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.

Characteristics of Distillation

- Boiling point – temperature at which vapor pressure equals the external pressure
  - Higher vapor pressure = lower boiling point
- Boiling point measured by determining the temperature of the vapor
- If the external pressure changes, the boiling point changes
  - Lower external pressure = lower boiling point

Distillation of Mixtures

- Miscible liquids A and B with b.p. differing by more than 100° can be separated by simple distillation
  - Unusual in the lab
- A and B distill together
  - Lower-boiling distillate rich in A, not pure A
  - Higher-boiling distillate rich in B, but not pure B

Raoult's Law

- **Raoult's Law:**

  In a solution of two miscible liquids (A & B) the partial pressure of component "A" (P_A) in the solution equals the partial pressure of pure "A" (P_A^o) times its mole fraction (N_A)

- **It works only to Ideal solution**

Dalton's Law and Raoult's Law

- Dalton's law of partial pressures

  $P_{total} = P_A + P_B$

- Mole fraction X

  $$X_A = \frac{\text{moles of A}}{\text{moles of A + moles of B}}$$

  $$X_B = \frac{\text{moles of B}}{\text{moles of A + moles of B}}$$

- Raoult's Law

  $P_A = X_A P_A^o$ and $P_B = X_B P_B^o$

  $P_{total} = X_A P_A^o + X_B P_B^o$

Types of Distillation

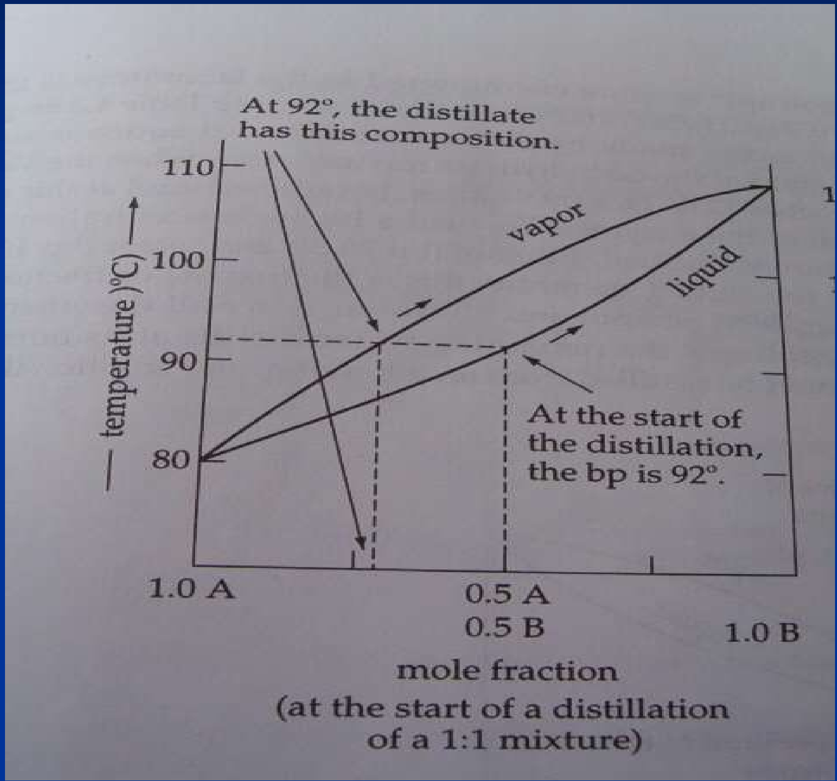
- Simple Distillation.
- Fractional Distillation
- Vacuum Distillation

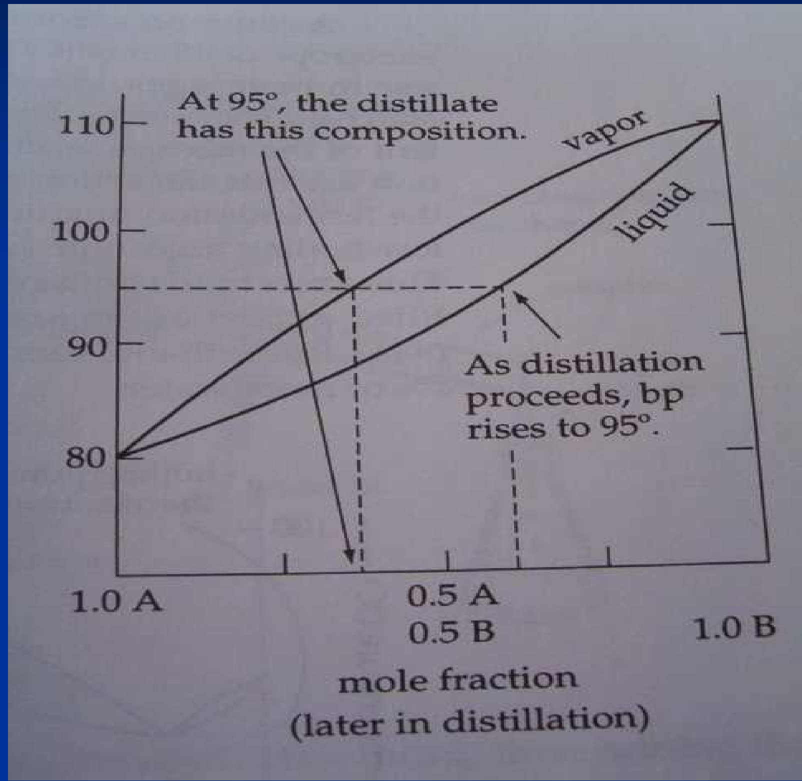
} **Raoult's Law**

- Steam Distillation.

} **Dalton's Law**

Boiling-point-composition Diagram

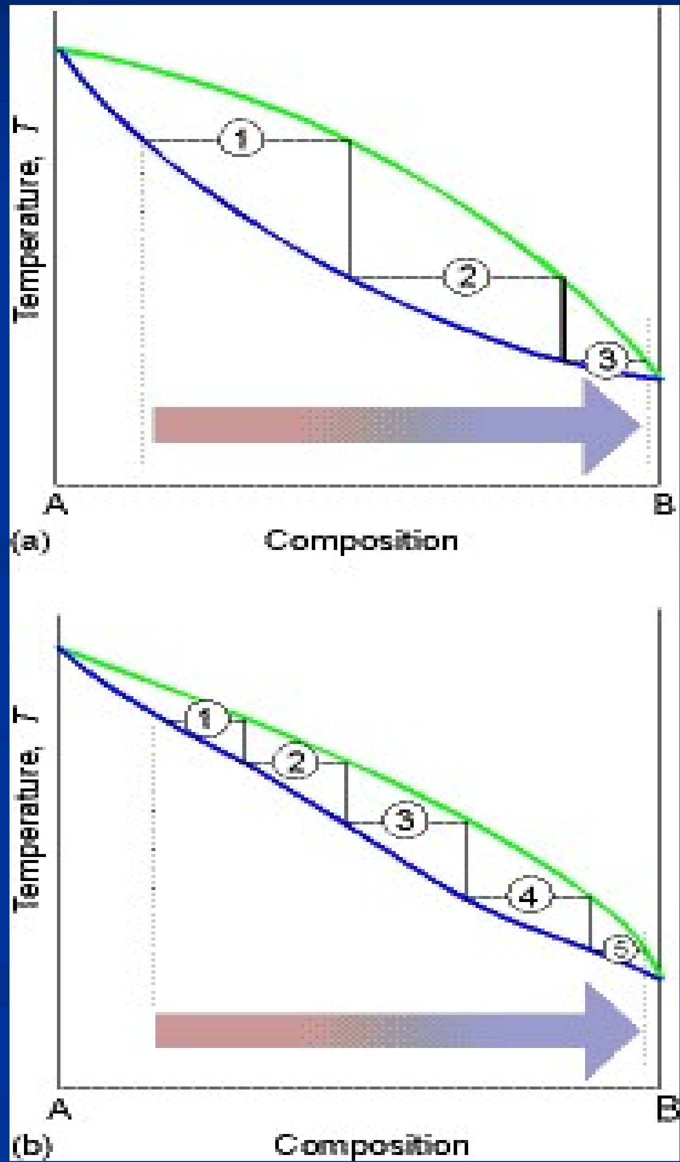


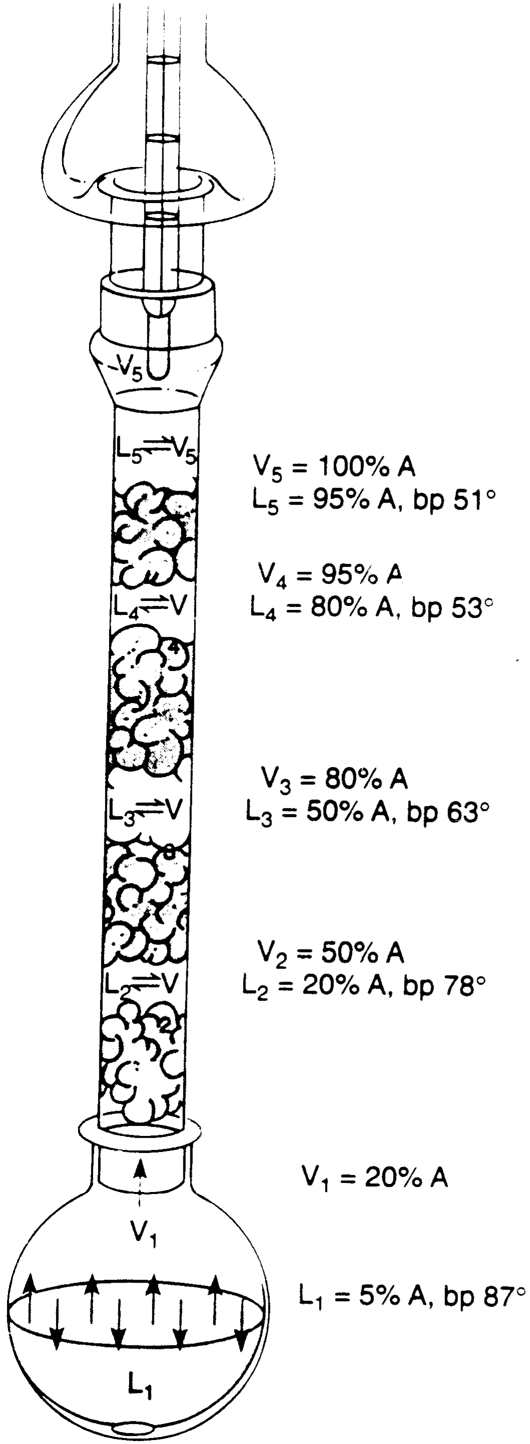


- Results of changing compositions
  - Steady increase in the boiling point
  - Distillate containing progressively less A and more B
- Pure A could not be distilled in this example
  - Fractional distillation developed

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.



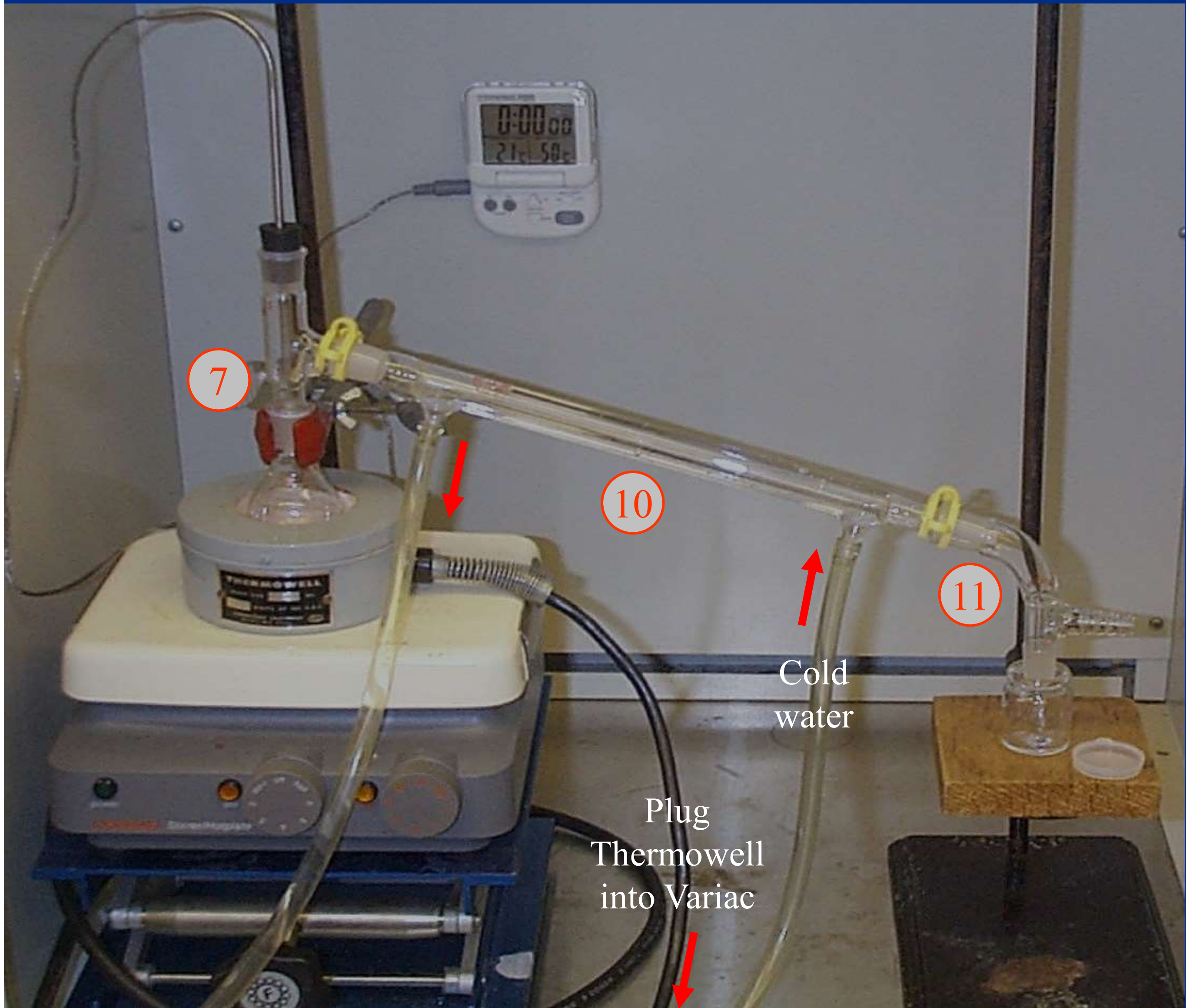


Fractional Distillation

Theoretical Plates

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

Simple Distillation Setup



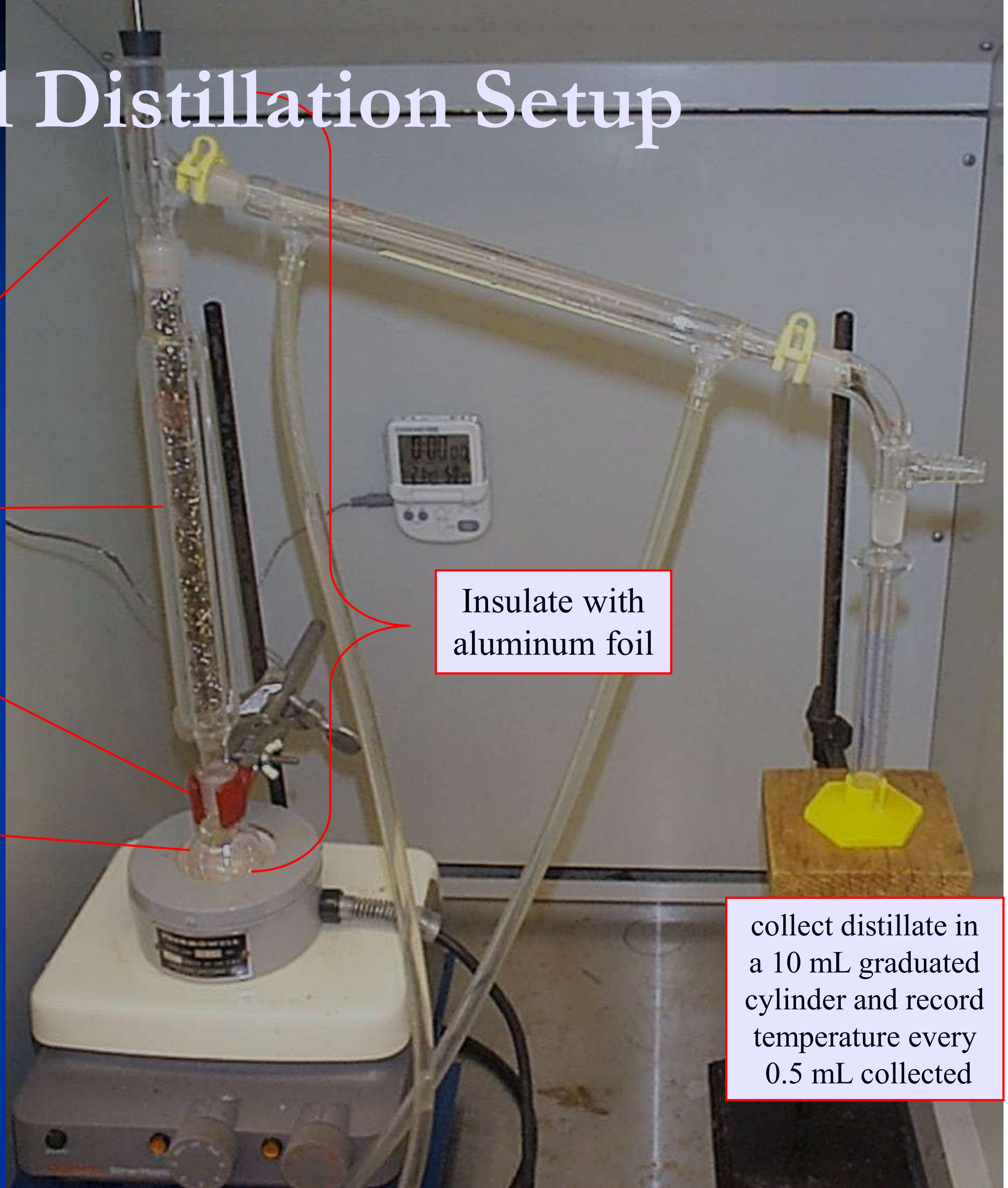
1. ringstand
2. lab jack
3. Corning hotplate/stirrer
4. Thermowell heating unit
5. 25-mL RB flask with stirring bar
6. metal clamp
7. three way adapter (distillation head)
8. "cooking" thermometer probe
9. plastic Keck clips (2)
10. water-cooled condenser
11. vacuum take-off adapter
12. sample vial (collector)

Simple vs. Fractional Distillation

- Ideally a distillation will efficiently separate liquids in the order of increasing bp's.
- Actually incomplete separations (with sample overlap) often occur, especially with liquids of similar bp's and/or physical apparatus of lesser fractionating capability.
- Typically expect to observe a fairly steady boiling range of 2-5°C for the collection of the majority of distillate (broader boiling ranges indicate less pure samples).

method	bp difference	typical use
simple distillation	50°C or more	initial sample clean up
fractional distillation	10°C or more	finer separations

Fractional Distillation Setup

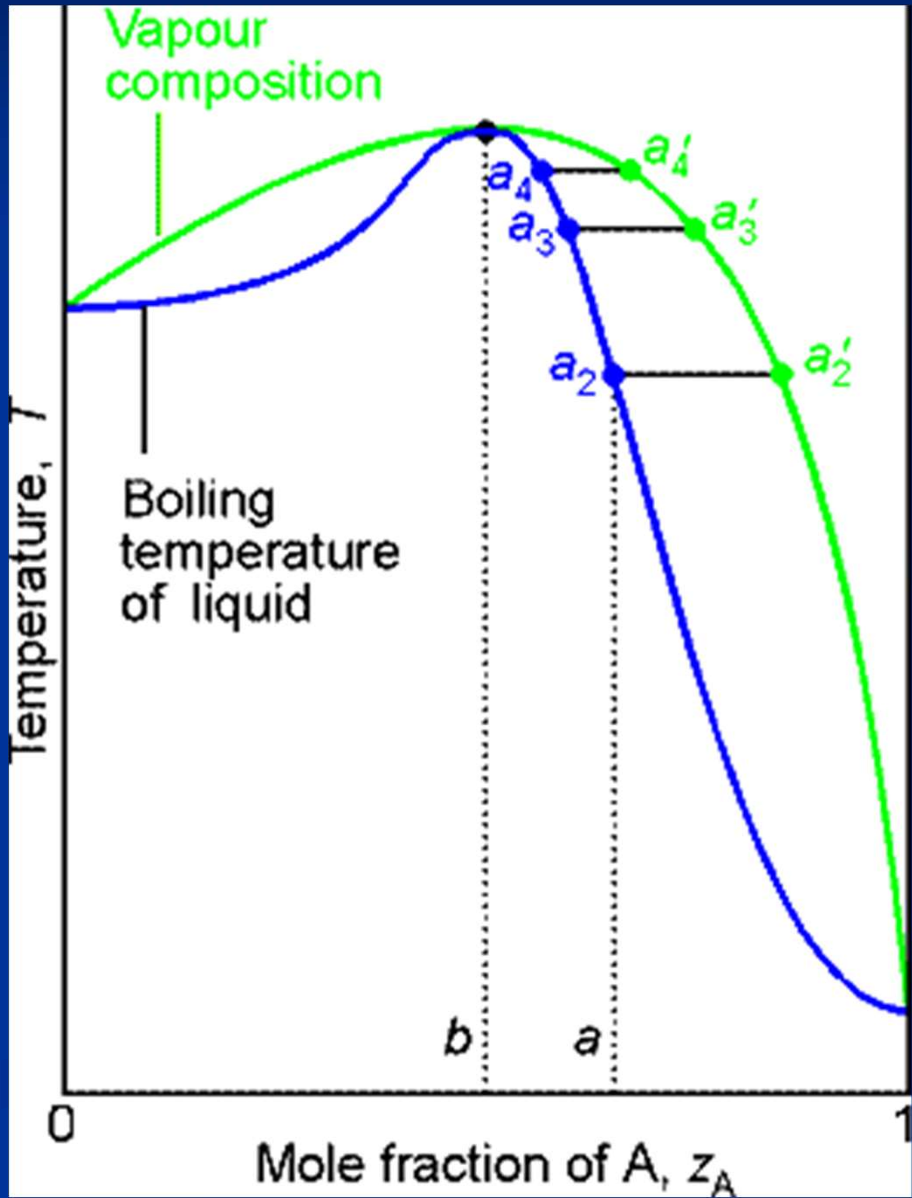


Azeotropes

- Many binary mixtures do not follow Raoult's law
- Azeotrope – a mixture that distills at a constant boiling point and composition
  - Lower-boiling azeotrope distills before any pure component in excess

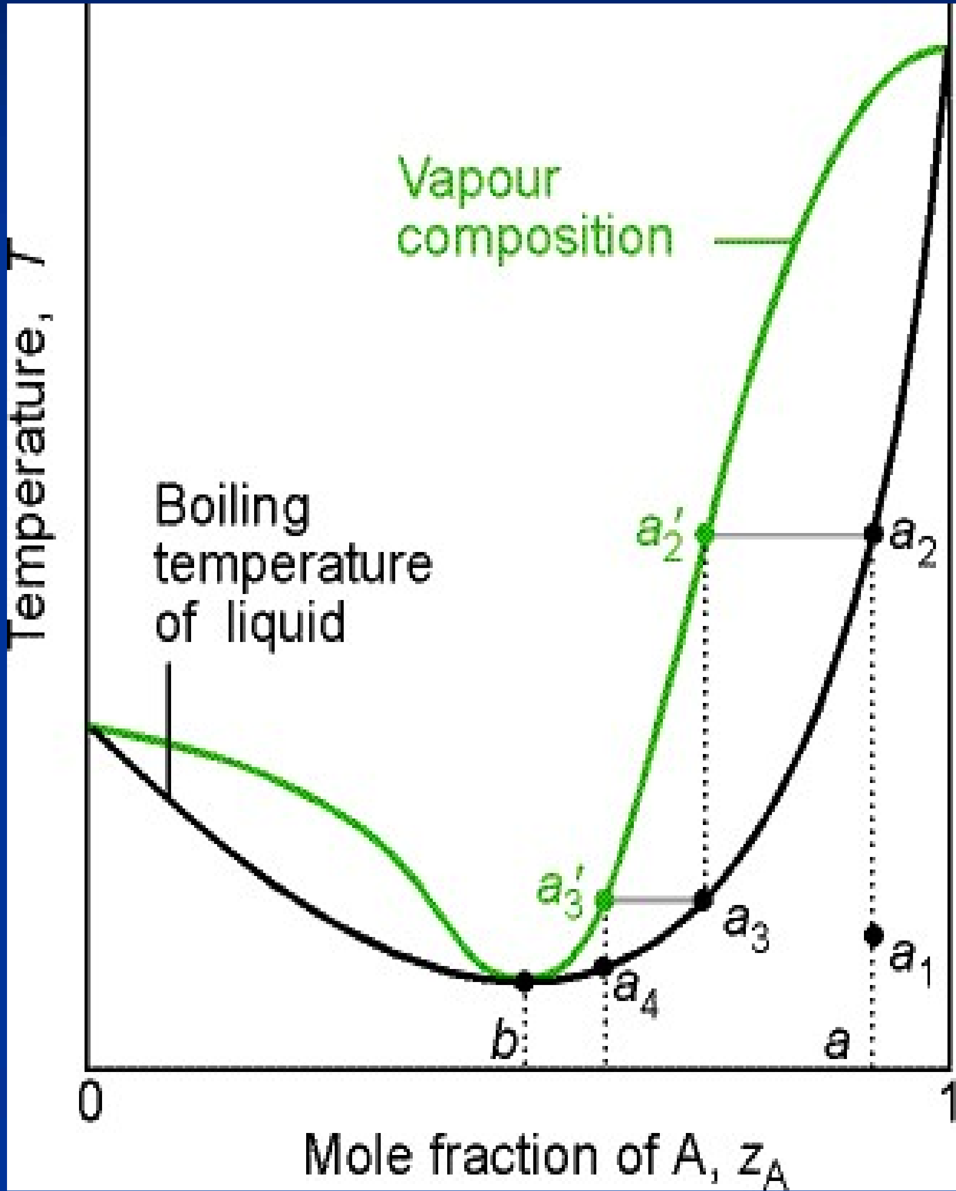
Soluções Não-ideais I

- 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.

A vacuum distillation setup

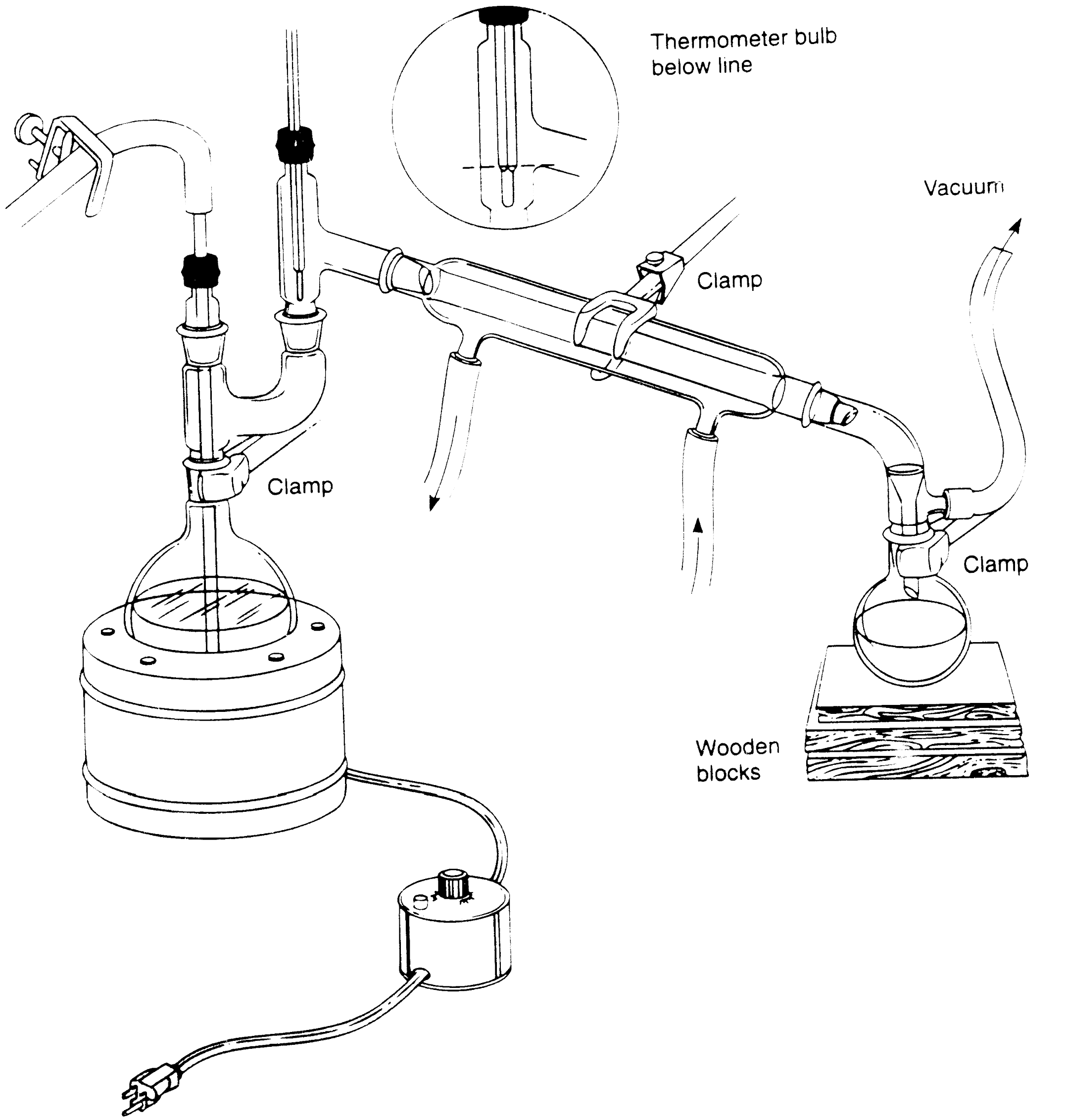
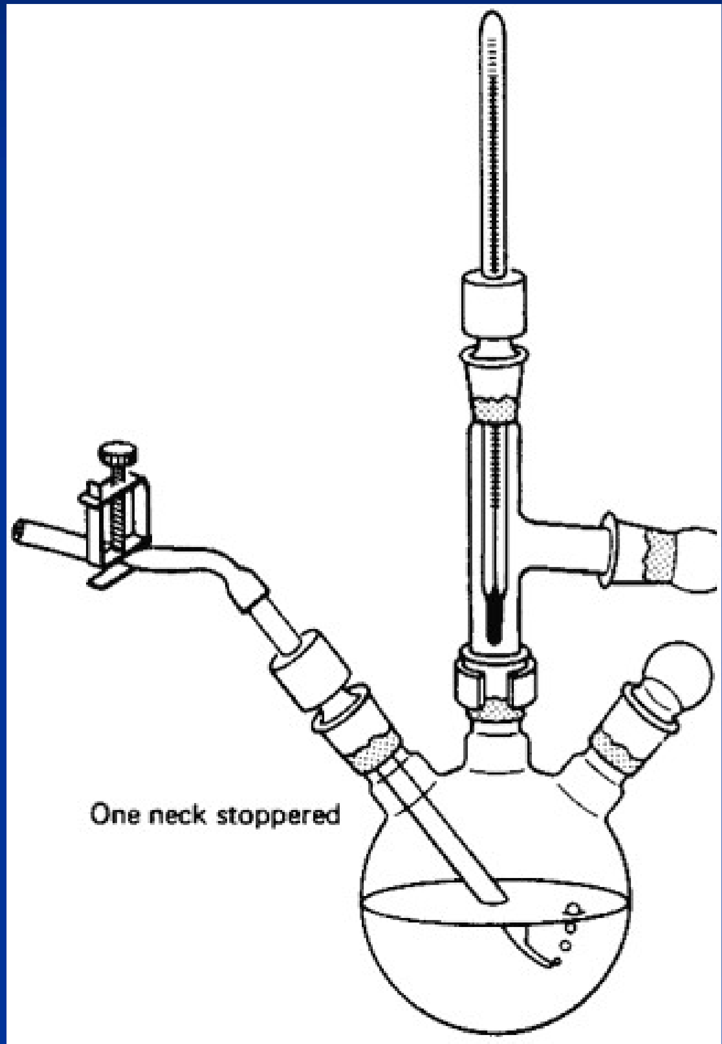
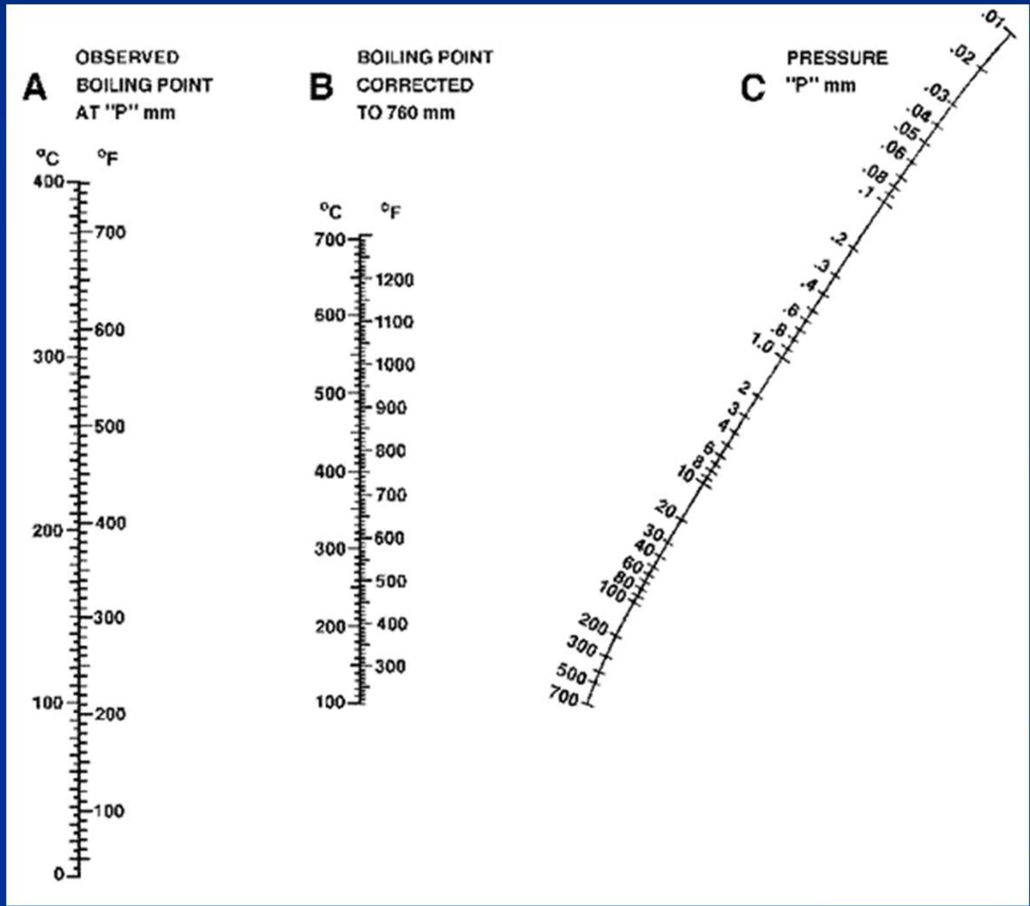


Figure 9.6 Macroscale vacuum distillation using the standard organic laboratory kit.

A vacuum distillation setup



Nomogramas

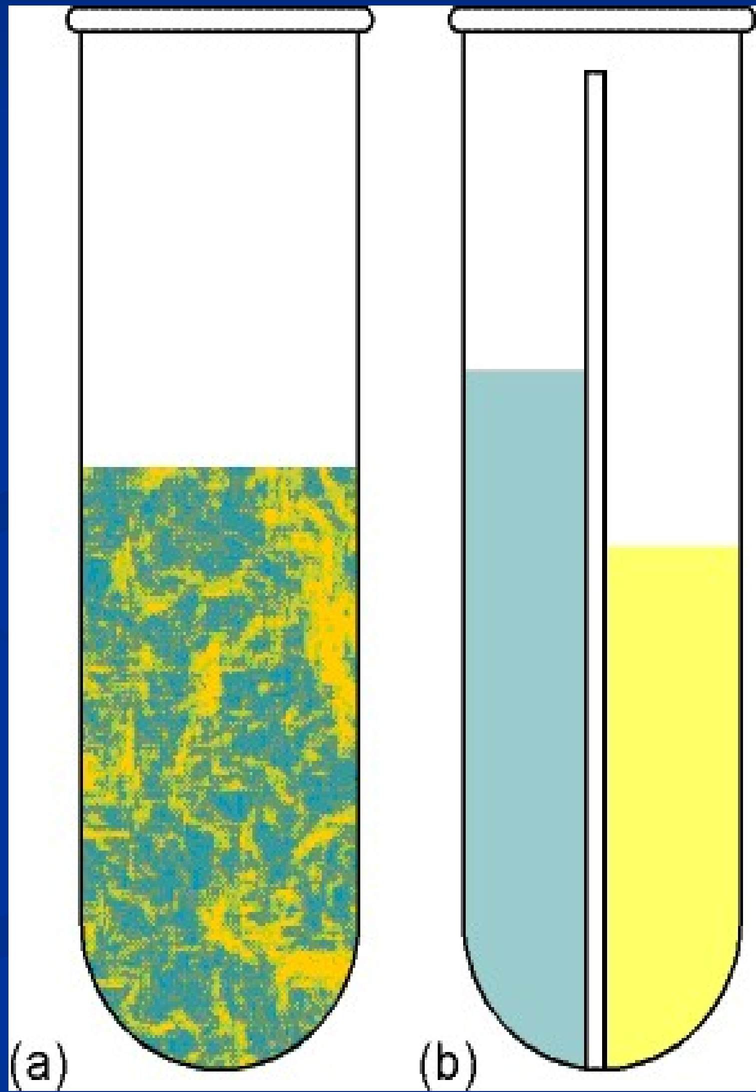

A
OBSERVED
BOILING POINT
AT "P" mm
B
BOILING POINT
CORRECTED
TO 760 mm
C
PRESSURE
"P" mm
°C
°F

A vacuum distillation setup

Complete Immiscibility of Liquids

- When two immiscible liquids are agitated together, the total vapor pressure $p = p_A^* + p_B^*$.
- Dalton's law of partial pressures

  $P_{total} = P_A + P_B$
- BOTH will boil off when the total p = atmospheric pressure.
- For this to occur there must be intimate mixing of the liquids, as in (a), but NOT in (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 Cáculos…

$$PV = nRT$$ **(Ideal Gas Law)**

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

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

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

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

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

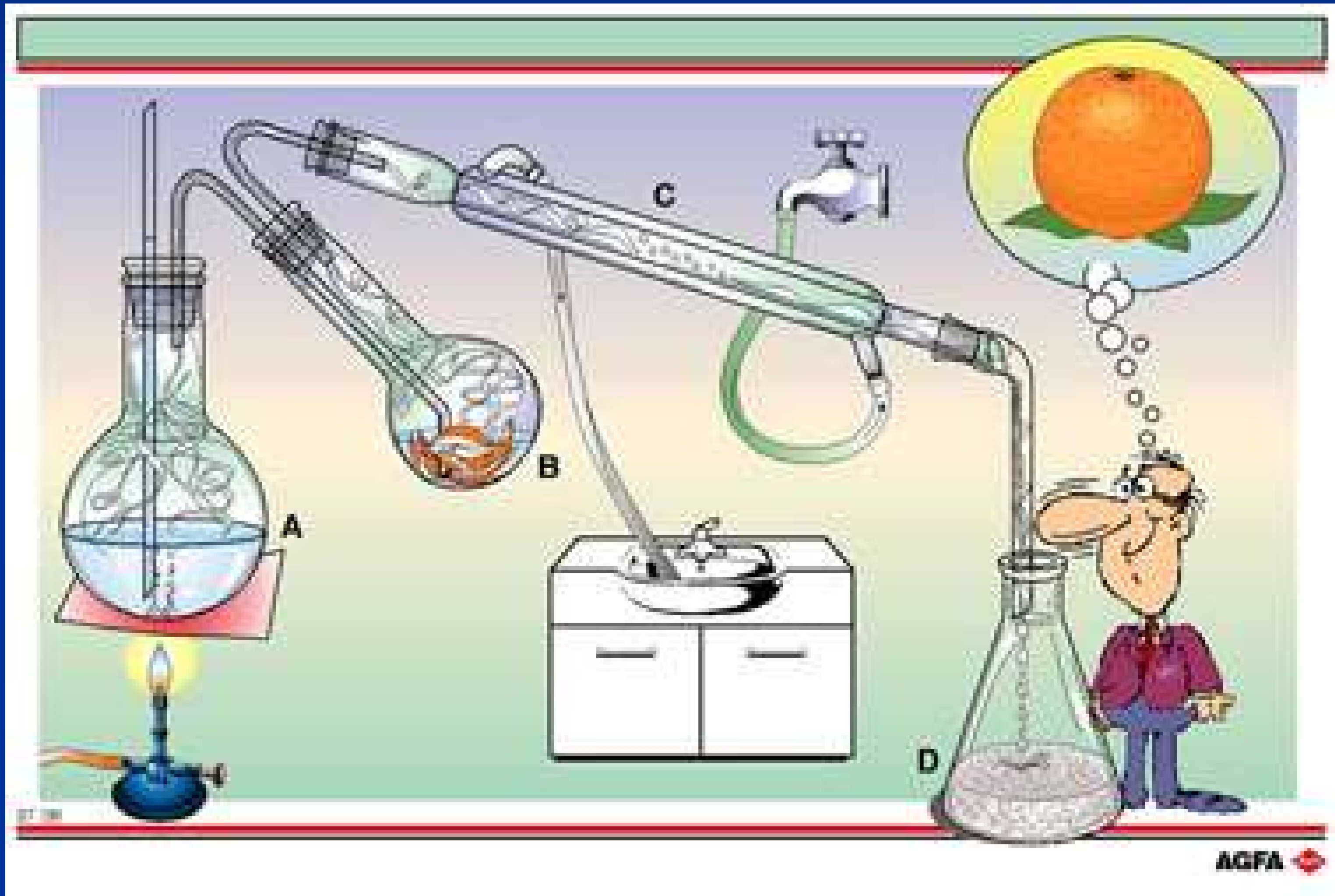
We also want…

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

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

Steam Distillation

Most common set up for laboratories



Steam Distillation

Variations

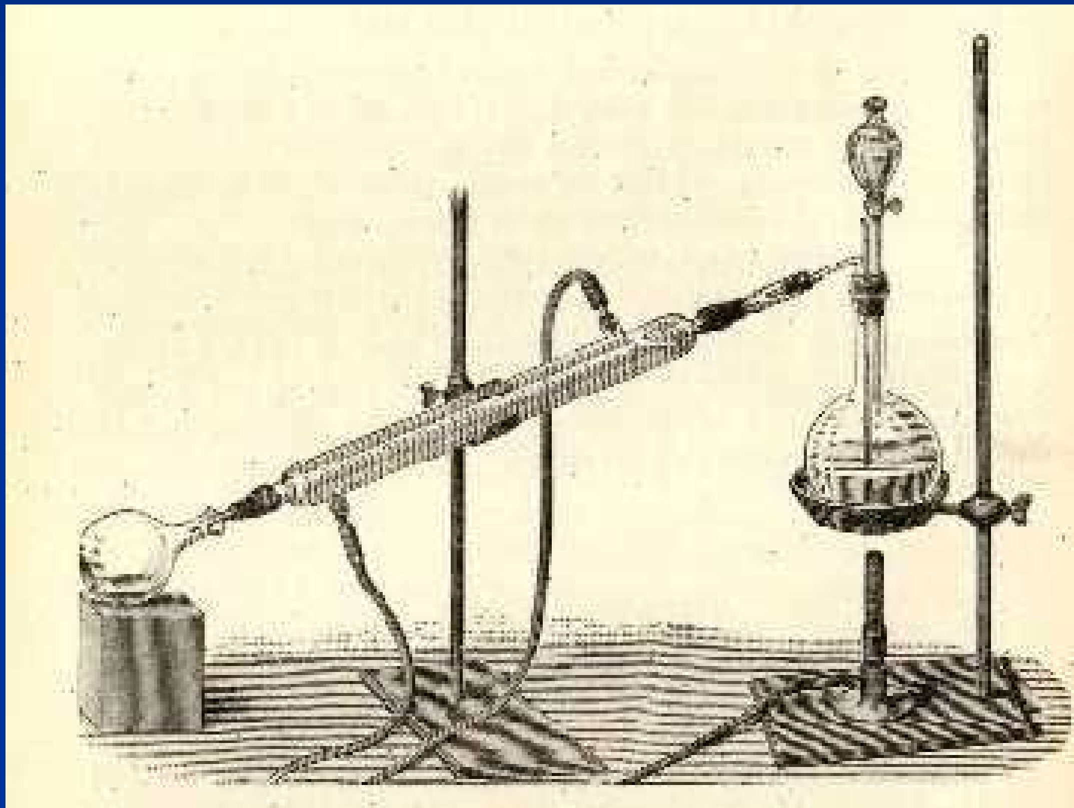


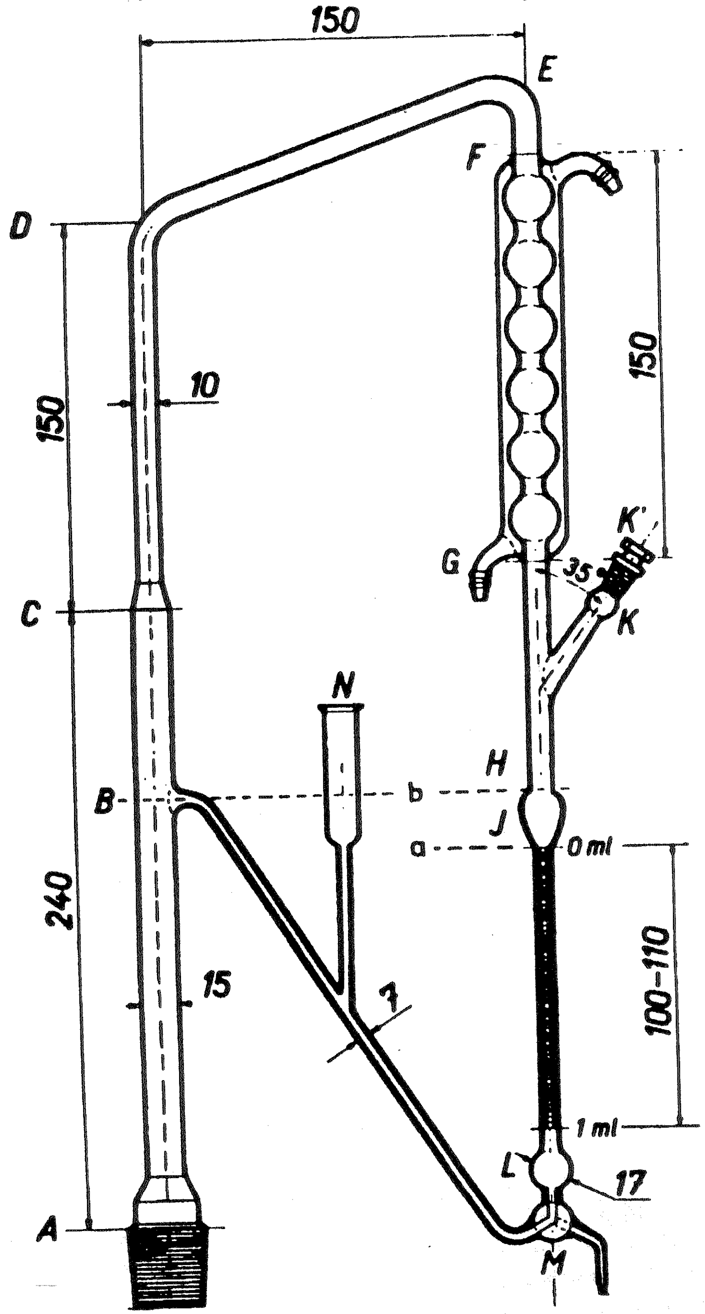
Fig. 23.

Diagram Illustrating a Laboratory Steam Distillation Apparatus
from Organic Chemistry, W. H Perkin and F. Stanley Kipping, W. R. Chambers, London, 1911.

Steam Distillation

Variations

- Clevenger Apparatus



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

Pharmacopée européenne, 2e édition

- http://tinyurl.com/h2bhcms (física)
- **http://tinyurl.com/zn41722**
- **http://tinyurl.com/j3v78re**
- **http://tinyurl.com/h713dtj (telecurso)**
- http://tinyurl.com/h87rf4v
- **http://tinyurl.com/zejewko (destilação fracionada)**
- https://www.youtube.com/watch?v=29k4ExHltLQ (fracionada 2)

- **http://tinyurl.com/jtpt7gg**

https://www.youtube.com/watch?v=beOm1vRleNY

https://www.youtube.com/watch?v=s0PI_qdMNY8

https://www.youtube.com/watch?v=2eEA8PHDgxs