

DESTILAÇÃO

META

Introduzir o aluno à técnica de purificação de líquidos orgânicos por destilação.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

executar a purificação de materiais orgânicos líquidos por destilação. O aluno deverá conhecer as quatro técnicas de destilação: simples, fracionada, pressão reduzida e arraste a vapor.

PRÉ-REQUISITOS

Nomenclatura dos compostos orgânicos, propriedades físicas, solubilidade, segurança em laboratório, soluções e forças intermoleculares. Leis dos gases.



Equipamentos utilizados numa destilação fracionada.
(Fontes: <http://2.bp.blogspot.com>)

INTRODUÇÃO

Olá, hoje vamos tratar da principal técnica utilizada na purificação de compostos orgânicos líquidos: a destilação. A destilação vem acompanhando a humanidade por cerca de 2.000 anos, desde os alambiques de cobre da alquimista grega Maria, a Judia, passando pelos alquimistas árabes Avicena, Geber e Razés, que a aperfeiçoaram a ponto de obter ácido acético concentrado e álcool, e aprenderam a destilar por arraste a vapor para obter essências de plantas, chegando à retorta medieval do ano 1.600, até chegar à configuração atual por volta do fim do século XIX e início de século XX. A destilação está presente hoje em dia na indústria de bebidas para a produção de vodka, uísque, cachaça etc., nas refinarias de petróleo na obtenção da gasolina, querosene, óleo diesel etc., nas indústrias de cosméticos e perfumaria para a obtenção das essências, e em diversas indústrias químicas. Qualquer que seja a técnica ou equipamento o princípio básico é sempre o mesmo: um líquido é vaporizado de um recipiente, seu vapor é resfriado, condensado e em seguida coletado num recipiente diferente. Como alguns líquidos vaporizam mais facilmente do que outros, a composição do vapor será mais rica no componente mais volátil, e a destilação se utiliza disto para separar os componentes de uma mistura. A química moderna faz uso principalmente de quatro técnicas de destilação: destilação simples, destilação fracionada, destilação a pressão reduzida e destilação por arraste a vapor. Cada técnica tem suas particularidades e suas aplicações, e será discutida abaixo. Então, vamos aprender a destilar? Mãos a obra!



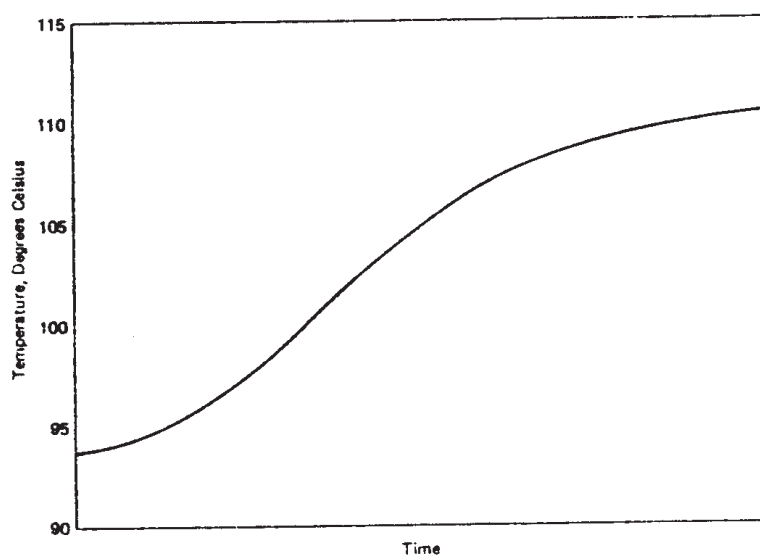
Alambique, equipamento de destilação simples. Foi utilizados desde os tempos remotos, frequentemente relacionado a alquimia. Utilizado na fabricação de aguardente, por exemplo. (Fontes: <http://4.bp.blogspot.com>)

FUNDAMENTOS

A tendência de um líquido vaporizar numa dada temperatura é determinada por sua pressão de vapor. A pressão de vapor é a pressão exercida pelo vapor de uma substância quando esta se encontra em equilíbrio com sua fase líquida. Quando moléculas do líquido atingem energia cinética suficiente para vencer a força atrativa de suas vizinhas, estas passam para o estado e vapor ou vaporizam. Note que a diferença entre as pressões de vapor de diferentes líquidos depende apenas das diferentes forças de interação entre suas moléculas. Líquidos com forças intermoleculares maiores terão pressão de vapor menor.

Como a quantidade de energia cinética aumenta com a temperatura, ao aquecer um líquido um número maior de moléculas atingirá energia cinética suficiente para vaporizar, aumentando a pressão de vapor. Quando a pressão de vapor se iguala à pressão externa, o líquido entra em ebulição. A temperatura de ebulição de um líquido varia muito com a pressão externa, por exemplo, a água entra em ebulição a 100°C na pressão de 1 atm ou 760 torr (760 mmHg), entretanto, se a pressão externa for de 18 torr a temperatura de ebulição cai para 20°C . Todos os compostos orgânicos estáveis possuem uma temperatura de ebulição característica a 1 atm, esta temperatura é denominada de ponto de ebulição. O ponto de ebulição de uma substância pura permanece constante enquanto houver líquido e vapor presentes, formando um patamar.

O ponto de ebulição de uma mistura depende das pressões de vapor de seus componentes. Um soluto pode abaixar ou aumentar o ponto de ebulição. Se o soluto for menos volátil do que o solvente ele irá aumentar o ponto de ebulição, se for mais volátil irá diminuir o ponto de ebulição. Por exemplo, adicionar sal de cozinha ou ácido acético em água irá aumentar o ponto de ebulição da água. Já se adicionarmos metanol a água o ponto de ebulição irá diminuir, pois o metanol é mais volátil do que a água. A temperatura de ebulição também deixará de se apresentar como um único patamar, constante, pois à medida que o componente mais volátil destila a concentração do menos volátil aumenta, aumentando o ponto de ebulição.



Aumento do ponto de ebulição de uma mistura de dois componentes durante uma destilação simples.

(Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 39).

Soluções ideais são aquelas em que consideramos que líquidos puros quando misturados possuem interações intermoleculares muito fracas entre si, exercendo, portanto suas próprias pressões de vapor independentes um do outro. Neste caso estes líquidos seguem a lei de Raoult: “Cada componente volátil ou facilmente vaporizado numa solução exerce uma pressão igual a sua fração molar vezes a pressão de vapor do componente puro.” Por exemplo, tomemos uma mistura de tolueno e tetracloreto de carbono. As pressões exercidas pelo tolueno e pelo tetracloreto serão:

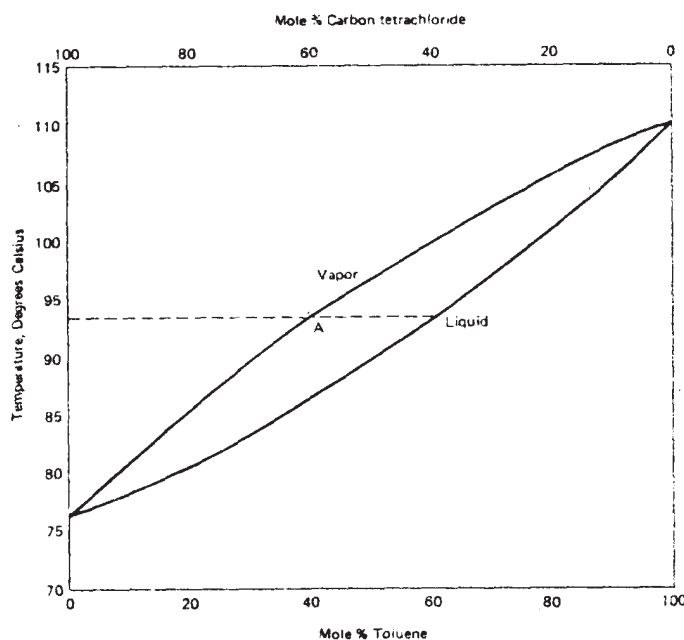
$$P_{\text{tol}} = P^{\circ}_{\text{tol}} \cdot X_{\text{tol}}$$

$$P_{\text{CCl}_4} = P^{\circ}_{\text{CCl}_4} \cdot X_{\text{CCl}_4}$$

Usando a lei de Dalton que diz que a pressão total é igual à soma das pressões parciais teremos que a pressão de vapor da mistura será:

$$P = P_{\text{tol}} + P_{\text{CCl}_4}$$

Ou seja, conhecendo a composição de uma mistura é possível prever a sua pressão de vapor e, portanto determinar quando entrará em ebulição. Desenhando o diagrama de ponto de ebulição da mistura, cujo eixo x representa as frações molares dos dois componentes, e o eixo y a temperatura em graus Celsius, temos uma curva inferior que nos dá o ponto de ebulição versus composição do líquido, e uma curva superior que nos dá a composição do vapor. Movendo-se na horizontal, saindo da curva inferior para a superior temos a composição do vapor produzido na destilação, logo, a partir da composição do líquido pode-se prever a composição do destilado. Em qualquer caso observamos que o vapor é sempre mais rico no componente mais volátil do que a mistura líquida inicial.

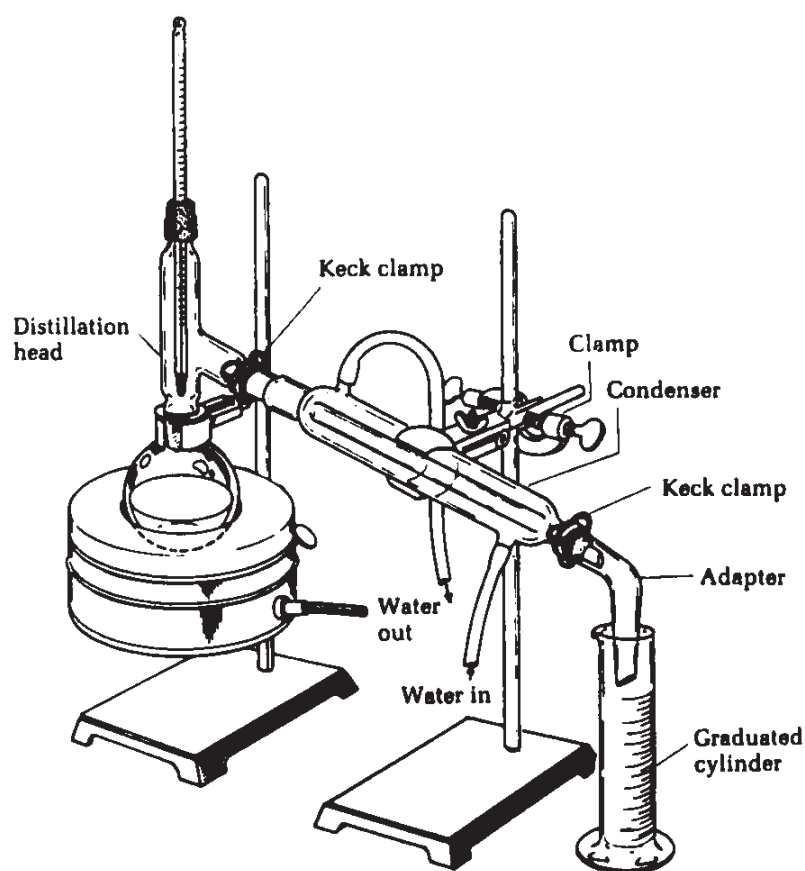


Equipamento para Destilação Simples

(Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 38).

DESTILAÇÃO SIMPLES

Uma destilação simples envolve evaporação, resfriamento, condensação e coleta do condensado em outro recipiente. A destilação simples é muito útil para separar líquidos com cerca de 100°C de diferença entre seus pontos de ebulição, ou separar líquidos de compostos que não destilam. Líquidos cuja diferença entre seus pontos de ebulição seja inferior a este valor destilam juntos. O equipamento para a destilação simples é composto por: balão de destilação, cabeça de destilação, adaptador de termômetro, condensador resfriado a água, adaptador de vácuo e balão de coleta. O aquecimento é feito em geral por uma manta de aquecimento, e toda a vidraria deve ser fixada com suportes e garras.



Equipamento para Destilação Simples

(Fonte: FIESER, L. F., WILLIAMSON, K. L. Organic Experiments. 8th Ed, Houghton Mifflin Company, Boston, USA, 1998, pg. 73).

O balão de destilação deve ser de fundo redondo para resistir melhor ao calor e fornecer máxima superfície de aquecimento. Além disso, ele nunca deve ser preenchido acima de 2/3 de sua capacidade, ou o gargalo restringirá a ebulição e ocorrerá aumento de pressão com projeção do líquido. Um líquido quando aquecido em repouso pode atingir o seu ponto de ebulição sem entrar em ebulição, este fenômeno é denominado de superaquecimento.

Durante o superaquecimento, a temperatura continua aumentando até que o líquido entra em ebulição de forma abrupta e violenta, projetando-se para todos os lados. Para evitar o superaquecimento, após a transferência do líquido para o balão devem-se adicionar pedras de ebulição antes de iniciar o aquecimento. Essas pedras de ebulição são materiais porosos como pérolas de vidro ou porcelana, que contêm pequenas bolhas de ar em seu interior que vão sendo liberadas gradualmente durante o aquecimento, servindo de núcleos para a ebulição e evitando desta forma o superaquecimento. Outra alternativa é fazer uso de agitação magnética, para distribuir melhor o calor e evitar desta forma o superaquecimento.

As juntas de toda a vidraria do equipamento de destilação são em geral de vidro esmerilhado. Este vidro facilita o encaixe entre as peças, entretanto às vezes a vedação não é perfeita, principalmente na junção entre a cabeça de destilação e o condensador. Uma solução é o uso de lubrificante, como graxa de silicone, mas este dificulta a limpeza e pode contaminar sua amostra. O melhor é encaixar tudo firmemente e nos ângulos corretos, e se necessário utilizar presilhas de metal ou plástico.

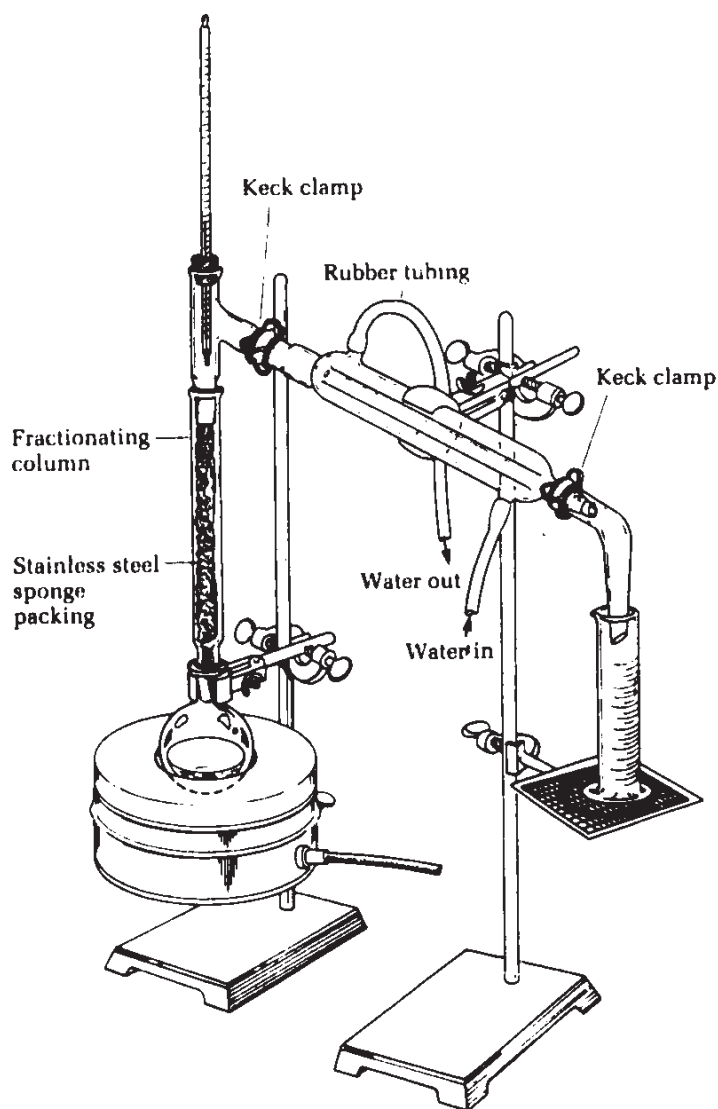
O termômetro é outra parte delicada do equipamento. Ele deve ser ajustado de forma tal que seu bulbo fique mergulhado no fluxo de vapor, ou a temperatura não será medida acuradamente. Para isso ajuste o termômetro de forma que seu bulbo fique logo abaixo da saída para o condensador.

O condensador deve ser de cano reto e ligeiramente inclinado, para que o líquido escorra mais facilmente. Deve-se encher a “camisa” do condensador de baixo para cima, para que a água a preencha totalmente, e deve ser mantido um fluxo de água constante para garantir a refrigeração.

O adaptador de vácuo aqui é utilizado apenas para garantir a equalização entre a pressão interna e a externa, e fazer a ligação entre o condensador e o balão de coleta. Um grande erro cometido em laboratório é aquecer um sistema fechado. Sistemas fechados quando aquecidos tendem a aumentar a sua pressão interna, o que pode levar a explosão. Se o líquido destilado for higroscópico, ou seja, sensível a presença de vapor d'água, pode-se colocar na saída do adaptador de vácuo um tubo de secagem preenchido com cloreto de cálcio.

A velocidade de destilação deve ser ajustada para que ocorra um gotejamento contínuo no balão de coleta, em geral três gotas por segundo. Em destilações muito lentas a temperatura de destilação registrada pode ser abaixo da real, pois o fluxo de vapor no termômetro não é constante. Já destilações muito rápidas podem levar a um aquecimento demasiado no balão de destilação, dificultando a separação dos componentes da mistura. Por último, para recolher substâncias diferentes é necessário fazer uma troca do balão de coleta durante a destilação.

DESTILAÇÃO FRACIONADA

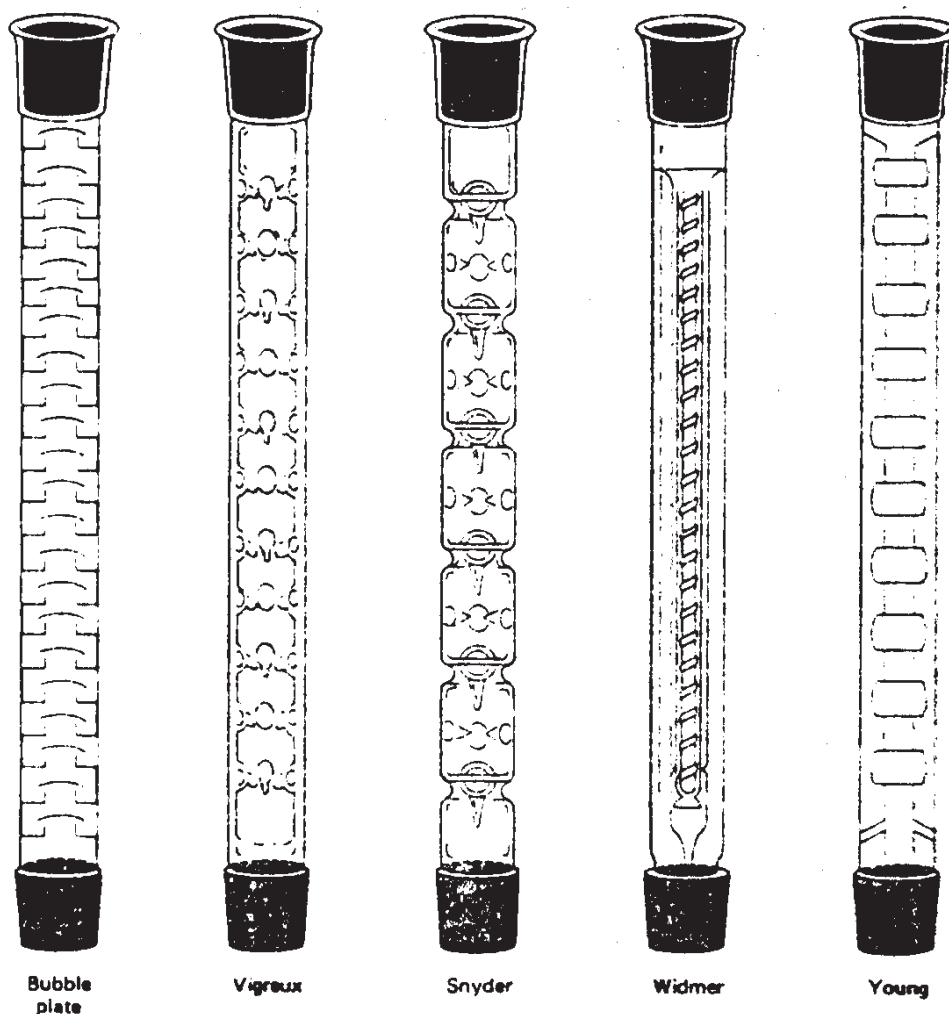


Equipamento de destilação fracionada.

(Fonte: FIESER, L. F., WILLIAMSON, K. L. Organic Experiments. 8th Ed, Houghton Mifflin Company, Boston, USA, 1998, pg. 74).

A destilação fracionada é praticamente igual à destilação simples em termos de princípio da técnica e de equipamento. O que difere uma da outra é que enquanto na destilação simples ocorre apenas uma vaporização seguida de resfriamento e condensação, na destilação fracionada este processo ocorre inúmeras vezes, proporcionando uma purificação mais eficaz de mistura. O que permite a ocorrência dessas várias vaporizações e condensações é a coluna de fracionamento. Encaixada entre o balão de destilação e a cabeça de destilação, esta coluna recheada possui uma configuração tal que aumenta a superfície de contato com o líquido, levando a condensação. Este condensado ao entrar em contato com o vapor aquecido

que vem subindo do balão troca calor e vaporiza novamente, sendo que a cada ciclo de vaporização/condensação o condensado torna-se mais rico no componente mais volátil e o ponto de ebulição da mistura diminui até chegar ao ponto de ebulição do componente mais volátil puro. Existem diversos tipos de colunas de fracionamento no mercado, sendo a Vigreux a mais utilizada, mas qualquer tubo de vidro recheado para aumentar a superfície de contato serve como coluna de fracionamento.



Colunas de fracionamento.

(Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 42).

Uma forma de entender o que ocorre na destilação fracionada é observar um diagrama de ponto de ebulição. Observe o diagrama de ponto de ebulição da mistura tolueno e tetracloreto de carbono. Considere uma mistura original de 60% de tolueno e 40% de tetracloreto. Subindo no gráfico na vertical observa-se que ponto de ebulição inicial da mistura é de 93°C, e ao correr pela horizontal em direção ao gráfico do vapor observa-se que o primeiro condensado contém 39% de tolueno e 61% de tetracloreto

de carbono. Essa seria a composição do destilado caso fosse efetuada uma destilação simples, uma mistura mais rica no composto mais volátil, mais ainda assim uma mistura. Entretanto, no interior da coluna de fracionamento este condensado irá vaporizar novamente, agora numa temperatura de ebulição de 87°C e se condensar novamente numa mistura de 22% de tolueno e 78% de tetracloreto. Um terceiro ciclo nos dá 11% de tolueno e 89% de tetracloreto, um quarto ciclo 3% de tolueno e 97% de tetracloreto, e assim continua até que a temperatura de ebulição atinge 77°C que é o ponto de ebulição do tetracloreto puro, e este destila puro. Assim, uma destilação fracionada funciona como uma série de destilações simples.

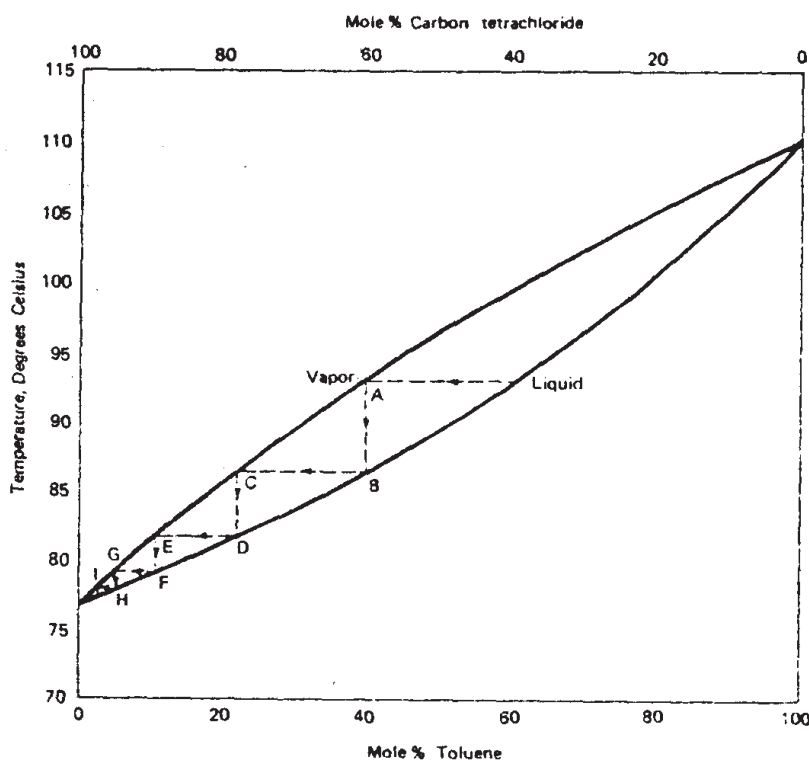


Diagrama de ponto de ebulição da mistura tolueno e tetracloreto de carbono mostrando uma destilação fracionada.

(Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 43).

Cada ciclo de vaporização/condensação que ocorre no interior de coluna de fracionamento é denominado de prato teórico. Dividindo o comprimento da coluna pelo número de pratos teóricos temos a altura equivalente do prato teórico HETP. Quanto menor a HETP mais eficiente é a coluna. Devemos tomar cuidado para que o aquecimento seja lento e gradual, pois um aquecimento exagerado durante a destilação impede as condensações no interior da coluna de fracionamento, ou seja, reduz o número de pratos teóricos. É interessante também que a coluna de fracionamento seja isolada termicamente, pois perdas de calor para o ambiente tornam a destilação muito mais lenta. Uma forma de efetuar esse isolamento térmico é envolver a coluna com fio de amianto, com lã de vidro, ou papel

alumínio. Uma boa destilação fracionada não apresenta variação na temperatura de destilação, formando dois patamares nos pontos de ebulição dos dois líquidos puros.

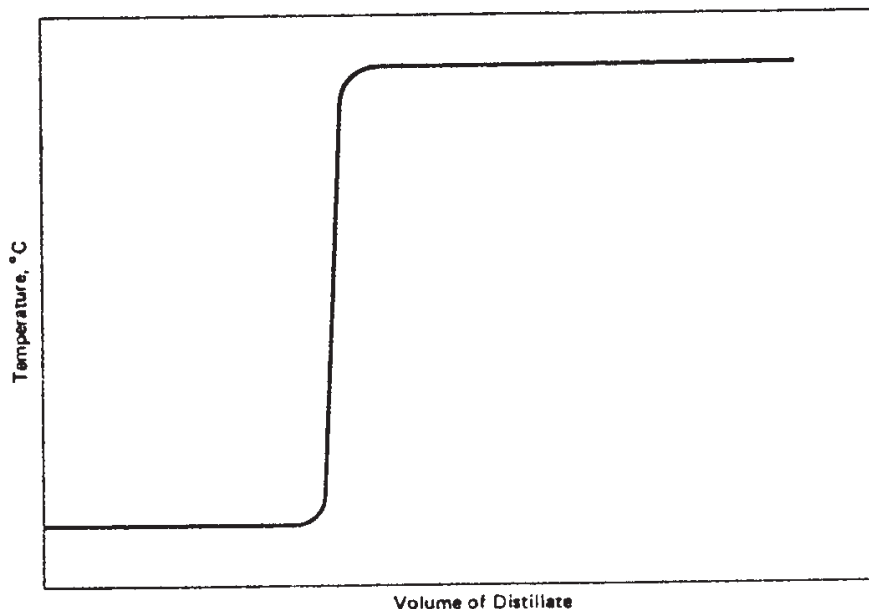


Gráfico de temperatura versus volume para a destilação fracionada.
(Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 45).

O número de pratos teóricos necessários para separar uma mistura de dois líquidos depende da diferença entre o ponto de ebulição desses dois líquidos. Por exemplo, se a diferença for de 108°C um único prato teórico será suficiente para completa separação, ou seja, pode ser feita uma destilação simples. Se a diferença for de 72°C serão necessários dois pratos teóricos, e assim por diante até uma diferença de 1°C que necessita de uma coluna de fracionamento com 200 pratos teóricos para uma separação eficiente. A tabela abaixo ilustra a relação entre a diferença entre os pontos de ebulição e o número de pratos teóricos necessário para completa separação.

Tabela 1 – Diferença de ponto de ebulição versus número de pratos teóricos necessários para completa separação.

Diferença entre os P.Eb. (°C)	Número de pratos teóricos
108	1
72	2
54	3
43	4
36	5

25	8
20	10
14	15
10	20
7	30
4	50
2	100
1	200

MISTURAS AZEOTRÓPICAS

Até o momento estávamos considerando soluções ideais, ou seja, que seguem a lei de Raoult, não apresentando interação entre as moléculas diferentes. Entretanto, muitas soluções apresentam interações entre as moléculas. Neste caso, são formados dois tipos de diagrama de ponto de ebulição. Um que apresenta um mínimo inferior aos pontos de ebulição dos dois componentes em separado, e outro que apresenta um máximo superior aos pontos de ebulição dos componentes. Esses pontos de mínimo ou de máximo correspondem a uma mistura dos dois componentes que não podem ser separados por destilação simples ou fracionada, pois destilam a temperatura constante. Esta mistura é denominada de azeótropo ou mistura azeotrópica.

Quando a interação entre os dois líquidos componentes da mistura é de repulsão, ocorre um aumento na pressão de vapor, com conseqüente redução do ponto de ebulição. Essa mistura é denominada azeótropo de mínimo. Um exemplo comum de azeótropo de mínimo é a mistura etanol:água 96:4. O ponto de ebulição desta mistura é de 78,1°C, que é ligeiramente inferior ao ponto de ebulição do etanol puro de 78,3°C e muito inferior ao ponto de ebulição da água de 100°C. Isso significa que na prática é impossível obter etanol puro por destilação de qualquer mistura de etanol:água que tenha mais do que 4% de água, pois a mistura 96:4 destilará junta a temperatura constante. Os 4% restantes de água só podem ser removidos pela adição de outro solvente para formar um azeótropo diferente, ou por reação química.

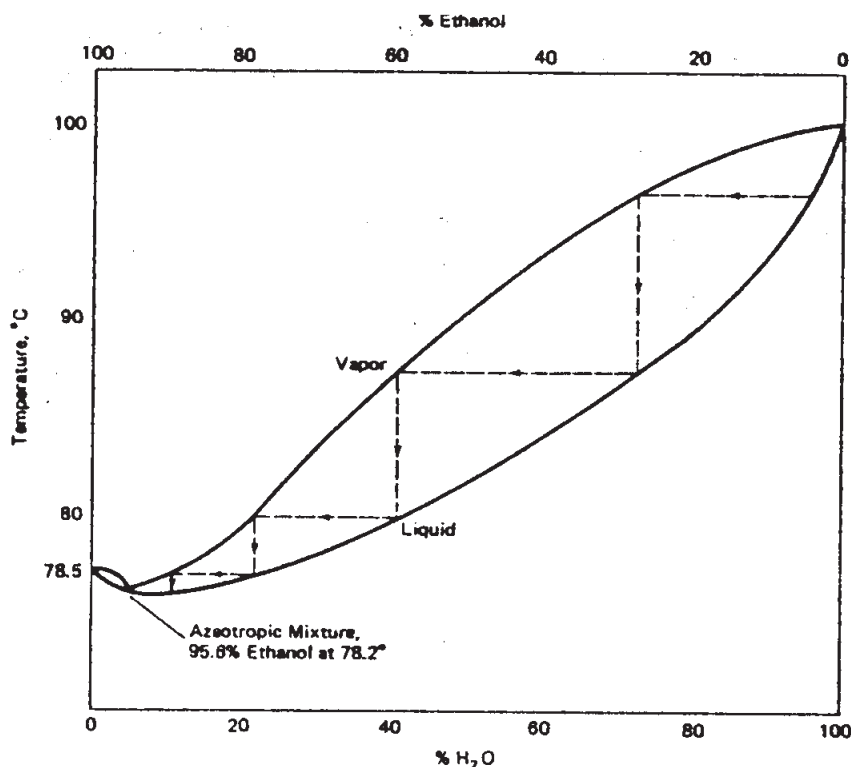


Diagrama de fase de um azeótropo de mínimo.

Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 48).

Quando a interação entre os dois líquidos componentes da mistura é de atração, ocorre um abaixamento na pressão de vapor, com conseqüente aumento do ponto de ebulição. Essa mistura é denominada azeótropo de máximo. Um exemplo de azeótropo de máximo é a mistura ácido fórmico:água (23:78). O ponto de ebulição desta mistura é de 107,2°C, que é ligeiramente superior ao do ácido fórmico puro de 100,8°C e da água pura de 100°C. Isso significa que após a destilação da água pura restará no balão uma mistura ácido fórmico:água 23:78 que não pode ser separada por destilação. Quando a composição do azeótropo for atingida no balão a temperatura irá aumentar até 107,2 °C e permanecerá constante até a destilação de todo o azeótropo.

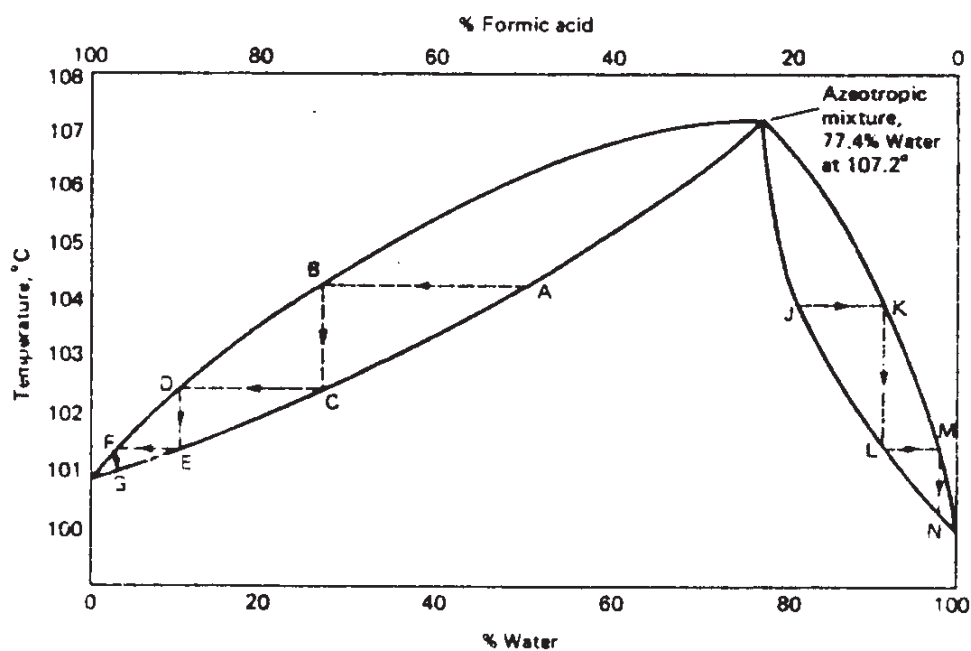
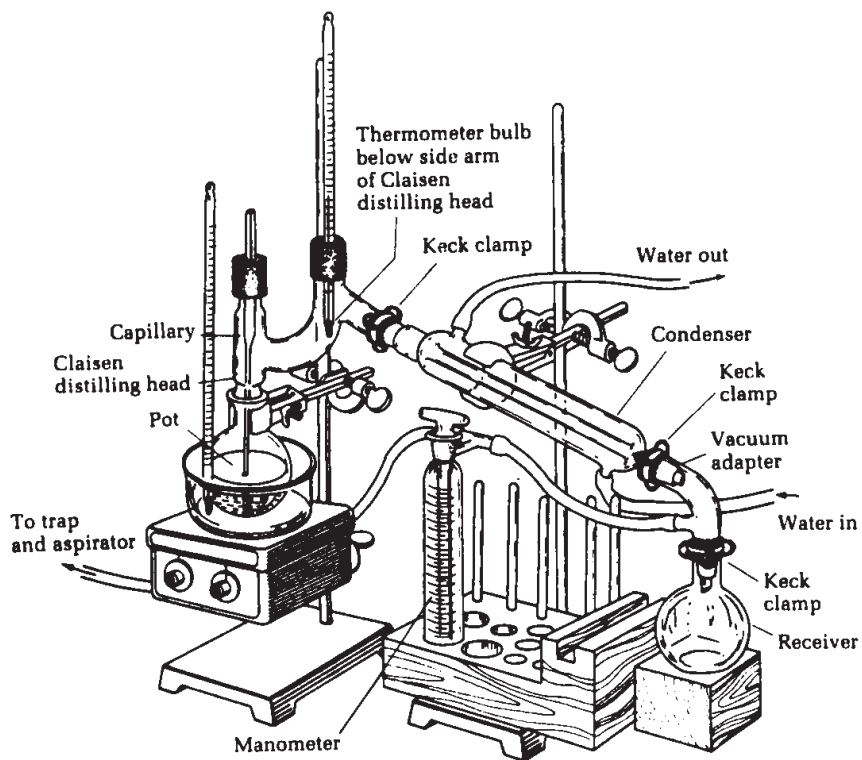


Diagrama de fase de um azeótropo de máximo.

(Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 50).

DESTILAÇÃO A PRESSÃO REDUZIDA



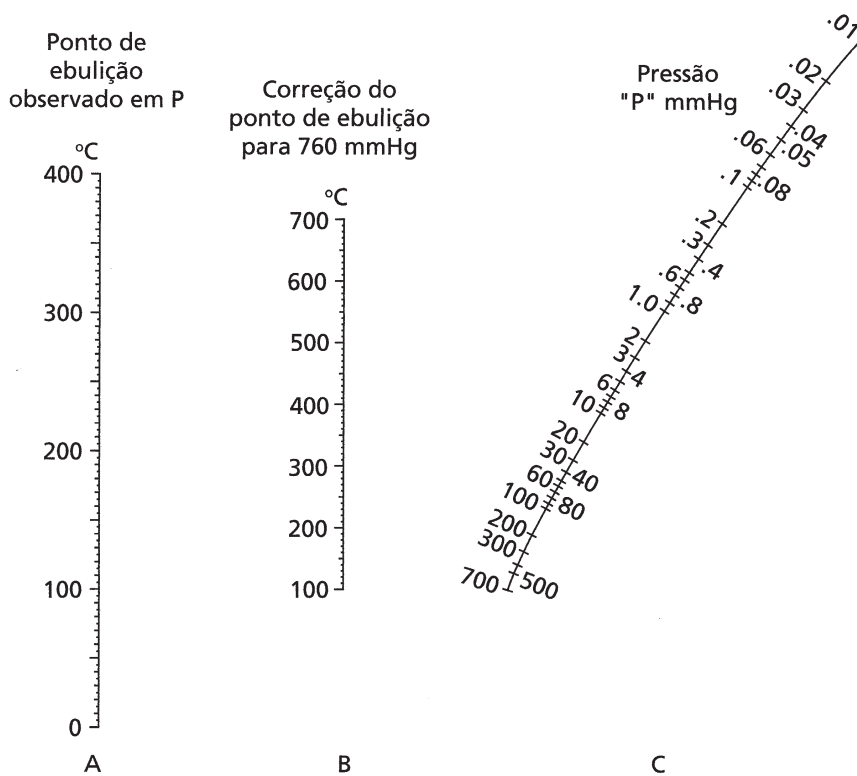
Equipamento de destilação a vácuo.

(Fonte: FIESER, L. F., WILLIAMSON, K. L. Organic Experiments. 8th Ed, Houghton Mifflin Company, Boston, USA, 1998, pg. 90).

A destilação a pressão reduzida, também denominada de destilação a vácuo é uma técnica utilizada quando o composto a ser destilado possui alto ponto de ebulição ($> 200^{\circ}\text{C}$) ou quando o composto se decompõe antes de entrar em ebulição. Também é utilizada na química de produtos naturais para remover o solvente sem aquecer muito o sistema, o que causaria a decomposição de muitos produtos naturais. O princípio da destilação a vácuo é simples: como a temperatura de ebulição é dependente da pressão externa utiliza-se uma bomba de vácuo para reduzir a pressão. Ao se igualar a pressão externa à pressão de vapor do líquido, este entra em ebulição. Quanto mais baixa a pressão menor a temperatura de ebulição. A correlação entre pressão e ponto de ebulição pode ser obtida num **nomógrafo**. Para utilizar o nomógrafo basta usar uma régua e ligar a temperatura de ebulição a 760 mmHg (coluna B) a pressão utilizada (coluna C). Ao estender a reta até a coluna A, o ponto de intersecção será a temperatura de ebulição na pressão desejada.

Nomógrafo

É um instrumento gráfico de cálculo ou diagrama bidimensional que permite calcular o valor aproximado de uma função de qualquer número de variáveis.

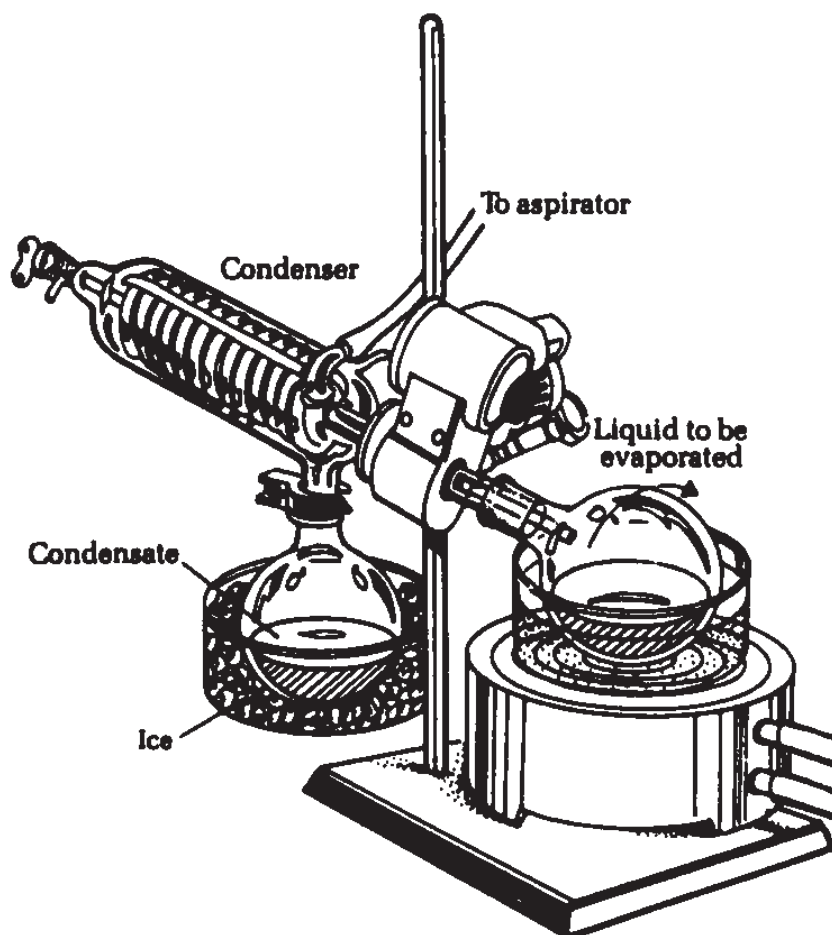


Nomógrafo de alinhamento de pressão e temperatura.

(Fonte: PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., ENGEL, R. G. Química Orgânica Experimental: Técnicas em escala pequena. 2ª. Ed. Bookman, 2009, pg. 616).

A vidraria para a destilação a vácuo pode ser a mesma para a destilação simples, com a diferença que na saída do adaptador de vácuo de encaixa que leva a um manômetro e uma bomba de vácuo. Alguns cuidados a mais de segurança são também necessários. Primeiramente deve-se sempre utilizar óculos de segurança, pois o sistema corre o risco de implodir. Caso utilize pressão inferior a 0,1 mmHg ou temperatura superior a 200°C é necessário realizar todo o procedimento na capela, para sua proteção. Ao montar a aparelhagem deve-se observar a presença de trincas ou rachaduras, pois vidraria rachada pode quebrar com o vácuo. Também é necessário engraxar todas as juntas com pequena quantidade de graxa de silicone, para melhor vedação evitando a perda de vácuo.

Por reduzir a temperatura de ebulição, a destilação a pressão reduzida também reduz a diferença entre as temperaturas de ebulição de dois líquidos, não sendo uma técnica aconselhável para a separação de líquidos.



Rota-vapor.

(Fonte: FIESER, L. F., WILLIAMSON, K. L. Organic Experiments. 8th Ed, Houghton Mifflin Company, Boston, USA, 1998, pg. 144).

Para eliminar solventes de uma reação química ou da extração de um produto natural costuma-se utilizar um evaporador rotatório ou rota-vapor. O rota-vapor utiliza como fonte de aquecimento um banho de água, ou seja, está limitado a trabalhar até 100°C, sendo normalmente utilizado até 60°C. Sua bomba de vácuo ou trompa d'água também não gera pressões muito baixas, sendo mais um equipamento de rotina para eliminar solventes de baixo ponto de ebulição como éter, diclorometano, clorofórmio, hexano, metanol, etanol e água. A rotação aumenta a superfície de contato do líquido, facilitando a sua evaporação, além de evitar superaquecimento.

DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR

A destilação por arraste a vapor é uma co-destilação de dois líquidos imiscíveis, onde um deles é a água. Até o momento estudamos a destilação de misturas homogêneas, ou seja, onde todos os componentes encontram-se dissolvidos formando uma única fase. Esses sistemas estão sujeitos a lei de Raoult, o seja, a pressão de vapor total do sistema depende das pressões de vapor de seus componentes, multiplicadas por suas frações molares. Na destilação por arraste a vapor temos dois líquidos imiscíveis destilando juntos. Neste caso a lei de Raoult não vale, pois um líquido não se encontra dissolvido no outro, entretanto continua sendo válida a lei de Dalton, que diz que a pressão total é igual à soma das pressões parciais de cada componente, mas neste caso cada líquido exercerá uma pressão igual a sua pressão de vapor, logo:

$$P = P_A^{\circ} + P_B^{\circ}$$

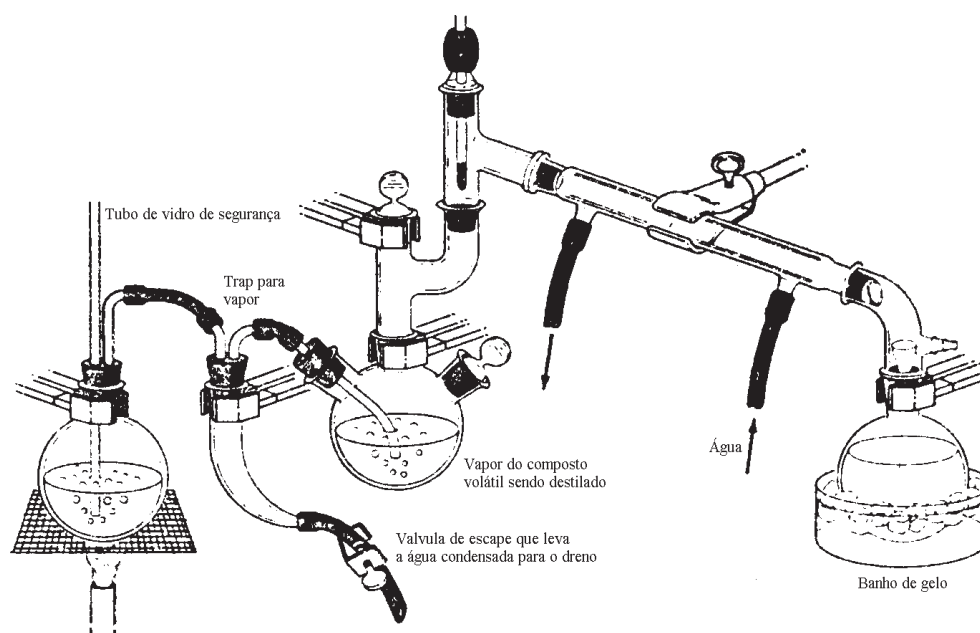
Semelhante ao azeótropo de mínimo, a temperatura de ebulição será inferior ao ponto de ebulição dos dois líquidos separadamente, pois não há interação intermolecular entre os dois líquidos. Entretanto, como a composição do vapor não se altera durante a destilação a temperatura permanece constante, e a composição do vapor é determinada apenas pelas pressões de vapor das duas substâncias que codestilam.

$$N_A/N_B = P_A^{\circ}/P_B^{\circ}$$

A destilação por arraste a vapor tem dois usos principais: o primeiro é destilar líquidos que sozinhos possuem um ponto de ebulição muito elevado numa temperatura inferior ao ponto de ebulição da água. Por exemplo, o 1-octanol destila sozinho a 195,0°C, entretanto uma mistura heterogênea de 1-octanol e água destila a 99,4°C. O outro uso é na obtenção de óleos essenciais. Por exemplo, ao destilar água com pedaços de canela em pau, o óleo essencial da canela que é o cinamaldeído destila juntamente com a água,

numa temperatura inferior a 100°C. Esse procedimento é denominado de extração por arraste a vapor, e é uma das técnicas mais antigas inventadas para obtenção de óleos essenciais.

Qualquer que seja o uso existem duas técnicas básicas: A destilação por arraste a vapor direta, que pode ser efetuada numa aparelhagem de destilação simples, e a indireta, onde o vapor é gerado em outro local e apenas borbulhado na mistura aquecida. Uma adaptação muito utilizada para óleos essenciais é a aparelhagem do tipo Clevenger modificada, onde a água da destilação é reciclada, acumulando apenas o óleo de interesse.



Destilação por arraste a vapor indireta.

(Fonte: EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic chemistry. McGraw-Hill, 1976, pg. 223).

A percentagem do componente principal presente no destilado pode ser calculada. Sabemos que a pressão total da mistura é igual à soma das pressões parciais.

$$P^T = P^{\circ}_{\text{água}} + P^{\circ}_{\text{orgânico}}$$

Como durante a ebulição a pressão total é igual à pressão atmosférica (760 mmHg), e a pressão de vapor da água a qualquer temperatura é dada no handbook, podemos calcular a pressão parcial do óleo essencial. Sabemos que a pressão parcial é diretamente proporcional ao número de moles (N), logo:

$$N_{\text{orgânico}}/N_{\text{água}} = P^{\circ}_{\text{orgânico}}/P^{\circ}_{\text{água}}$$

Como o número de moles é igual a massa (m) dividida pela massa molecular (MM), temos:

$$m_{\text{orgânico}}/m_{\text{água}} = P^{\circ}_{\text{orgânico}} \times MM_{\text{orgânico}}/P^{\circ}_{\text{água}} \times MM_{\text{água}}$$

Como conhecemos as pressões de vapor e podemos calcular a massa molecular pela estrutura dos compostos, obtemos a razão entre a massa do orgânico e a massa de água. Multiplicando o resultado por 100 temos a porcentagem em massa do composto orgânico extraído com água.



ATIVIDADES

1. Destilação Simples

A destilação simples permite separar razoavelmente bem dois líquidos que possuam pressões de vapor bem distintas. Porém, no caso de líquidos que possuam pressões de vapor próximas a separação não é perfeita. Nesse caso utiliza-se uma destilação fracionada. Vamos hoje comprovar isto experimentalmente tentando separar uma mistura metanol/água.

Materiais

- 2 Balões de fundo redondo de 100 mL
- Condensador cano reto
- Proveta de 50 mL
- Cabeça de destilação
- Termômetro
- Adaptador de vácuo
- Manta de aquecimento c/ termostato
- Erlenmeyer de 50 mL
- Suportes e garras
- Mangueiras

Reagentes

- Metanol
- Água destilada

Procedimento

Monte um sistema de destilação simples. Prepare 50 mL de uma mistura metanol/água 1:1 coloque no balão e adicione alguns pedaços de porcelana porosa. Inicie a destilação simples, anotando a temperatura em que destilar a primeira gota, e anote a temperatura a cada 1 minuto até restar menos de 10 mL no balão. Lembre de destilar lentamente, 2 a 3 gotas por segundo. Construa o gráfico temperatura X tempo.

2. Destilação fracionada

A destilação fracionada nada mais é do que uma série de destilações simples ocorrendo simultaneamente. Para que isso utiliza-se uma coluna de

fracionamento onde o vapor condensa e evapora várias vezes, sendo que cada novo vapor será mais rico no componente mais volátil. Dessa forma consegue-se separar dois líquidos de pontos de ebulição próximos.

Materiais

- 2 Balões de fundo redondo de 100 mL
- Condensador cano reto
- Proveta de 50 mL
- Cabeça de destilação
- Termômetro
- Adaptador de vácuo
- Manta de aquecimento c/ termostato
- Erlenmeyer de 50 mL
- Suportes e garras
- Coluna de fracionamento tipo Vigreux
- Papel alumínio

Reagentes

- Metanol
- Água destilada

Procedimento

Monte um sistema de destilação fracionada, envolvendo a coluna de fracionamento com o papel alumínio. Prepare 50 mL de uma mistura metanol/água 1:1, coloque no balão e adicione alguns pedaços de porcelana porosa. Inicie a destilação anotando a temperatura em que destilar a primeira gota, e anote a temperatura a cada 1 minuto até restar menos de 10 mL no balão. Construa o gráfico temperatura X tempo. Compare e discuta os resultados da destilação simples e da fracionada para a mistura metanol/água.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O ponto de ebulição do metanol é de 64,6°C e o da água é 100,0°C. A diferença entre seus pontos de ebulição é de apenas 35,4°C, o que pela tabela 1 exige um mínimo de 5 pratos teóricos para completa separação, ou seja 5 destilações simples ou destilação fracionada. Por este motivo a temperatura da destilação desta mistura não é constante, subindo durante todo o processo e alterando a composição da mistura que destila. Veremos então um gráfico de temperatura versus tempo crescente, sem apresentar patamar. Já a destilação fracionada proporciona mais pratos teóricos do que o necessário para a completa separação dos dois líquidos, sendo observados no gráfico dois patamares, um a 64,6°C e outro a 100,0°C, com uma rápida subida de um para o outro após a completa destilação do metanol.

3. Destilação por Arraste a vapor

Obtenção do eugenol do cravo, limoneno do limão e cinamaldeído da canela

Materiais	Reagentes
- Balão de 500 mL c/ rolha c/ 2 furos	- Água destilada
- Tubos de vidro	- Cravo
- Mangueiras de silicone	- Casca de limão
- Balão de 500 mL c/ duas bocas	- Canela em pau
- Condensador de cano reto	- Diclorometano
- Termômetro	
- Erlenmeyer 500 mL	
- Banho de gelo	
- Suportes e garras	
- Manta de aquecimento c/ termostato	
- Aro	
- Funil de separação 500 mL	
- Balão de 250 mL	
- Rota-vapor	

Procedimento

Monte aparelhagem para destilação por arraste a vapor indireta. Coloque água até a metade do primeiro balão e água e cravo moído no segundo. Inicie a destilação. Anote a temperatura de destilação da mistura. Recolha 300 mL do destilado e interrompa a destilação. Transfira o destilado para o funil de separação e extraia com três porções de 30 mL de diclorometano. Recolha a fase orgânica no balão de 250 mL e leve ao rota-vapor a temperatura ambiente para eliminar o solvente. Observe o aroma do óleo. Calcule a percentagem de óleo no destilado com auxílio da temperatura anotada e do Handbook. Repita o experimento e os cálculos para casca de limão picada e para a canela em pau.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

O principal componente do óleo essencial de cravo é o eugenol, de $MM = 164\text{g/mol}$ e ponto de ebulição 252°C . Uma mistura água/eugenol destila a $99,86^\circ\text{C}$, e nesta temperatura uma consulta ao Handbook mostra que a pressão de vapor da água é de $756,2\text{ mmHg}$. Como pela lei de Dalton $P = P_A^\circ + P_B^\circ$, e a pressão total é igual a pressão externa que neste caso é a atmosférica, temos que $P^\circ\text{Eugenol} = 3,8\text{ mmHg}$.

Aplicando a fórmula:

$$m_{\text{orgânico}}/m_{\text{água}} = P^{\circ}_{\text{orgânico}} \times MM_{\text{orgânico}}/P^{\circ}_{\text{água}} \times MM_{\text{água}}$$

Achamos que a razão entre a massa do eugenol e a massa de água é de 0,046, ou seja, esta sendo extraído 4,6% de eugenol junto com a água.

CONCLUSÃO

Vimos então que a destilação é a principal técnica de purificação de líquidos. A destilação simples pode ser utilizada para separar líquidos de sólidos ou dois líquidos com diferença de ponto de ebulição maior que 100°C. Caso a diferença seja menor, é necessário fazer uso da destilação fracionada. A destilação fracionada é a mais indicada para a separação de líquidos com pontos de ebulição muito próximos. A destilação a pressão reduzida é mais útil para líquidos de alto ponto de ebulição, ou líquidos que se decompõem antes de entrar em ebulição. Também serve para remover solventes do sistema. Por fim a destilação por arraste a vapor trabalha com sistemas heterogêneos e pode tanto destilar líquidos de alto ponto de ebulição, quanto servir para obter óleos essenciais de plantas ou outros produtos naturais. Qual técnica utilizar e quando, depende do objetivo que se quer atingir e da experiência adquirida com a prática do dia a dia do laboratório.



RESUMO

Todo líquido encontra-se em equilíbrio com seu estado de vapor. A pressão exercida por esse vapor é denominada de pressão de vapor. Quando a pressão de vapor se iguala à pressão externa, o líquido entra em ebulição. Se a pressão for igual a 760 mmHg ou 1 atm chamamos a temperatura de ponto de ebulição do líquido. Uma mistura entra em ebulição quando a pressão total do sistema se iguala a pressão externa. Misturas homogêneas seguem a lei de Raoult que diz que a pressão exercida por um dos componentes da mistura é igual a sua pressão de vapor vezes sua fração molar. A lei de Dalton diz que a pressão total é igual à soma das pressões parciais. Misturas homogêneas que não seguem a lei de Raoult formam azeótropos de mínimo quando possuem repulsão e de máximo quando possuem atração entre suas moléculas. Uma mistura azeotrópica destila a temperatura constante, sendo impossível de separar por destilação. A destilação simples é efetuada numa aparelhagem que consiste de balão de destilação, cabeça de destilação, adaptador para o termômetro, condensador de cano reto, adaptador de vácuo e balão para recolher o destilado. Na destilação simples ocorre uma evaporação, seguida de resfriamento e condensação. A destilação simples separa sólidos de líquidos e líquidos de grande diferença entre seus pontos de ebulição. Para líquidos com pontos de ebulição próximos é necessário fazer uso da destilação fracionada. Na destilação fracionada ocorrem inúmeras evaporações e condensações, equivalendo e várias destilações simples. Em termos de equipamento a diferença entra a destilação simples e a fracionada é o uso da coluna de fracionamento. Cada ciclo de evaporação/condensação que ocorre na coluna de fracionamento é denominado de prato teórico. Quanto maior o número de pratos teóricos, mais eficiente é a separação. A destilação a pressão reduzida faz uso de vácuo para reduzir a pressão e com isso reduzir a temperatura de ebulição de um líquido. Destila líquidos de alto ponto de ebulição ou que se decompõem antes de ebulir. A destilação por arraste a vapor trabalha com sistema heterogêneo, ou seja, segue a lei de Dalton, mas não a lei de Raoult. Os líquidos entram em ebulição abaixo da temperatura de ebulição da água e a temperatura constante. É muito utilizada para purificação de líquidos de alto ponto de ebulição ou para extrair óleos essenciais de produtos naturais.



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula trataremos dos princípios da análise orgânica, que nos ajudam a identificar uma substância desconhecida no laboratório.

AUTOAVALIAÇÃO



1. O que é pressão de vapor?
2. Como você definiria ponto de ebulição?
3. O que é temperatura de ebulição?
4. Como você descreveria uma destilação?
5. Qual a diferença entre destilação simples e fracionada?
6. Para que serve a coluna de fracionamento?
7. O que é um prato teórico?
8. Qual a correlação entre o número de pratos teóricos e a diferença de ponto de ebulição entre dois líquidos?
9. Para que serve a destilação simples?
10. Dê um exemplo do dia a dia da destilação fracionada?
11. O que diz a lei de Raoult?
12. O que diz a lei de Dalton?
13. O que é uma mistura azeotrópica?
14. Quando ocorre um azeótropo de mínimo?
15. Quando ocorre um azeótropo de máximo/
16. As misturas azeotrópicas seguem a lei de Raoult?
17. O que é destilação a pressão reduzida?
18. Qual a diferença entre destilação simples e a pressão reduzida?
19. Por que o líquido destila numa temperatura mais baixa a pressão reduzida?
20. Por que a destilação a pressão reduzida é pior para separar dois líquidos?
21. Para que serve a destilação a pressão reduzida?
22. O que é destilação por arraste a vapor?
23. Para que serve a destilação por arraste a vapor?
24. A destilação por arraste a vapor segue a lei de Raoult? E a lei de Dalton?
25. Qual a percentagem de limoneno ($C_{10}H_{16}$) que destila junto com a água a $95^{\circ}C$, sabendo que a pressão de vapor da água nesta temperatura é $P^{\circ} = 633,9$ mmHg?

REFERÊNCIAS

- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., ENGEL, R. G. Química Orgânica Experimental: Técnicas de escala pequena. 2ª. Ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.
- EATON, D. C. Laboratory Investigations in Organic Chemistry. USA, McGraw-Hill, 1989.
- FIESER, L. F., WILLIAMSON, K. L. Organic Experiments. 8th. Ed. USA, Houghton Mifflin, 1998.