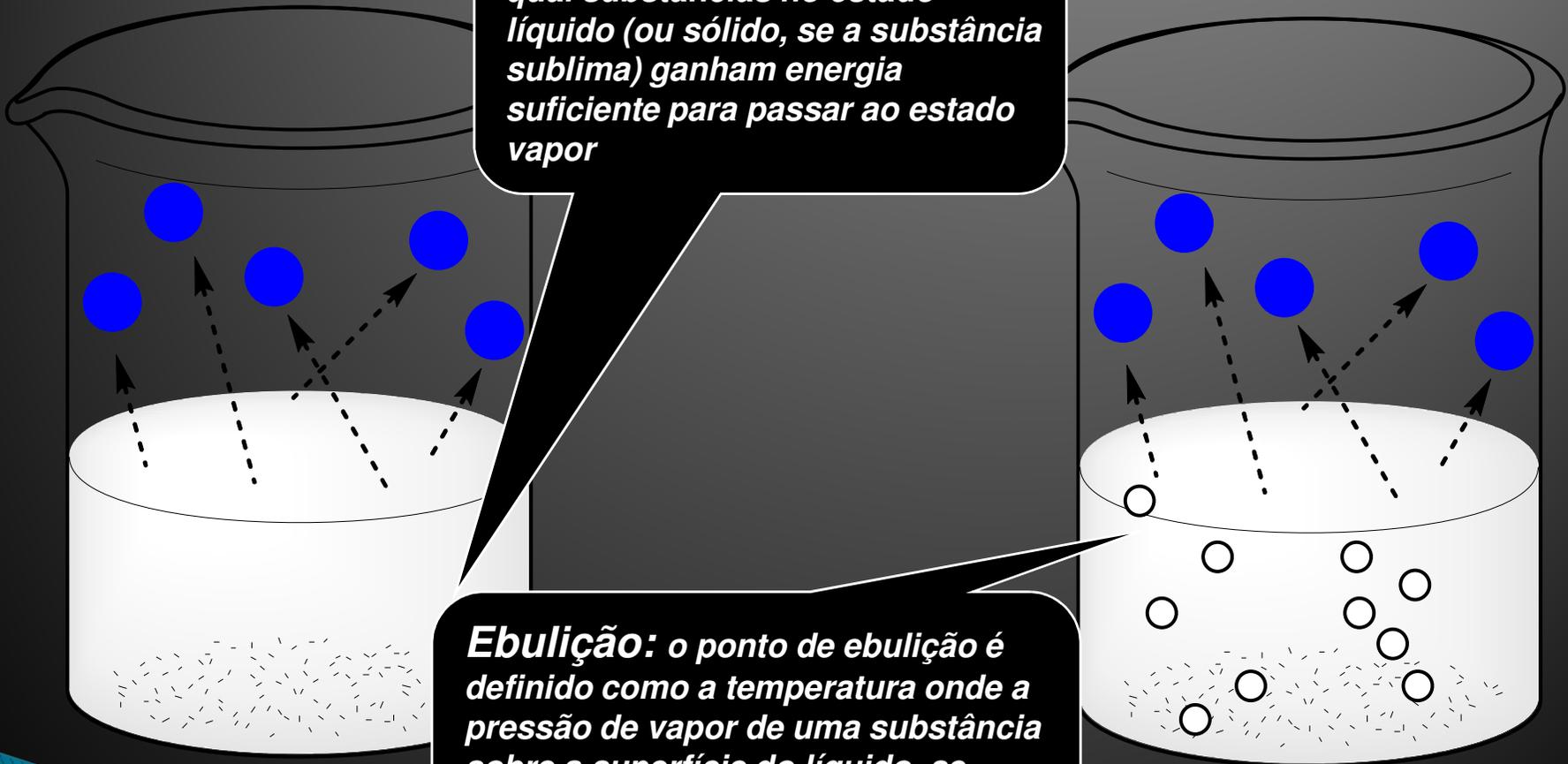


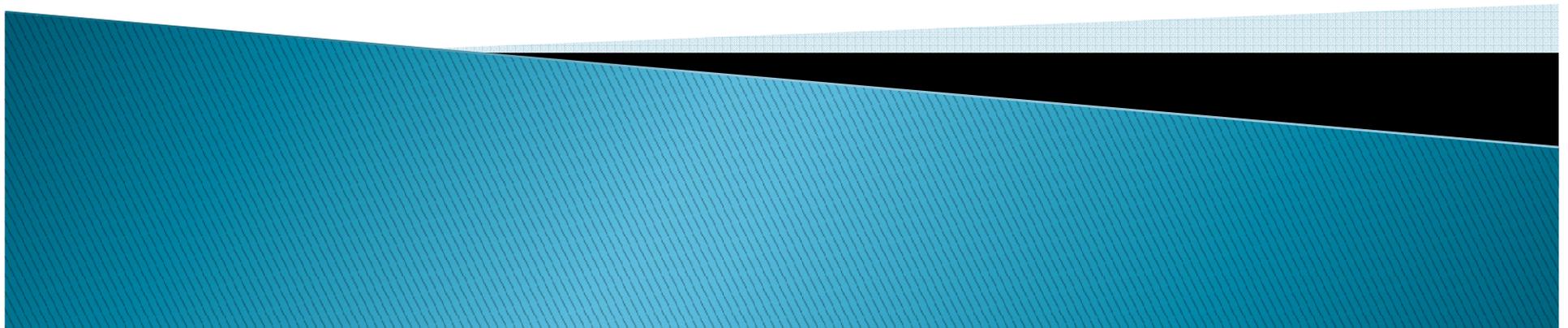
O que é Ebulição?

Evaporação: fenômeno no qual substâncias no estado líquido (ou sólido, se a substância sublima) ganham energia suficiente para passar ao estado vapor

Ebulição: o ponto de ebulição é definido como a temperatura onde a pressão de vapor de uma substância sobre a superfície do líquido se iguala a pressão externa. 0



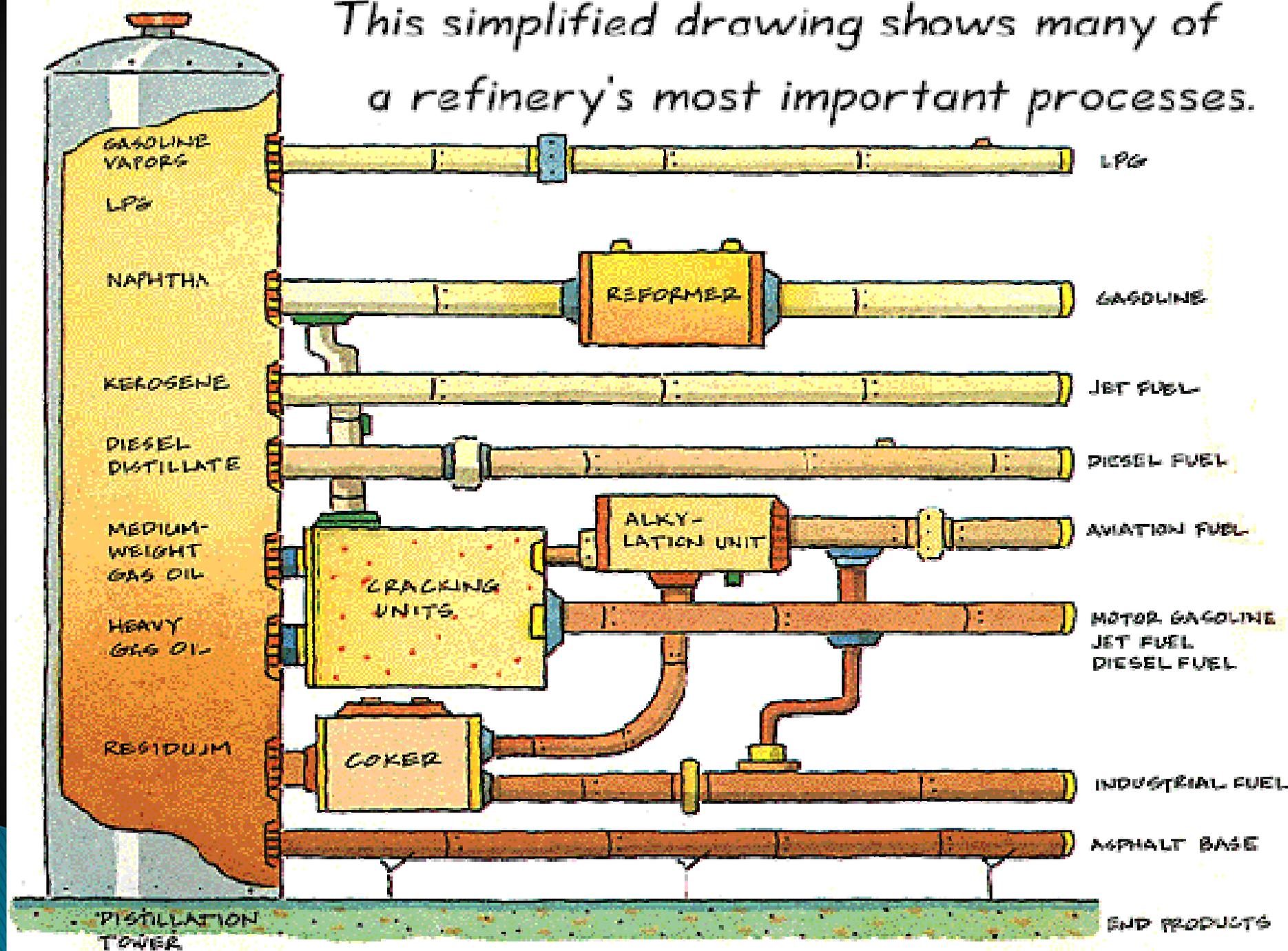
Técnica de Destilação



DESTILAÇÃO

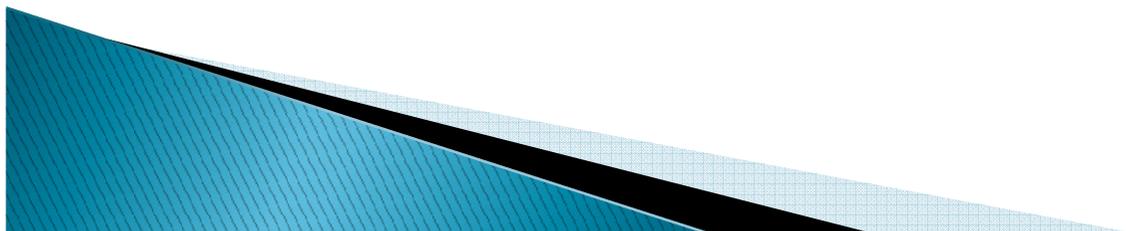
- ▶ **Século 2 AC:** escola de alquimistas de Alexandria ⇒ invenção do alambique
 - ▶ **Século 12 DC:** redescoberta para a obtenção de bebidas com maior teor alcoólico do que a cerveja ou o vinho.
 - ▶ **Século 13 DC:** a produção de bebidas alcoólicas destiladas (spirits) já se encontra bem estabelecida.
 - ▶ **Álcool (alcohol):** deriva do árabe *al-koh'l*, a palavra utilizada para os pós refinados obtidos por sublimação, nos alambiques originais de Alexandria estendida para as essências obtidas por destilação.
- 

This simplified drawing shows many of a refinery's most important processes.



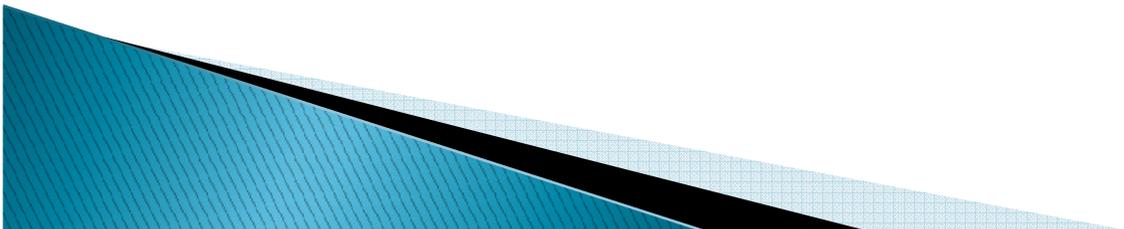
Características da Destilação

- ▶ Ponto de Ebulição– temperatura na qual a pressão de vapor se iguala a pressão externa
 - Elevada pressão de vapor = Ponto de Ebulição mais baixo
 - Ponto de Ebulição é medido pela temperatura do vapor
- ▶ Se a mudanças na pressão externa, o ponto de ebulição muda
 - Pressões Externas mais baixas = Menores Pontos de Ebulição



Destilação de Misturas

- ▶ Líquidos miscíveis A e B com P.E. diferindo em mais de 100°C podem ser separados por destilação simples.
 - Incomum no laboratório
- ▶ A e B destilam juntos
 - O destilado de MENOR P.E. será rico A, não A puro
 - O destilado de MAIOR P.E. será rico B, não B puro



Lei de Raoult

- ▶ **Lei de Raoult:**

Em uma solução de dois líquidos miscíveis (A e B) a pressão parcial do componente “A” (P_A) na solução é igual a pressão parcial do composto “A” puro (P_A^o) multiplicado por sua fração molar (X_A)

- ▶ **Funciona em soluções Ideais**

Leis de Dalton e Raoult

- ▶ Lei de Dalton de pressões parciais

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B$$

- ▶ Fração Molar X

$$X_A = \frac{\text{mols de A}}{\text{mols de A} + \text{mols de B}}$$

$$X_B = \frac{\text{mols de B}}{\text{mols de A} + \text{mols de B}}$$

- ▶ Lei de Raoult

$$P_A = X_A P_A^\circ \text{ and } P_B = X_B P_B^\circ$$

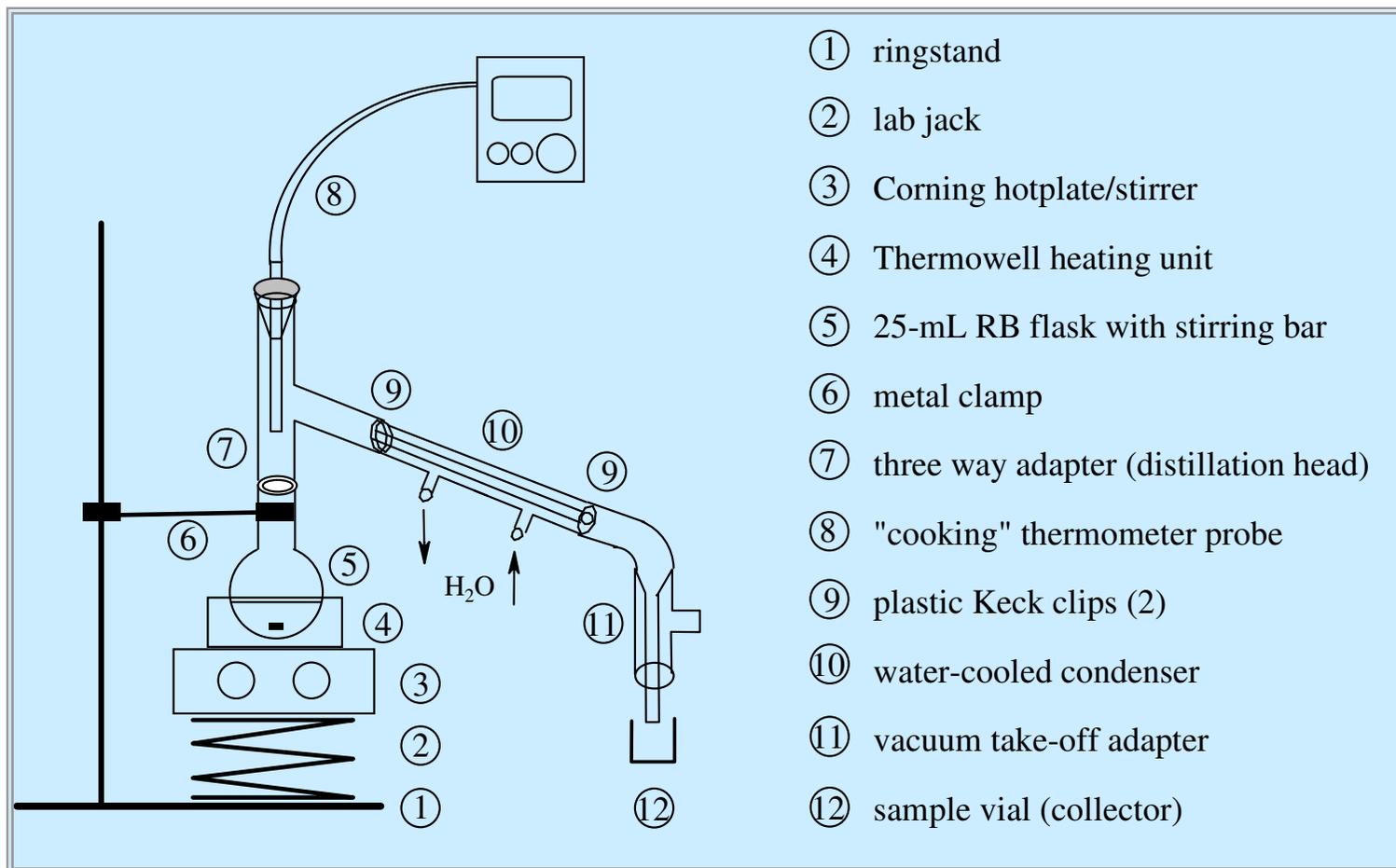
$$P_{\text{total}} = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$



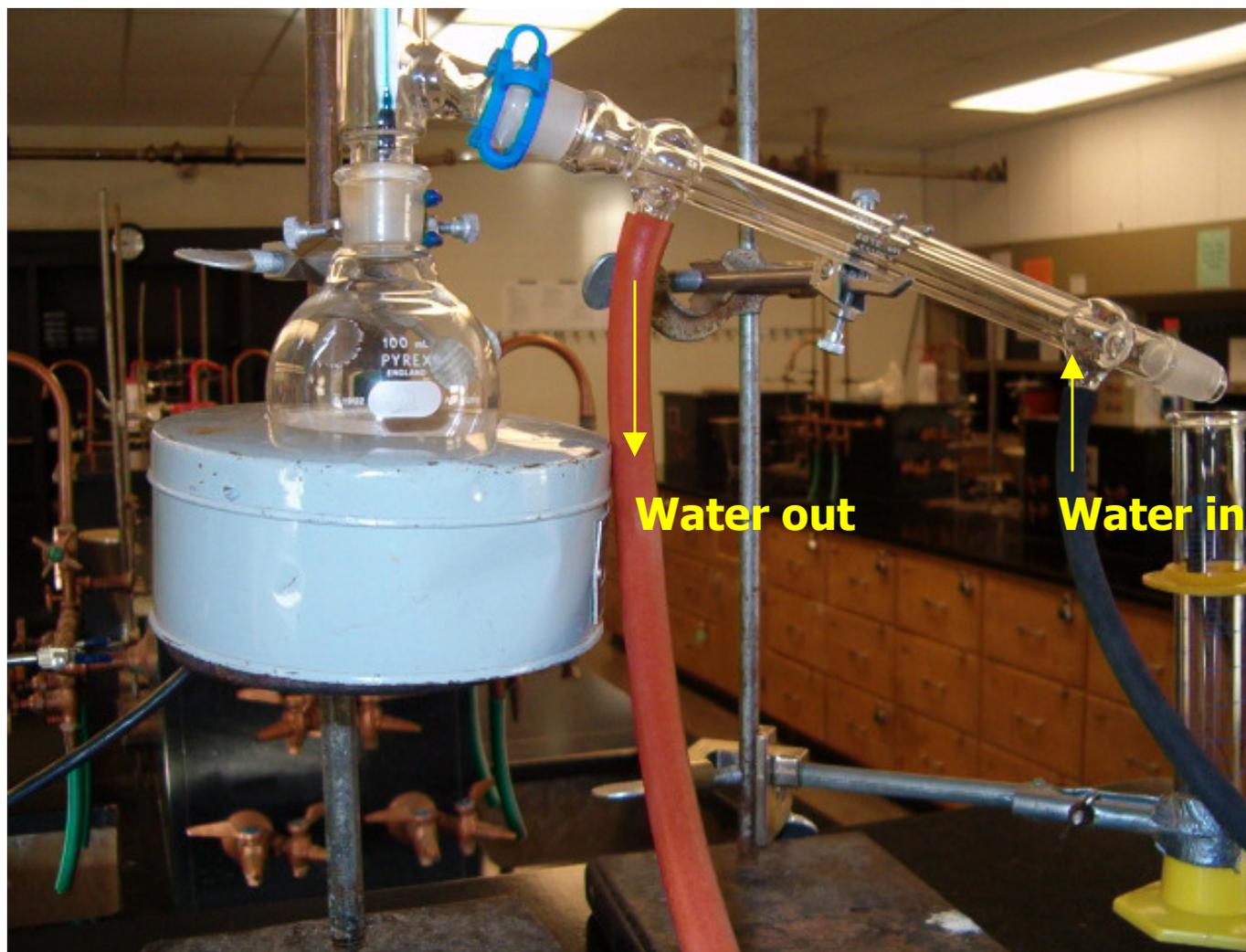
Tipos de Destilação

- ▶ Destilação Simples.
 - ▶ Destilação Fracionada
 - ▶ Destilação à Vácuo
- Lei de Raoult**
- ▶ Destilação por Arraste a Vapor d'Água
- Lei de Dalton**

Montagem para Destilação Simples



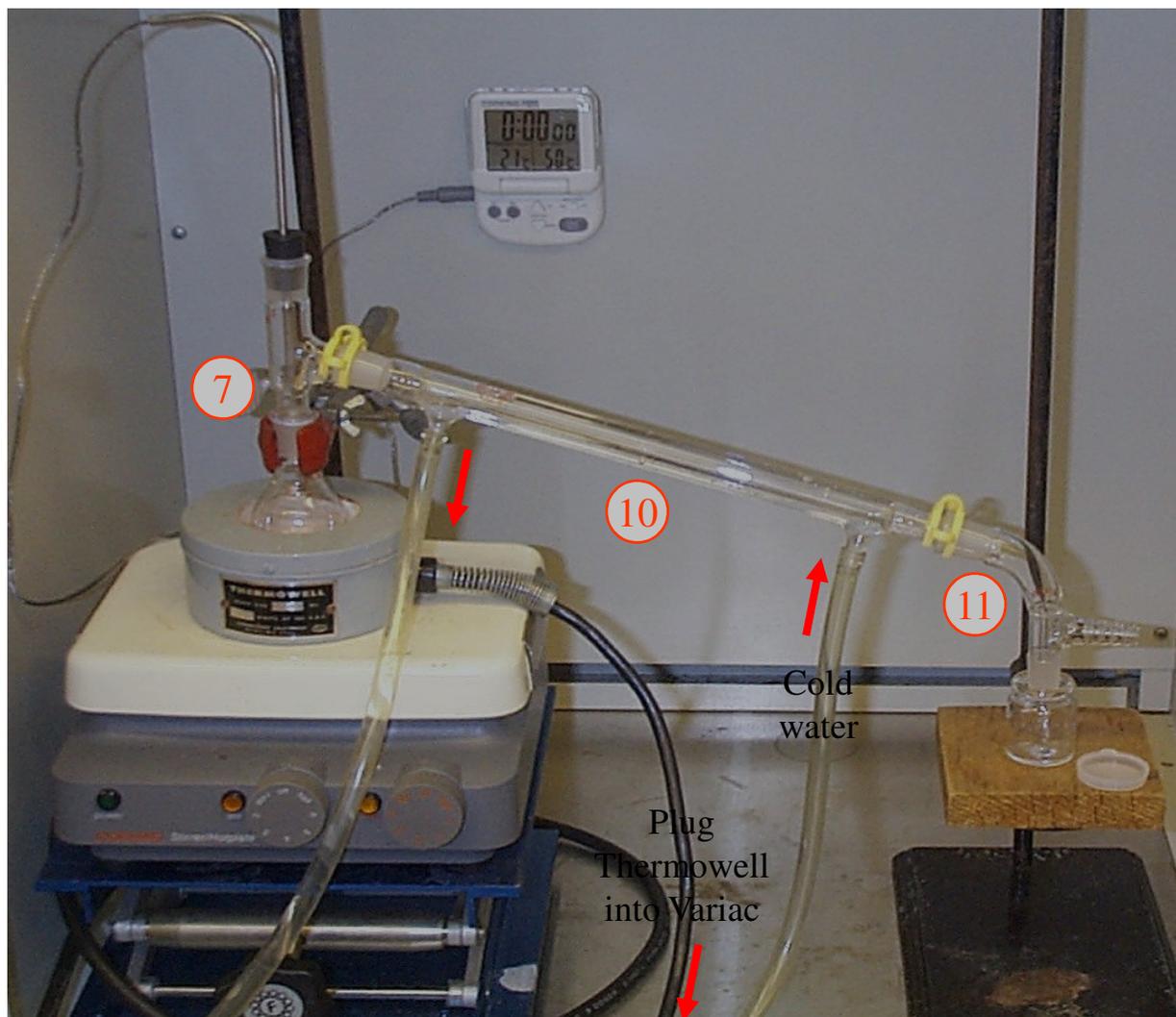
Destilação Simples



Montagens de Destilação Simples



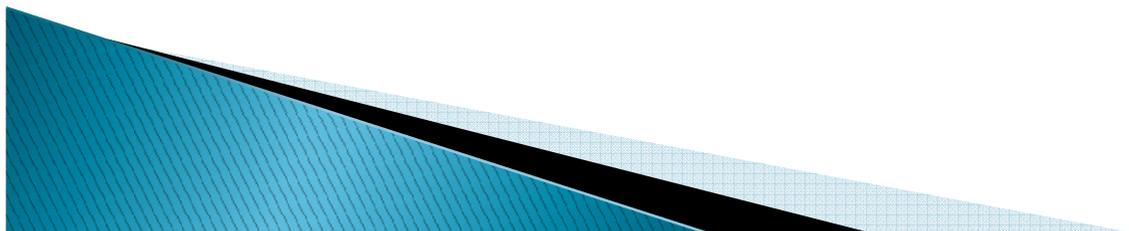
Montagens de Destilação Simples



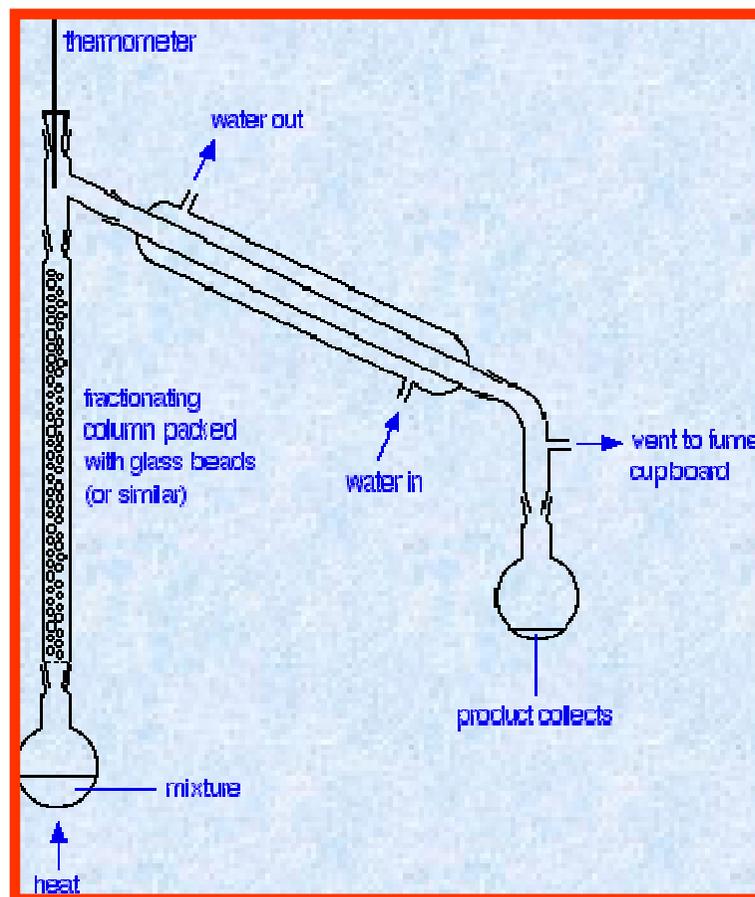
- ① ringstand
- ② lab jack
- ③ Corning hotplate/stirrer
- ④ Thermowell heating unit
- ⑤ 25-mL RB flask with stirring bar
- ⑥ metal clamp
- ⑦ three way adapter (distillation head)
- ⑧ "cooking" thermometer probe
- ⑨ plug Thermowell into Variac
- ⑩ water-cooled condenser
- ⑪ vacuum take-off adapter
- ⑫ sample vial (collector)

Dicas sobre o processo de destilação

- ▶ Compostos puros exibem uma faixa de P.E. entre 1–2°
- ▶ Nem todos os líquidos com P.E. constante são compostos puros isolados
- ▶ Termômetro situado no topo balão de destilação com o bulbo na parte inferior do lado da saída de vapor
- ▶ Nível de refluxo – anel de condensação
- ▶ Taxa de destilação deve ser de 1 gota de destilado a cada 1–2 segundos
- ▶ separações pobres
- ▶ explosões
- ▶ Impurezas voláteis são recolhidas na primeira fração (cabeça)



Equipamento para Destilação Fracionada



Equipamento para Destilação Fracionada

distillation head

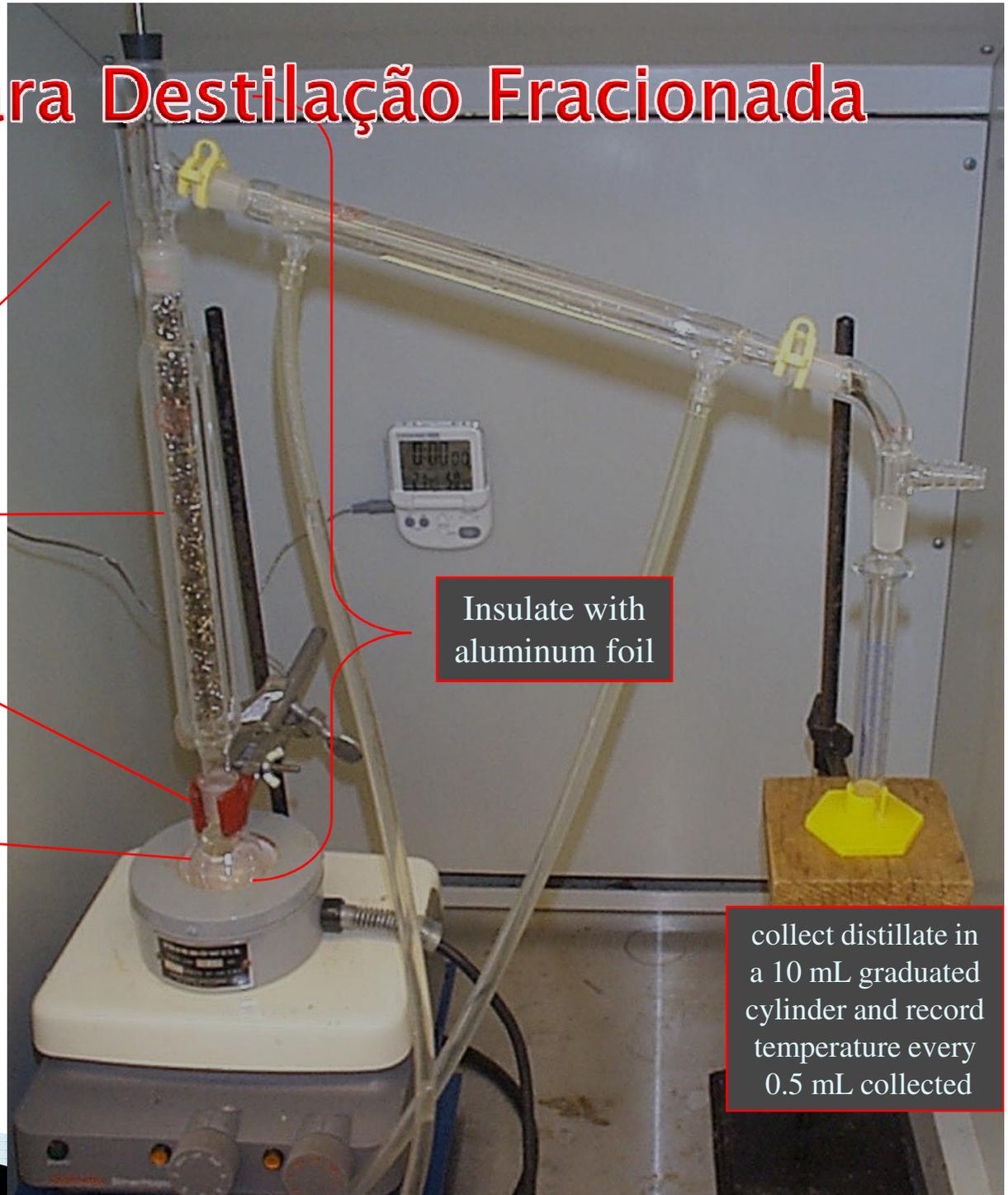
stainless-steel mesh filled
fractionating column

only one clamp is needed
to secure the whole setup

distillation pot

Insulate with
aluminum foil

collect distillate in
a 10 mL graduated
cylinder and record
temperature every
0.5 mL collected



Destilação Fracionada



**Fractionating column
inserts here**



- ▶ Empacotamento frouxo diminui a eficiência
- ▶ Empacotamento apertado causa entupimento ou afogamento
- ▶ Retire do calor, em seguida, aquecer lentamente ou re-empacotar a coluna
- ▶ Alternativas anéis de Raschig (macarrão de vidro)

Colunas de Fracionamento

1. Longa com Malha de aço inoxidável
2. Curta com Malha de aço inoxidável
3. Conta de vidro
4. Vigreux (recortes de vidro)

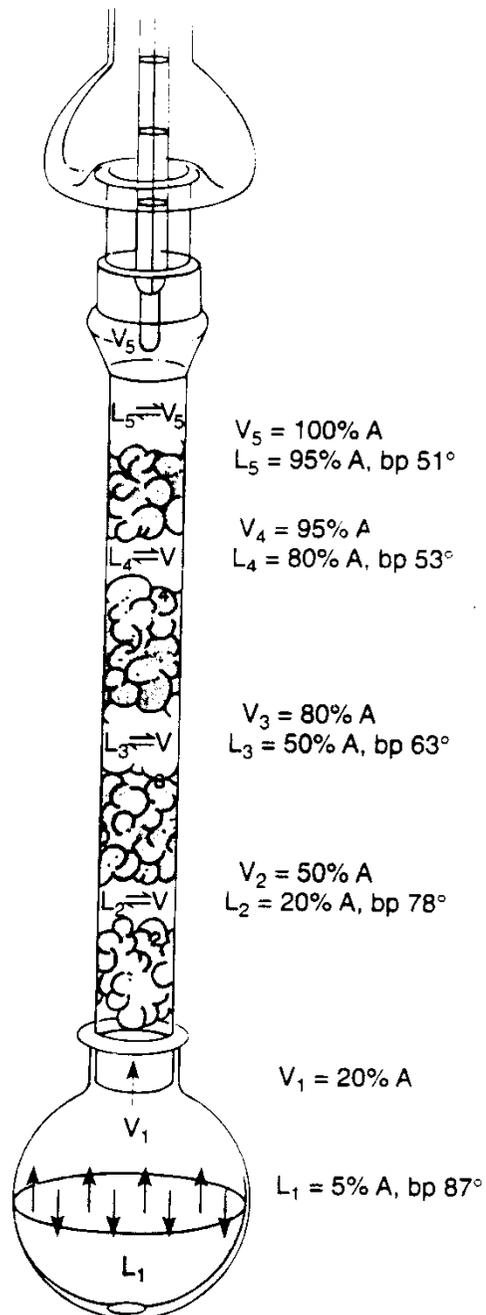
Todas melhoraram o processo de Separação aumentando área de superfície disponível para estabelecer os equilíbrios líquido-vapor



Destilação Fracionada

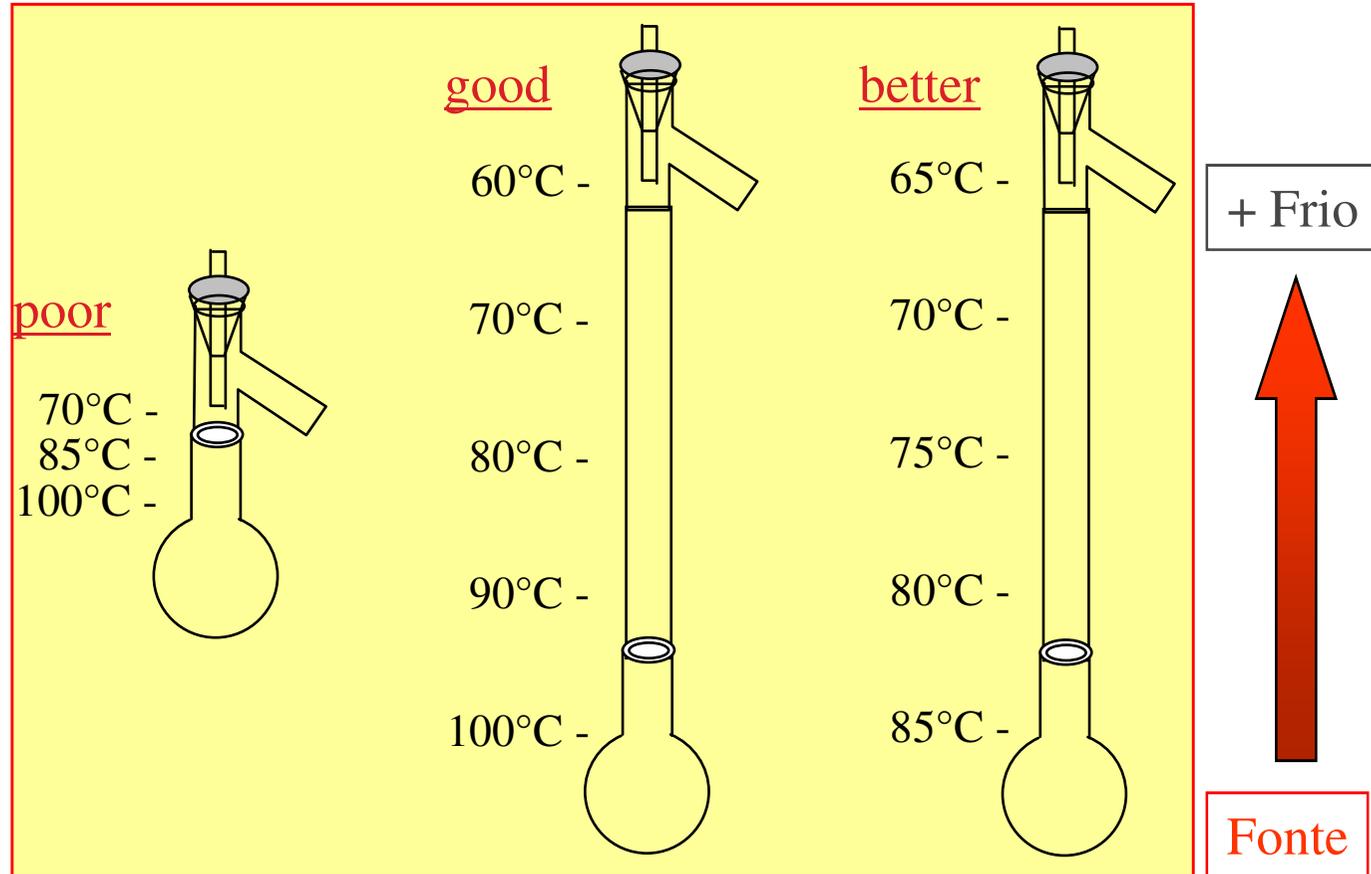
Pratos Teóricos

$$N = \frac{T_1 + T_2}{3(T_2 - T_1)}$$



Gradientes de Temperatura

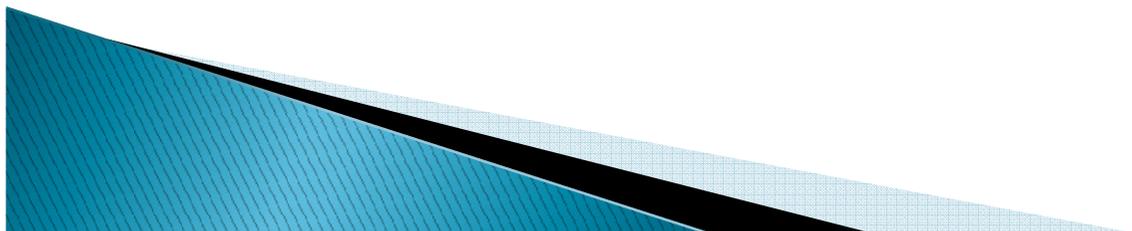
A configuração da destilação simples não fornece um gradiente de temperatura grande o suficiente para diferenciar Amostras de pontos de ebulição semelhantes.



A inserção de uma coluna de fracionamento na aparelhagem básica para a destilação simples aumenta a área de superfície interna, melhorando os equilíbrios líquido-vapor, permitindo separações mais finas / purificações de líquidos com P.E.'s próximos.

Eficiência das Colunas de Fracionamento

- ▶ Pratos Teóricos
 - Igual a um na destilação simples
 - HEPT (altura equivalente a um Prato Teórico)
- ▶ comprimento
- ▶ Empacotamento
- ▶ Retenção
- ▶ Razão de refluxo – pelo menos 5 gotas de refluxo para 1 no destilado



Destilação Simples vs. Fracionada

- Idealmente uma destilação irá separar eficientemente líquidos na ordem crescente de P.E.
- Separações incompletas (com sobreposição de amostra) ocorrem freqüentemente, especialmente com líquidos de semelhante P.E. e / ou aparelho físico de menor capacidade de fracionamento.
- Tipicamente esperar observar uma faixa bastante estável de ebulição entre 2–5 ° C para recolher a maioria dos destilado (faixas mais largas de ebulição indicam amostras menos puras).

<u>método</u>	<u>Diferença de P.E.</u>	<u>Uso mais Comum</u>
Destilação Simples	50°C ou mais	Limpeza inicial de amostras
Destilação Fracionada	10°C ou mais	Separações mais Finas

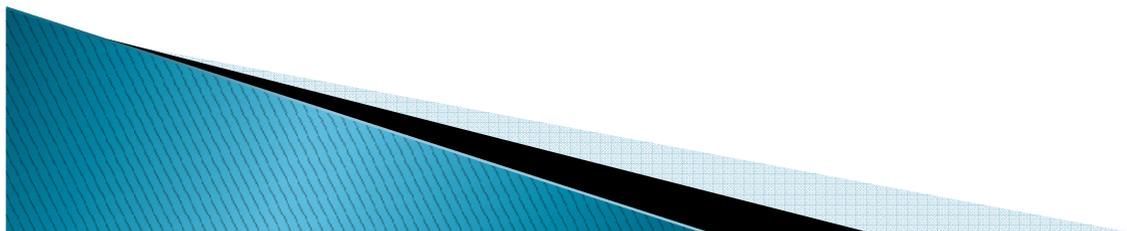
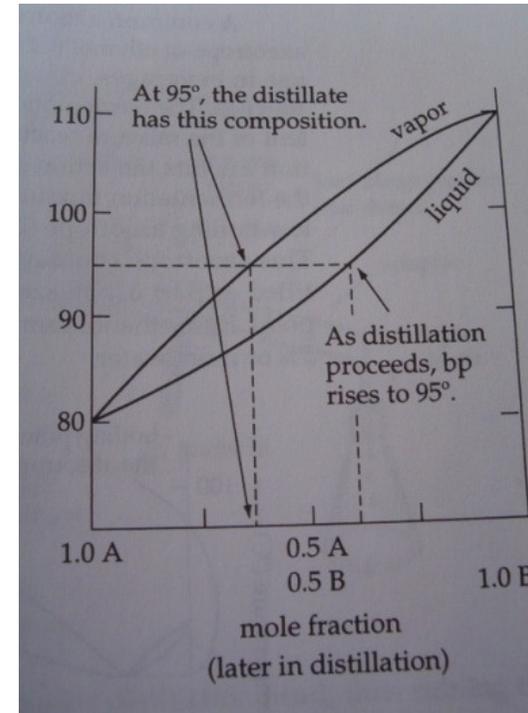
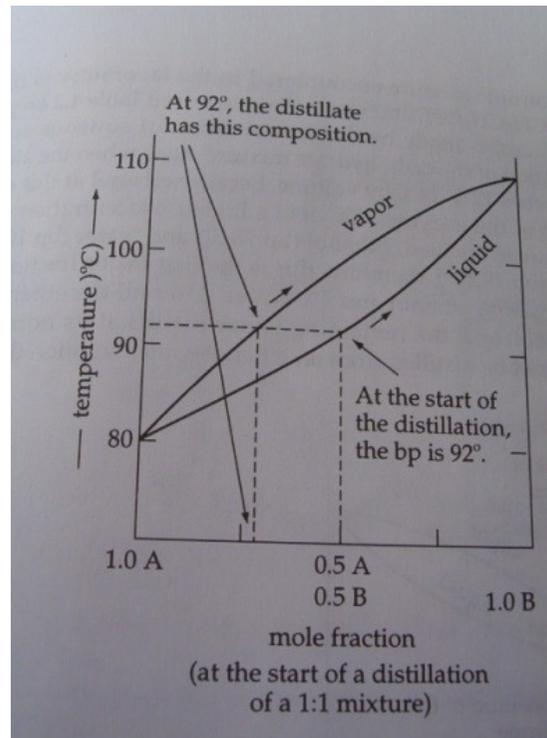


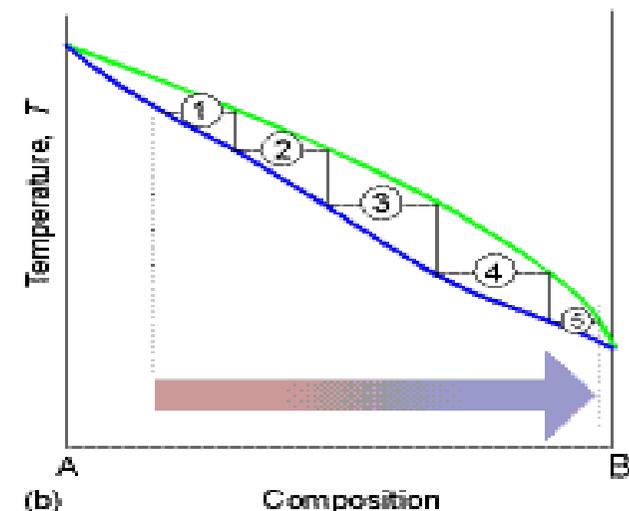
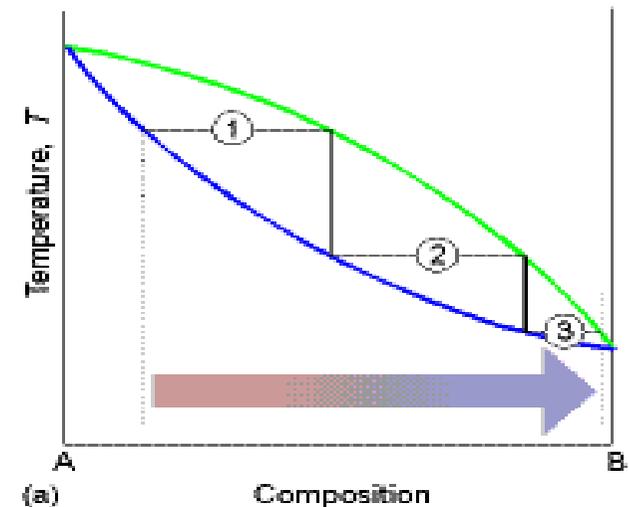
Diagrama de Fases



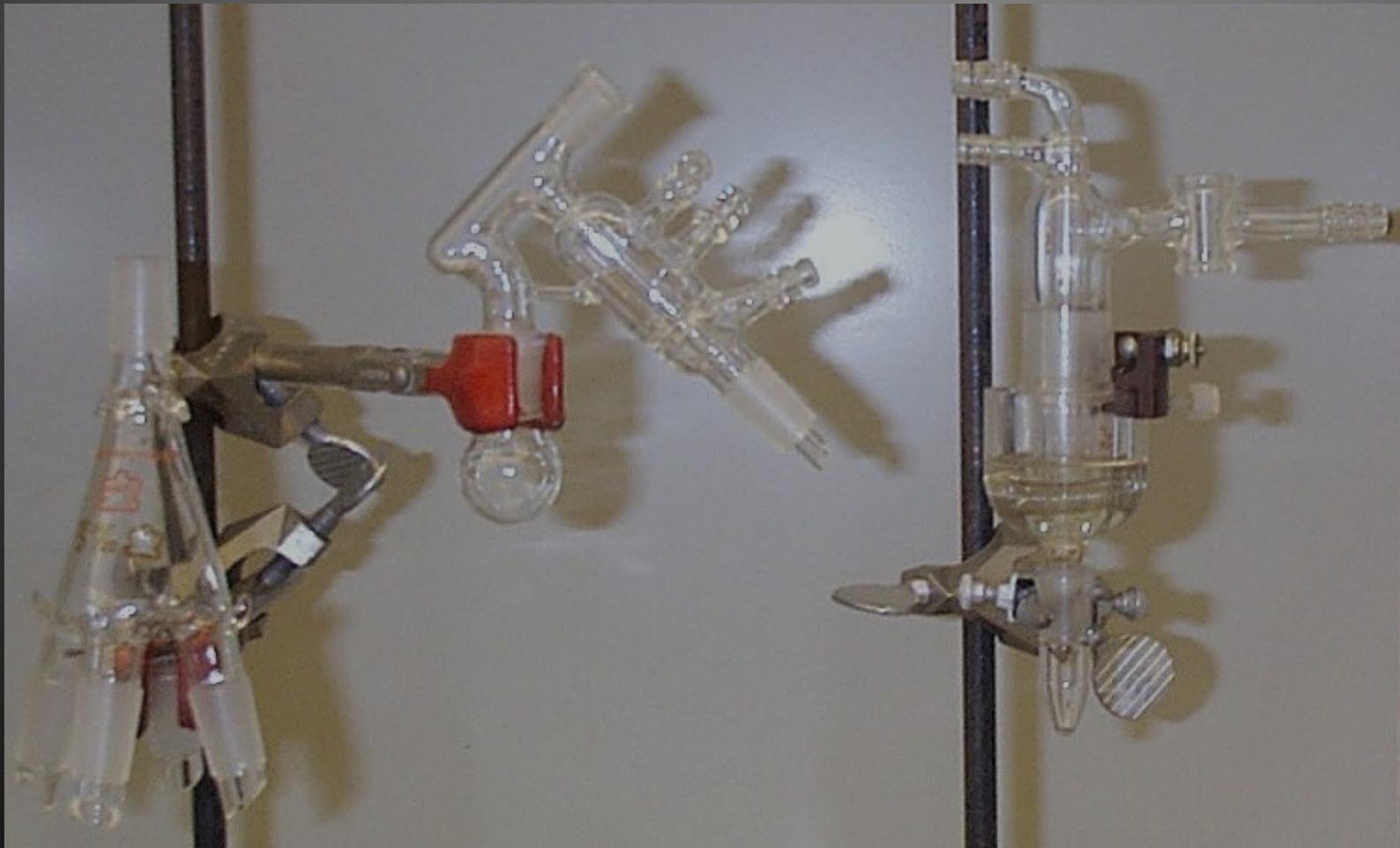
- ▶ Resultado da mudança de composição
 - Aumento constante do P.E.
 - Destilado contendo progressivamente menos A e mais B
- ▶ A puro não pode ser destilado neste exemplo
 - Necessita destilação fracionada

Diagramas de Destilação

- ▶ Os diagramas à direita seguem uma destilação.
- ▶ Em (a) existem 3 pratos teóricos, correspondentes a três vaporizações com a condensação do primeiro vapor formado.
- ▶ Em (b) há 5 pratos teóricos.
- ▶ B [Quase] puro pode ser eventualmente separado no destilado e A [quase] puro no resíduo.



Vidraria Especializada para Destilação



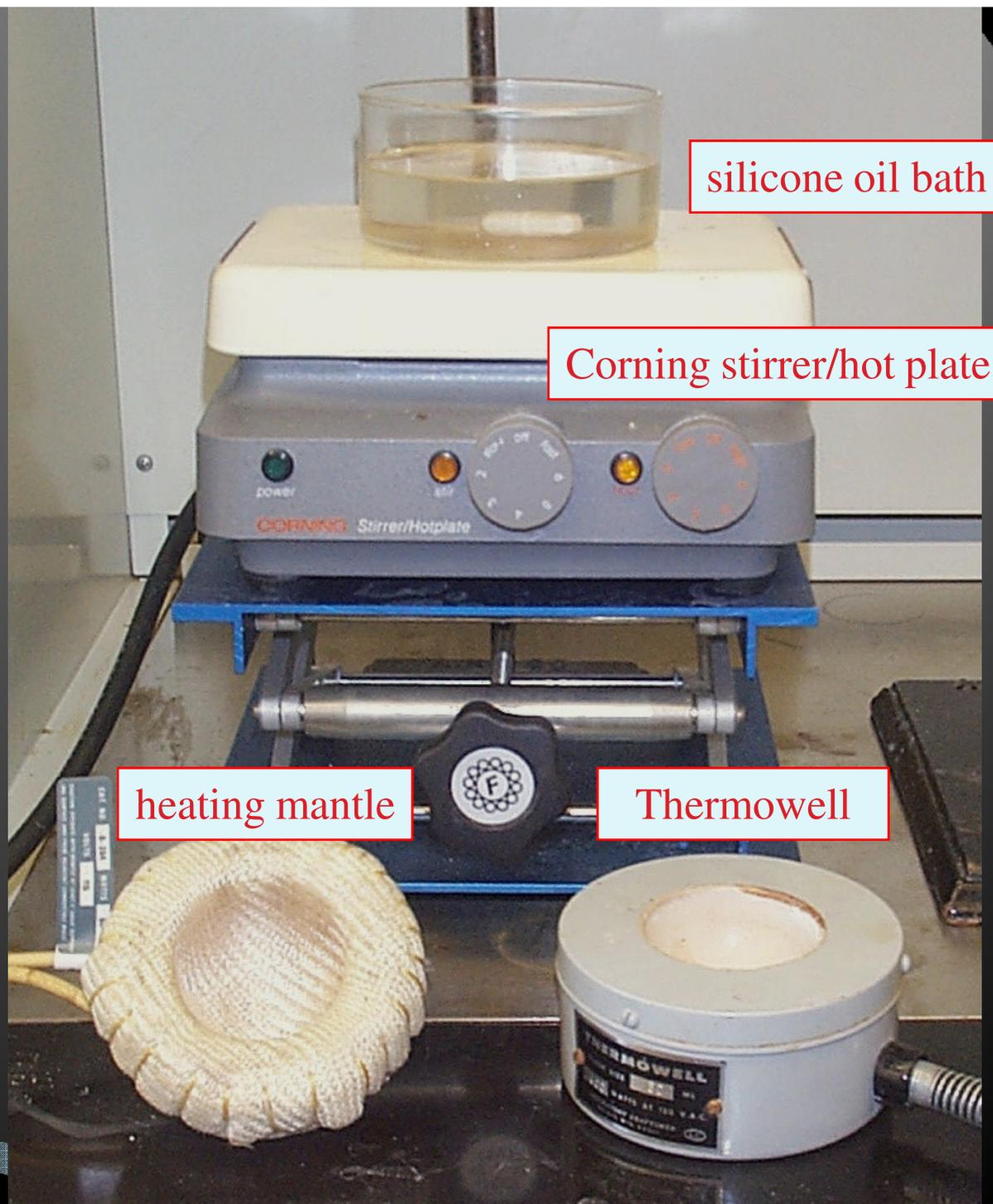
distillation cow

short-path distilling unit

microdistillation unit

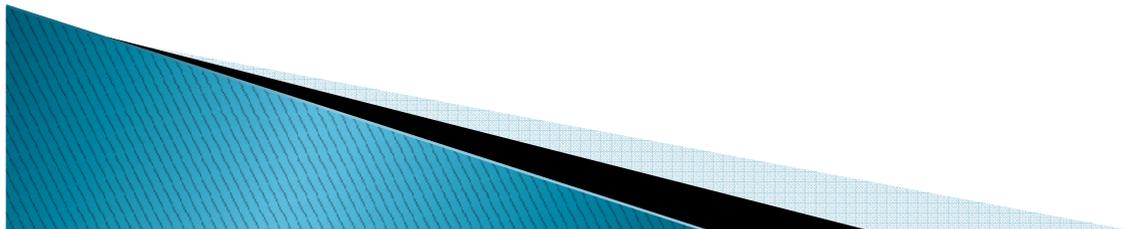
Aparelhos de Aquecimento

Um banho de óleo de silicone com agitação, aquecido numa placa quente, irá distribuir o calor de forma mais equilibrada e a temperatura pode ser controlada diretamente por um termômetro.



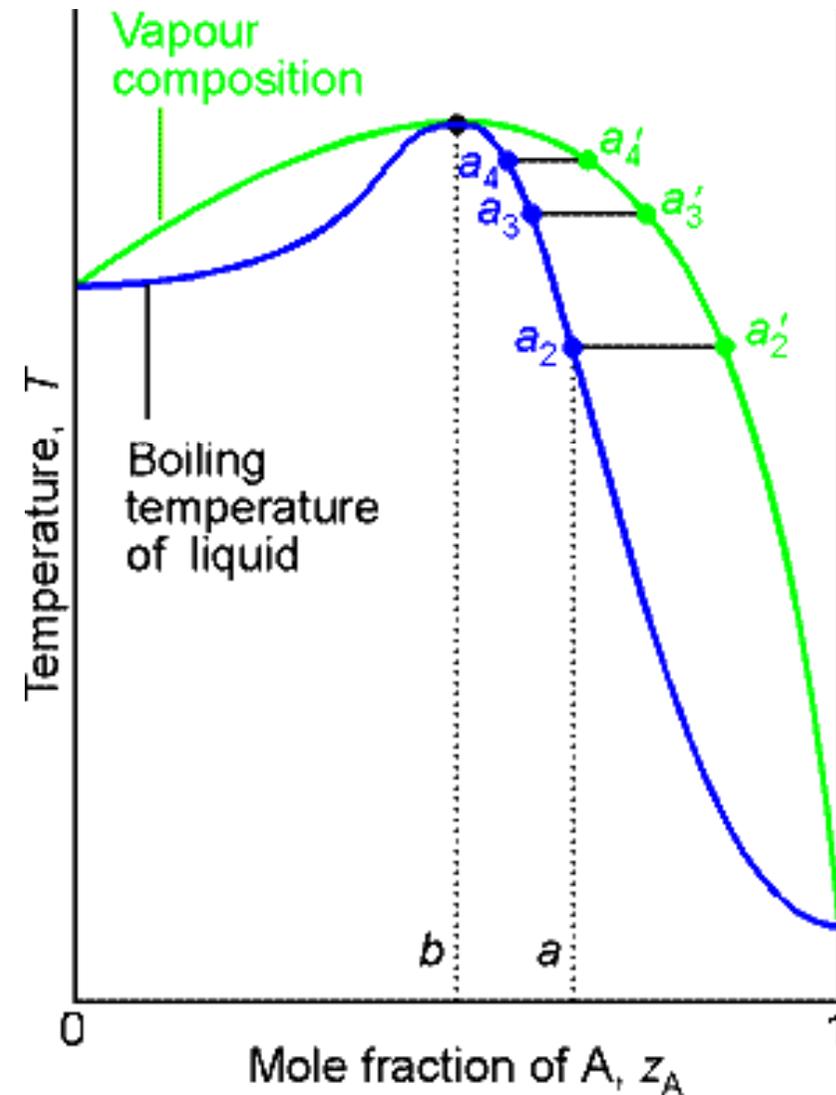
Azeótopos

- ▶ Muitas misturas binárias não seguem a lei de Raoult
- ▶ Azeótropo – uma mistura que destila com um ponto de ebulição e composição constantes
- ▶ Azeótropo de baixa ebulição destila antes de qualquer componente puro em excesso



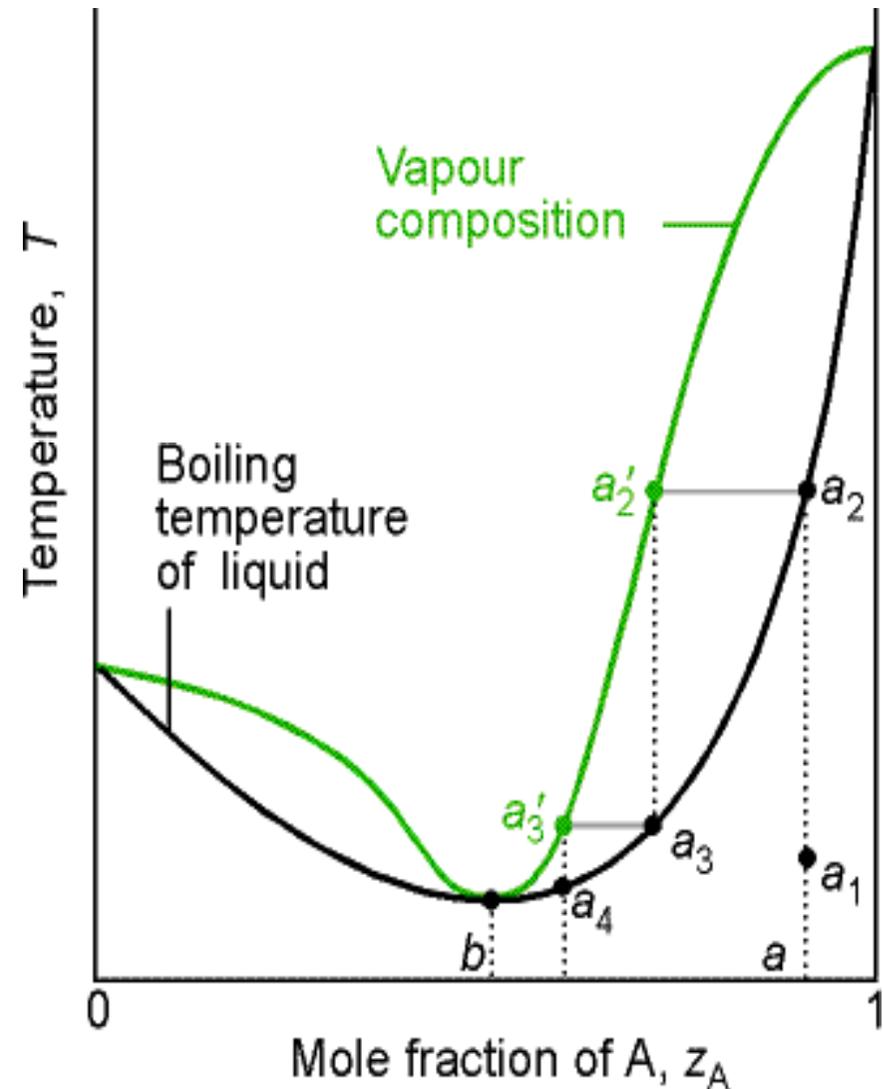
Soluções Não-ideais I

- ▶ À direita é um diagrama de T-z para um sistema que mostra um desvio negativo da lei de Raoult.
- ▶ No ponto máximo temos a composição do azeótropo.



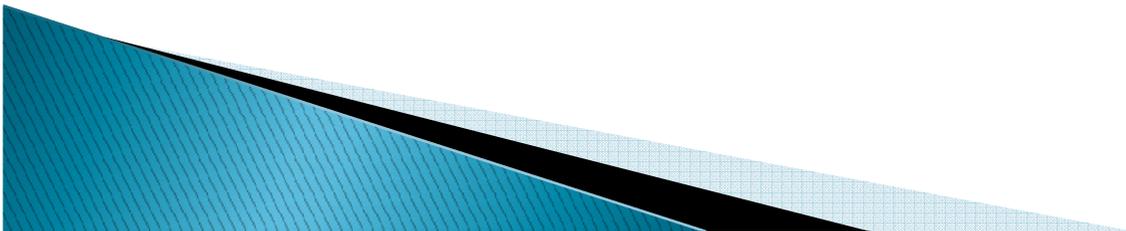
Soluções Não-ideais II

- ▶ À direita é um diagrama de T - z para um sistema que mostra um desvio positivo da lei de Raoult.
- ▶ No ponto mínimo temos a composição do azeótropo.

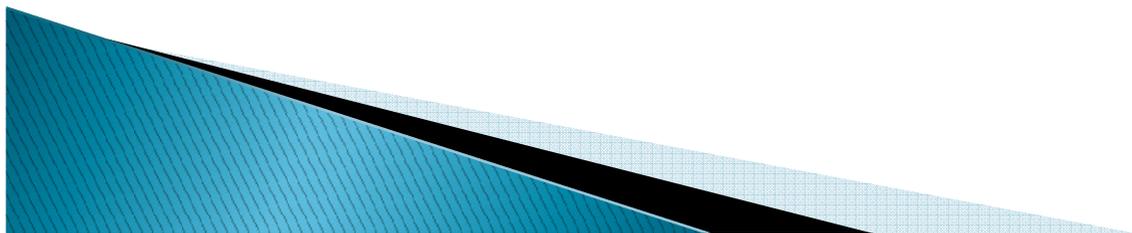
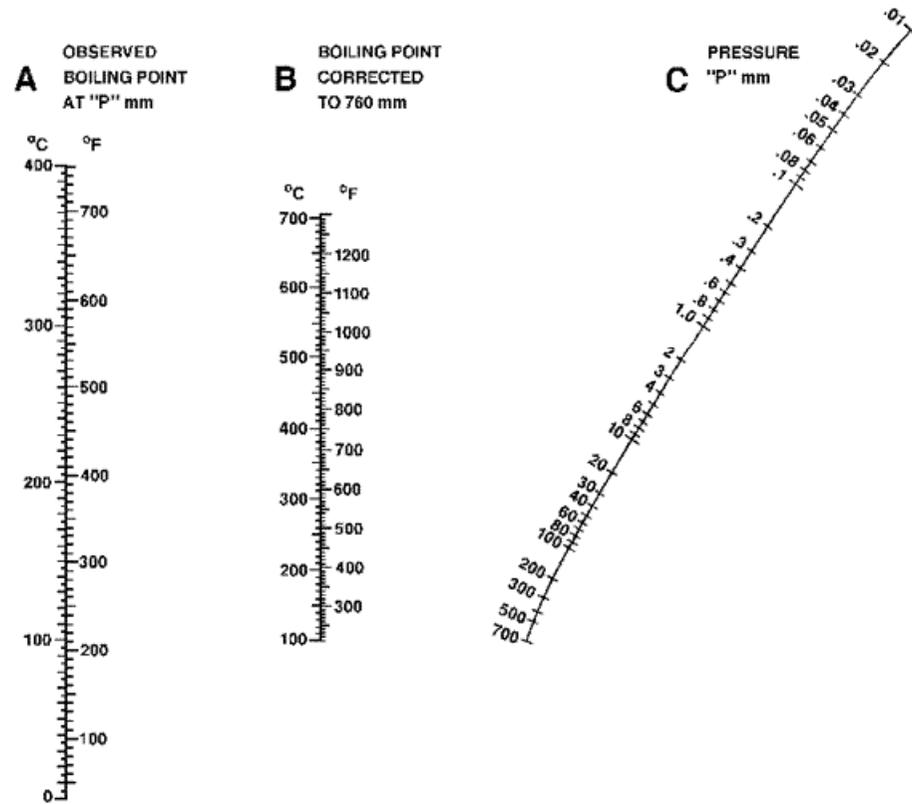


Destilação à Vácuo

- ▶ é usada quando as substâncias têm pontos de ebulição elevados.
- ▶ Para destilar estas substâncias com pontos de ebulição elevados, a destilação de vácuo reduz a pressão.



Nomogramas



Equipamento para destilação a vácuo

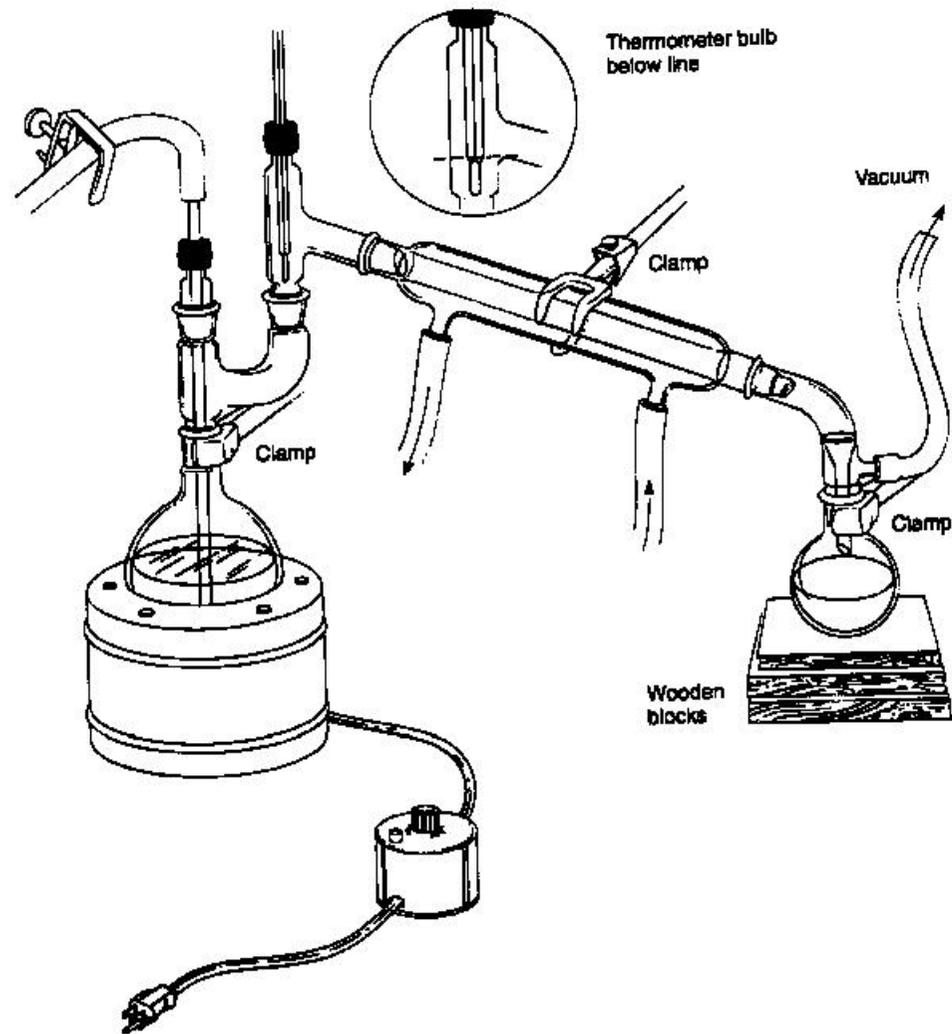
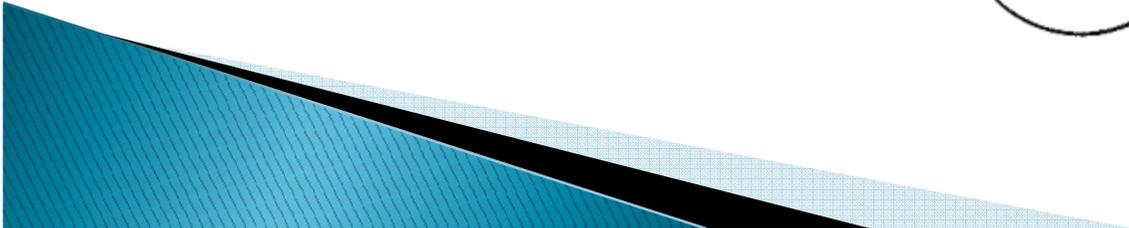
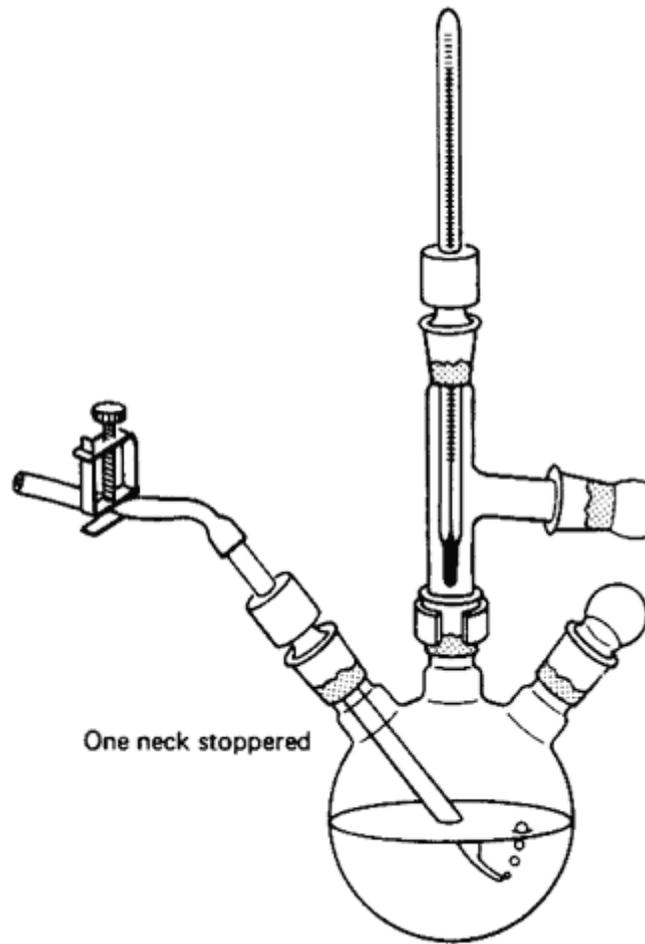
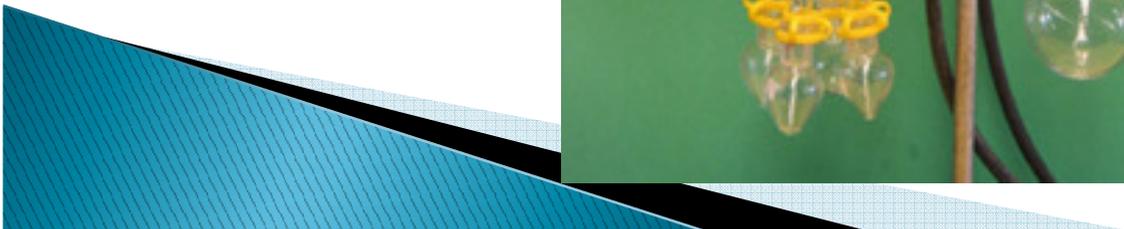
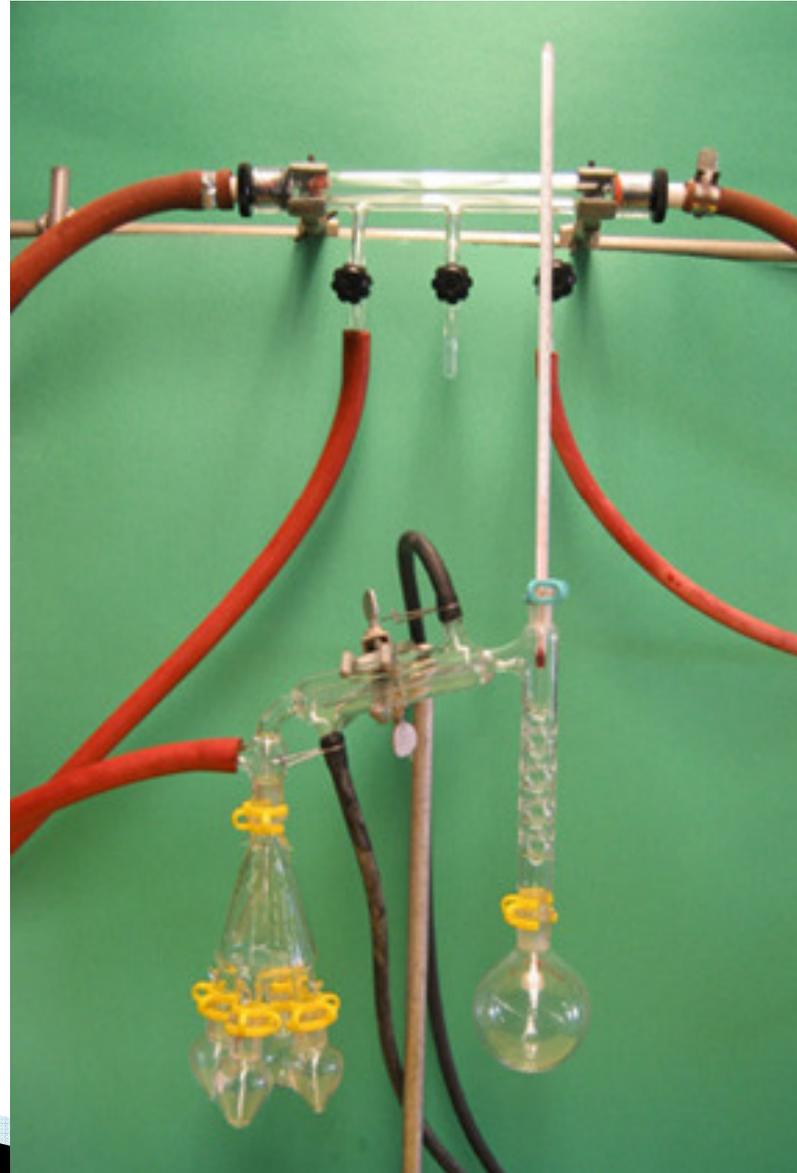


Figure 9.6 Macroscale vacuum distillation using the standard organic laboratory kit.

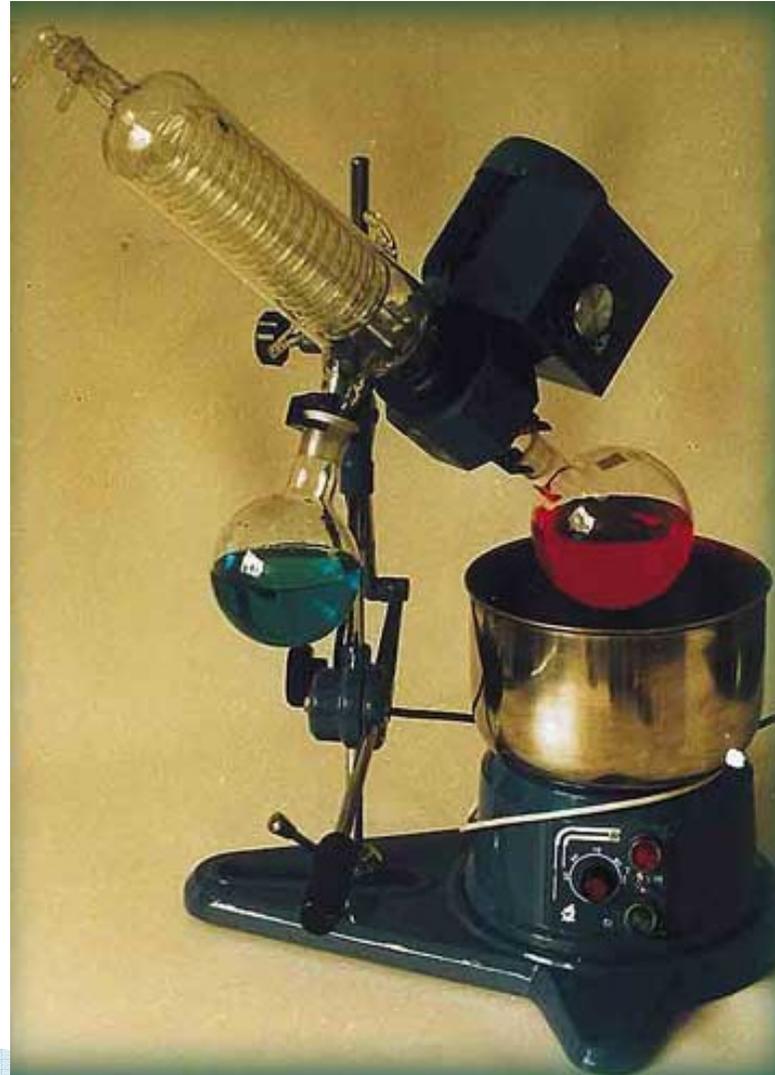
Equipamento para destilação a vácuo



Equipamento para destilação a vácuo

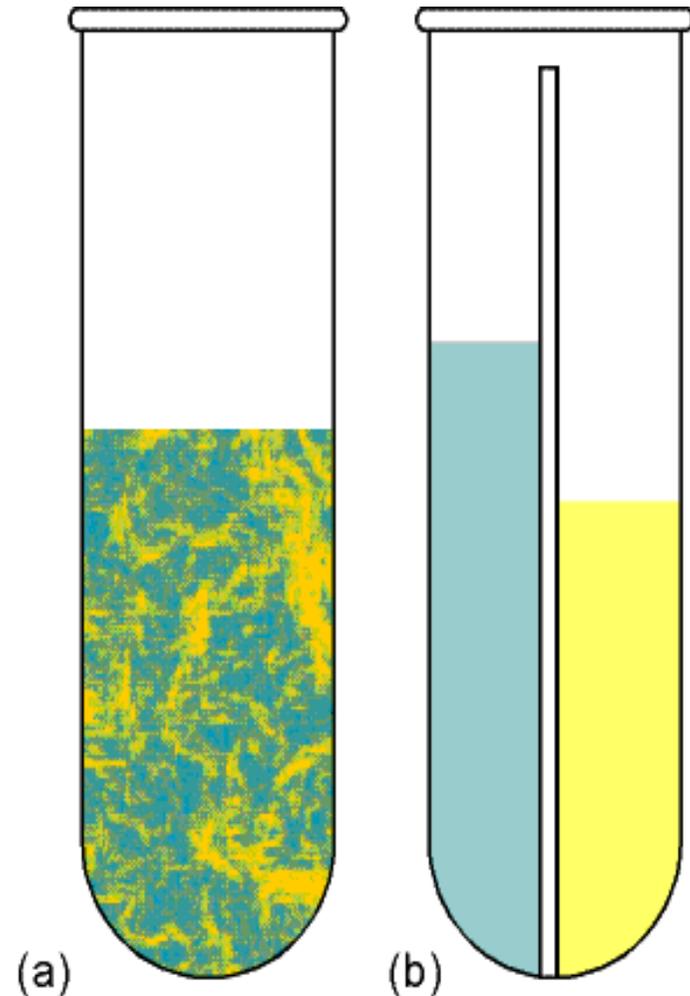


Equipamento para destilação a vácuo



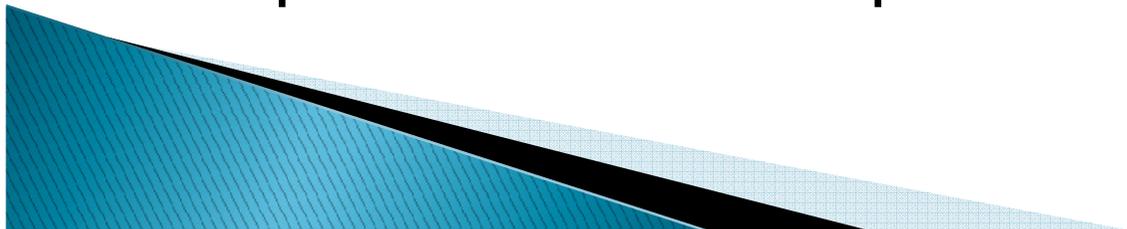
Líquidos completamente Imiscíveis

- ▶ Quando dois líquidos imiscíveis são agitados em conjunto, a pressão de vapor total de $p = p_A^* + p_B^*$.
- ▶ Lei de Dalton das pressões parciais
 $P_{\text{total}} = P_A + P_B$
- ▶ AMBOS entrarão em ebulição quando a pressão total = pressão atmosférica.
- ▶ Para que isto ocorra, deve haver íntima mistura dos líquidos, como em (a), mas NÃO em (b).



Destilação por Arraste a Vapor d'água

- ▶ O fato de que $p = p_A^* + p_B^*$ para líquidos imiscíveis é a base da **destilação a vapor**.
- ▶ Destilação a vapor permite que os óleos e outros compostos orgânicos insolúveis em água possam ser destilados a uma temperatura mais baixa do que o seu ponto de ebulição normal.
 - Muitos compostos orgânicos são sensíveis ao calor e podem se decompor antes de entrarem em ebulição.
- ▶ A desvantagem é que a composição do destilado fica proporcional às pressões de vapor dos seus componentes.



Destilação por Arraste a Vapor d'água

- **Água + Líquido Orgânico imiscível**
- **Ebulição inicia quando:**

$$P_{Water} + P_{Org.Liq.} = P_T$$

onde P_T é normalmente 760 mm

- **O destilado será imiscível uma mistura de água+ composto orgânico**

Um pouco de Cálculos...

$$PV = nRT \text{ (Ideal Gas Law)}$$

$$\frac{P_{aa}}{P_{H_2O}} = \frac{\left(\frac{n_{aa} \cancel{RT}}{\cancel{V}}\right)}{\left(\frac{n_{H_2O} \cancel{RT}}{\cancel{V}}\right)}$$

$$\frac{P_{aa}}{P_{H_2O}} = \frac{n_{aa}}{n_{H_2O}}$$

$$n \text{ (mol)} = \frac{m \text{ (g)}}{mw \text{ (g/mol)}}$$

Combine

$$\frac{P_{aa}}{P_{H_2O}} = \frac{\left(\frac{m_{aa}}{mw_{aa}}\right)}{\left(\frac{m_{H_2O}}{mw_{H_2O}}\right)}$$

Rearrange

$$\frac{m_{aa}}{m_{H_2O}} = \frac{P_{aa} \cdot mw_{aa}}{P_{H_2O} \cdot mw_{H_2O}}$$

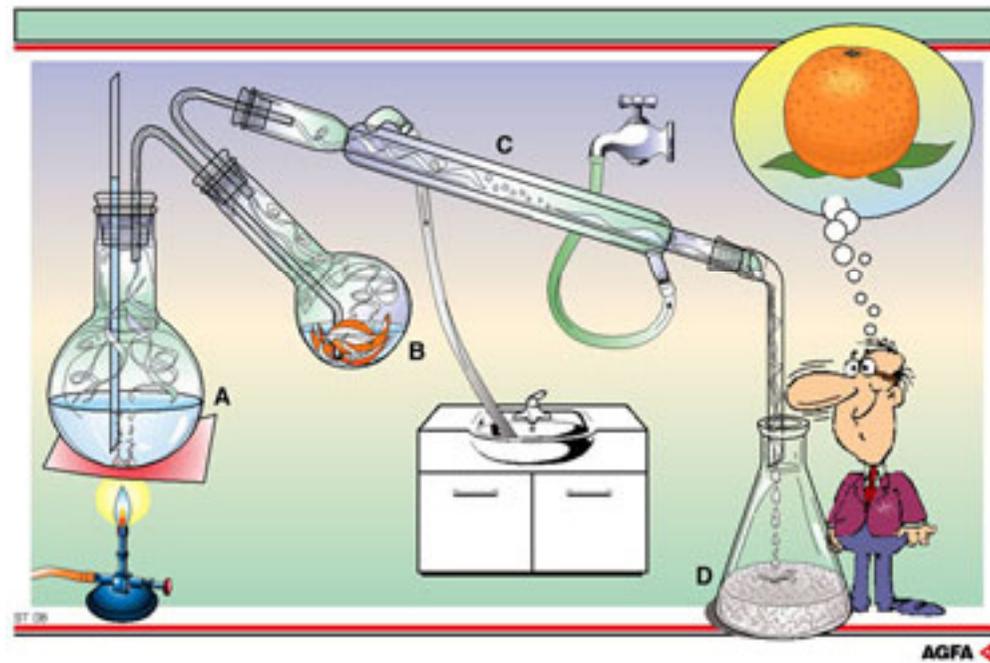
We also want...

$$\frac{V_{aa}}{V_{H_2O}} = ?$$

HINT: $V \text{ (ml)} = \frac{m \text{ (g)}}{d \text{ (g/ml)}}$

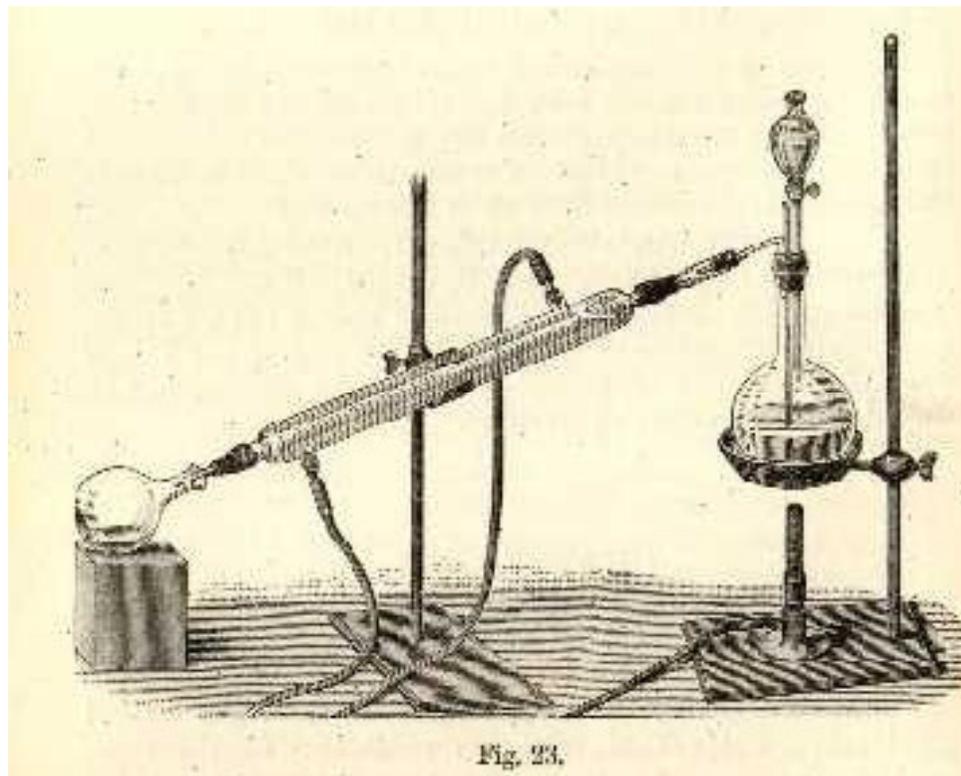
Destilação por Arraste a Vapor d'água

Equipamento mais para laboratórios



Destilação por Arraste a Vapor d'água

Variações

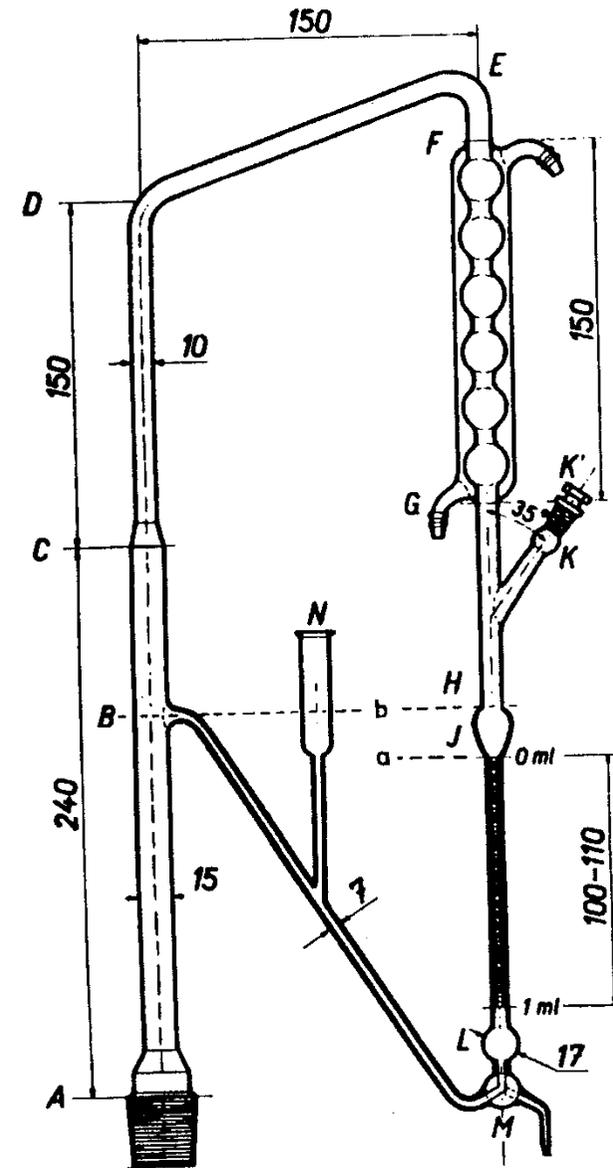


Organic Chemistry, W. H Perkin and F. Stanley Kipping, W. R. Chambers, London, 1911.

Destilação por Arraste a Vapor d'água

Variações

□Aparelho de Clevenger



*Appareil pour la détermination des huiles essentielles
dans les drogues végétales
Dimensions en millimètres*

Pharmacopée européenne,
2^e édition

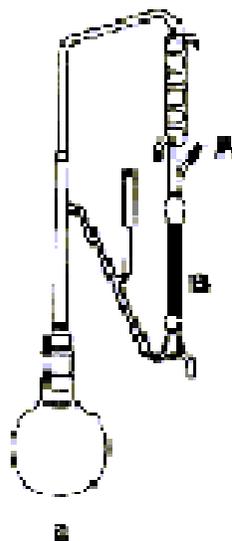
Destilação por Arraste a Vapor d'água

Variações

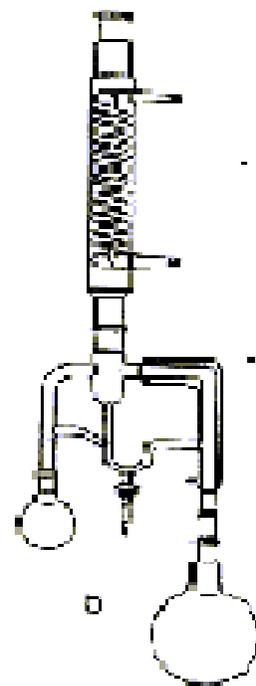
- Tipo Clevenger
(Variação)



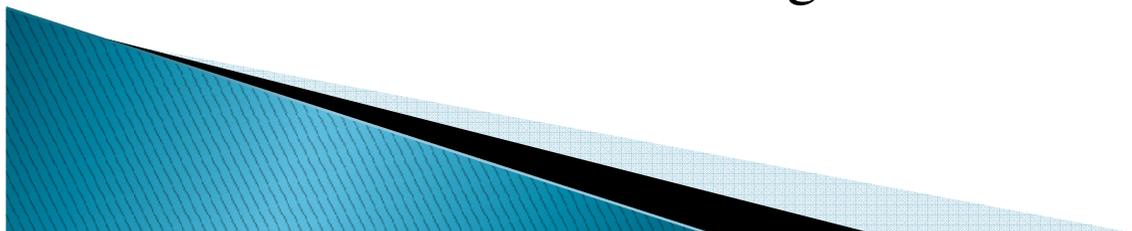
Aparelhagem para arraste-à-vapor no laboratório



Clevenger

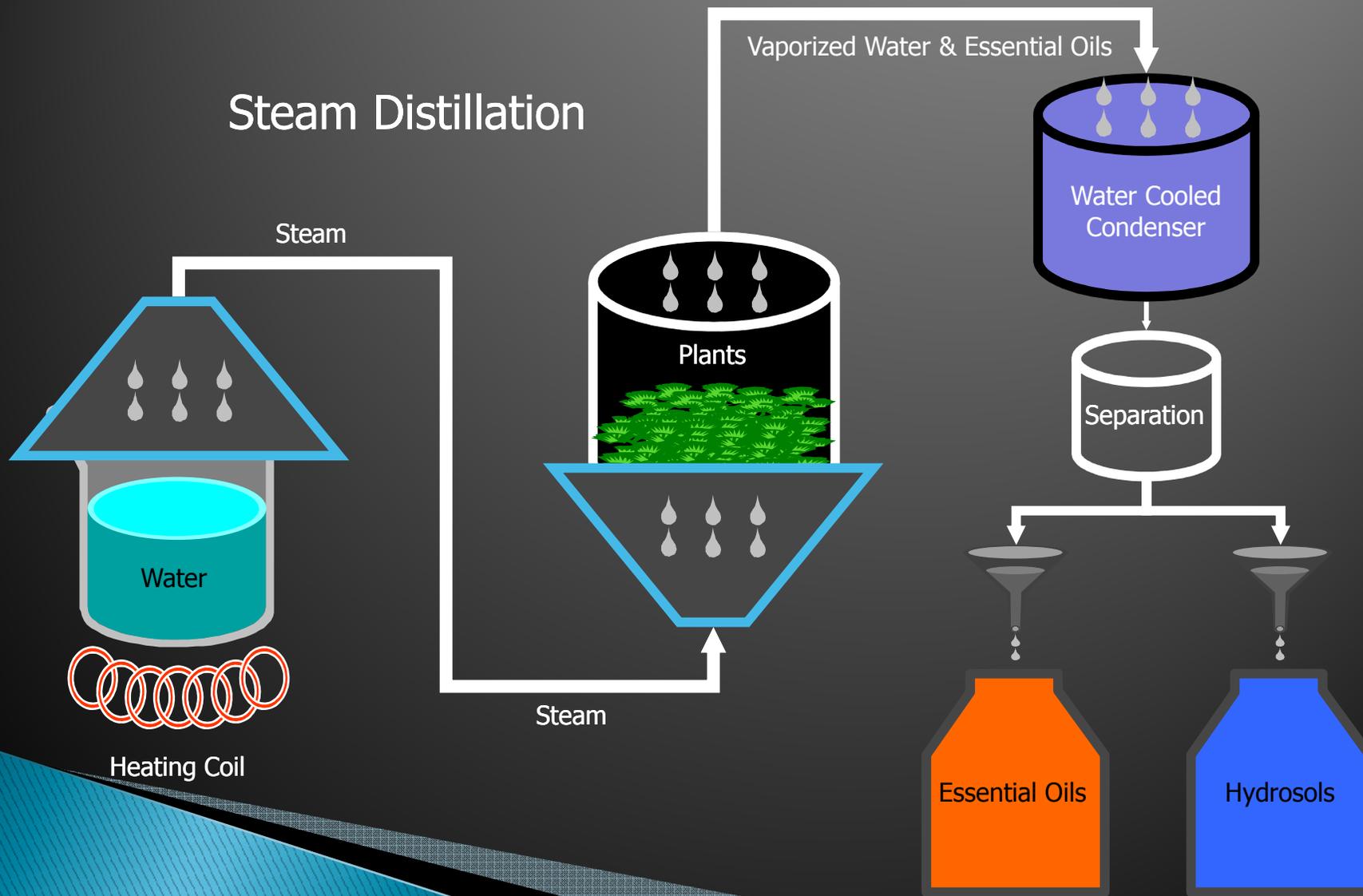


Likens-Nickerson



Destilação / Extração

Steam Distillation



Aparelhagem Industrial

