido. Durante el proceso de formación de un cristal las moléculas tienden a fijarse sobre un cristal preexistente compuesto por el mismo tipo de moléculas, porque encajan mejor en el enrejado cristalino formado por moléculas de la misma estructura, que en aquellos formados por otro tipo de moléculas. Si el proceso de cristalización se conduce en condiciones de casi equilibrio, la tendencia de las moléculas a depositarse en las superficies compuestas por moléculas semejantes produce un notable incremento en la pureza del material cristalino obtenido. Por todo ello el proceso de recristalización es uno de los métodos más importantes para la purificación de sólidos. En el proceso de cristalización es aconsejable que la velocidad de enfriamiento de la solución que contiene a la sustancia a recristalizar, sea moderada para obtener cristales medianos. Si el enfriamiento es rápido, el tamaño de los cristales será muy pequeño y por ende, en conjunto, poseerán una mayor superficie de adsorción en la que podrán fijarse una mayor cantidad de impurezas. Si el enfriamiento es lento, el tamaño será muy grande y podrán quedar atrapadas impurezas en el interior del cristal. La cristalización depende de la diferencia de solubilidad de la sustancia entre el solvente frío y caliente. Es conveniente que dicha solubilidad sea alta en el solvente caliente y baja en el solvente frío para facilitar la recuperación del material inicial. El escoger el solvente adecuado es el punto crítico y requiere ensayos preliminares con pequeñas cantidades del material en una amplia variedad de solventes o pares de solventes.

Las características más deseables para un solvente de recristalización son:

- 1- Un alto poder de disolución de la sustancia a purificar en caliente y un comparativamente bajo poder en frío
- 2- Debe formar buenos cristales de la sustancia a purificar
- 3- Debe poseer un punto de ebullición relativamente bajo para poder ser fácilmente eliminado.
- 4- No debe reaccionar químicamente con la sustancia a purificar
- 5- Si aparecen dos o más solventes posibles, la elección final dependerá de la facilidad de manipulación, toxicidad, inflamabilidad y costo.

El solvente o pares de solventes que se van a usar en la recristalización de una sustancia se escoge de la siguiente manera: unos pocos miligramos de la sustancia se colocan en un pequeño tubo de Craig y se le añaden unas gotas de solvente, y, con el agregado de un refrigerante, se calienta a ebullición. Si se desconoce la estructura de la sustancia a purificar, se suele utilizar en primer lugar un solvente poco polar, como hexano o éter de petróleo, progresando hacia solventes de mayor polaridad, como alcohol, agua, ácido acético (Tabla 1). Si se conoce la estructura de la sustancia a purificar o hay datos de solubilidad en literatura, puede programarse una secuencia de solventes.

Tabla 1: Ejemplo de solventes en orden creciente de polaridad.

Polaridad	↓	Eter de petróleo
		Ciclohexano
		Sulfuro de Carbono
		Tetracloruro de Carbono
		Benceno
		Tolueno
		Diclorometano
		Cloroformo
		Eter Etilico
		Acetona
		n-Butanol
		Etanol
		Metanol
		Agua
	Acido acético	

Si se conoce la solubilidad en ciertos solventes, pueden en principio descartarse algunos que son extremadamente insolubles o solubles. Para esto ayuda la siguiente tabla (basada en los lineamientos de la U.S.P. 24).

TERMINOS DESCRIPTIVOS	PARTES DE SOLVENTE REQUERIDAS PARA UNA PARTE DE SOLUTO
1. Muy Soluble	Menos que 1
2. Librementemente Soluble	de 1 a 10
3. Soluble	de 10 a 30
4. Ligeramente Soluble	de 30 a 100
5. Poco Soluble	de 100 a 1000
6. Muy Poco Soluble	de 1000 a 10000
7. Prácticamente Insoluble o Insoluble	mayor o igual a 10000

Los solventes que encuadran en “muy soluble”, “muy poco soluble”, “prácticamente insoluble” o “insoluble”, no deben ser ensayados.

Los solventes utilizados en las recristalizaciones deben tener, preferencialmente, punto de ebullición relativamente bajo para poder eliminar fácilmente por evaporación los restos de solvente adheridos al cristal.

Una vez que la muestra está totalmente disuelta, se enfría la solución, si no aparecen cristales, el material es demasiado soluble en este solvente y no debe utilizarse para la recristalización, debiéndose probar otros solventes hasta encontrar el adecuado.

Si no se llega al resultado esperado con un solo solvente, se emplean *mezclas de dos solventes*, uno de los cuales es un buen solvente para la muestra y el otro la disuelve muy poco. El requisito para utilizar pares de solventes es que ambos sean solubles entre sí. En general se solubiliza la muestra en la mínima cantidad del buen solvente en caliente y luego

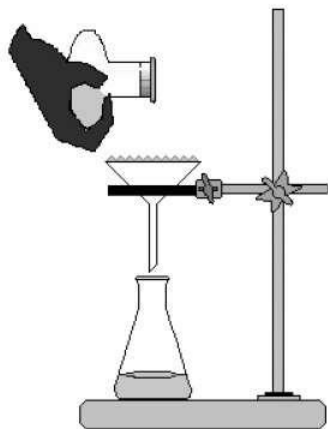
se agrega el otro hasta turbidez. Luego se agrega nuevamente una pequeña cantidad del primer solvente hasta que desaparezca la turbidez, se enfría la solución y se obtienen los cristales.

Cuando se encuentra el disolvente adecuado se procede a recrystalizar el resto de la muestra.

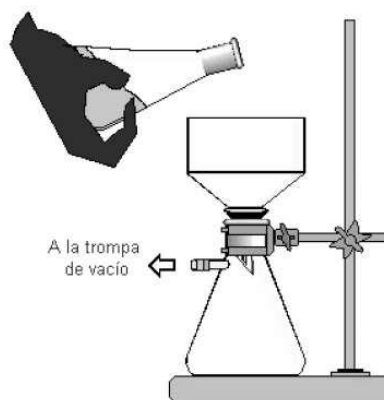
En su forma más simple, el proceso de recrystalización consiste en:

- 1- Selección del solvente adecuado
- 2- Disolución en caliente de la sustancia impura en el solvente elegido.
- 3- Si la solución es coloreada, se efectúa un tratamiento con C\* para lograr la adsorción de las impurezas coloreadas (polares).
- 4- Si existe material insoluble, filtración de la solución en caliente (Equipo 1).
- 5- Enfriamiento de la solución
- 6- Separación de los cristales de las aguas madres por filtración en frío (Equipo 2)
- 7- Secado del sólido resultante hasta peso constante y control de pureza (usualmente a través del punto de fusión, pero alternativamente se pueden utilizar métodos espectroscópicos o cromatográficos).
- 8- Si la muestra se considera impura, se vuelve a recrystalizar, tantas veces como sea necesario hasta llegar a punto de fusión constante. Si el rango de punto de fusión sigue siendo grande, se debe buscar otro método de purificación.

Equipo 1: Filtración en caliente



Equipo 2: Filtración en frío



## BIBLIOGRAFÍA

VOGEL, Practical Organic Chemistry

BREWSTER-VANDERWERF, Mc EWEN, Curso Práctico de Química Orgánica

GALAGOVSKY-KURMAN, Fundamentos teórico-prácticos del Laboratorio.

MARTÍNEZ GRAU Y y CSÁKY, Técnicas Experimentales en Síntesis Orgánica.

## TP N°1: RECRISTALIZACIÓN

**IMPORTANTE:** antes de comenzar el TP, consultar en los catálogos las características (toxicidad, grado de inflamabilidad, etc) de los reactivos que utilizará en el desarrollo del mismo)

a. Listado de materiales:  
Erlenmeyer de 125 mL (x2)  
Embudo de vidrio  
Embudo Büchner  
Kitasato  
Papel de filtro  
Baño de agua-hielo  
Vidrio de reloj

b. Reactivos  
Carbón activado  
Ácido Benzoico  
Solvente (agua)

Procedimiento experimental:

a. Pesar 1 gramo del material a recrystalizar (crudo) en un vidrio de reloj.  
b. Trasvasar la cantidad pesada a un erlenmeyer. Agregar inicialmente dos veces el peso de material, en ml, del solvente de recrystalización. Calentar el sistema hasta que el solvente entre en ebullición. Si permanece sólido no disuelto,  
b1. agregar más solvente en una nueva porción de dos veces el peso de material.  
b2. Se calienta hasta ebullición interrumpiendo el proceso al notar que la disolución no progresa.

Si aún se observa sólido no disuelto, se repetirán los pasos b1 y b2 hasta que el agregado total de solvente de, como máximo, 100 veces el peso del material a recrystalizar. No se continuará con los agregados, al notar que la disolución no progresa luego de 2 agregados sucesivos.

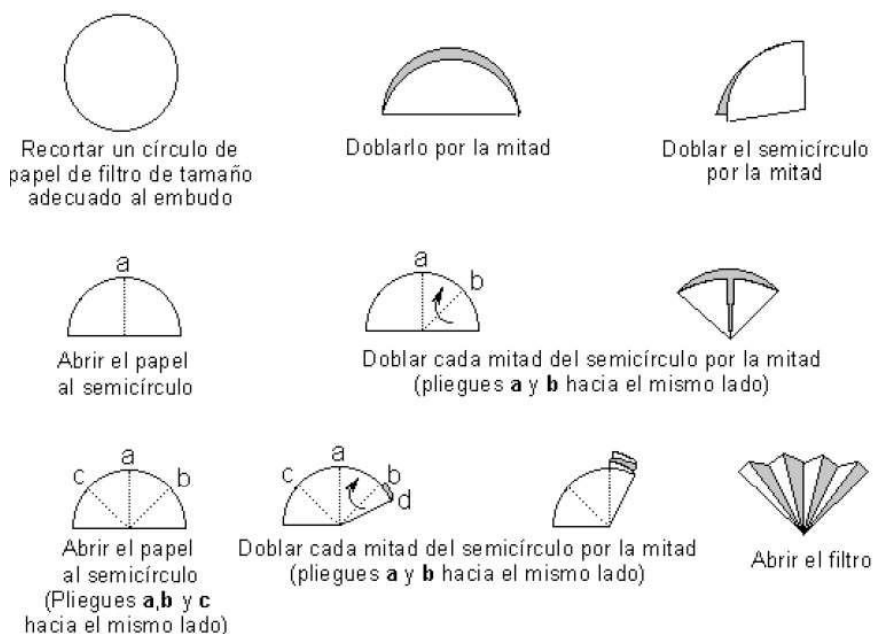
c. Si la solución saturada en caliente presenta materiales resinosos insolubles o coloración (impropia del material), deberá ser tratada con carbón activado (C\*). Para ello dejar enfriar la solución unos grados por debajo del punto de ebullición ( $P_e$ ) de la misma (para evitar proyecciones y/o formación de espuma), añadir una cantidad de C\* (una punta de espátula, generalmente 1-2% del peso del material a recrystalizar), calentando luego la solución a ebullición suave durante 5 minutos.  
d. Filtrar la solución en caliente (Equipo 1). Para ello, en otro erlenmeyer de capacidad adecuada, colocar una cantidad de solvente suficiente para que todo el fondo del recipiente quede cubierto. Colocar en la boca del erlenmeyer el embudo que va a utilizar, en el que ha colocado previamente el papel de filtro plegado (Fig. 1). Calentar el solvente contenido en el erlenmeyer a ebullición durante 2-3 minutos. Una vez que todo el equipo (erlenmeyer, embudo, papel) esté caliente, se comienza a filtrar la

solución que se ha mantenido a ebullición, con la ayuda de una varilla de vidrio precalentada. La solución límpida así obtenida se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez producida la cristalización se enfría a una temperatura compatible con la naturaleza del solvente. Si al enfriar a temperatura ambiente no hubiera cristalización, inducir la misma raspando las paredes del recipiente con una varilla de vidrio.

- e. Filtrar en frío, utilizando una trampa de agua o una bomba de vacío, embudo Buchner y kitasato (Equipo 2). Una vez que todos los cristales se han trasvasado al embudo y el líquido ha drenado totalmente, suspender la succión, agregar una porción del solvente de recristalización enfriado a la misma temperatura que se haya enfriado la solución. Homogeneizar la suspensión con ayuda de una varilla para favorecer el contacto de los cristales con el solvente y aplicar nuevamente la succión. Repetir el proceso. Guardar las aguas madres.
- f. Transferir los cristales a un recipiente adecuado (previamente tarado), por ejemplo, un cristizador pequeño o una cápsula de Petri.
- g. Secar los cristales hasta peso constante (demandará varias hs o días, dependiendo de la sustancia, el solvente empleado para el TP y el método de secado a utilizar).
- h. Calcular en forma aproximada la eficiencia del proceso de recristalización

$$\text{Rendimiento de recristalización} = \frac{\text{masa sólido seco final}}{\text{masa sólido seco inicial}} \times 100$$

Figura 1: Plegado papel de filtro b



### PREGUNTAS ORIENTATIVAS

- 1- ¿Por qué se debe disolver la muestra en caliente?
- 2- ¿Por qué agrega el solvente en pequeñas fracciones?

- 3- ¿Qué precauciones se deben tomar cuando se utiliza un solvente volátil en la recristalización? ¿Y si el solvente fuera inflamable?
- 4- ¿Para qué agrega el carbón activado? ¿Debe utilizarlo siempre?
- 5- ¿Por qué el carbón activado se debe agregar en caliente, pero no a ebullición?
- 6- ¿En qué paso se eliminan las impurezas insolubles en caliente? ¿Y las insolubles en frío?
- 7- ¿Por qué es necesario precalentar con un poco de solvente a ebullición el equipo que se utilizará para el proceso de filtración en caliente?
- 8- ¿Cómo elige el solvente de recristalización? ¿Qué condiciones debe reunir un buen solvente de recristalización?
- 9- ¿Cómo podría inducir la cristalización? Mencione al menos tres formas.
- 10- ¿Por qué enfría en baño de hielo la solución saturada antes de la filtración en frío? ¿Por qué lava los cristales con solvente frío y no con solvente a temperatura ambiente?
- 11- Mencione algunas causas por las cuales el rendimiento de la recristalización puede ser menor al esperado.