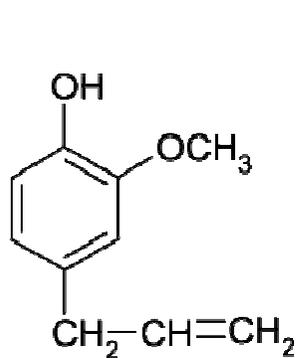
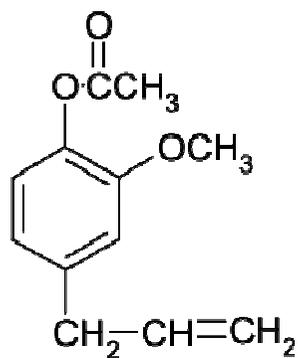


# DESTILAÇÃO POR ARRASTE DE VAPOR DE ÁGUA DO ÓLEO DE CRAVO E EXTRAÇÃO QUIMICAMENTE ATIVA DO EUGENOL

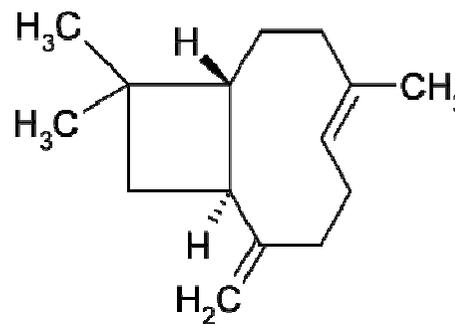
Principais componentes do óleo de cravo obtidos pelo arraste



Eugenol

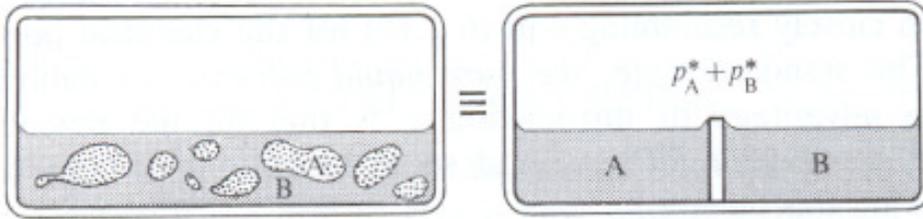


Acetato de Eugenila



Cariofileno

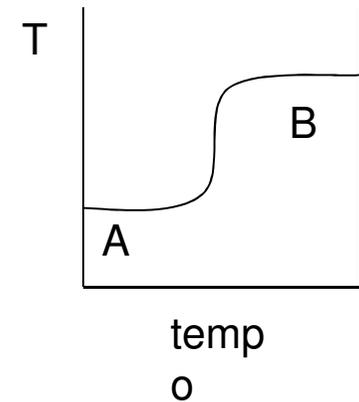
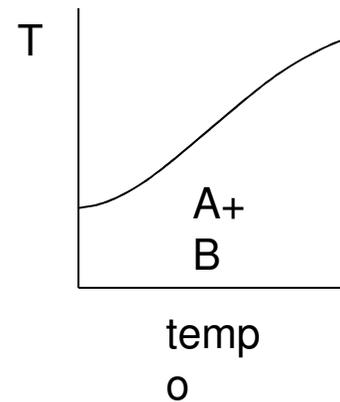
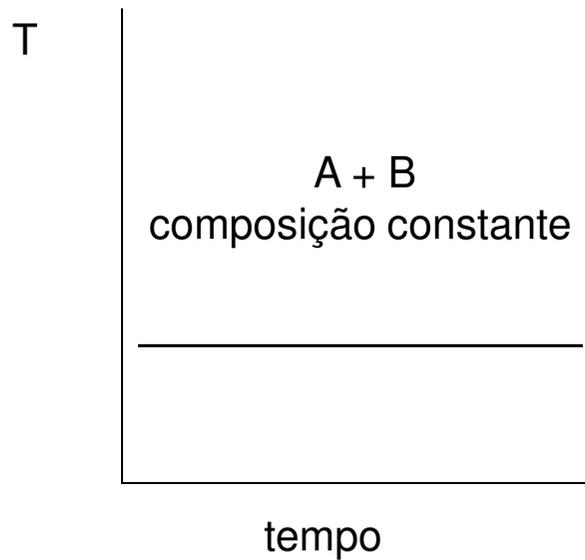
# DESTILAÇÃO DE UMA MISTURA HETEROGÊNEA



$$P = p_A^0 X_A + p_B^0 X_B, \quad \text{onde } X_A = X_B = 1$$

$$\text{ou } P = p_A^0 + p_B^0 \quad \text{então } p_A^0 / p_B^0 = n_A / n_B$$

$$\text{então } m_A / m_B = p_A^0 / p_B^0 * P_{MA} / P_{MB}$$



*as composições do vapor e do líquido NÃO mudam com o tempo de destilação*

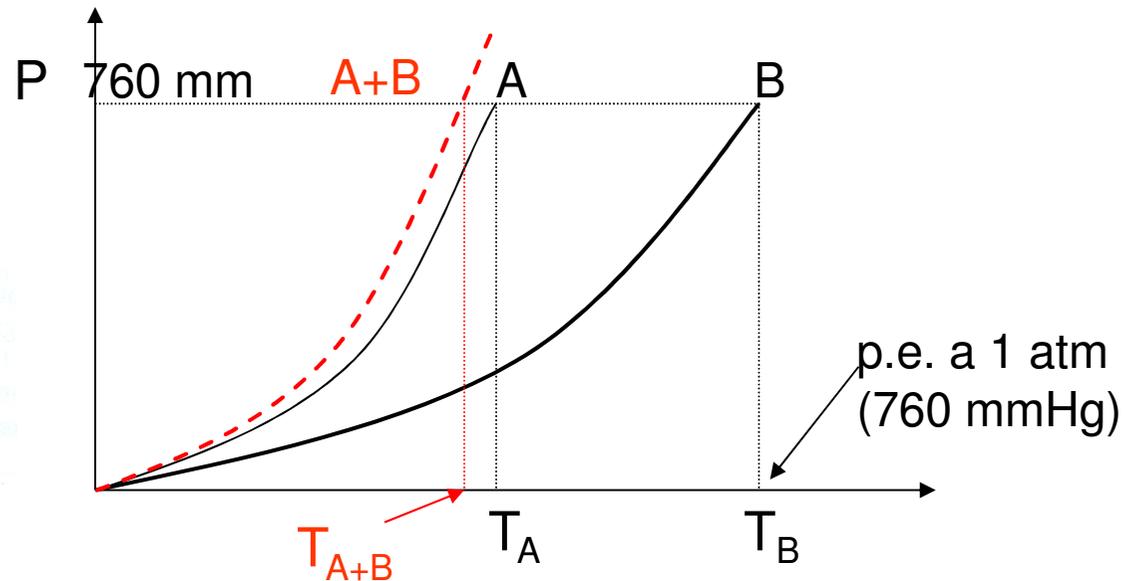
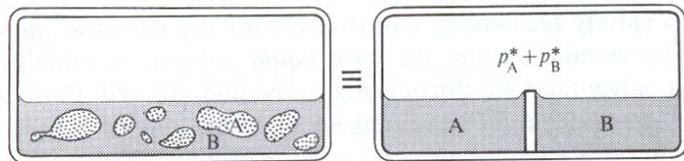
# Destilação por arraste a vapor

Para misturas de líquidos imiscíveis: a pressão de vapor total da mistura é a somatória das pressões de vapor de seus componentes, ou seja, **não depende da fração molar dos componentes (já que ela é igual a 1 ou 100%!)**

$$P_{tot} = p_A^0 + p_B^0$$

logo

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0}$$



**obs: de fato é o mesmo que a destilação de uma solução onde as frações molares dos componentes não muda ao longo do processo e são iguais a 1 !**

TEMPERATURE	VAPOUR PRESSURE		
	WATER ( $p_A$ )	BROMOBENZENE ( $p_B$ )	MIXTURE ( $P = p_A + p_B$ )
30°	32 mm.	6 mm.	38 mm.
40°	55 mm.	10 mm.	65 mm.
50°	92 mm.	17 mm.	109 mm.
60°	149 mm.	28 mm.	177 mm.
70°	233 mm.	44 mm.	277 mm.
80°	355 mm.	66 mm.	421 mm.
90°	525 mm.	98 mm.	623 mm.
95°	634 mm.	118 mm.	752 mm.
100°	760 mm.	141 mm.	901 mm.

Exemplo do Vogel  
(4<sup>a</sup>ed) água +  
bromobenzeno

If we plot these as in Fig. I, 6, 1 we find that the vapour pressure of the mixture attains 760 mm. at a temperature of 95.3°; this is therefore the boiling point of the mixture. At this temperature  $p_A = 641$  mm. and  $p_B = 119$  mm. The molecular weights of the two liquids are 18 and 157 respectively. Substituting these values in equation (3), we have :

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{641 \times 18}{119 \times 157} = \frac{6.2}{10.0}$$

Thus for every 6.2 grams of water collected in the receiver 10.0 grams of bromobenzene are obtained (or the distillate contains 62 per cent. by weight of bromobenzene) in spite of the fact that bromobenzene has only 119/641 of the vapour pressure of water at the boiling point of the mixture.

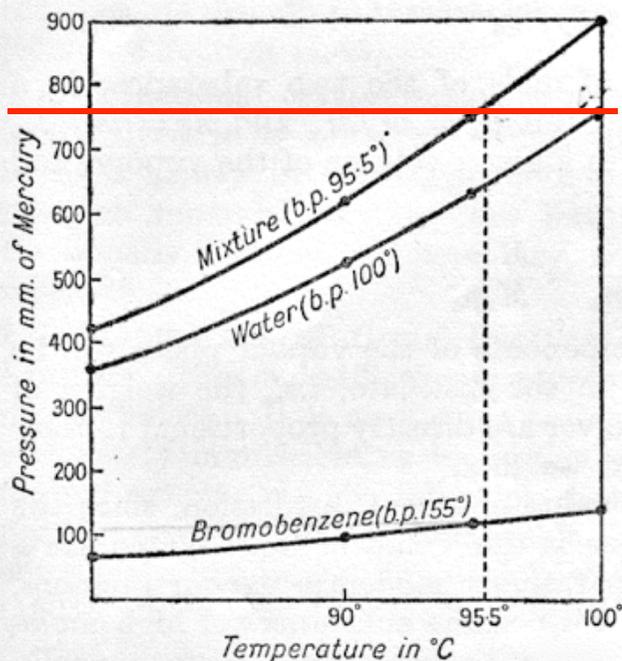


Fig. I, 6, 1.

O método de arraste é muito usado na obtenção de produtos naturais, abaixo alguns exemplos (Vogel, 4<sup>a</sup>ed.)

SUBSTANCE	MOLECULAR WT. $M_B$	B.P.	$p_B$ AT 100°	PER CENT. IN DISTILLATE
Carvone .	150	230°	9 mm.	9.7
Geraniol .	154	230°	5 mm.	5.6
Anethole .	148	235°	8 mm.	7.1
Eugenol .	164	250°	2 mm.	1.7
$\alpha$ -Santalol .	228	301°	<1 mm.	0.5

## Composição do vapor de uma mistura heterogênea

$$p_x^o / p_w^o = n_x / n_w = [m_x / PM_x] / [m_w / PM_w]$$
$$\Rightarrow m_x / m_w = [p_x^o / p_w^o] \cdot [PM_x / PM_w]$$

† **Vantagem: substâncias orgânicas são geralmente insolúveis em água:**

materiais de alto PE destilam a PE < 100° (evita decomposição)

são facilmente extraídos do produto final por diferença de solubilidade

o  $PM_w$  é pequeno comparado aos compostos orgânicos insolúveis nela (o rendimento é alto, olhe a equação acima)

<b>MISTURA</b>	<b>PE (°C)</b>	<b>PE (°C)</b>	<b>COMPOSIÇÃO DO</b>
	<b>SUBST. PURA</b>	<b>MISTURA</b>	<b>DESTILADO</b>
Hexano – água	69,0	61,6	(% H <sub>2</sub> O) 5,6
Benzeno - água	80,1	69,4	8,9
Heptano - água	98,4	79,2	12,9
Tolueno - água	110,6	85,0	20,2
Octano - água	125,7	89,6	25,5
Nonano - água	150,8	95,0	39,8
1-Octanol - água	195,0	99,4	90,0

# Destilação por arraste de vapor direta

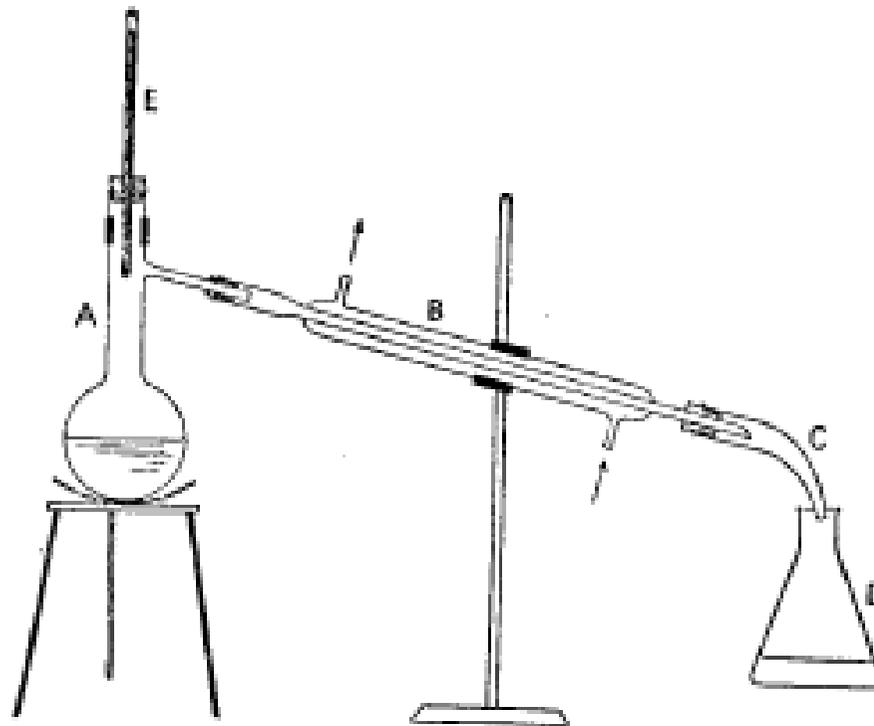
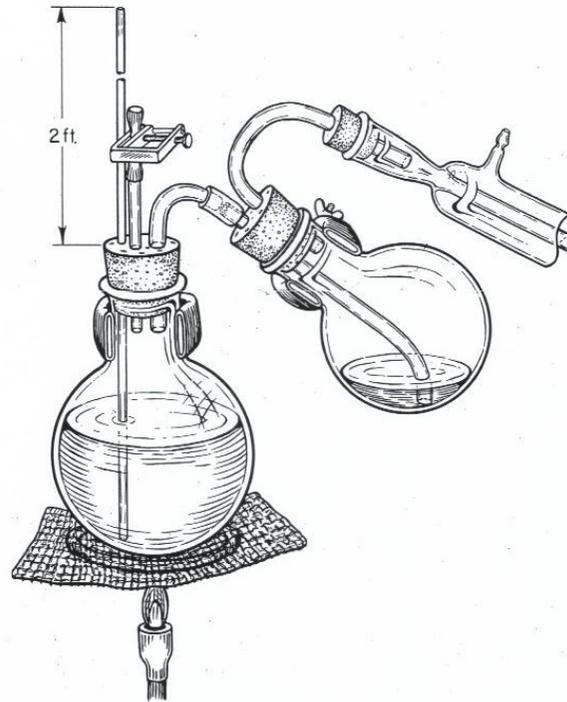


Fig. II, 13, 1.

# Destilação por arraste de vapor indireta



# Extração

- Processo de partição de um soluto entre dois solventes imiscíveis
- Utilizado para extrair (separar) compostos

$$K = \frac{C_2}{C_1}$$

onde **K** é o coeficiente de partição, e **C<sub>2</sub>** e **C<sub>1</sub>** correspondem às concentrações do soluto nas fases 1 e 2

## Propriedades do solvente para extração de água

1. dissolver bem a substância
2. imiscível com e densidade  $\neq$  da H<sub>2</sub>O (duas fases visíveis)
3. não reagir com a substância
4. PE baixo (para ser removido por destilação)

# Técnica de extração líquido-líquido

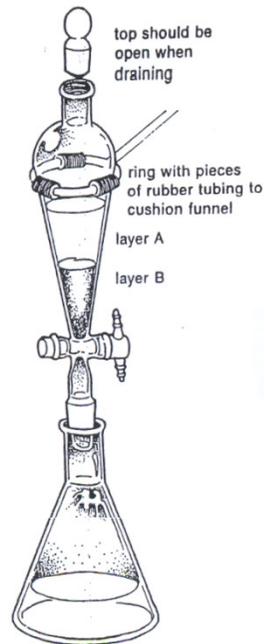


FIGURE 5-3. The separatory funnel

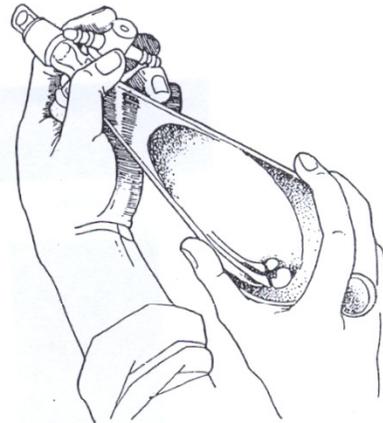


FIGURE 5-4. Correct way of shaking and venting the separatory funnel

- sempre use as duas mãos;
- equalizar pressão abrindo a válvula com o funil apontado para cima (CUIDADO com a direção!!);
- atenção a ordem das fases (superior vs inferior); depende da densidade relativa;
- tirar a tampa para retirada dos líquidos.

ber qual é a fase orgânica costuma-se adicionar uma gota de água na fase superior ou uma gota da fase superior em água e verificar a

# Estratégia de Extração

**A extração a partir de várias pequenas porções do solvente é sempre melhor do que uma única de mesmo volume total**

*Exemplo: comparar a extração de 5 g de soluto x de 100 mL de um solvente 1 com 150 mL de solvente 2 e K igual a 10*

**Caso 1: uma extração com 150mL**

$$K = \frac{c_2}{c_1} = 10 = \frac{\left(\frac{x}{150}\right)}{\frac{(5-x)}{100}} \quad x = \frac{75}{16} = 4,69$$

extração de 4,69g ou **93,8%**

## Caso 2: três extrações com 50mL cada

$$K = \frac{C_2}{C_1} = 10 = \frac{\left(\frac{x}{50}\right)}{\frac{(5-x)}{100}} = \frac{x}{50} \frac{100}{5-x} \quad 2500-500x=100x \quad x = \frac{25}{6} = 4,17$$

*sobra 0,83g (extração de **4,17g**)*

$$K = \frac{C_2}{C_1} = 10 = \frac{\left(\frac{x}{50}\right)}{\frac{(0,83-x)}{100}} = \frac{x}{50} \frac{100}{0,83-x} \quad 415-500x=100x \quad x = \frac{4,15}{6} = 0,69$$

*Sobra 0,14g (extração de **0,69g**)*

$$K = \frac{C_2}{C_1} = 10 = \frac{\left(\frac{x}{50}\right)}{\frac{(0,14-x)}{100}} = \frac{x}{50} \frac{100}{0,14-x} \quad 70-500x=100x \quad x = \frac{0,7}{6} = 0,12$$

$x = 0,02g$  (extração de **0,12g**)

total da extração:  $4,17+0,69+0,12$   
 $= 4,98g$  ou **99,6%**

**1 vez c/ 150 = 93.8%**

# Extração Quimicamente Ativa

‡ Processo envolve uma reação química

‡ Utilizado para

- remover alguma impureza
- separar componentes de uma mistura

‡ Reagentes utilizados

Soluções diluídas de ácidos ou bases

NaOH 5%

NaHCO<sub>3</sub> 5%

HCl 10%

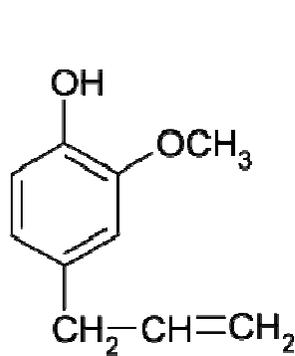
Exemplo: impureza RNH<sub>2</sub>



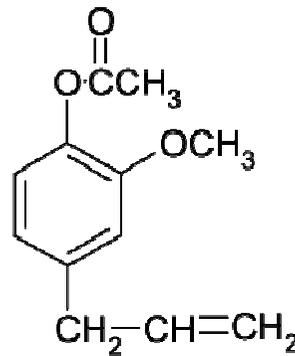
solúvel em água

## DESTILAÇÃO A VAPOR DO ÓLEO DE CRAVO E EXTRAÇÃO QUIMICAMENTE ATIVA DO EUGENOL

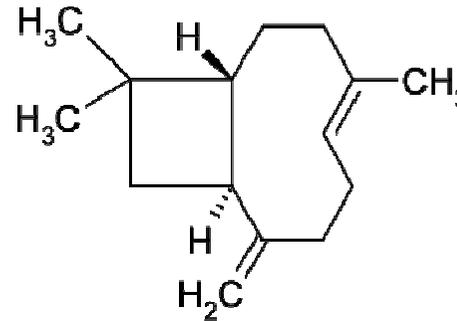
### Principais componentes do óleo de cravo obtidos



Eugenol



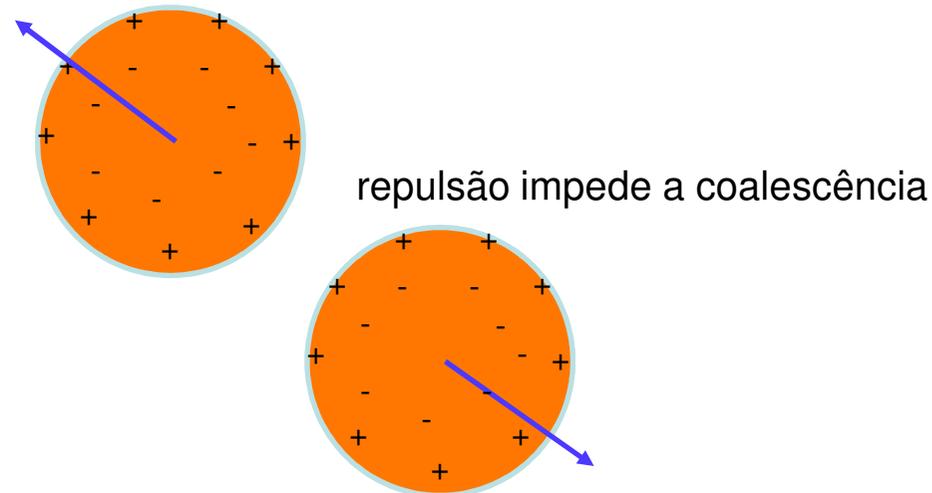
Acetato de Eugenila



Cariofileno

interessante: as três substâncias são obtidas, elas são portanto imiscíveis entre si?

emulsão = dispersão (não molecular!) de uma fase em outra, cria uma tensão superficial na interface com água e polarização das moléculas (não são cargas formais, apenas dipolos)



aumentar a força iônica (dissolver um sal)  
aumentar a temperatura (cuidado com volatilidade)

# Procedimento

- Colocar no balão de destilação 25 g de cravo e adicionar 100 mL de água.
- Destilar até recolher, no erlemmeyer, 50 mL da mistura óleo/água.
- Extrair a mistura de água e óleo de cravo, com 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Colocar uma amostra da solução orgânica em um tubo Eppendorf, para análise cromatográfica a gás (**Amostra 1**).
- Extrair o extrato orgânico obtido com solução aquosa de NaOH 5% (20 mL).
- Acidular a solução aquosa com HCl diluído até pH 2 e extrair novamente com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL). Retirar nova amostra para análise cromatográfica (**Amostra 2**).
- Secar a solução de diclorometano com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, filtrar.
- destilar o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . (água gelada no condensador) Pesar o resíduo.

# Propriedades de alguns secantes

**Table 7.2 Common Drying Agents**

	Acidity	Hydrated	Capacity*	Completeness <sup>†</sup>	Rate <sup>‡</sup>	Use
<b>Magnesium sulfate</b>	Neutral	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	High	Medium	Rapid	General
<b>Sodium sulfate</b>	Neutral	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	High	Low	Medium	General
<b>Calcium chloride</b>	Neutral	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Low	High	Rapid	Hydrocarbons Halides
<b>Calcium sulfate (Drierite)</b>	Neutral	CaSO <sub>4</sub> · ½H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Low	High	Rapid	General
<b>Potassium carbonate</b>	Basic	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 1½H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Medium	Medium	Medium	Amines, esters, bases, ketones
<b>Potassium hydroxide</b>	Basic	—	—	—	Rapid	Amines only
<b>Molecular sieves (3 or 4 Å)</b>	Neutral	—	High	Extremely high	—	General

\*Amount of water removed per given weight of drying agent.

<sup>†</sup>Refers to amount of H<sub>2</sub>O still in solution at equilibrium with drying agent.

<sup>‡</sup>Refers to rate of action (drying).